


고분자 사슬의 형태 변화에 따른 Layer-by-Layer 조립된 (PDDA/PEDOT:PSS) 다층박막 표면 형상의 영향

박수현 · 구민수[†] 

동아대학교 화학공학과

(2024년 2월 14일 접수, 2024년 3월 4일 수정, 2024년 3월 5일 채택)

Effect on Surface Morphology of Layer-by-Layer Assembled (PDDA/PEDOT:PSS) Multilayer Thin Films by Conformation Change of Polymer Chains

Suhyun Park and Minsu Gu[†] 

Department of Chemical Engineering (BK21 FOUR), Dong-A University, Busan 49315, Korea

(Received February 14, 2024; Revised March 4, 2024; Accepted March 5, 2024)

초록: Layer-by-layer(LbL) 방법을 이용하여 양전하의 poly(diallyldimethylammonium chloride)(PDDA)와 음전하의 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) 다층박막을 제조하였다. 균일하고 조밀한 LbL 다층박막 두께 성장을 위하여 PDDA와 PEDOT:PSS 고분자가 선형으로 존재하도록 유도하였다. PEDOT:PSS 수용액에 0.01 M NaCl을 첨가하여 이온 강도를 조절한 결과, PEDOT:PSS가 선형으로 존재하여 균일한 박막을 형성함을 확인하였다. PDDA의 농도를 저농도로 줄인 경우, PDDA가 선형으로 존재하게 되어 PEDOT:PSS와 균일하게 코팅하기 유리한 것으로 나타났다. 또한 기판을 회전하여 수용액에 전단 응력을 인가한 경우, 고분자가 선형 구조를 가지도록 물리적으로 유도되어 더욱 균일하고 조밀하게 적층된 다층박막이 형성되었다.

Abstract: The positively charged poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) and the negatively charged poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) were fabricated to multilayer thin films using layer-by-layer(LbL) method. In order to fabricate uniform and dense multilayer thin films, both PDDA and PEDOT:PSS were required to induce linear conformation of polymer chains. By adding 0.01 M NaCl in PEDOT:PSS solution as controlling ionic strength, the structures of PEDOT:PSS were linear to form uniform thin films. As the concentration of PDDA solution was reduced, PDDA was found to have linear structure which was suitable for coating with PEDOT:PSS. By applying spin to the substrate to induce the shear force to the polymer solution, the polymers were physically made to have linear structure so that more uniform and dense multilayer thin films were obtained.

Keywords: layer-by-layer assembly, thin film, poly(diallyldimethylammonium chloride), poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), polyelectrolytes.

서론

최근 전자산업에서는 에너지 디바이스의 효율을 향상시키기 위해 전자기기에 다양한 기능성 고분자와 같은 유기소재를 응용하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이때 기판이나 전극에 고분자를 코팅하기 위하여 드롭 캐스팅과 스핀 코팅, 딥 코팅 공정 등 다양한 증착 기술이 사용되고 있으며 그 중 layer-by-layer(LbL)이라 불리는 다층박막적층법을 이용하면 이종의 다른 물질을 손쉽게 나노미터 두께 조절이 가능한 균

일한 다층박막형태의 복합재를 제조할 수 있다.¹⁻⁴ LbL 방법은 기본적으로 양전하 및 음전하를 띠는 고분자 전해질에 기판을 반복적으로 연속 교대 침지하여 정전기적 인력을 이용하여 다층박막을 생성하는 코팅 공정법이다. LbL 방법을 이용하여 손쉽게 나노미터 수준의 균일한 다층박막을 형성할 수 있으며, 코팅 조건을 조절함으로써 다른 코팅 방법에 비해 용이하게 박막의 두께 조절이 가능하다는 장점이 있다. 따라서 이러한 LbL 기반의 다층박막필름의 형상은 고분자의 물성 및 전하 상호작용에 의해 많은 영향을 받는다.⁵⁻⁸ 즉, LbL 적층에 사용되는 고분자 용액의 pH, 이온 강도, 이온의 종류 등의 조건을 조절함에 따라 고분자의 전하량을 조절하게 되어 전체적인 박막의 성장을 제어할 수 있게 된다.

