

나노구조 제어를 통한 PEDOT:PSS 기반 고성능 열전 소재 구현

Nanostructure Engineering for PEDOT:PSS-based High-performance Thermoelectric Materials

김대건 | Daegun Kim

School of Chemical, Biological and Battery Engineering, Gachon University,
1342, Seongnam-daero, Sujeong-gu, Seongnam-si, Gyeonggi 13120, Korea
E-mail: daegunkim@gachon.ac.kr

1. 서론

화석 연료 사용에 따른 기후 온난화와 각종 환경 오염 문제에 따라 청정 에너지 전환에 대한 수요는 끊임없이 증가하고 이에 대응하여 열(열전소자), 빛(태양전지), 압력(압전소자), 진동 및 마찰(마찰전기) 등의 버려지는 에너지로부터 전기를 생성하는 에너지 수확(energy harvesting) 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 에너지 수확기술들은 지난 수십년 동안 개발되어 화석연료의 일부를 대체하는 수준까지 상용화되었지만, 여전히 낮은 효율과 불안정한 에너지 공급 문제를 해결할 필요가 있다.¹ 열전(thermoelectric) 소자는 모든 에너지의 최종적인 형태인 열에너지로부터 전기를 생산한다는 점에서 안정적인 에너지 수급이 가능할 뿐 아니라 다른 에너지 수확 기술들과 결합하여 낮은 발전 효율을 끌어올릴 수 있다는 점에서 주목받고 있다. 이러한 특징들은 열전소자가 항상 일정하게 유지되는 인체의 체열로부터 전기를 수확하여 배터리를 충전하거나 직접적으로 웨어러블 디바이스를 작동시키기에 가장 적합한 에너지 수확 기술로 고려되고 있다.

열전 발전은 지베 효과(Seebeck effect)에 기반하며, 이는 소재 내 온도차가 형성되었을 때 전하의 열확산(thermal diffusion)이 일어나 전위차가 형성되는 현상이다. 따라서 열전 소재는 큰 온도차를 형성하기 위한 낮은 열전도도와 낮은 내부저항 특성을 위한 높은 전기전도도, 큰 전위차를 형성하기 위해 전하의 전달 에너지(transport energy)에 비례하는 높은 지베 계수(Seebeck coefficient)를 구현해야 한다. 열전 발전 효율을 결정하는 세 물리값은 서로 상충관계를 지녀 높은 열전 효율을 얻기 위해서는 정교한 소재 엔지니어링이 요구된다. 기존의 열전 소재는 높은 전기전도도와 낮은 열전도도를 얻기 위해 높은 전하 농도를 가졌지만 상대적으로 원자핵의 진동이 적은 Bi, Pb, Te와 같은 중금속 원소 기반의 합금을 사용했다.² 그러나 기존의 열전 소재들은 대부분 독성이 높고 희토류로 구성되며 공정 비용이 높아 상용화에 한계가 있었다. 또한 열전효율이 200도 이상에서 최대값을 가져 인체에 적용하기 부적합하다.^{3,4}

최근에는 전도성 고분자를 비롯한 유기 소재에 기반한 열전 소재 연구가 활발히 진행되고 있다. 유기 소재는 비정질 구조를 포함하여 매우 낮은 열전도도를 지녔으며 독성이 없고 기계적 유연성을 구현하기도 쉬워 인체에 적용하기 적합하다.⁴⁻⁶ Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate(PEDOT:PSS)는 전도성 고분자 중에서도 $1,000 \text{ S cm}^{-1}$ 에 달하는 높은 전기전도도를 지녀 유기 열전 소재로서 각광받았다. 공액고분자(conjugated polymer)인 PEDOT은 구조적으로 planarity가 높고 전하운반체(charge carrier)인 polaron 혹은

Author



김대건

2015	POSTECH 화학공학 (학사)
2021	POSTECH 화학공학 (박사)
2021-2024	삼성전자 메모리사업부 책임연구원
2024-현재	가천대학교 조교수

bipolaron을 안정화시켜 주는 resonant state를 다수 지녀 고농도의 도핑이 가능하다.⁷ PEDOT은 EDOT에서 합성할 때 강력한 산화제를 사용하여 합성 단계에서부터 도핑이 가능하며, 이 때 PSS는 산화된 PEDOT에 대응되는 반다이온의 역할을 하며 동시에 PEDOT:PSS가 물에 녹을 수 있도록 도와주는 역할을 한다. 따라서 PEDOT:PSS는 PEDOT과 PSS 간 상호작용이나 구조적 배열에 따라 열전 특성이 크게 바뀌며 이를 통해 높은 열전 전환 효율을 갖는 유기 열전 소재 개발 연구가 활발히 진행되고 있다.

