

유기용제 분산형 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) / 고분자 이온성 액체 복합체의 전기적 특성

이태희, 김태영, Ha Thi Thuy Duong, 서민원, 김종은, 서광석
고려대학교

Electrical property of organic solvent dispersible poly(3,4-ethylenedioxythiophene) / polymeric ionic liquid complex

Tae Hee Lee, Tae Young Kim, Ha Thi Thuy Duong, Minwon Suh, Jong Eun Kim, Kwang S. Suh
Korea Univ.

Abstract : Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) / poly(1-vinyl-3-ethylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide) (poly(ViEtIm⁺TFSI)) complex was prepared for organic solvent dispersible conductive nano particles. By molar ratio, PEDOT / poly(ViEtIm⁺TFSI) complex was polymerized and dispersed in propylene carbonate by 1 wt%. The maximum conductivity of the complexes was 1.2x10⁻¹ S/cm.

Key Words : poly(3,4-ethylenedioxythiophene), polymeric ionic liquid, electrical conductivity

1. 서 론

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)은 타 전도성 고분자와 비교하여 그 우수한 전기전도도와 투명한 성질 때문에, smart window, 투명 대전방지 코팅, 유기발광소자 등에 널리 사용되고 있다. 현재 상업화에 성공하여 실제 사용되고 있는 PEDOT는 CLEVIOS™ 이라는 상품명으로 독일 H. C. Starch에서 판매되는 PEDOT / Poly(styrene sulfoante) (PSS)가 독보적이다. PEDOT/PSS는 PSS의 sulfonate group이 PEDOT의 stabilizer 역할을 함으로서 수분산 형태로 안정화되어 존재할 수 있게 된다.[1-2] 그러나 상기 PEDOT / PSS는 수분산 형태로 존재하기 때문에 그 이용에 제약이 따르게 된다. 이를 극복하기 위하여 본 연구에서는 유기용제에 분산 가능한 형태의 PEDOT / poly(1-vinyl-3-ethylimidazolium bis (trifluoromethane sulfonyl) imide) (poly (ViEtIm⁺TFSI)) 형태의 복합체를 제조하여 그 전기적, 광학적 물성을 평가하였다.

2. 실험

사용되는 시약은 bromoethane (98%), 1-vinylimiazole (98%), bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (99%), 3,4-ethylenedioxythiophene (98%), ammonium persulfate (97%)는 Aldrich에서, ethyl acetate (99%), azobis (2-methylpropionitrile) (99%)는 삼전순약에서 구입하여 사용하였다. 본 실험을 위하여 제조된 poly(1-vinyl-3-ethylimidazolium bromide)는 Rebeca 등의 문헌에서 인용하였다[3]. PEDOT/poly (ViEtIm⁺TFSI, PIL) 복합체의 제조는 그림 1과 같은 순서로 진행하였다. 제조된 PEDOT/PIL 복합체는 propylene carbonate에 분산하여 10분간 초음파 처리 후, PET film에 casting하였으며, 이를 150

도에서 1시간 건조 후, 40도 진공오븐에서 2일간 건조하 사용하였다. 건조된 시편은 진공 챔버에서 4단자법을 이용하여 측정하였다.

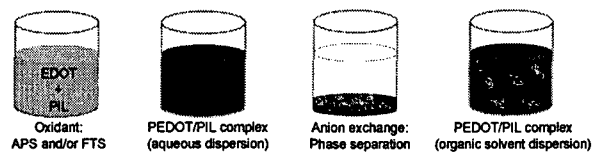


그림 1. PEDOT/poly (ViEtIm⁺TFSI) 복합체의 제조 방법

3. 결과 및 검토

그림 2는 PEDOT/PIL 함량별로 상온에서 전기전도도를 측정한 graph이다. 전기전도도는 PEDOT / PIL의 몰(mol) 비에 따라 1.39 까지 증가하는 양상을 보이지만, 1.39 이후 전도도의 증가가 감소하게 된다. 이는 PEDOT의 함량이 많아질수록 propylene carbonate에서의 분산효과가 감소하는 사실로 유추해 보았을 때, PEDOT의 함량이 증가할수록 입자의 크기가 증가하기 때문으로 사료된다.