전도성 고분자 중 대표적인 물질로 poly(3,4-ethylenedioxyth-

[†]To whom correspondence should be addressed.
sbgms@dau.ac.kr, ORCID[®]0000-0002-6270-7496
©2024 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

iophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)는 가시광선 범위에서 투명하고 높은 전도성과 안정성을 가지며, 저온에서도 용액 기반 공정 처리가 가능하여 박막으로 적용되기에 많은 이점이 있으며 다양한 전기 전자 소자에 응용되고 있다.⁹⁻¹¹ PEDOT:PSS는 소수성의 PEDOT과 친수성의 PSS가 정전기적 상호작용으로 연결되어 구성되며, 수용성 고분자 전해질인 PSS는 물 분산에서 안정제로 작용하여 PEDOT:PSS 고분자를 물에 분산시킬 수 있다. 따라서 수용액 기반의 액상의 박막코팅 공정이 가능한 LbL 방법을 사용하여 PEDOT:PSS 기반 다층박막을 제조하여 에너지 및 전자 소자의 전도성 향상에 관한 연구결과들이 보고되고 있다.¹²⁻¹⁵ 하지만 이러한 예시들에서 LbL 공정에서의 중요한 변수인 고분자 코일형태와 체인형태의 구조에 따른 LbL을 이용한 다층박막의 형상 차이에 대한 연구는 충분하지 않은 상황이다.

본 연구에서는 LbL 방법을 이용하여 기판 표면에 대표적인 양이온성 고분자 전해질인 poly(diallyldimethylammonium chloride)(PDDA)를 사용해 PEDOT:PSS와 함께 (PDDA/PEDOT:PSS) 다층박막필름을 제작하였다(Figure 1). 기존에 진행된 PEDOT:PSS 다층박막 형성에 관한 연구를 바탕으로 고분자 전해질의 농도 변경, sodium chloride(NaCl) 염을 이용한 이온 강도 조절, 기판 회전을 이용한 전단 응력 인가 등을 통한 고분자 구조 제어에 따른 LbL 다층박막의 성장 및 표면 변화를 분석하였다. 관련 변수들을 분석하기 위하여 형성된 다층박막의 표면을 주사 전자 현미경을 통해 관찰하고, 친수성 및 균일도 분석을 위해 물 접촉각을 측정하였다. 그 결과 화학적인 방법 또는 물리적인 방법을 통해서 고분자 사슬의 형태를 조절한 LbL 필름은 고분자가 코일 형태일수록 거칠고 불균일한 다층박막필름이 형성되고 선형의 구조일수록

균일하고 균일한 다층박막필름이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

실 험

시약 및 재료. Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA, average M_w 200000-350000, 20 wt% in H_2O)와 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS, 1.1% in H_2O), sodium chloride는 Sigma-Aldrich로부터 구입하였다. 기판으로 사용된 아연판(99.98%, 두께 0.25 mm)은 Alfa Aesar로부터 구입하였다. 아세톤과 에탄올은 삼전화학으로부터 구입하였다. Polyimide(PI) 필름 테이프는 ALPHAFLON으로부터 구입하였다.

다층박막의 제조. 먼저 $3 \times 6 \text{ cm}^2$ 크기의 아연 기판을 초음파세척기(JAC-3010, Kodo)를 이용하여 증류수, 아세톤, 에탄올에서 각각 10분씩 세척한 후 건조하였다. 세척한 아연판의 표면 음전하 처리를 위해 플라즈마 클리너(PDC-32G-2, HARRICK PLASMA)를 이용하여 10분간 O_2 플라즈마 처리한 후 기판 뒷면을 polyimide(PI) 필름 테이프로 빈틈없이 보호하였다. 표면이 음전하를 띠는 기판을 LbL 적층 기계(nanoStrata Inc.)를 이용하여 PDDA 수용액과 PEDOT:PSS 수용액에 교대로 침지하여 다층박막을 형성하였다(Figure 2). 먼

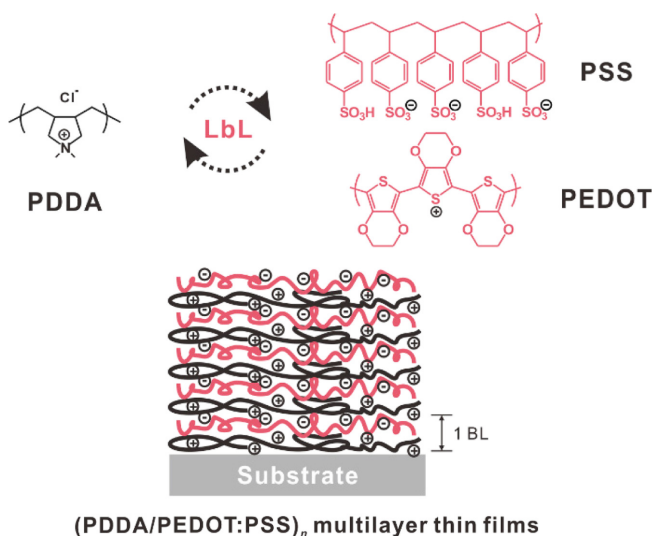


Figure 1. Polymer structure and scheme for LbL assembled multilayer thin films using PDDA and PEDOT:PSS.