2. 본론

열전 발전은 지벡 효과에 기반하여 소재 내 온도차 ΔT 가 형성되었을 때 전하의 열학산에 의해 전위차 ΔV 가 형성되며 이때 $\Delta V/\Delta T$ 를 지벡 계수라 한다. 열전 소재의 열-전기 변환 효율은 성능 지수(figure-of-merit) ZT 값에 의해 결정되며 $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k}$ 는 지벡 계수(S)의 제곱과 전기전도도(σ)에 비례하며, 열전도도(k)에 반비례한다. 지벡 계수는 전위를 형성하는 전하의 에너지 준위(E)에 영향을 받으며 Fermi 준위(E_F)와 단위 전하(e)에 대하여 다음과 같은 식으로 나타내어 진다.

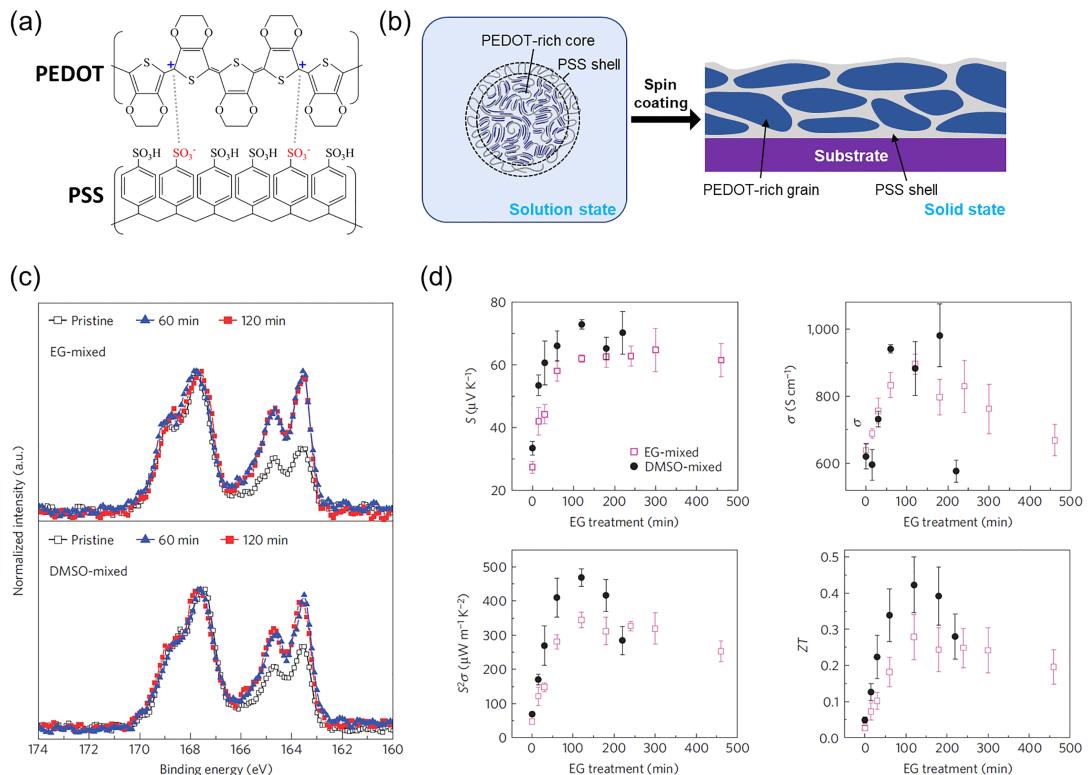


그림 1. (a) PEDOT:PSS의 화학적 구조. (b) PEDOT:PSS의 수용액상과 고체상에서의 모풀로지. (c) EG 혹은 DMSO를 첨가한 PEDOT:PSS 박막을 EG로 후처리 하기 전/후의 XPS S 2p 스펙트럼.⁸ (d) EG 후처리 시간에 따른 PEDOT:PSS 박막의 지벡 계수(S)와 전기전도도 (σ), 역률($S\sigma$), ZT 값.⁸

$$S = \int \frac{E - E_F}{e T} \frac{\sigma(E)}{\sigma} dE \quad (1)$$

식(1)에서 $\sigma(E)$ 는 특정 에너지 준위에서 전하의 전도도로서 소재 전체의 전기전도도와는 다음의 관계를 가진다.

$$\sigma = \int \sigma(E) dE \quad (2)$$

일반적으로 지벡 계수는 식(3)과 같이 전하 농도(n)과 음의 상관관계를 지니는 반면(k 는 Boltzmann 상수, ρ_o 는 접근 가능한 모든 state이다.),

$$S \approx -\frac{k}{e} \ln\left(\frac{\rho_o}{n} - 1\right) \quad (3)$$

전기전도도는 그 정의 상 전하농도와 전하 이동도(carrier mobility, μ)에 비례하는 관계를 가져 지벡 계수와는 서로 상충되는 특성이 있다.

$$\sigma = en\mu \quad (4)$$

일반적으로 지벡 계수와 전기전도도는 $S \propto \sigma^{-1/4}$ 의 관계를

가짐이 실험적으로 알려져 있고,⁹ 따라서 높은 ZT 값을 얻기 위해서는 전기전도도와 지벡 계수 간 상관관계를 극복하고 동시에 개선하여 열전 역률(thermoelectric power factor, $PE = S^2\sigma$)을 상승시키는 전략이 필요하며 이를 위해서는 전하 농도 뿐만 아니라 전하 이동도 및 에너지 준위에 따른 전하의 전달 특성을 최적화할 필요가 있다.

