



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월12일
(11) 등록번호 10-2396552
(24) 등록일자 2022년05월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 29/54 (2006.01) C30B 23/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C30B 29/54 (2013.01)
C30B 23/066 (2020.05)
(21) 출원번호 10-2020-0051137
(22) 출원일자 2020년04월28일
심사청구일자 2020년04월28일
(65) 공개번호 10-2021-0132804
(43) 공개일자 2021년11월05일
(56) 선행기술조사문헌
JP2009104819 A
JP2006089376 A
KR1020160084402 A
KR1020140010558 A

(73) 특허권자
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
주용호
전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92
유일환
전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92
조예린
전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92
(74) 대리인
김영철, 김 순 영

전체 청구항 수 : 총 13 항

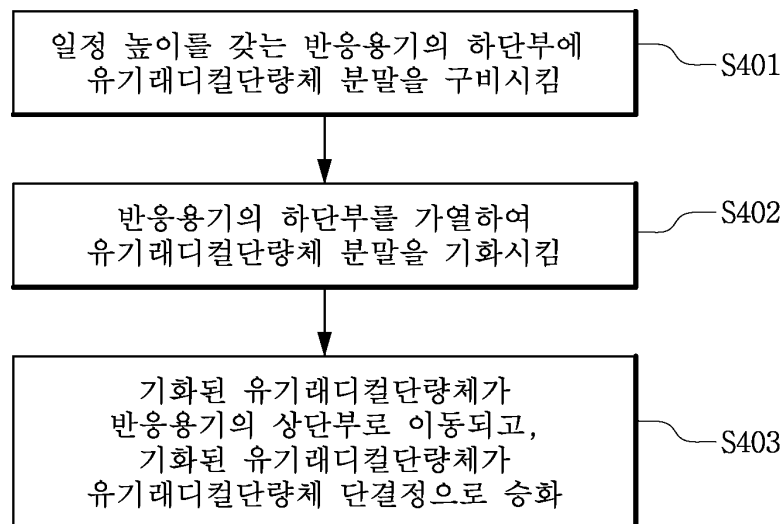
심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 솜사탕 공정(cotton candy process)를 통해 우수한 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정을 제조할 수 있는 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정의 제조방법은 일정 높이를 갖는 반응용기의 하단부에 유기라디칼단량체 분말을 구비시키는 단계; 반응용기의 하단부를 가열하여 유기라디칼 단량체 분말을 기화시키는 단계; 및 기화된 유기라디칼단량체가 반응용기의 상단부로 이동되고, 기화된 유기라디칼 단량체가 유기라디칼단량체 단결정으로 승화되는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711107899
과제번호	2020R1C1C1005005
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	라디칼 폴리머의 혼성 이온 및 전자 전도체
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

이합체 두개가 거울상을 하고 있고, 머리-머리 이합체(head to head dimer) 혹은 꼬리-꼬리 이합체(tail to tail dimer)구조를 이루고, 이합체들이 반복 적층된 형태(Lamella structure)를 이루며,

나이트록사이드(N-O[·]) 그룹간의 정전기적 상호작용(electrostatic interaction)과 에폭사이드(epoxide) 그룹간의 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)이 존재하여 이중 패킹 구조를 이루는 것을 특징으로 하는 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 유기라디칼단량체는 gTEMPO인 것을 특징으로 하는 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 유기라디칼단량체 단결정의 전기전도도는 $\sim 2.1 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 인 것을 특징으로 하는 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 유기라디칼단량체 단결정의 이온전도도는 $\sim 5.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 인 것을 특징으로 하는 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정.

청구항 5

일정 높이를 갖는 반응용기의 하단부에 유기라디칼단량체 분말을 구비시키는 단계;

반응용기의 하단부를 가열하여 유기라디칼단량체 분말을 기화시키는 단계; 및

기화된 유기라디칼단량체가 반응용기의 상단부로 이동되고, 기화된 유기라디칼단량체가 유기라디칼단량체 단결정으로 승화되는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 반응용기의 하단부는 유기라디칼단량체가 기화되는 온도로 유지되고, 반응용기의 상단부는 유기라디칼단량체가 승화되는 온도로 유지되는 것을 특징으로 하는 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 상기 유기라디칼단량체 분말은 에폭시링기(epoxide ring)를 구비하는 유기라디칼단량체인 것

을 특징으로 하는 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정의 제조방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서, 유기라디칼단량체는 gTEMPO인 것을 특징으로 하는 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정의 제조방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서, 상기 반응용기의 하단부를 가열하여 유기라디칼단량체 분말을 기화시키는 단계;에서, 오일 배쓰(oil bath)에 반응용기의 하단부가 잠기도록 반응용기를 구비시키고, 오일 배쓰를 유기라디칼단량체가 기화되는 온도로 가열하는 것을 특징으로 하는 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정의 제조방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서, 상기 반응용기의 하단부를 가열하여 유기라디칼단량체 분말을 기화시키는 단계;에서, 반응용기의 하단부 내부에 유기라디칼단량체 분말을 교반하는 교반장치가 더 구비되며, 교반장치의 회전에 의해 유기라디칼단량체 분말이 교반되는 것을 특징으로 하는 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정의 제조방법.

청구항 11

제 5 항에 있어서, 반응용기의 하단부를 가열하여 유기라디칼단량체 분말을 기화시키는 단계; 및 기화된 유기라디칼단량체가 반응용기의 상단부로 이동되고, 기화된 유기라디칼단량체가 유기라디칼단량체 단결정으로 승화되는 단계;에서,

상기 반응용기는 진공으로 유지되며, 반응용기 내에 불활성가스가 공급되는 것을 특징으로 하는 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 반응용기 내에 불활성가스를 공급하는 것을 통해 반응용기의 상단부를 유기라디칼단량체가 승화되는 온도로 조절하는 것을 특징으로 하는 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정의 제조방법.