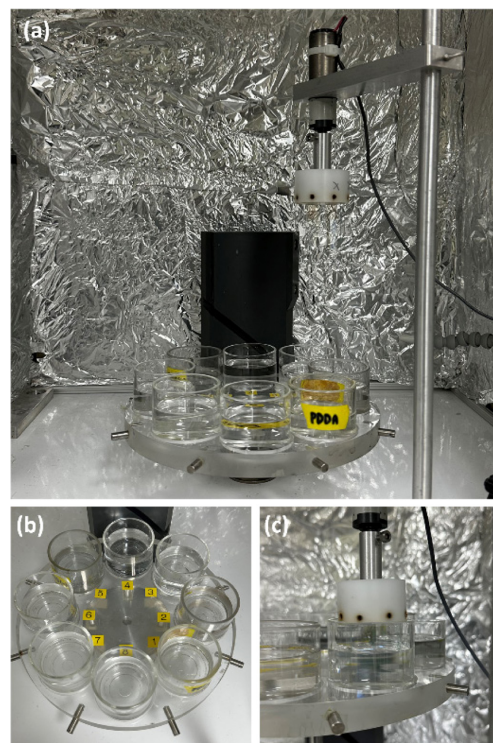


Figure 2. (a) Automated LbL machine for LbL assembly (nanoStrata); (b) (+) and (-) suspensions with rinsing solutions; (c) spin-dipping assembly.

저 기판을 PDDA 수용액에 10분간 담가 PDDA를 코팅한 후, 3개의 증류수에 1분씩 침지하여 결합하지 못한 PDDA를 세척하여 제거한다. 그리고 이 기판을 PEDOT:PSS 수용액에 10분간 담가 PEDOT:PSS를 코팅한 후, 3개의 증류수에 1분씩 침지하여 결합하지 못한 PEDOT:PSS를 세척하여 제거한다. 위 과정을 n 회 반복하여 n bilayers(BLs)가 적층된 (PDDA/PEDOT:PSS) $_n$ 시료를 제작하였다. 제작된 시료는 실온에서 1시간 이상 건조되었다. PDDA 수용액과 PEDOT:PSS 수용액의 농도는 5 mg/mL 또는 1 mg/mL로 설정했으며, 필요에 따라 용액에 0.005 M - 0.50 M 사이의 NaCl 염을 첨가하거나 기판에 회전을 적용하였다.

특성평가. 다층박막이 코팅된 기판의 표면 형상은 주사 전자 현미경(FE-SEM, JSM-6700F, JEOL)을 이용하여 분석하였다. 시료의 물 접촉각은 접촉각 측정기(KRÜSS DSA10, KRÜSS Scientific Instruments Inc., Hamburg, Germany)를 이용하여 5 μ L의 용액을 시료에 떨어뜨린 직후 측정하였으며, 각 시료에 대해 3회씩 측정되었다.

결과 및 토론

먼저 기본적인 조건 하에서 다층박막의 성장을 관찰하기 위해 농도가 5 mg/mL인 PDDA 수용액과 5 mg/mL PEDOT:PSS 수용액에 대하여 자동화된 LbL 장비를 통해 기판의 회전 없이 디핑 방법으로만 5 BLs 및 10 BLs의 시료가 제작되었다. Figure 3(a)는 다층박막을 제조하기 전의 기판의 모습을 보여주며, 불순물이 존재하지 않는 매끄러운 표면을 확인할 수 있다(Figure S1). 이러한 조건에서 PDDA와 PEDOT:PSS를 기판에 LbL 적층한 경우(Figure 3(b)), 균일한 박막이 형성되지 않고 부분적으로 입자형태로 흡착된 형상을 나타냈다. PDDA와 PSS는 모두 양성 고분자 전해질로 강한 전하를 띠지만 두 고분자의 결합이 바람직하게 이루어지지 않은 것은 고분자의 전하 강도뿐만 아니라 고분자 사슬의 형태가 LbL 필름에 영향을 미치는 것으로 파악된다.