2.1 PEDOT:PSS 후처리

PEDOT:PSS는 공액고분자인 PEDOT과 sulfonate group을 다수 포함하는 PSS의 블랜드이며, 이 때 PSS의 sulfonate group은 PEDOT 사슬 내 positive charge를 안정화시켜주는 역할을 하기도 하고 PEDOT:PSS 블랜드가 물에 녹을 수 있도록 물과 상호작용하는 역할을 하기도 한다(그림 1a). 일반적으로 PEDOT 사슬 내 charge carrier는 repeating unit 3개에 걸쳐 비편제화되어 있고,⁸ charge carrier 하나는 sulfonate group 하나와 대응되므로, PEDOT을 최대한 도핑시키기 위해 필요한 PSS 양은 PEDOT보다 작다. 그러나 수용액 상에서 안정적으로 분산되기 위해서는 hydrophobic한 PEDOT 사슬을 보상하기 위해 hydrophilic한 PSS가 과량으로 첨가될 필요가 있다. PEDOT:PSS 수용액은 통상 PEDOT과 PSS가 무게비로 1:2.5 수준에서 존재한다. 따라서 PEDOT:PSS 수용액으로 spin coating과 같은 방법을 통해 PEDOT:PSS 박막을 형성했을 때 박막 내에는 PEDOT 사슬 내 전하 운반체를 안정화시키기 위해 필요한 양보다 훨씬 많은 PSS가 존재한다. PSS 사슬은 그 자체로 conjugated structure를 가지지 않아 박막 내에서는 전하 전달을 방해하는 절연층을 형성하게 된다(그림 1b). 이러한 과량의 PSS에 의한 전기전도도 손실을 해결하기 위해 PEDOT:PSS 박막에서 PSS만을 선택적으로 제거하기 위한 후처리와 관련된 연구가 여럿 보고되었다.

대표적으로 dimethylsulfoxide(DMSO)¹²와 ethylene glycol(EG)⁸과 같이 극성이 높은 용매로 PEDOT:PSS 박막을 후처리 했을 때 PEDOT 대비 PSS의 비율이 크게 감소했다. PEDOT과 PSS 사슬 모두 S 원자를 포함하되, PEDOT 사슬에서는 thiophene ring에 S 원자가 포함된 반면 PSS에서는 sulfonate group으로 S 원자가 존재하기 때문에 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) S 2p 스펙트럼에서 서로 다른 위치에서 peak를 형성한다. PEDOT과 PSS 모두 repeating unit 당 한 개의 S 원자를 포함하여 XPS S 2p 스펙트럼에서 각 고분자 사슬이 만드는 peak area를 비교하여 박막 내 PEDOT과 PSS의 비율을 얻을 수 있다(그림 1c). PEDOT:PSS 박막을 EG bath에 dipping했을 때 처리 시간에 따라 100 min까지는 지벡 계수와 전기전도도가 함께 상승했다(그림 1d). 지벡 계수는 일반적으로 전하 농도와 음의 상관관계를 지녀 EG 처리에 따른 지벡 계수의 상승은 PEDOT 사슬의 전하 운반체를 안정화시키는 반대이온(counter ion)의 역할을 하는 PSS가

EG 처리에 따라 제거되면서 전하 농도가 감소했음을 나타낸다. 그러나 동시에 전기전도도가 상승한 것은 절연층을 형성하는 과량의 PSS가 효과적으로 제거되어 전하의 이동도(mobility)가 개선됐고 전하 농도 감소보다 이동도 증가 효과가 더 커졌기 때문이다. PSS의 제거만으로도 PEDOT:PSS 박막의 ZT 값은 0.2 수준으로 대표적인 무기 열전 소재인 Bi_2Te_3 에 근접하는 수준까지 개선됐다.