청구항 13

제 5 항에 있어서, 유기라디칼단량체 단결정의 라디칼 농도는 유기라디칼단량체 분말의 라디칼 농도에 대비하여 92%까지 유지되는 것을 특징으로 하는 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 본 발명에서 제시되는 이른 바, 솜사탕 공정(cotton candy process)를 통해 우수한 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정을 제조할 수 있는 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단

[0001]

량체 단결정 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근, 나이트록사이드(N-O)와 같은 중성라디칼기(neutral radical active groups)를 포함하는 중합체(polymer)를 에너지저장, 배터리, 고상전자분야(solid-state electronics)에 응용하는 연구가 진행되고 있다.
- [0003] 중합체 내에 나이트록사이드(N-O)와 같은 중성라디칼기의 농도가 높으면 중합체의 화학구조가 유지되는 상태에서 분자간(intermolecular) 또는 분자내(intramolecular) 전하이동이 활발히 이루어진다. 이러한 분자간 전하이동 또는 분자내 전하이동은 자가교환 환원-산화반응(self exchange reduction-oxidation) 즉, 환원반응과 산화반응이 스스로 교차하여 이루어지는데, 중합체 내에서 자가교환 산화-환원반응이 발생되기 위해서는 중성라디칼기 간의 거리가 물리적 상호작용이 일어날 정도로 충분히 짧아야 한다. 알려진 바로는, 중성라디칼기 간의 거리가 0.5nm 이내 일 때 자가교환 산화-환원반응이 원활히 진행된다.
- [0004] 자가교환 산화-환원반응으로 인한 전하이동은 해당 중합체에 전기전도도를 부여하며, 이러한 전기전도도 특성을 근거로 에너지저장, 배터리, 고상전자분야로의 응용이 가능하다. 그러나, 상술한 바와 같은 중합체 기반의 전도성물질은 중합체를 제조하는 과정이 복잡한 단점이 있다.
- [0005] 한편, 나노 또는 마이크로 크기의 유기결정체(organic crystals)를 제조하는 기술이 공지되어 있다. 대표적으로 용액공정 또는 기상공정을 통해 유기결정체를 제조할 수 있다(비특허문헌 7 및 비특허문헌 8 참조). 용액공정의 경우, 공정이 매우 간편하고 저비용이라는 점에서 장점이 있으나 단결정의 품질이 낮고 용해도를 고려해야 함에 따라 적용 가능한 유기분자의 종류가 한정된다는 단점이 있다. 기상공정의 경우, 기판에 강하게 고정됨에 따라 고품질의 단결정을 얻을 수 있으나 수율이 낮고 복잡한 공정이 요구된다.
- [0006] 또한, 이러한 용액공정 또는 기상공정은 유기분자의 결정화에는 적용 가능하나, 유기라디칼단량체(organic radical monomer)의 결정화에 상술한 용액공정 또는 기상공정이 유용하다는 연구결과는 없으며, 나아가 유기라디칼단량체의 단결정화에 대해서는 보고된 바가 없다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) (비특허문헌 1) Joo, Y.; Agarkar, V.; Sung, S. H.; Savoie, B. M.; Boudouris, B. W., A nonconjugated radical polymer glass with high electrical conductivity. Science 2018, 359 (6382), 1391-1395.
- (특허문헌 0002) (비특허문헌 2) Reese, C.; Bao, Z., Organic single-crystal field-effect transistors. Materials Today 2007, 10 (3), 20-27.
- (특허문헌 0003) (비특허문헌 3) Li, R.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D., Micro-and nanocrystals of organic semiconductors. Accounts of chemical research 2010, 43 (4), 529-540.
- (특허문헌 0004) (비특허문헌 4) Ji, H.-X.; Hu, J.-S.; Wan, L.-J.; Tang, Q.-X.; Hu, W.-P., Controllable crystalline structure of fullerene nanorods and transport properties of an individual nanorod. Journal of Materials Chemistry 2008, 18 (3), 328-332.
- (특허문헌 0005) (비특허문헌 5) Kloc, C.; Simpkins, P.; Siegrist, T.; Laudise, R., Physical vapor growth of centimeter-sized crystals of α -hexathiophene. Journal of crystal growth 1997, 182 (3-4), 416-427.
- (특허문헌 0006) (비특허문헌 6) Jiang, H.; Kloc, C., Single-crystal growth of organic semiconductors. MRS bulletin 2013, 38 (1), 28-33.
- (특허문헌 0007) (비특허문헌 7) Ye, X.; Liu, Y.; Han, Q.; Ge, C.; Cui, S.; Zhang, L.; Zheng, X.; Liu, G.; Liu, J.; Liu, D., Microspacing in-air sublimation growth of organic crystals. Chemistry of Materials 2018, 30 (2), 412-420
- (특허문헌 0008) (비특허문헌 8) Briseno, A. L.; Mannsfeld, S. C.; Ling, M. M.; Liu, S.; Tseng, R. J.; Reese, C.; Roberts, M. E.; Yang, Y.; Wudl, F.; Bao, Z., Patterning organic single-crystal

transistor arrays. Nature 2006, 444 (7121), 913

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 본 발명에서 제시되는 이른 바, 솜사탕 공정(cotton candy process)를 통해 우수한 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정 및 그 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정은 이합체 두개가 거울상을 하고 있고, 머리-머리 이합체(head to head dimer) 혹은 꼬리-꼬리 이합체(tail to tail dimer)구조를 이루고, 이합체들이 반복 적층된 형태(Lamella structure)를 이루며, 나이트록사이드(N-O[·]) 그룹간의 정전기적 상호작용(electrostatic interaction)과 에폭사이드(epoxide) 그룹간의 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)이 존재하여 이중 패킹 구조를 이루는 것을 특징으로 한다.

[0010] 유기라디칼단량체는 gTEMPO가 적용될 수 있다.

[0011] 유기라디칼단량체 단결정의 전기전도도는 $\sim 2.1 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 이며, 유기라디칼단량체 단결정의 이온전도도는 $\sim 5.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 에 해당된다.

[0012] 본 발명에 따른 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정의 제조방법은 일정 높이를 갖는 반응용기의 하단부에 유기라디칼단량체 분말을 구비시키는 단계; 반응용기의 하단부를 가열하여 유기라디칼단량체 분말을 기화시키는 단계; 및 기화된 유기라디칼단량체가 반응용기의 상단부로 이동되고, 기화된 유기라디칼단량체가 유기라디칼단량체 단결정으로 승화되는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 반응용기의 하단부는 유기라디칼단량체가 기화되는 온도로 유지되고, 반응용기의 상단부는 유기라디칼단량체가 승화되는 온도로 유지된다.

[0014] 상기 유기라디칼단량체 분말은 에폭시링기(epoxide ring)를 구비하는 유기라디칼단량체이다.

[0015] 유기라디칼단량체는 gTEMPO를 이용할 수 있다.

[0016] 상기 반응용기의 하단부를 가열하여 유기라디칼단량체 분말을 기화시키는 단계;에서, 오일 배쓰(oil bath)에 반응용기의 하단부가 잠기도록 반응용기를 구비시키고, 오일 배쓰를 유기라디칼단량체가 기화되는 온도로 가열할 수 있다.

[0017] 상기 반응용기의 하단부를 가열하여 유기라디칼단량체 분말을 기화시키는 단계;에서, 반응용기의 하단부 내부에 유기라디칼단량체 분말을 교반하는 교반장치가 더 구비되며, 교반장치의 회전에 의해 유기라디칼단량체 분말이 교반될 수 있다.