따라서 본 연구진은 고분자 사슬의 형태 변화에 따른 PDDA와 PEDOT:PSS의 다층박막필름의 영향력을 살펴보기 위하여

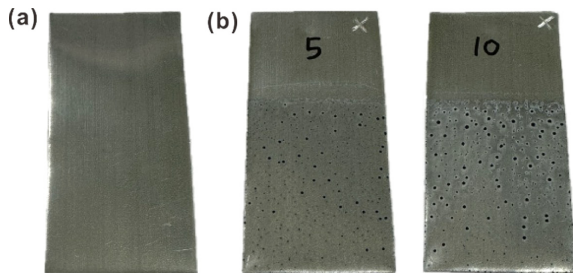


Figure 3. Photographs of (a) bare substrate and (b) LbL assembled (PDDA/PEDOT:PSS) $_{5,10}$ at both concentrations of 5 mg/mL on substrates.

먼저 두 고분자 수용액의 이온의 농도를 조절하였다. 양성 고분자 전해질인 PDDA와 PEDOT:PSS는 모두 전하의 강도가 pH에 의존하지 않기 때문에 고분자 수용액의 pH 조절을 통해서 고분자 전하 정도의 조절을 기대하기 어렵다. 따라서 고분자 수용액에 NaCl 염의 첨가를 통해 전하를 띠고 있는 고분자 사슬에 반대쪽 이온이 정전기적 인력으로 이온결합을 이루면서 전하 차폐 효과를 통해 고분자의 전하를 조절하여 다층박막을 형성하였다. PDDA 수용액과 PEDOT:PSS 수용액, 세척용 증류수를 포함한 모든 용액에 0.01 M 또는 0.10 M의 NaCl을 첨가한 후 5 BLs의 LbL 적층이 수행되었다(Figure 4). NaCl이 첨가되지 않은 경우에는 두 고분자가 부분적으로 뭉쳐서 결합된 반면(Figure 4(a)), 모든 용액에 NaCl이 첨가된 후에는 아무것도 첨가되지 않은 것에 비해서 기판 표면에 전체적으로 박막이 형성되어 비교적 균일하게 결합되었음을 육안으로도 쉽게 확인할 수 있었다(Figure 4(b), (c)). 또한 시료의 표면 SEM 사진을 통하여 NaCl이 첨가될수록 다층박막이 더 두껍게 적층되는 것이 관찰되었으며 (Figure 4(d)-(f)), 이는 고분자의 전하 차폐효과로 인해 많은 양의 고분자가 코팅되어 필름의 두께가 증가하는 것으로 LbL 다층박막적층법에서 일반적으로 관측되는 결과이다. 시료의 물 접촉각을 측정하여 형성된 박막의 친수성 및 균일도를 분석한 결과, 첨가되는 NaCl의 농도가 증가할수록 물 접촉각의 편차가 감소하여 더 균일한 박막이 형성됨을 확인할 수 있었지만 여전히 높은 편차로 균일한 필름 표면 형상을 이루지는 못하였다(Figure 4(g)-(i)).

PEDOT:PSS는 소수성인 PEDOT이 친수성인 PSS에 의해 둘러싸인 형태로 수용액에 녹아 있으며, PEDOT과 PSS는 각

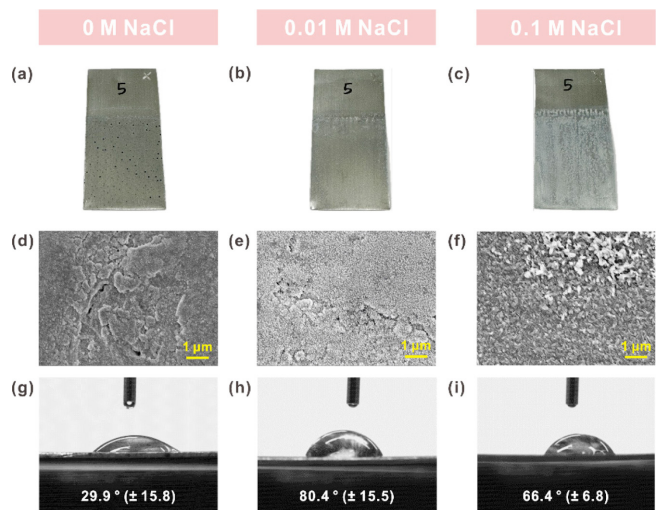


Figure 4. (a-c) Photographs; (d-f) SEM images; (g-i) water contact angle images of LbL assembled (PDDA/PEDOT:PSS) $_5$ at concentrations of 5 mg/mL with varying concentrations of NaCl (0, 0.01 and 0.10 M).