한편, 극성이 높은 용매 중 특히 황산(H_2SO_4)을 이용한 후처리는 PEDOT:PSS 박막의 전기전도도를 극대화시키는 것으로 보고됐다.¹⁰ 황산으로 후처리된 PEDOT:PSS 박막은 대표적인 투명 전극인 indium tin oxide(ITO)에 근접한 $3,500 \text{ S cm}^{-1}$ 의 전기전도도를 가졌으며, 이는 황산 처리 후 PSS는 제거되었음에도 전하운반체인 polaron과 bipolaron 농도가 처리 전보다 더 증가했기 때문이다(그림 2a). 따라서 황산 처리는 극성용매 처리와 달리 이동도와 전하농도를 함께 증가시켜 전기전도도를 크게 상승시켰다. H_2SO_4 ($pK_a = -6.4$)는 PSSH($pK_a = -2.8$)에 비해 강산으로 H_2SO_4 는 후처리 과정에서 PSS⁻를 PSSH로 중성화시켜 PEDOT으로부터 분리시키고 형성된 HSO_4^- 는 반대이온의 역할을 수행한다.¹¹ 이 과정에서 PEDOT 사슬 내 전하 농도를 떨어뜨리지 않고 PSS가 제거될 수 있다(그림 2b). PEDOT:PSS 박막은 UV-Vis-NIR 광흡수 스펙트럼에서 1,200 nm 이상의 장파장 영역에서는 bipolaron에 의해 광흡수가 일어나고 500~1,200 nm의 비교적 단파장 영역에서는 polaron에 의해 광흡수가 일어난다.¹³ 황산 처리된 PEDOT:PSS 박막에 NaOH를 처리하면 sulfonate group의 수는 동일하지만 sulfonate group과 OH^- 이온이 경쟁하면서 bipolaron에서 polaron으로의 전이가 발생한다(그림 2c). 이는 OH^- 이온이 sulfonate group을 대체했을 때 PEDOT 사슬 내 전하 운반체의 localization이 심화됐음을 나타낸다. Polaron의 전이는 실질적으로 전도(conduction)에 참여하는 전하 운반체의 수를 감소시켜 전하 농도가 감소한 것과 동일하게 지벡 계수는 상승시키고 전기

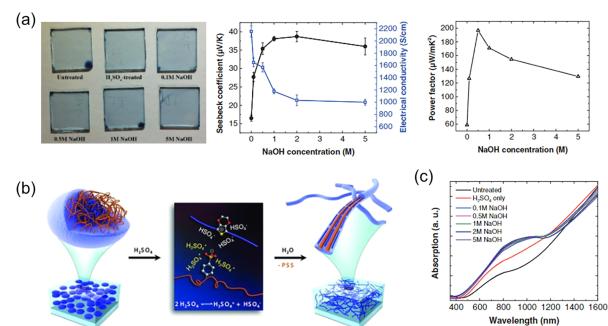


그림 2. (a) PEDOT:PSS 박막을 H_2SO_4 후처리 후 다시 NaOH로 처리 했을 때 NaOH의 농도에 따른 박막 이미지와 지벡 계수, 전기전도도, 역률 데이터.¹⁰ (b) H_2SO_4 후처리 시 PEDOT:PSS 박막 H_2SO_4 의 작용에 대한 개략도.¹¹ (c) H_2SO_4 후처리 및 H_2SO_4 -NaOH 후처리 박막 UV-Vis-NIR 스펙트럼.¹⁰

전도도는 감소시켰다.

2.2 PEDOT/PSS 간 상호작용 제어

PEDOT:PSS는 수용액 상태에서 소수성의 PEDOT 비율이 높은 코어와 친수성은 PSS 표면층으로 이루어진 코어-쉘 (core-shell) 구조의 콜로이드를 형성한다.¹⁵ 따라서 PEDOT:PSS 박막은 전도가 잘 일어나는 PEDOT-rich 그레이인(PEDOT:PSS 절연층으로 둘러쌓인 모폴로지(morphology))를 보인다. 이러한 모폴로지는 전하가 전달되는 과정에서 PSS 절연층을 tunneling으로 넘어가야 해 전하 전달 특성을 열화시킨다. 수용액 상에서 형성된 콜로이드 구조는 PEDOT과 PSS 간 상호작용이 물분자와의 상호작용보다 매우 크기 때문에 나타난 것으로 PSS를 대신하여 PEDOT 내 전하와 상호작용할 수 있는 첨가물을 통해 모폴로지 개선이 가능함이 보고됐다.^{14,16} PEDOT:PSS 수용액에 alkyl sulfonate를 첨가했을 때 수용액 상태에서 PEDOT:PSS 콜로이드 구조의 전이를 확인할 수 있다. PEDOT:PSS 수용액의 small angle X-ray scattering (SAXS) 스펙트럼은 $q = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 peak를 나타냈으며 이는 코어-쉘 구조에서 기인했다(그림 3a). Alkyl sulfonate를 첨가하면 alkyl chain의 길이가 짧을수록 코어-쉘 구조를 나타내는 peak가 사라지고 gaussian coil과 nanorod 구조로 fitting됨을 알 수 있다. SAXS 스펙트럼에서 더 작은 q 에서 nanorod에 근접하고 q 값이 커질수록 gaussian coil에 근접하며 이는 PEDOT과 PSS가 혼재된 gaussian coil이 연결되어 nanorod 형태의 fiber를 구성하는 모폴로지가 수용액 상태에서 형성됐음을 알 수 있다(그림 3b). 수용액 상의 모폴로지는 박막을 형성했을 때 그대로 전사되어 fibril 구조를 형성했다(그림 3c). Fibril 구조는 PSS 절연층을 반드시 통과하지