[0018] 반응용기의 하단부를 가열하여 유기라디칼단량체 분말을 기화시키는 단계; 및 기화된 유기라디칼단량체가 반응용기의 상단부로 이동되고, 기화된 유기라디칼단량체가 유기라디칼단량체 단결정으로 승화되는 단계;에서, 상기 반응용기는 진공으로 유지되며, 반응용기 내에 불활성가스가 공급될 수 있다.

[0019] 반응용기 내에 불활성가스를 공급하는 것을 통해 반응용기의 상단부를 유기라디칼단량체가 승화되는 온도로 조절할 수 있다.

[0020] 유기라디칼단량체 단결정의 라디칼 농도는 유기라디칼단량체 분말의 라디칼 농도에 대비하여 92%까지 유지된다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정 및 그 제조방법은 다음과 같은 효과가 있다.

[0022] 전기전도성 및 이온전도성을 구비하는 유기라디칼단량체 단결정을 제조할 수 있다. 또한, 유기라디칼단량체 단

결정을 제조함에 있어서, 기판(substrate)이 요구되지 않으며, 특정 용매(solvent)의 사용이 필요치 않다. 이와 함께, 저온의 온도조건 하에서 유기라디칼단량체 단결정의 생성이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1a는 유기라디칼단량체 단결정의 제조장치 및 유기라디칼단량체 단결정의 제조과정을 모식화한 참고도.
- 도 1b는 반응시간의 경과에 따라 생성되는 gTEMPO 단결정을 나타낸 사진.
- 도 1c는 반응시간의 경과에 따라 생성되는 gTEMPO 단결정의 크기 및 개수 분포를 나타낸 실험결과.
- 도 1d와 도 1e는 각각 gTEMPO 분말, gTEMPO 단결정에 대한 X선 회절분석결과.
- 도 1f는 실험예 1에 의해 제조된 gTEMPO 단결정에 대한 모식도.
- 도 2a는 온도에 따른 gTEMPO 단결정의 감량 변화를 나타낸 TGA 결과.
- 도 2b는 gTEMPO 분말과 gTEMPO 단결정 간의 라디칼 농도변화를 나타낸 EPR(electron paramagnetic resonance) 분석결과.
- 도 2c는 gTEMPO 분말과 gTEMPO 단결정 간의 나이트로사이드 라디칼 농도변화를 나타낸 UV-VIS 분석결과.
- 도 2d는 gTEMPO 단결정의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석결과.
- 도 3a와 도 3b는 gTEMPO 단결정의 전기전도도 및 이온전도도를 측정하기 위한 장치에 대한 모식도.
- 도 3c는 gTEMPO 단량체의 단결정 전 후 전기전도도 비교결과.
- 도 3d는 gTEMPO 단결정과 이온을 첨가한 후 전도도 비교결과.
- 도 3e는 gTEMPO 단결정과 이온 첨가 후 온도에 따른 저항변화결과.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정의 제조방법을 설명하기 위한 순서도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명은 유기라디칼단량체 단결정의 제조방법에 관한 기술을 제시한다.
- [0025] 본 발명에서 유기라디칼단량체 단결정은 유기라디칼단량체(organic radical monomer)가 단결정화된 것을 의미하며, 본 발명에 따른 유기라디칼단량체 단결정은 전기전도성(electric conductivity) 및 이온전도성(ion conductivity)을 보유한다.
- [0026] 앞서 '발명의 배경이 되는 기술'에서 중합체 기반의 전도성물질에 대해 그리고 용액공정 또는 기상공정을 통해 유기결정체(organic crystals)를 제조하는 기술에 대해 언급한 바 있다. 중합체 기반의 전도성물질은 전기전도도를 보유하는 중합체를 제조할 수 있으나, 중합체를 이용함에 따라 공정상 복잡성이 뒤따른다. 용액공정 또는 기상공정을 통해 유기라디칼단량체를 단결정화하는 방법을 고려할 수 있으나, 용액공정 또는 기상공정을 통한 유기라디칼단량체의 단결정화 방법에 대해 보고된 바가 없으며, 용액공정 또는 기상공정은 상술한 바와 같이 전기전도성의 확보가 어려울 뿐만 아니라 품질, 수율 및 제조공정 상의 문제점이 있다.
- [0027] 본 발명은 유기라디칼단량체의 단결정화가 가능함을 보여준다.
- [0028] 본 발명은 일명 솜사탕 공정(cotton candy process)을 통해 유기라디칼단량체를 단결정화하는 기술을 제시하며, 솜사탕 공정을 통해 제조된 유기라디칼단량체 단결정은 우수한 전기전도성 및 이온전도성을 구비한다.
- [0029] 본 발명에 따른 유기라디칼단량체 단결정의 제조방법을 솜사탕 공정이라 칭하는 이유는 그 제조방법이 솜사탕의 제조과정과 유사하기 때문이다. 솜사탕은 주지된 바와 같이, 설탕이 용융되는 과정, 용융된 설탕이 기화되는 과정, 기화된 설탕이 냉각되어 실 형태의 솜사탕으로 변화되는 과정을 통해 얻어진다.
- [0030] 본 발명은 유기라디칼단량체를 용융시키는 과정, 용융된 유기라디칼단량체를 기화시키는 과정, 기화된 유기라디칼단량체를 승화(sublimation)시켜 막대(rod) 형상의 유기라디칼단량체 단결정(single crystal organic radical monomer)을 형성하는 과정을 통해 유기라디칼단량체 단결정을 제조하는 기술을 제시하며, 이와 같은 제조방법은 상술한 바와 같은 솜사탕 공정과 공정상 유사점이 있다.

