

폴리아닐린-이온성 액체 복합체의 물리적전기화학적 특성

방주용 · 정우성 · 박형순* · 정경호[†] · Narayan Chandra Deb Nath[†] ·
이재준^{†,*} · 차은희^{††} · 이재관^{††,*}

(주)프로바이온, [†]건국대학교 응용화학과, ^{††}호서대학교 융합기술연구소

(2010년 7월 14일 접수: 2010년 7월 29일 채택)

Physical and Electrochemical Properties of Polyaniline-Ionic Liquid Composite

Joo Yong Bang, Woo Sung Jeong, Hyung Soon Park*, Kyung-Ho Chung[†], Narayan Chandra Deb Nath[†],
Jae-Joon Lee^{†,*}, Eun-Hee Cha^{††}, and Jae Kwan Lee^{††,*}

Probiond Co., Ltd., Seoul 143-701, Korea

[†]Department of Advanced Applied Science & Department of Advanced Technology Fusion, Konkuk University,
Chungju 380-701, Korea

^{††}Research Center for Convergence Technology, Hoseo University, Chungnam, 336-795, Korea

(Received July 14, 2010 : Accepted July 29, 2010)

초 록

전도성 고분자로 널리 알려진 폴리아닐린과 액체전해질의 핵심 재료인 이온성 액체와의 복합체를 형성시키고 이들의 물리적, 전기화학적 특성을 조사되었다. 이미다졸늄 이온성 액체 (1-methyl-3-propylimidazolium iodide, PMI-I)에 비전도성 폴리아닐린 (Emeraldine Base)을 30 wt% 이상 첨가하였을 때 준고형화 현상이 나타났고, 이온성 액체의 이미다졸늄 양이온의 방향족 고리와 폴리아닐린의 벤젠기와의 π - π 자기상호작용에 의한 약한 도핑작용을 통해 섬유상 구조를 나타내었으며, 전도도의 변화율은 80% 이상 유지하였다.

Abstract : Polyaniline-ionic liquid composite was prepared and investigated its physical and electrochemical properties. The quasi-solidification was presented in imidazolium-based ionic liquid (1-methyl-3-propylimidazolium iodide, PMI-I) containing above 30 wt% of polyaniline (emeraldine base), which exhibited around 80% decrease of conductivity compared to pristine ionic liquid, resulting in fibril structure through π - π self-assembled of imidazolium aromatic ring of ionic liquid on polyaniline framework.

Keywords : Ionic Liquid, Polymer Composite, Quasi-Solidification, Quasi Solid-State Electrolyte

1. 서 론

기존의 실리콘기반의 태양전지를 대체할 차세대 태양

전지로 많은 관심을 받고 있는 염료감응형 태양전지는 최근까지 보고되는 고효율의 소자는 액체전해질을 기반으로 하기 때문에, 전지의 내구성과 열적 안정성이 매우 낮은 문제점을 가지고 있다.¹⁻⁴⁾ 때문에 이를 극복하기 위한 많은 노력들이 있어 왔고, 다양한 대체전해질에 대한 기술개발들이 보고되어 왔다. 그 중에서도, 전해질의 준고형화에 대한 연구들이 염료감응형 태양전지의 안정

*E-mail: phsoonah@probiond.com(H.S. Park)
jjlee@kku.ac.kr(J.J. Lee)
jklee@hoseo.edu(J.K. Lee)

성을 향상시키기 위해 활발히 진행되어 왔으며, 이온성 액체나 고분자 매트릭스에 TiO_2 또는 실리카 나노입자를 혼합하여 전해질을 겔화시키는 방법이 대표적이다.⁵⁻⁷⁾ 하지만, 액체전해질에 비해 준고체 전해질의 낮은 이온 전도도는 염료감응형 태양전지의 낮은 광전변환효율의 원인이 되고 있다. 따라서, 우리는 기존에 보고되는 준고체 전해질의 낮은 이온전도도를 증가시키고, 기존의 액체 전해질의 특성을 구현하기 위한 새로운 시도해 왔으며, 본 연구에서는 전도성 고분자로 널리 알려진 폴리아닐린 (Polyaniline, PANI)과 액체전해질의 핵심 재료인 이온성 액체와의 복합체를 형성시키고 이들의 물리적, 전기화학적 특성을 조사해 보았다.

폴리아닐린은 산 또는 염기에 의해 도핑되면 벤젠고리의 π 전자들과 질소의 p-궤도함수가 전체구조에서 공명이 일어나 전도성을 나타낸다. 현재까지 보고된 폴리아닐린의 전도도는 최고 800S 이상으로 투명전극인 indium tin oxide (ITO)의 전도도에 근접할 정도로 기술 개발이 이루어져 왔다.⁸⁾ 하지만, 폴리아닐린은 용매에 대한 용해도가 매우 낮다는 단점이 있고, 또한 분자량이 조절이 어렵고, 분리정제가 쉽지 않아 기술의 응용범위가 제한되는 문제점을 가지고 있다. 더불어, 폴리아닐린의 분자량이 높을수록 전도도가 증가하지만, 높은 분자량의 고분자는 TiO_2 광음극의 기공속으로 침투가 어려워, 이를 염료감응형 태양전지용 고체전해질로 적용하기 어렵다.