않아도 전하가 전달될 수 있어 이동도 개선에 크게 기여했다. PEDOT과 PSS 간 상호작용의 약화는 PEDOT:PSS 박막의 미세구조에도 영향을 주었다. PEDOT과 PSS는 repeating unit의 길이가 서로 달라 물리적 stress를 유발하고 이로 인해 PEDOT 사슬에 비틀림이 발생하여 전하 운반체의 비편제화 길이(delocalization length)가 감소한다(그림 3d). Alkyl sulfonate는 alkyl chain의 길이가 짧을 때 PSS 절연층을 통과해 PEDOT과 PSS 간 상호작용을 약화시킬 수 있으며, 고체상 박막에서도 PEDOT:PSS 결정질의 부피가 증가하며 물리적 stress를 해소할 수 있다(그림 3e). 그 결과 전하 운반체의 비편제화 길이가 늘어나 이동도와 전기전도도가 개선되는 것이 확인됐다. Ionic liquid를 포함하여 다양한 ionic compound를 첨가했을 때 유사한 작용이 확인됐으며, 특히 전기전도도와 지벡 계수가 함께 상승한 것은 ionic compound의 첨가에 따라 PSS가 중성화되고 제거되어 전하 농도가 감소한 것보다 구조적 변화에 따른 이동도 증가가 전기전도도 개선에 크게 영향을 끼쳤음을 나타낸다.¹⁶

2.3 Nanostructured Composite

PEDOT:PSS의 열전 특성을 더 향상시키기 위해 다양한 소재와 nanocomposite을 형성하는 전략이 보고되었다. Nano composite을 구성하면 계면에서 phonon scattering이 발생하여 열전도를 낮출 수 있을 뿐만 아니라²⁰ PEDOT:PSS의 전하 전달에 영향을 줄 수 있는 물리적/에너지 구조의 변동이 발생한다.^{17,21,22} 이를 통해 전기전도도와 지벡 계수 간의 상충관계를 극복하고 열전 특성을 개선시키는 것이 가능했다. PEDOT:PSS를 Te nanorod와 composite을 형성했을 때 Te