- [0031] 본 발명에 따른 유기라디칼단량체 단결정의 제조방법은 공정이 간단하고 제조비용이 매우 저렴하다. 공정 측면에서, 유기단결정 제조에 이용되는 용액공정 및 기상공정에 대비하여 단결정을 성장시키기 위한 기판(substrate)이 요구되지 않으며, 특정 용매(solvent)의 사용이 필요치 않다. 또한, 약 80℃ 이하의 비교적 저온 하에서 유기라디칼단량체 단결정의 생성이 가능하다.
- [0032] 본 발명의 솜사탕 공정(cotton candy process)에 의해 제조되는 유기라디칼단량체 단결정은 다음과 같은 구조를 이룬다.
- [0033] 이합체 두개가 거울상을 하고 있고, 머리-머리 이합체(head to head dimer) 혹은 꼬리-꼬리 이합체(tail to tail dimer)구조를 기본으로 하며, 이러한 이합체들이 적층된 형태(Lamella structure)로 반복된다(도 1f 참조). 즉, 나이트록사이드($N-O\cdot$)그룹간의 정전기적 상호작용(electrostatic interaction)과 에폭사이드(epoxide) 그룹간의 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)이 존재하여 이중 패킹 구조를 이루게 된다.
- [0034] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정 및 그 제조방법을 상세히 설명하기로 한다.
- [0035] 도 4를 참조하면, 밀폐가 가능한 반응용기를 준비하고, 반응용기 내에 일정량의 유기라디칼단량체 분말을 투입한다(S401). 이어, 반응용기를 진공으로 유지시킴과 함께 반응용기 내에 불활성가스를 주입한다. 여기서, 반응용기의 진공 및 불활성가스의 주입은 유기라디칼단량체의 불안정성을 제어하기 위한 것으로서 반드시 설정되어야 하는 것은 아니다. 이와 같은 상태에서, 유기라디칼단량체 분말이 위치한 반응용기의 하단부를 일정 온도로 가열한다.
- [0036] 본 발명은 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 단결정 형태의 유기라디칼단량체를 제조하는 바, 반응용기에 투입되는 유기라디칼단량체 분말은 두 가지 조건을 만족해야 한다. 첫째는, 본 발명의 솜사탕 공정에 의해 단결정화가 가능해야 하며, 둘째는, 단결정 구조를 이루는 경우 전기전도성을 보유해야 한다. 이러한 조건을 만족하는 유기라디칼단량체는 에폭시링기(epoxide ring)를 구비하며, 구체적으로 gTEMPO(4-glycidyoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl)를 이용할 수 있다.
- [0037] 유기라디칼단량체의 에폭시링기는 유기라디칼단량체의 단결정화 및 유기라디칼단량체에 전도성을 부여함에 있어서 중요한 역할을 한다. 에폭시링기(epoxide ring)는 유기라디칼단량체의 용융, 기화 및 승화가 진행되는 과정에서 유기라디칼단량체를 이루는 분자들을 규칙적으로 배열시키며, 유기라디칼단량체 단결정이 완성된 상태에서 유기라디칼단량체 내에서의 반데르발스 상호작용(Van der Waals interaction)을 약화시키는 역할을 한다. 이러한 에폭시링기의 역할은 유기라디칼단량체의 단결정화 및 유기라디칼단량체 단결정의 전도성 보유를 가능하게 한다.
- [0038] 한편, 반응용기 하단부의 가열은 다양한 방법을 이용할 수 있으며, 일 실시예로 오일 배쓰(oil bath)에 반응용기의 하단부가 잠기도록 구비시킨 상태에서 오일 배쓰를 가열함으로써 반응용기의 하단부를 가열할 수 있다. 반응용기의 하단부만이 선택적으로 가열됨에 따라, 반응용기의 하단부와 상단부는 서로 다른 온도 상태를 이루게 된다. 즉, 온도를 기준으로 반응용기의 하단부는 가열부, 반응용기의 상단부는 냉각부로 구분된다.
- [0039] 본 발명에서, 반응용기 상단부와 하단부의 온도 조건을 서로 달리 설정하는 이유는 유기라디칼단량체의 승화를 유도하기 위함이다. 이에 대해서는 후술하여 상세히 설명하기로 한다. 또한, 반응용기 하단부의 가열 온도는 유기라디칼단량체가 기화되는 온도에 대응된다. 즉, 반응용기의 하단부는 유기라디칼단량체가 기화되는 온도까지 가열되는 것이 바람직하다.
- [0040] 반응용기의 하단부가 가열됨에 따라 반응용기 하단부에 구비된 유기라디칼단량체는 서서히 용융되며, 이어 기화된다(S402). 유기라디칼단량체의 용융 및 기화를 원활하게 진행시키기 위해 반응용기 하단부의 내부에 교반장치가 더 구비될 수 있다. 일 실시예로, 반응용기 하단부의 내부에 수평면 방향으로 회전되는 교반장치를 구비시킬 수 있으며, 상기 교반장치에 의해 열전달이 가속화되어 유기라디칼단량체의 용융 및 기화를 촉진시킬 수 있다.
- [0041] 기화된 유기라디칼단량체는 반응용기의 상단부쪽으로 이동되는데, 전술한 바와 같이 반응용기의 하단부만이 선택적으로 가열됨에 따라 반응용기의 하단부가 가열부를 이루는 반면 반응용기의 상단부는 냉각부를 이룬다.
- [0042] 이와 같이 반응용기의 상단부가 냉각부를 이룸에 따라, 반응용기의 상단부로 기화되어 이동된 유기라디칼단량체는 고체 상태로 승화(sublimation)된다(S403). 이러한 승화과정에서 기화 상태의 유기라디칼단량체는 단결정 형태의 유기라디칼단량체로 변화된다.
- [0043] 기화된 유기라디칼단량체의 승화를 위해 반응용기 상단부는 유기라디칼단량체가 승화되는 온도로 조절될 필요가

있다. 본 발명의 일 실시예로, 유기라디칼단량체 분말로 gTEMPO를 이용하는 경우, gTEMPO의 기화온도는 약 80℃이고 gTEMPO의 승화온도는 약 30℃이다. 따라서, 유기라디칼단량체 분말로 gTEMPO를 이용하는 경우, 반응용기 하단부의 가열온도는 약 80℃로 조절되고, 반응용기의 상단부는 약 30℃ 정도로 조절될 필요가 있다.

[0044] 상술한 바와 같이, 비정질 구조의 유기라디칼단량체 분말은 용융, 기화 및 승화과정을 거치면서 규칙적인 배열을 갖는 단결정 구조로 변화된다. 비정질 구조의 유기라디칼단량체가 용융, 기화 및 승화과정을 거치면서 단결정 구조의 유기라디칼단량체로 변화됨에 있어서, 전술한 바와 같이 에폭시링기가 중요한 역할을 한다. 에폭시링기(epoxide ring)는 유기라디칼단량체의 용융, 기화 및 승화가 진행되는 과정에서 유기라디칼단량체를 이루는 분자들을 규칙적으로 배열시킨다.

[0045] 또한, 비정질 구조의 유기라디칼단량체가 용융, 기화 및 승화과정을 거쳐 유기라디칼단량체 단결정으로 변화됨에 있어서, 유기라디칼단량체 단결정의 라디칼 농도는 비정질 구조의 유기라디칼단량체 대비 약 92%로 높은 농도로 유지된다. 유기라디칼단량체가 단결정화됨과 함께 라디칼의 농도가 단결정화 이후에도 높은 농도로 유지됨은 유기라디칼단량체 단결정의 높은 전기전도도 및 이온전도도 특성에 기여한다. 유기라디칼단량체 단결정의 라디칼 농도는 후술하는 실험예를 통해 확인할 수 있다.