본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 TiO_2 광음극 기공속으로 침투가 용이한 낮은 분자량 (~10,000)의 도핑되지 않은 비전도성 폴리아닐린 에머랄딘 염 (PANI Emeraldine BASE(EB))을 이용해, 기존 액체전해질의 산화환원종들과 혼합해 자발적인 약한 도핑을 유도한다. 약한 도핑이 유도된 폴리아닐린은 구조적인 견고함이 증가되어 산화환원 이온이 이동할 수 있는 채널 역할과, 전해질의 준고형화가 가능할 것이며, 이 채널을 통해 기존의 고체전해질의 핵심 문제점으로 지적되어온 이온이동도를 개선시킬 수 있을 것으로 기대한다. (Fig. 1)

2. 실험방법

이온성 액체는 요오드 음이온이 함유된 이미다졸늄 이온성 액체 (1-methyl-3-propylimidazolium iodide, PMI-I)를 사용하였다. 폴리아닐린은 (주)엘파니사에서 합성되었으며, 도핑되지 않은 에머랄딘 염 (Emeraldine Base)구조가 적용되었다. 사용된 폴리아닐린은 수평균분자량 (7,448), 무게평균분자량 (12,426), 다분산도 (1.67), I.V. (0.22)의 특성을 가지고 있으며, 1-N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)와 tetrahydrofuran (THF) 용매에 우수한 용해도를 보인다.

폴리아닐린/이온성액체 복합체의 전도도는 electrochemical impedance spectroscopy (EIS)를 이용한 임피던스

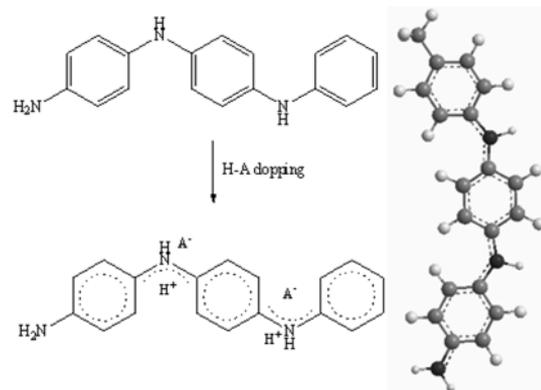


Fig. 1. Schematic depiction of doped polyaniline framework.

스의 측정값은 환산해서 조사하였으며, 폴리아닐린의 첨가 비율을 변화해주면서 형성되는 복합체의 전도도를 동일 환경에서 측정하였다. 임피던스 스펙트럼은 Zahner electrochemical workstation (IM6ex, Zahner-Elektrok GmbH & Co. KG, Germany)이 사용되었고 Z View 소프트웨어를 이용해 스펙트럼의 저항값을 계산하였다.

$$\text{수식 } \sigma = l/AR$$

(여기서 R은 저항값이며, 셀의 길이 (l)은 1×10^{-3} cm, 셀 면적 (A)는 2.5×10^{-4} cm²이며, σ 는 전도도)을 이용해 복합체의 전도도를 측정하였다.

라만 스펙트럼은 이온성 액체 PMI-I 대비 폴리아닐린의 무게비 40%에서 얻어진 복합체를 이용해 조사되었다. Quartz 슬라이드 위에 시료를 코팅하고 상온에서 아르곤 이온 레이저의 514 nm 빔라인을 적용한 Horiba Jobin Yvon Raman microprobe를 이용해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저, 액체전해질에서 널리 사용하고 있는, 요오드 음이온을 포함한 이미다졸늄 이온성 액체 (PMI-I)와 폴리아닐린 (PANI-EB)의 혼합비를 조절하여 복합체의 물질적 특성변화를 조사하였다. 폴리아닐린은 이온성 액체의 무게비 기준으로 0, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40 wt%로 혼합하여 폴리아닐린 파우더가 이온성 액체와 잘 섞이도록 3분간 고르게 그라인딩 하였다. 흥미롭게도 폴리아닐린과 이온성 액체의 물리적, 또는 화학적인 반응을 통해 새로운 복합체가 형성됨이 관찰되었다. Fig. 2는 이온성 액체와 첨가된 폴리아닐린의 각각의 다른 조성비와 이에 해당하는 시료의 사진 이미지이다. 평판 슬라이드 글라스에 혼합된 시료를 샘플링하였다. 측면에서 보여지는 바와같이, 40 wt%이상의 폴리아닐린이 혼합되었을때 소프트 겔