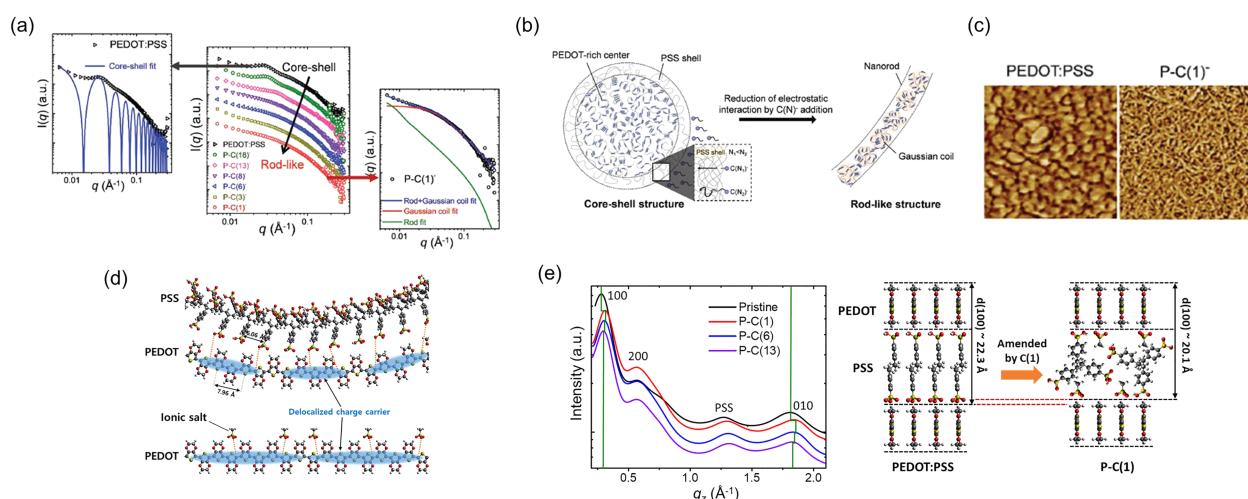


그림 3. (a) PEDOT:PSS 수용액과 alkyl sulfonate C(n)(n 은 alkyl chain내 C 원자 수)이 첨가된 PEDOT:PSS 수용액의 SAXS 스펙트럼. PEDOT:PSS 수용액에 C(n)을 첨가했을 때의 (b) 수용액 상 모폴로지 변화에 대한 개략도와 (c) atomic force microscopy(AFM)으로 확인한 고체상 모폴로지. (d) PEDOT 사슬이 PSS 사슬과 상호작용하는 경우와 C(n)과 상호작용하는 경우 공액고분자의 planarity와 비편제화 길이에 대한 개략도. (e) PEDOT:PSS(pristine)와 C(n)이 첨가된 PEDOT:PSS 박막의 X-ray diffraction(XRD) 스펙트럼과 환산된 수치로부터 추정하는 결정질 구조.¹⁴

nanorod를 PEDOT:PSS가 감싸는 PEDOT:PSS/Te nanorod를 형성했고, 이때 지백 계수는 PEDOT:PSS에 비해 10배 가량 상승했다(그림 4a). 지백 계수는 전도에 참여하는 전하 운반체의 평균적인 에너지에 해당하는 전달에너지(transport energy)와 Fermi 준위의 차이에 비례하며, 따라서 전하 농도를 낮춰 Fermi 준위를 움직이거나 전도에 참여하는 전하의 에너지를 높여 전달에너지를 높였을 때 지백 계수는 상승할 수 있다. PEDOT:PSS/Te nanocomposite은 전하 전달과정에서 Te nanorod와 PEDOT:PSS를 번갈아 지나가며 계면에서의 에너지 장벽에 의해 비교적 낮은 에너지를 전하 운반체는 전도에서 배제되어 전하의 평균 전달에너지가 상승하는 에너지 선별 효과(energy-filtering effect)가 발생했기 때문이다(그림 4b).^{18,22} 반도체인 Te nanorod 첨가에 따른 전기전도도의 감소는 PEDOT:PSS/Te nanorod 박막을 H₂SO₄로 후처리 함으로써 개선시킬 수 있었고 그 결과 0.39에 달하는 높은 *ZT*를 보고했다.

최근에는 전하 농도에 영향을 거의 주지 않고 polaron energy level을 나누어(split) Fermi 준위를 움직이는 효과를 주는 방법이 보고됐다.¹⁹ PEDOT:PSS 박막에 anthracene, naphthalene 또는 pyrene과 같은 작은 크기의 방향족 분자들을 첨가했을 때, 이 분자들은 PEDOT과 산화-환원반응을 유발할 수는 없지만 aromatic ring의 π 오비탈이 PEDOT의 비편제화된 π 오비탈과 중첩되어 polaron level splitting을 유발했다(그림

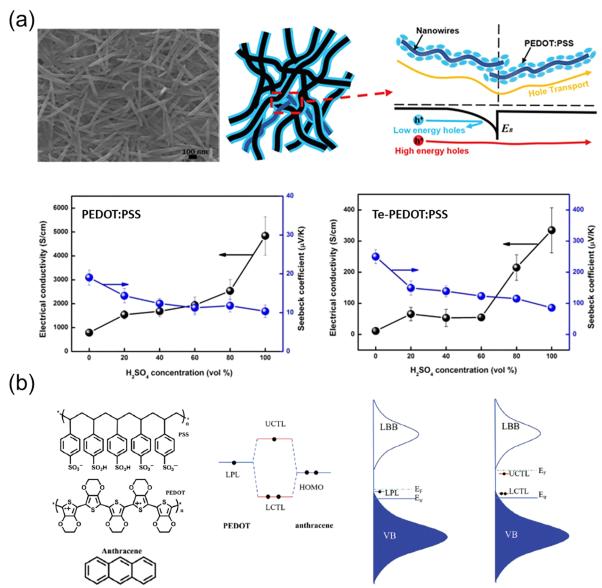


그림 4. (a) Te-PEDOT:PSS composite의 scanning electron microscopy (SEM) 이미지와 내부 전하전달 기작에 대한 개략도, PEDOT:PSS와 Te-PEDOT:PSS 박막에 H₂SO₄ 후처리 농도에 따른 지백 계수와 전기 전도도.^{17,18} (b) PEDOT:PSS와 PEDOT:PSS/anthracene composite의 band diagram. PEDOT의 lower polaron level(LPL)과 anthracene의 HOMO level overlapping에 의해 upper charge transfer level(UCTL)과 lower charge transfer level(LCTL)이 PEDOT의 lower bipolar band(LBB)와 valence band(VB) 사이에 형성됨.¹⁹

4c). 방향족 분자들은 그 자체로는 전도성이 없어 첨가량에 따라 절연층을 형성하여 전기전도도를 미약하게 떨어뜨리지만, 지백 계수를 크게 상승시켜 결과적으로 *ZT*값이 증가했다.