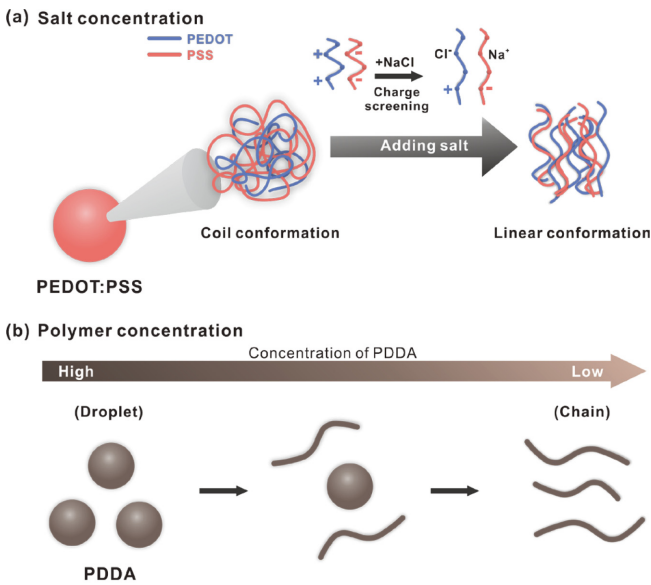


Figure 5. Schematic representation of the conformation change of (a) PEDOT:PSS; (b) PDDA as salt and polymer concentration, respectively.

각 양전하와 음전하를 가져 정전기적 인력으로 결합하여 코일 형태의 PEDOT:PSS 복합체를 이루고 있다(Figure 5(a)). 이러한 코일 형태의 PEDOT:PSS에 NaCl이 첨가되면, Na^+ 양이온과 Cl^- 음이온의 차폐 효과로 인해 전하가 약해지면서 코일형태의 입자가 선형으로 존재할 수 있게 된다.¹⁶ 따라서 상대 고분자인 PDDA와 더 균일하게 결합이 가능하다. 한편, 1차 아민으로 이루어진 poly(allylamine hydrochloride) (PAH)와 비교하여 아민 기능기의 높은 알킬화로 인해 PDDA와 같은 4차 암모늄으로 이루어진 긴 사슬의 고분자는 상대적으로 낮은 친수성으로 인해 높은 농도의 수용액에서 구형으로 존재하며, PDDA의 농도가 낮아지면 수용액 중에서 사슬 형태로 존재하게 된다(Figure 5(b)).¹⁷ 이러한 PDDA의 물성을 고려하여 PDDA 수용액과 PEDOT:PSS 수용액의 농도 및 NaCl 조건을 조절하여 LbL 다층박막필름의 형상을 살펴보았다.

먼저, 이온 농도를 조절함에 따라 PEDOT:PSS의 형태를 선형으로 조절하여 형성된 박막필름을 살펴보기 위하여 세척용 증류수와 PDDA 수용액을 제외한 PEDOT:PSS 수용액에만 다양한 농도의 NaCl이 첨가되었다. Figure S2에서 나타난 바와 같이 높은 농도의 0.50 M NaCl이 첨가된 경우에는 LbL 적층 후에 박막이 전체적으로 형성되지 않은 것이 관찰된다. 이는 NaCl이 너무 과량으로 첨가되어 PEDOT:PSS 입자가 수용액 상태에서 너무 많은 전하 차폐효과로 인해 PDDA와 LbL 필름을 형성하기에는 너무 낮은 전하를 띠기 때문으로 파악된다. 따라서 PEDOT:PSS 사슬 형태를 선형으로 유지하면서 LbL 필름이 잘 형성되기 위해서는 염 이온들이 아예 없어서도 안 되며, 또한 너무 많아서 전하를 너무 낮추어서도 안 되는