[0046] 이와 함께, 승화에 의해 형성된 유기라디칼단량체 단결정은 약 $2.1 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 의 우수한 전기전도성 및 $5.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 이온전도성을 보유하는데, 이에 대해서도 후술하는 실험예를 통해 확인할 수 있다.

[0047] 이상, 본 발명의 일 실시예에 따른 전기전도성 및 이온전도성을 갖는 유기라디칼단량체 단결정의 제조방법에 대해 설명하였다. 이하에서는, 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0048] <실험예 1 : 유기라디칼단량체 단결정의 제조>

[0049] 20mL 유리용기에 0.5g gTEMPO 분말을 넣은 후 밀봉하였다. 유리용기를 오일 배스에 담근 후 오일 배스를 80℃로 가열하였다. 이 때, 유리용기 내의 gTEMPO 분말은 400rpm으로 교반되었다. 본 실험에 사용된 gTEMPO 분말은 'Joo, Y.; Agarkar, V.; Sung, S. H.; Savoie, B. M.; Boudouris, B. W., A nonconjugated radical polymer glass with high electrical conductivity. Science 2018, 359 (6382), 1391-1395'에 기재된 방법을 이용하여 제조하였다.

[0050] 도 1a는 유기라디칼단량체 단결정의 제조장치 및 유기라디칼단량체 단결정의 제조과정을 모식화한 것이다. 유리용기의 가열에 의해 gTEMPO 분말(radical powder)은 기화(evaporation)되어 유리용기의 상부로 이동하며, 기화된 gTEMPO 분말은 승화되어 결정화(crystallization)된다.

[0051] 도 1b는 반응시간의 경과에 따라 생성되는 gTEMPO 단결정을 나타낸 사진이다. 5분이 경과되는 시점에 gTEMPO 분말이 기화되는 것을 확인할 수 있으며, 60분이 경과되는 시점에서 gTEMPO 분말이 승화되어 gTEMPO 단결정이 생성되는 것을 확인할 수 있다. 300분이 경과되는 시점에 생성되는 gTEMPO 단결정의 양이 증가되는 것을 알 수 있다. 도 1c를 참조하면, 반응시간이 5분에서 300분으로 증가될수록 gTEMPO 단결정의 수 및 크기가 증가됨을 확인할 수 있다.

[0052] 도 1d와 도 1e는 각각 gTEMPO 분말, gTEMPO 단결정에 대한 X선 회절분석결과이다. 도 1e를 참조하면, 실험예 1의 제조방법을 통해 gTEMPO 단결정이 생성됨을 확인할 수 있으며, 반응시간 60분과 300분을 적용한 경우 gTEMPO 단결정의 결정도가 명확함을 알 수 있다.

[0053] 도 1f는 실험예 1에 의해 제조된 gTEMPO 단결정에 대한 모식도이며, gTEMPO가 층상 단결정 형태로 배열됨을 모식화한 것이다. 구체적으로, 실험예 1에 의해 제조된 gTEMPO 단결정은 다음과 같은 구조를 이룬다. 이합체 두개가 거울상을 하고 있고, 머리-머리 이합체(head to head dimer) 혹은 꼬리-꼬리 이합체(tail to tail dimer)구조를 기본으로 하며, 이러한 이합체들이 적층된 형태(Lamella structure)로 반복된다. 즉, 나이트록사이드(N-O^\cdot) 그룹간의 정전기적 상호작용(electrostatic interaction)과 에폭사이드(epoxide) 그룹간의 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)이 존재하여 이중 패킹 구조를 이루게 된다.

[0054] <실험예 2 : gTEMPO 단결정의 열화 특성>

[0055] 온도에 따른 gTEMPO 단결정의 열화 특성을 살펴보기 위해, 실험예 1의 조건에서 오일 배스의 온도를 점진적으로 증가시키고 그에 따른 gTEMPO 단결정의 감량 변화를 살펴보았다. 도 2a에 도시된 TGA 실험결과를 참조하면, 오일 배스의 온도가 약 81℃를 넘어서는 시점부터 gTEMPO 단결정의 중량이 급격히 감소됨을 확인할 수 있다.

[0056] 또한, 반응시간에 따른 라디칼 농도변화 특성을 살펴보았다. gTEMPO 분말과 gTEMPO 단결정 간의 라디칼 농도변

화를 EPR(electron paramagnetic resonance) 분석을 통해 확인한 결과, 도 2b에 도시한 바와 같이 반응시간 300분인 경우 최대 약 8%의 농도 변화가 일어남을 알 수 있다. 달리 말하여, 반응시간 300분을 적용하더라도 gTEMPO 분말의 라디칼 농도에 대비하여 gTEMPO 단결정의 라디칼 농도가 약 92%까지 유지된다. gTEMPO 단결정의 라디칼 농도가 최초 대비 약 92%의 높은 수치로 유지됨은 gTEMPO 단결정에 우수한 전기전도도 및 이온전도도가 부여됨을 의미한다.

[0057] 이러한 라디칼 농도변화 특성은 나이트록사이드 라디칼($-NO^*$) 농도변화 특성과 일치한다. 도 2c는 UV-VIS 분석을 통해 gTEMPO 분말과 gTEMPO 단결정 간의 나이트록사이드 라디칼($-NO^*$) 농도변화를 나타낸 것으로서, 도 2b에 도시한 결과와 유사함을 확인할 수 있다.

[0058] 이와 함께, gTEMPO 단결정의 상세 화학종(chemical species)를 분석하기 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 실시하였다. 도 2d에 도시된 XPS 분석결과를 참조하면, gTEMPO 단결정은 $N-O^*$ (402.1eV), $+N=O$ (397.9eV), $N-OH$ (403.9eV) 등의 3종류의 질소기능기를 구비한다. 일반적으로, 산화 상태의 증가에 따라 산화종(oxidized species)의 결합에너지(binding energy)는 증가되는 경향이 있다. 따라서 산화 상태가 적은 $+N=O$ (397.9eV)가 가장 낮은 결합에너지를 가지고, 그 다음으로 $N-O^*$ (402.1eV), $N-OH$ (403.9eV) 순으로 결합에너지가 결정된다.