PEDOT:PSS 기반 nanocomposite를 형성했을 때 PEDOT 내의 낮은 에너지를 가진 전하 운반체를 효과적으로 전도에서 제외시키기 위해서는 전하 전달 경로에서 전하 선별이 일어나야만 한다. PEDOT:PSS 박막은 전도성이 높은 PEDOT-rich 그레이인을 절연층은 PSS 막이 감싸는 구조로 PSS 막 내에 전하 선별이 가능한 요소를 삽입하면 전하 운반체의 효과적인 전하 선별을 유도하는 것이 가능하다. 기본양자점(carbon quantum dot, CQD)은 결정질과 비결정질 구조를 모두 포함하는 탄소기반 나노 입자로 내부에 포함되는 작용기에 따라 밴드 구조가 바뀌는 특성이 있다.²³ 이 작용기는 amine, carboxylate와 hydroxide 등으로 CQD를 물에 잘 분산시키는 특성도 보인다. PEDOT:PSS와 CQD를 수용액 상에서 혼합하면 PEDOT:PSS와 CQD 각각 콜로이드 분산되어 존재하며 박막을 형성하면 PSS 층 사이에 CQD가 삽입되는 nanocomposite 박막을 형성한다(그림 5a). 이때 CQD의 밴드 구조에 따라 PEDOT-rich 그레이 사이에 양자우물(quantum well) 또는 양자벽(quantum wall)을 형성할 수 있다. 무기 열전 소재에서는 양자벽에 의해 낮은 에너지의 전하 운반체를 전도에서 배제했을 때 에너지 선별 효과가 발생하여 지백 계수가 상승하는 것이 일반적이다.²⁴ 반면에 PEDOT:PSS/CQD nanocomposite에서는 CQD가 양자우물을 형성해도 에너지 선별 효과와 유사한 지백 계수의 상승을 확인할 수 있었다. 이는 비정질 구조에 의해 density of states(DOS) 구조가 정규분포를 따르는 공액

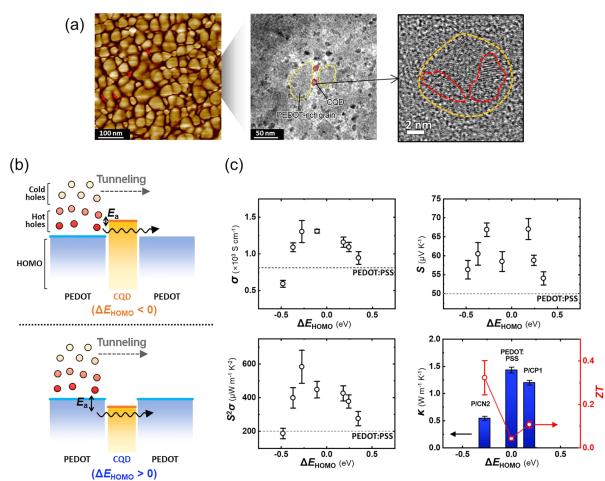


그림 5. (a) PEDOT:PSS/CQD composite의 AFM 및 transmission electron spectroscopy(TEM) 이미지. 가장 오른쪽은 CQD만 확대하여 확인한 이미지로 주황색 테두리는 CQD의 외곽선이고 빨간색 테두리는 결정질 영역의 외곽선. (b) PEDOT:PSS의 highest occupied molecular orbital(HOMO) 준위보다 높은 HOMO 준위를 갖는 CQD(CNx;)와 낮은 HOMO 준위를 갖는 CQD(CPx;)에 의한 에너지 선별 효과에 대한 개략도. (c) PEDOT:PSS에 첨가한 CQD에 따른 지백 계수와 전기전도도, 역률, 열전도도, *ZT* 값.²¹

고분자에서 전하 운반체 다수가 localize되어 있어 양자우물이 형성되어도 강하게 localize되어 있는 전하 운반체들은 에너지 장벽에 의해 전도에서 배제됐기 때문이다(그림 5b). CQD는 또한 절연층인 PSS를 통과할 수 있는 전하 전달의 우회경로를 제시하여 박막 내 이동도를 상승시킬 수 있었고, 평균적인 에너지 장벽이 낮은 양자우물에서 이러한 결과가 더 잘 나타났다. CQD를 도입함으로써 전하 농도에 영향을 주지 않으면서 전기전도도와 지백 계수를 동시에 상승시킬 수 있음을 보여줬으며 결과적으로 0.32의 높은 ZT 를 달성했다(그림 5c).