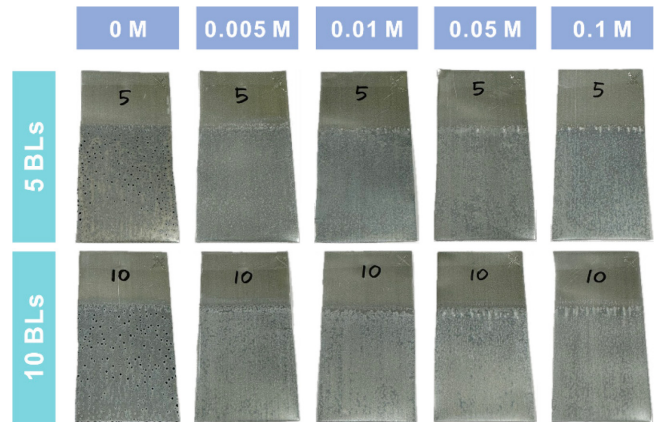


Figure 6. Photographs of LbL assembled (PDDA/PEDOT:PSS)_n at 1 mg/mL and 5 mg/mL, respectively with varying concentration of NaCl (0, 0.005, 0.01, 0.05 and 0.10 M) in PEDOT:PSS solution.

것을 확인할 수 있었다. 한편 PEDOT:PSS 수용액의 NaCl의 농도를 0.10 M로 고정하고, PDDA의 고분자 농도에 따른 선형 구조에 대한 영향력을 평가하기 위해 PDDA 수용액의 농도가 5 mg/mL와 1 mg/mL를 비교한 결과 이 조건에서는 두 시료의 형상에는 큰 차이가 없었다(Figure S3). 따라서 PEDOT:PSS 수용액에 첨가되는 NaCl의 가장 적절한 농도를 결정하기 위하여 1 mg/mL PDDA 용액을 사용하고 NaCl의 농도는 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.10 M로 다양하게 설정되었다(Figure 6). 그 중 0.01 M의 NaCl이 첨가된 경우에 가장 균일한 다층박막이 형성되었으며, 동일한 조건에서 PDDA 수용액의 농도가 5 mg/mL인 경우보다(Figure 4(b), (c)) 훨씬 균일하고 조밀하게 적층된 표면이 관찰되었다. 이로써 PDDA/PEDOT:PSS 조합의 LbL 다층박막필름의 경우, PDDA와 PEDOT:PSS 모두 사슬 형태에 따라 LbL 필름 형성에 영향을 주며 특히 PDDA보다 PEDOT:PSS의 사슬 형태 조절이 더욱 중요하게 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

LbL 조립에 의해 적층되는 (PDDA/PEDOT:PSS) 다층박막 필름의 형성 과정에서 이온의 양에 따른 전하를 조절하는 화학적인 방법을 통해 고분자 사슬 형태를 조절하는 것뿐만 아니라 물리적인 유체의 전단 응력을 통해 선형적인 고분자 사슬을 유도하고 이것이 박막 형성에도 영향을 미치는지 살펴보기 위하여 기판을 회전시키며 고분자 수용액 및 세척용 증류수에 침지하여 LbL 다층박막필름을 제작하였다(Figure 7(a), (e)). 그 결과 기판에 회전을 적용한 경우에는 용액 중에 전단 응력이 발생하여 다층박막이 더욱 조밀하게 형성되었으며(Figure 7(b), (f)), SEM 사진을 통해서 고분자들 사이의 중간 결합이 빈틈없이 균일하게 잘 이루어진 것이 확인되었다(Figure 7(c), (g)). 형성된 다층박막의 친수성과 균일도를 분석하기 위하여 시료의 물 접촉각을 측정한 결과, 물 접촉각의 평균값의 경우 같은 소재에 동일한 조정을 적용함으로 인해 큰 차

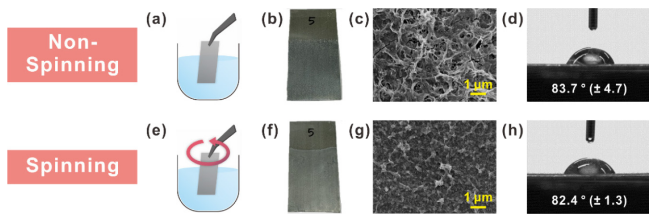


Figure 7. (a, e) Schematic representation; (b, f) photographs; (c, g) SEM images; (d, h) water contact angle images of LbL assembled (PDDA/PEDOT:PSS), at 1 mg/mL and 5 mg/mL, respectively with 0.01 M NaCl in PEDOT:PSS solution; (a–d) with spinning or (e–h) without spinning.