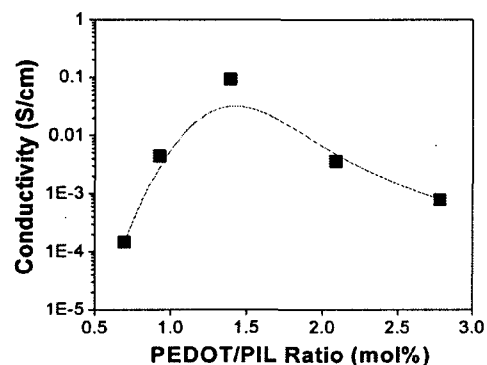


그림 2. PEDOT/PIL 함량에 따른 전기전도도

그림 3은 PEDOT/PIL을 극저온에서부터 상온 영역까지 온도 sweep을 한 그래프이다. 전도도는 10^{-3} S/cm 영역에서 10^{-1} S/cm 정도까지 전도도가 변화하였으며, 온도가 상승할수록 전도도 역시 상승하는 전형적인 전도성 고분자의 전기적 성질을 보여준다.

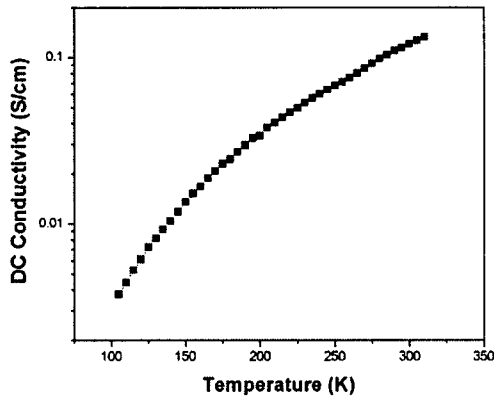


그림 3. PEDOT/PIL의 온도변화에 따른 전도도 변화 곡선

그림 4는 일반적으로 사용되는 전도성 고분자의 전기 전도 모델에 대하여 그림 3의 결과를 plot한 결과이다. 그림 4 (a)는 QMT model, 그림 4 (b)는 1D VRH model, 그림 4 (c)는 2D VRH model, 그림 4 (d)는 3D VRH model, 을 나타내는데, 각 모델에 근접할수록 그 모델에 맞는 전기전도 메커니즘이 우세하다고 할 수 있다. 본 실험에 사용된 PEDOT/PIL은 model과의 standard deviation이 0.00694 정도로, 3D VRH model에 가장 근접한 것으로 나타났는데, 이는 전도성 고분자 chain 내에서 inter-chain hopping, intra-chain hopping이 모두 이루어지는 것이라 할 수 있다.

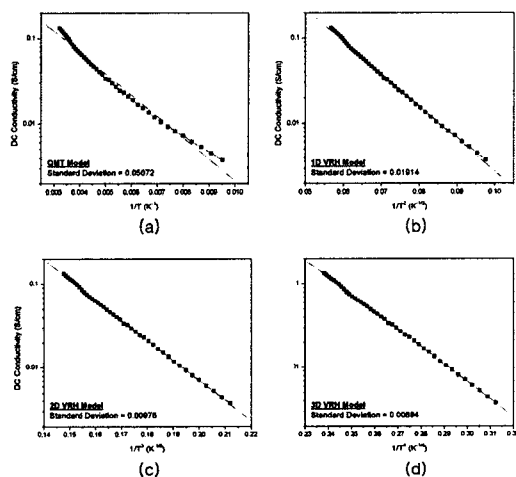


그림 4. 각 모델에 따른 PEDOT/PIL의 전도모델 비교

4. 결론

본 연구에서는 PEDOT/PIL의 조성에 따른 전기 전도도를 비교하고 전기전도 모델에 대입하여 전기전도

mechanism에 대하여 관찰하였다. PEDOT/PIL 복합체는 그 성분비가 1.39 (mol %) 이상 되었을 경우 감소하는 경향을 보였으며, 이는 particle size의 영향으로 생각된다. 또한, PEDOT/PIL의 전기 전도 mechanism은 전형적인 전도성 고분자의 형태와 일치하였으며, 상온에서 10^{-1} S/cm 수준의 전기전도도가 관찰되었다. 또한, PEDOT/PIL의 경우 3D VRH model을 따랐으며, 이는 전도성 고분자 chain 내의 전자 전도 뿐만 아니라 chain-chain 간의 전자 전도도 이루어지는 것으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] Helmut W. Heuer, Rolf Wehrmann, and Stephan Kirchmeyer, Adv. Funct. Mater. Vol. 12 No. 2, p 89, 2002
- [2] F. Jonas and J. T. Morrison, Synthetic Metals, Vol. 85 p. 1397, 1997
- [3] Rebeca Marcilla, J. Alberto Blazquez, Javier Rodriguez, Jose A. Pomposo, David Mecerreyes, J. of Polymer Sci. : Part A : Polymer Chemistry Vol. 42, p. 208, 2004