3. 결론

PEDOT:PSS는 고농도의 도핑 레벨에서도 전하운반체의 구조를 안정시키는 것이 가능해 전극으로 사용 가능할 정도로 높은 전기전도도를 구현할 수 있다. 고전기전도도를 기반으로 열전 소재로 사용되기 충분할 정도로 낮은 저항을 확보하는 것이 가능하지만 열전 특성을 높이기 위해 지백 계수를 더 상승시킬 필요가 있다. 지백 계수는 전기전도도와 음의 상관관계를 지녀 단순히 PEDOT:PSS의 전하 농도를 제어하는 것에서 더 나아가 물리적/에너지 구조를 최적화할 필요가 있다. PEDOT:PSS에서 PSS를 선택적으로 제거하는 것은 전하 농도를 최적화함과 동시에 절연층을 형성하는 과정의 PSS를 제거하여 전하의 이동도를 향상시키는 것이 가능했다. 더 나아가 PEDOT과 PSS 간 상호작용을 제어했을 때 fibril 구조의 거시적 모폴로지와 비편제화 길이가 늘어나는 미세 구조의 변화를 유도하는 것이 가능했다. PEDOT:PSS를 다른 소재와 조합하여 nanocomposite를 형성했을 때는 nanocomposite의 구조와 계면에서의 에너지 구조에 따라 전기전도도와 지백 계수간의 상관관계를 극복하고 ZT 값을 향상 시키는 것이 가능했다. PEDOT:PSS는 그 자체로도 유기 소재 중 매우 우수한 열전 특성을 지녔으면서도 물리적/에너지 구조를 최적화하여 열전 특성을 추가로 개선할 수 있음을 보여 앞으로도 지속적인 연구가 요구된다.

참고문헌

- S. u. Ahmed, A. Ali, and A. H. Memon, *Univ. Sindh J. Inf Commun. Technol.*, **2**, 170 (2018).
- R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, *Nature*, **413**, 597 (2001).
- G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.*, **7**, 105 (2008).
- O. Bubnova and X. Crispin, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9345 (2012).
- B. Russ, A. Glaudell, J. J. Urban, M. L. Chabinyc, and R. A. Segalman, *Nat. Rev. Mater.*, **1**, 16050 (2016).
- Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu, and D. Zhu, *Adv. Mater.*, **26**, 6829 (2014).
- A. Elaschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, and K. Reuter, *PEDOT: Principle and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*, CRC Press, New York, 2011.
- G. H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, *Nat. Mater.*, **12**, 719 (2013).
- A. M. Glaudell, J. E. Cochran, S. N. Patel, and M. L. Chabinyc, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1401072 (2015).
- Z. Fan, P. Li, D. Du, and J. Ouyang, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1602116 (2016).
- N. Kim, S. Kee, S. H. Lee, B. H. Lee, Y. H. Kahng, Y. R. Jo, B. J. Kim, and K. Lee, *Adv. Mater.*, **26**, 2268 (2014).
- S. Tu, T. Tian, A. L. Oechsle, S. Yin, X. Jiang, W. Cao, N. Li, M. A. Scheel, L. K. Reb, S. Hou, A. S. Bandarenka, M. Schwartzkopf, S. V. Roth, and P. Müller-Buschbaum, *Chem Eng. J.*, **429**, 132295 (2022).
- N. Massonnet, A. Carella, O. Jaudouin, P. Rannou, G. Laval, C. Celle, and J.-P. Simonato, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 1278 (2014).
- D. Ju, D. Kim, H. Yook, J. W. Han, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1905590 (2019).
- J. Zhou, D. H. Anjum, L. Chen, X. Xu, I. A. Ventura, L. Jiang, and G. Lubineau, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 9903 (2014).
- X. Li, R. Zou, Z. Liu, J. Mata, B. Storer, Y. Chen, W. Qi, Z. Zhou, and P. Zhang, *npj Flexible Electronics*, **6**, 6 (2022).
- E. J. Bae, Y. H. Kang, K.-S. Jang, and S. Y. Cho, *Sci. Rep.*, **6**, 18805 (2016).
- S. Liu, J. Kong, H. Chen, and C. He, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 8843 (2019).
- C. a. Li, C. Shan, D. Luo, X. Gu, Q. Le, A. K. K. Kyaw, Z. Dong, K. Sun, and J. Ouyang, *Adv. Funct. Mater.*, **34**, 2311578 (2023).
- L. Zhang, P. Kebinski, J.-S. Wang, and B. Li, *Phys. Rev. B*, **83**, 0643030 (2011).
- D. Kim, Y. Park, D. Ju, G. Lee, W. Kwon, and K. Cho, *Chem Mater.*, **33**, 4853 (2021).
- N. Wen, X. Guan, X. Zuo, Y. Guo, Z. Chen, C. Li, H. Xu, L. Pan, and Z. Fan, *Adv. Funct. Mater.*, DOI: 10.1002/adfm.202315677 (2024).
- C. Hu, M. Li, J. Qiu, and Y.-P. Sun, *Chem Soc. Rev.*, **48**, 2315 (2019).
- L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **47**, 12727 (1993).