[0059] <실험예 3 : gTEMPO 단결정의 이온전도성>

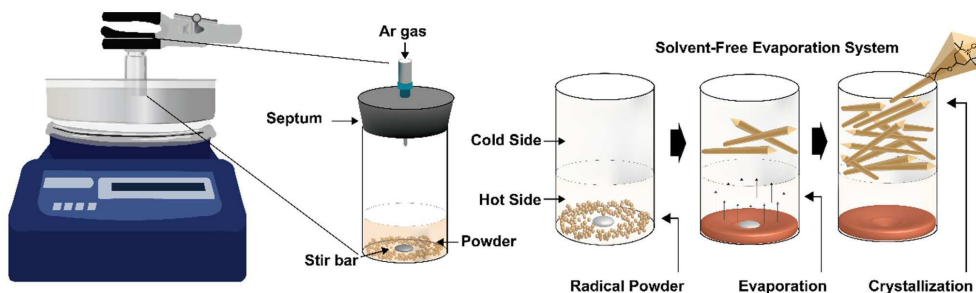
[0060] gTEMPO 단결정의 이온전도도 특성을 살펴보았다. 실험을 위해 도 3a와 도 3b에 도시한 바와 같은 장치를 제작하였다. 유리기판 상에 열증착 공정을 이용하여 100nm 두께의 Au전극을 1.5mm 이격하여 배치하고, 두 개의 Au전극 사이에 gTEMPO 단결정에 구비시키고(도 3a), gTEMPO 단결정 상부에 이온겔(ion gel)을 주입하였다. 또한, 도전성을 위해 Au전극과 gTEMPO 단결정 사이에 Ag페이스트를 코팅하였다. 이온겔은 삼블록 공중합체인 poly(styrene-block methylmethacrylate-block-styrene), 이온성액체인 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide 그리고 아세토니트릴이 0.7 : 9.3 : 90.0의 중량비율로 혼합된 것이다.

[0061] 도 3c는 gTEMPO 단결정의 단결정 전 후 전기전도도 비교 결과로서, gTEMPO 단결정은 약 $2.1 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 의 우수한 전기전도성을 보유함을 확인할 수 있다.

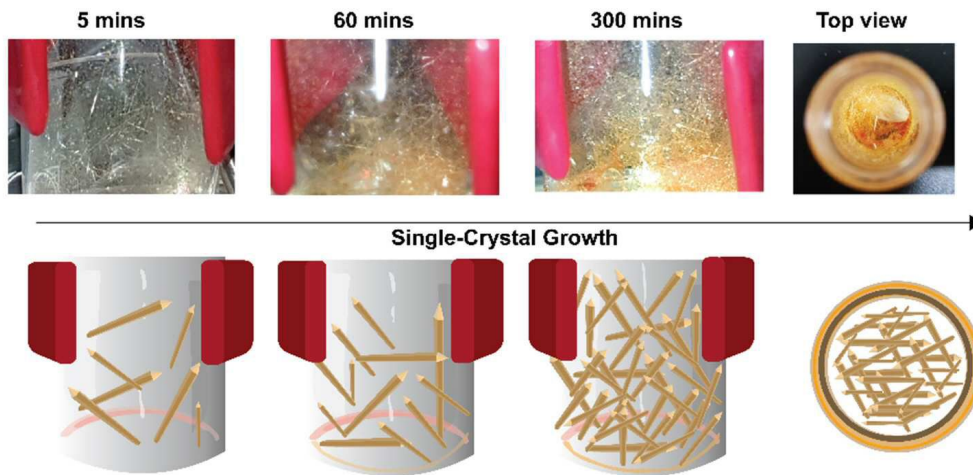
[0062] 도 3d는 실험예 3에 따라 gTEMPO 단결정 상부에 이온을 주입한 후의 전도도를 나타낸 것으로서, $5.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 이온전도성을 나타냄을 확인할 수 있다. 또한, 도 3e는 gTEMPO 단결정과 이온이 주입된 gTEMPO 단결정의 온도에 따른 저항변화를 나타낸 것으로서, 이온 첨가 후 활성화에너지는 0.22 eV로 나타났다.

