Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) 박막필름의 열처리에 따른 특성

손상훈, 김석기, 김홍정, 조승현, 이준영*
성균관대학교 화학공학과

Effect of Thermal Treatment on the Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Thin Film

Sang Hoon Son, Seok Ki Kim, Hong Jung Kim, Seung Hyun Cho and Jun Young Lee*
School of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

1. INTRODUCTION

Polythiophene의 유도체인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) 는 지난 10년 동안 많은 과학자들의 관심을 받아왔는데 특히 빠른 충전/방전 속도와 적합한 형태 그리고 빠른 doping-undoping process로 인하여 pseudo-capacitive 물질로서 인정받고 있다. 전도성 고분자의 electrical property는 필름의 morphology와 화학적, 물리적 구조에 강하게 영향을 받는다는 것은 알려져있는 사실이다. 본 실험에서는 PEDOT의 열처리 시간과 온도 그리고 열처리시의 분위기 변화에 따라 변화하는 PEDOT의 전기화학적 안정성 및 정전용량등의 전기화학특성을 관찰하였다.

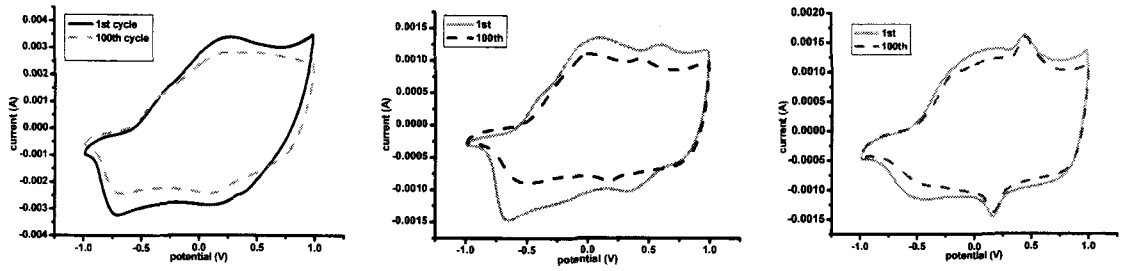
2. EXPERIMENTAL

PEDOT의 중합은 in-situ방식으로, 단량체인 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT, Bayer AG.)와 바인더로서 poly(vinylpyrrolidone) (PVP, Sigma-Aldrich, average molecular weight of 360,000), reducing agent로 n-dimethylacetamide (DMAc ≥99% , Sigma-Aldrich)을 51:15:34의 무게비로 1-butanol (99.9%, sigma-aldrich)에 녹인후 ferric p-toluenesulfonate (FTS, Aldrich) 50 wt. %가 용해된 n-butanol 용액을 산화제로 첨가한다. 캐패시터의 제조를 위해 위에서 제조한 모노머 용액을 1cm^{2}의 백금판에 코팅한후 컨벡션오븐에서 70℃로 20분간 중합한다. 0.1 M 의 lithium perchloride-propylene 용액을 전해질 용액으로 사용하여 cyclic voltammetry 와 충방전을 시행하였다. cyclic voltammetry 는 100mV/sec 의 속도로 -1V 에서 1V 범위에서 100 cycle을 시행하였다. 충방전의 경우 0-1V 를 충전시 0.5mA , 방전시 -0.5mA 를 인가하여 100 cycle을 이행하였다.

3. RESULTS AND DISCUSSION

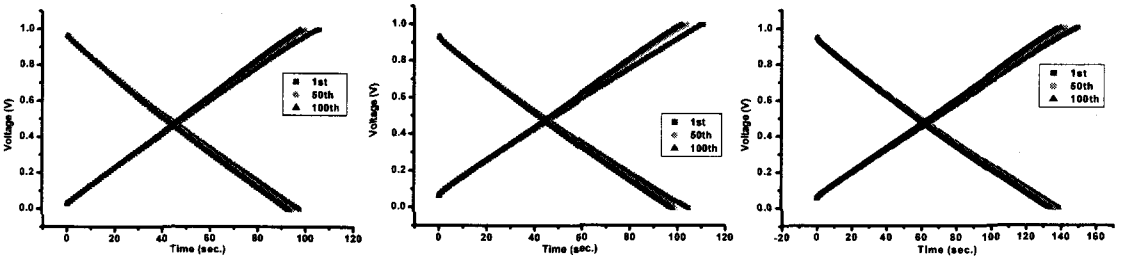
Fig 1.에서 보는 바와 같이 질소분위기 하에서 200℃로 2시간 동안 열처리한 샘플의 경우가 100 cycle 이행후 87.5%의 영역이 지속됨을 보여 가장 안정함을 알 수 있다. Fig 2.를 통해 충방전간 효율이 90% 이상임을 알 수 있었고 방전 속도를 통해 각 조건간의 정전용량의 대소를 비교한 결과 질소

분위기 하에서 200℃로 2시간 동안 열처리한 샘플이 정전용량이 가장 큰 것으로 확인되었다.



(a) (b) (c)

Fig 1. cyclic voltammograms of (a) no treated PEDOT (b) thermal treatment at 200℃ for 2hours in air (c) thermal treatment at 200℃ for 2hours in nitrogen.



(a) (b) (c)

Fig 2. Charge/Discharge curves of (a) no treated PEDOT (b) thermal treatment at 200℃ for 2hours in air (c) thermal treatment at 200℃ for 2hours in nitrogen.

위의 두가지 실험을 통해 질소분위기 하에서 200℃로 2시간 동안 열처리한 샘플의 경우 cycle에 따른 취화정도가 상대적으로 적고 정전용량이 가장 높음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 높은 온도에서의 열처리로 인해 고분자필름이 조밀한 구조를 가지게 되어 전해질 이온이 자유롭게 반응하거나 침투할 수 있는 좌석을 유지하고 있고, 또한 질소분위기로 인해 대기중의 불순물과 반응이 없는 순수한 구조를 가지게 되어 높은 전기 전도성을 가지기 때문으로 사료된다.

4. CONCLUSION

본 실험에서는 3,4-ethylenedioxythiophene을 in-situ 화학중합을 통해 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) 박막필름을 만들어 그것을 전극으로 이용한 전기화학적 capacitor를 제조하고 전기화학적 특성분석을 시행한 결과 질소분위기 하에서 200℃로 2시간 동한 열처리한 샘플이 상대적으로 전기화학적 특성이 우수함을 확인하였다. 이러한 차이는 열처리에 따른 분자구조의 변화에 기인한 것으로 사료된다.

5. REFERENCE

1. J. Huang and P.F. Miller, Synthetic Metals 139 (2003) 569-572
2. J. Huang et al. / Synthetic Metals 139 (2003) 569-572