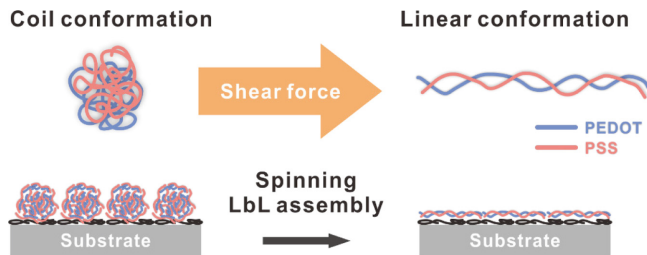


Figure 8. Schematic representation of the effect of spinning-induced shear force on the conformation in LbL multilayer thin films of (PDDA/PEDOT:PSS),.

이는 없었지만, 기판을 회전시킨 경우에는 코팅 면적의 물 접촉각 값의 편차가 1.3까지 감소하여 매우 균일하며 상대적으로 더욱 조밀한 박막필름 형성이 이루어졌음을 알 수 있다 (Figure 7(d), (h)).

회전으로 인하여 유체와 같은 특성을 가지게 된 용액에서 고분자 사슬에 전단 응력이 작용하면서, 구불구불한 고분자 사슬들이 선형으로 펴지는 효과를 얻을 수 있다(Figure 8). 특히 PEDOT:PSS의 경우에는 소수성을 가지는 PEDOT으로 인해 수용액에서 코일 형태로 유지되고자 하는 특성이 있는데, 이러한 PEDOT:PSS 수용액에 전단 응력을 가하여 입자가 선형 구조를 가지도록 물리적으로 더욱 유도할 수 있다. 따라서 기판에 회전이 적용되면 LbL 적층 과정에서 보다 균일하고 조밀한 다층박막이 형성될 수 있는 것을 확인할 수 있었으며, 화학적 그리고 물리적인 방법으로 고분자 사슬의 형태를 조절할 수 있고 이는 곧 LbL 다층박막 형상에 막대한 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

결론

LbL 다층박막조립 방법을 이용하여 (PDDA/PEDOT:PSS) 필름을 형성하였으며, 고분자 구조의 제어를 통해 박막의 성장 및 표면 형상을 조절하였다. 다층박막의 형상은 고분자 수용액에 첨가되는 NaCl의 농도에 영향을 받을 수 있으며 강성 고분자 전해질인 PEDOT:PSS에 NaCl을 첨가한 경우, 이

온의 차폐 효과에 기인하여 선형으로 존재하게 된 PEDOT:PSS는 PDDA와 정전기적 인력을 통해 결합하여 기판 상에 균일한 박막을 형성할 수 있었다. PEDOT:PSS 수용액에 첨가되는 NaCl의 농도가 0.50 M로 너무 과량인 경우에는 PEDOT:PSS의 낮은 전하로 인해 균일한 박막을 형성하지 못하였으며, 0.01 M의 적당량 NaCl이 첨가된 경우에 가장 균일한 다층박막을 형성하는 것으로 나타났다. 또한 PDDA 수용액의 농도가 변화함에 따라 박막의 형상이 다층박막필름을 제작하는 데 영향을 미칠 수 있으며 고농도에서 구형으로 존재하는 PDDA는 저농도로 감소시킨 경우 PDDA가 선형으로 존재하게 되어 PEDOT:PSS와 균일한 박막필름을 제작하기에 유리한 것을 확인하였다. 기판에 회전을 적용한 경우, 수용액에는 전단 응력이 작용하게 되어 고분자가 더욱 선형으로 존재하게 되어 회전 없이 침지만 수행한 기판에 비해 매우 균일하고 조밀한 형상을 나타냈다. 본 연구를 통해서 누구나 쉽게 따라할 수 있는 간단한 LbL 공정이지만 LbL을 통한 박막필름을 제작할 때 단순히 정전기적 인력으로 순차적인 코팅으로만 이루어지는 것이 아니라 각각의 고분자 물성 특징을 고려하여 화학적 그리고 물리적인 최적화를 달성하여 다양한 필름 형상을 제작하는데 도움이 될 수 있길 바란다.

감사의 글: 이 논문은 동아대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었음.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

Supporting Information: 다음과 관련된 실험 과정에 대한 정보(SEM images of bare substrate and photographs of LbL assembled multilayer thin films in varying concentrations). 이 자료는 다음 사이트에서 얻을 수 있습니다(<http://journal.polymer-korea.or.kr>).