도면

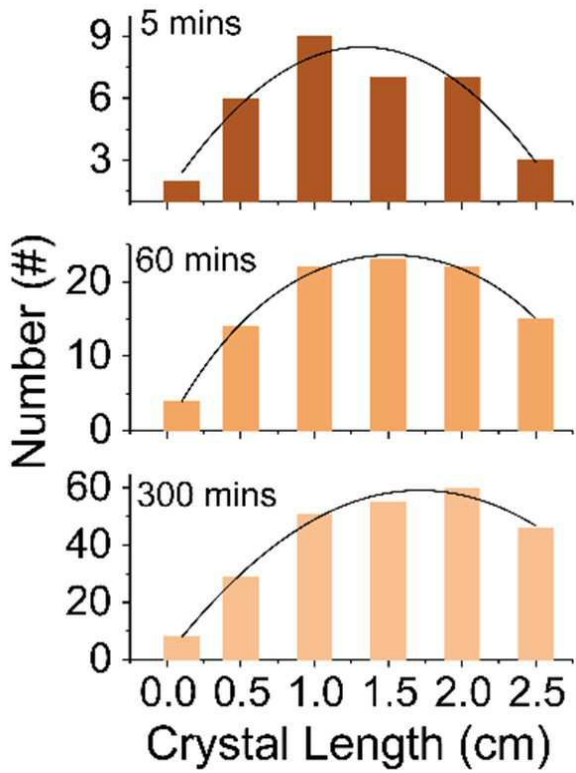
도면 1a



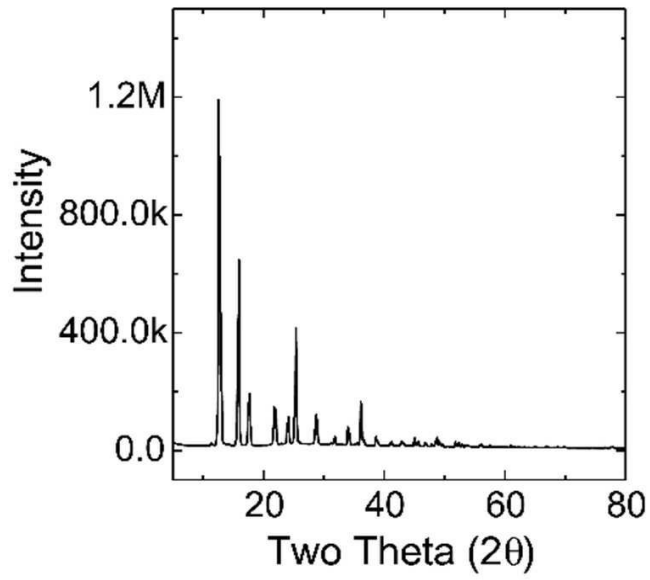
도면1b



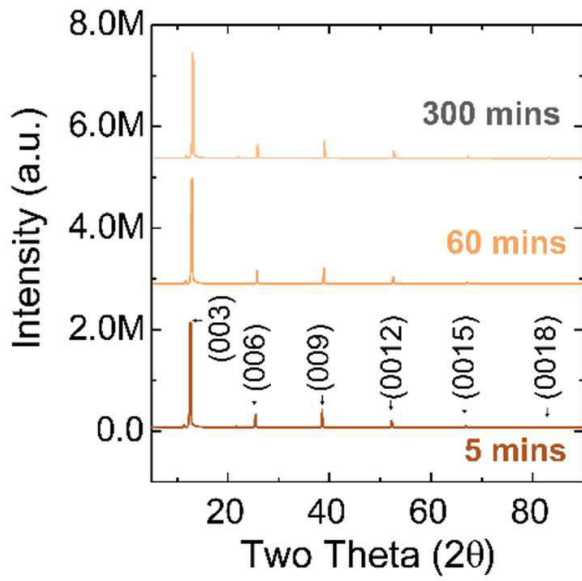
도면1c



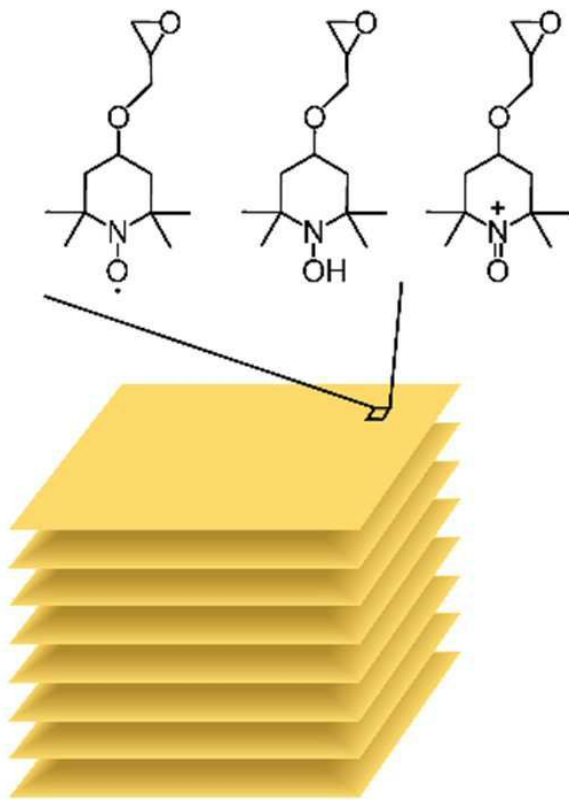
도면1d



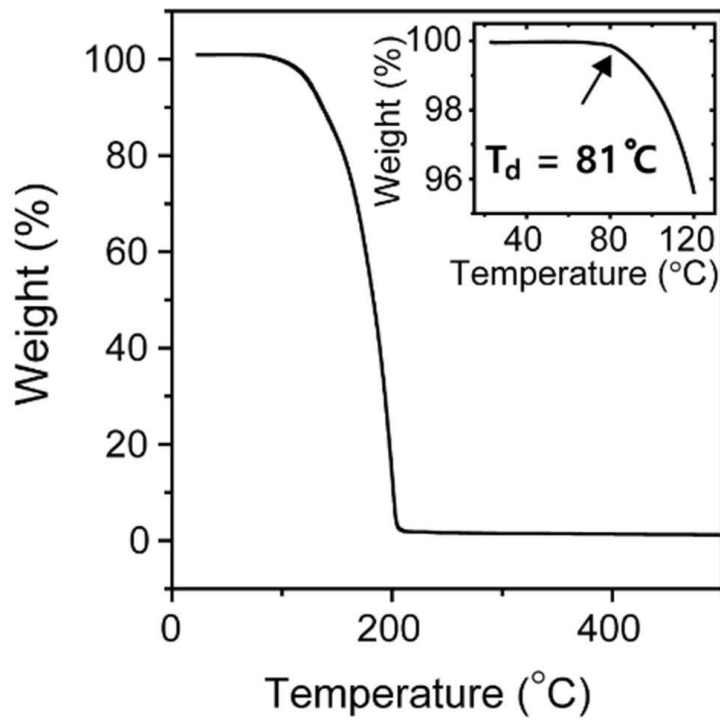
도면1e



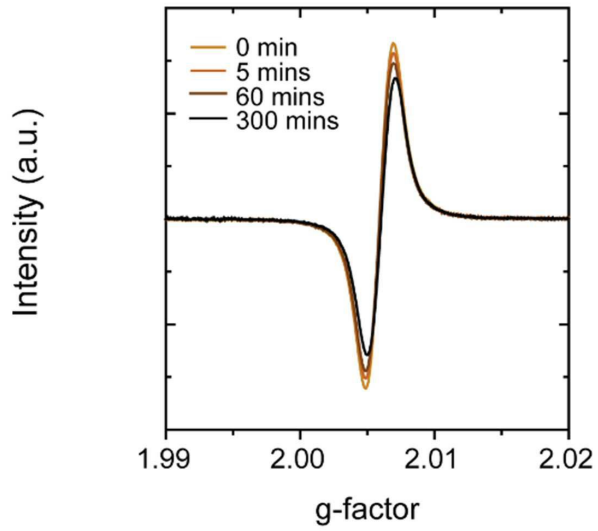
도면1f



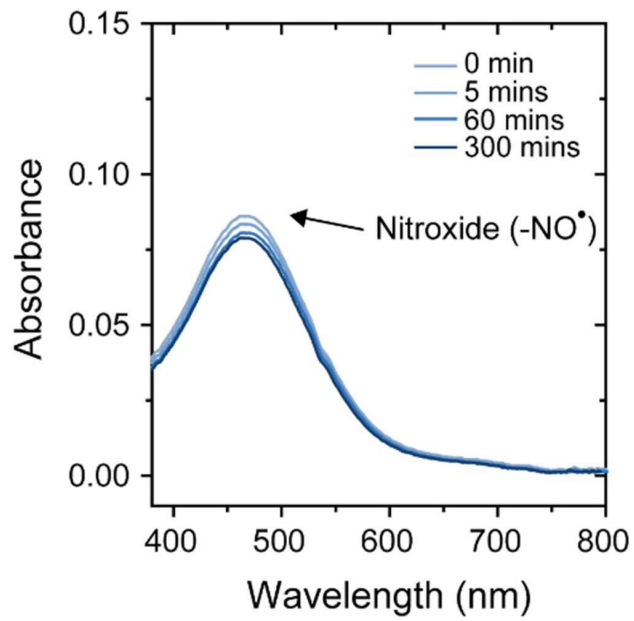