참고 문헌

- Lee, T.; Min, S. H.; Gu, M.; Jung, Y. K.; Lee, W.; Lee, J. U.; Seong, D. G.; Kim, B. S. Layer-by-Layer Assembly for Graphene-Based Multi layer Nanocomposites: Synthesis and Applications. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3785-3796.
- Decher, G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science* **1997**, *277*, 1232-1237.
- Ahn, E.; Lee, T.; Gu, M.; Park, M.; Min, S. H.; Kim, B.-S. Layer-by-Layer Assembly for Graphene-Based Multilayer Nanocomposites: The Field Manual. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 69-79.
- Richardson, J. J.; Bjormalm, M.; Caruso, F. Technology-driven Layer-by-layer Assembly of Nanofilms. *Science* **2015**, *348*, aaa2491-1-11.
- Gu, M.; Lee, J.; Kim, Y.; Kim, J. S.; Jang, B. Y.; Lee, K. T.; Kim, B. S. Inhibiting the Shuttle Effect in Lithium-sulfur Batteries Using

- a Layer-by-layer Assembled Ion-permselective Separator. *RSC Adv.* **2014**, 4, 46940-46946.
6. Park, M. K.; Deng, S. X.; Advincula, R. C. pH-sensitive Bipolar Ion-permselective Ultrathin Films. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13723-13731.
 7. Lee, T.; Kim, B. S. Two-Dimensional Designer Nanochannels for Controllable Ion Transport in Graphene Oxide Nanomembranes with Tunable Sheet Dimensions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 13116-13126.
 8. Gu, M. S.; Kim, B. S. Electrochemistry of Multilayer Electrodes: From the Basics to Energy Applications. *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 57-69.
 9. Jeong, S. H.; Ahn, S.; Lee, T. W. Strategies to Improve Electrical and Electronic Properties of PEDOT:PSS for Organic and Perovskite Optoelectronic Devices. *Macromol. Res.* **2019**, 27, 2-9.
 10. Alamer, F. A.; Althagafy, K.; Alsalmi, O.; Aldeih, A.; Alotaiby, H.; Althebaiti, M.; Alghamdi, H.; Alotibi, N.; Saeedi, A.; Zabarmawi, Y.; Hawsawi, M.; Alnefaie, M. A. Review on PEDOT:PSS-Based Conductive Fabric. *ACS Omega* **2022**, 7, 35371-35386.
 11. Kim, S. M.; Kim, C. H.; Kim, Y.; Kim, N.; Lee, W. J.; Lee, E. H.; Kim, D.; Park, S.; Lee, K.; Rivnay, J.; Yoon, M. H. Influence of PEDOT:PSS Crystallinity and Composition on Electrochemical Transistor Performance and Long-term Stability. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 3858.
 12. Knowles, K. R.; Hanson, C. C.; Fogel, A. L.; Warhol, B.; Rider, D. A. Layer-by-Layer Assembled Multilayers of Polyethylenimine-Stabilized Platinum Nanoparticles and PEDOT:PSS as Anodes for the Methanol Oxidation Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 3575-3583.
 13. Wolfe, K. D.; Gargye, A.; Mwambutsa, F.; Than, L.; Cliffel, D. E.; Jennings, G. K. Layer-by-Layer Assembly of Photosystem I and PEDOT:PSS Biohybrid Films for Photocurrent Generation. *Langmuir* **2021**, 37, 10481-10489.
 14. Ling, H.; Liu, L.; Lee, P. S.; Mandler, D.; Lu, X. H. Layer-by-Layer Assembly of PEDOT:PSS and WO₃ Nanoparticles: Enhanced Electrochromic Coloration Efficiency and Mechanism Studies by Scanning Electrochemical Microscopy. *Electrochim. Acta* **2015**, 174, 57-65.
 15. Jurin, F. E.; Buron, C. C.; Martin, N.; Filiâtre, C. Preparation of Conductive PDDA/(PEDOT:PSS) Multilayer Thin Film: Influence of Polyelectrolyte Solution Composition. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, 431, 64-70.
 16. Paulraj, I.; Liang, T.-F.; Yang, T.-S.; Wang, C.-H.; Chen, J.-L.; Wang, Y.-W.; Liu, C.-J. Enhanced Power Factor of PEDOT:PSS Films Post-treated Using a Combination of Ethylene Glycol and Metal Chlorides and Temperature Dependence of Electronic Transport (325–450 K). *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3, 12447-12459.
 17. Gu, M.; Lee, W. R.; Kim, M.; Kang, J.; Lee, L. S.; Thompson, L. T.; Kim, B. S. Structure-tunable Supraparticle Assemblies of Hollow Cupric Oxide Sheathed with Nanographenes. *Nanoscale Adv.* **2020**, 2, 1236-1244.
- 출판자 공지사항:** 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.