도면2a



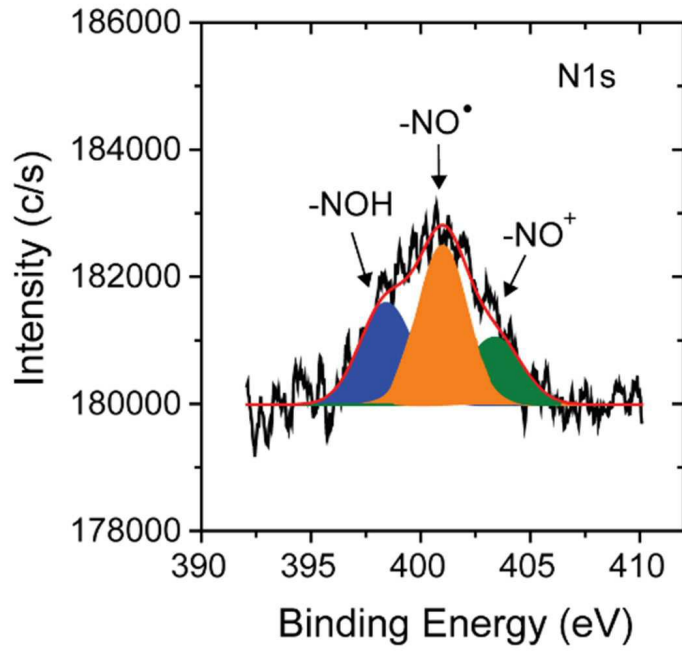
도면2b



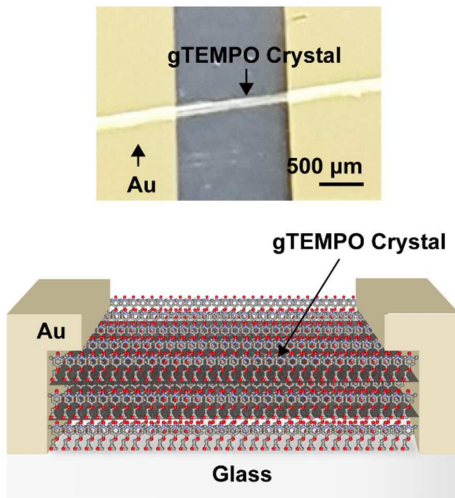
도면2c



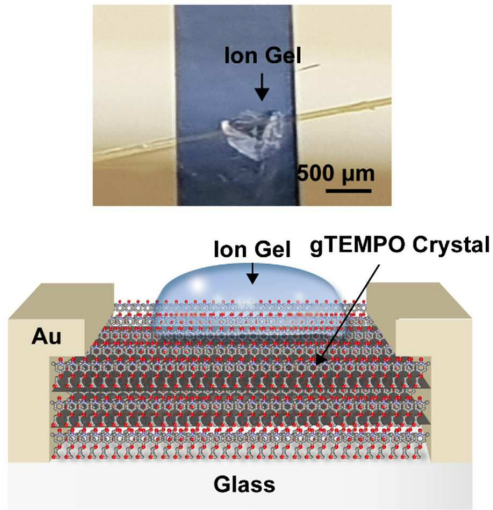
도면2d



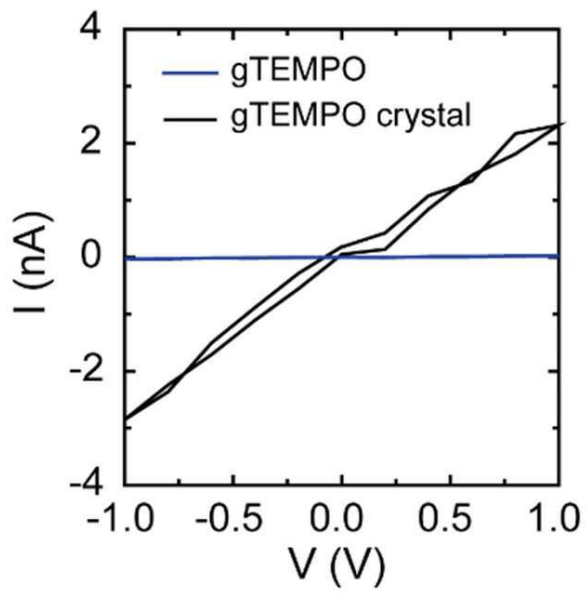
도면3a



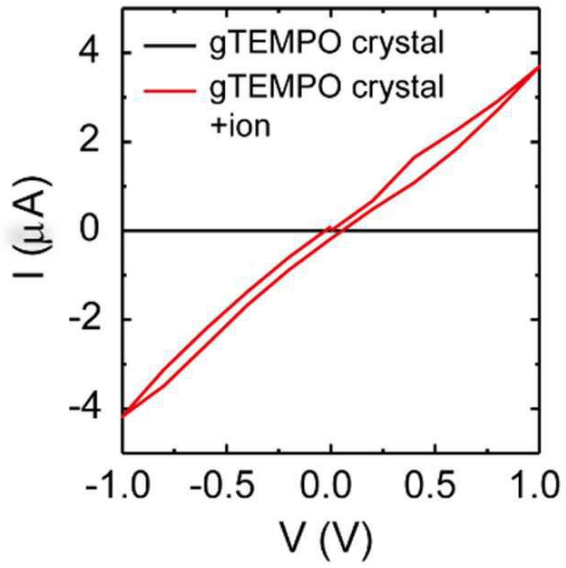
도면3b



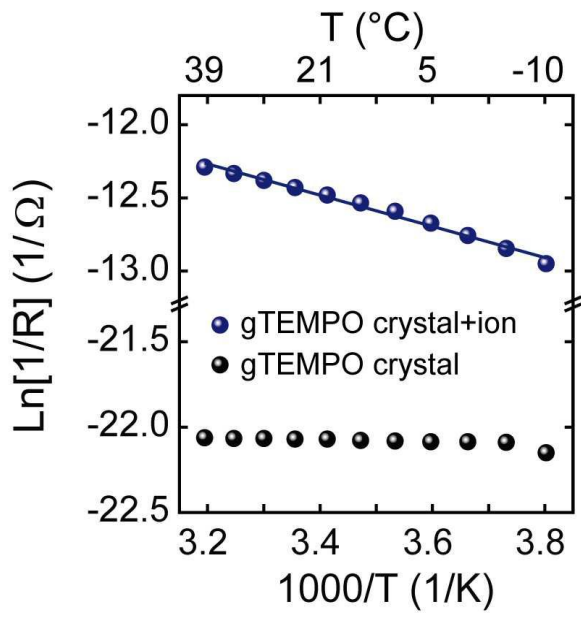
도면3c



도면3d



도면3e



도면4