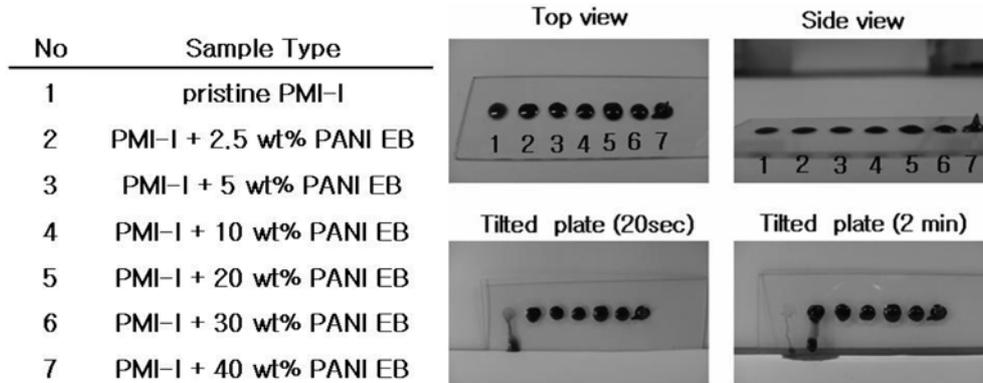


Fig. 2. Photograph of PANI-EB/PMI-I composite varied with different weight % of PANI-EB.

화가 진행되었음을 알 수 있었다. 슬라이드 글라스를 90도로 세워 액의 흐름을 조사하였다. 수순 이온성액체는 글라스를 세우자마자 바로 흘러내렸으며, 시간이 흐름에 따라 2.5, 5, 10, 20 wt% 순으로 액흐름이 관찰되었다. 하지만, 30 wt%의 폴리아닐린 혼합 복합체에서는 12시간이

지나도 액흐름이 관찰되지 않았다. 이를 통해 이온성 액체에 혼합된 폴리아닐린의 무게비 30 wt%는 혼합 복합체의 준고형화가 진행되는 임계 농도임을 알 수 있었다.

이러한 사실을 SEM (scanning electron microscopy)을 이용해 좀 더 정밀히 조사하였다. Fig. 3의 SEM 이미지

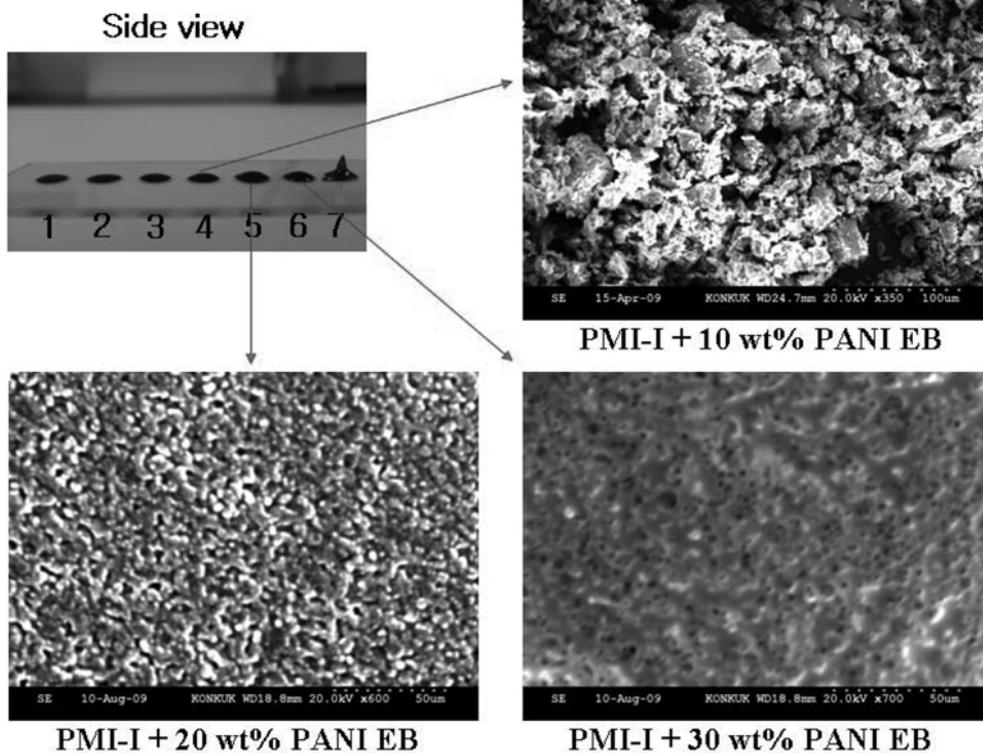


Fig. 3. SEM images of PANI-EB/PMI-I composite varied with different weight % of PANI-EB.

에서 보는 바와 같이 30 wt%의 혼합 복합체에서 소프트 젤이 형성되어 섬유상 구조가 관찰되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 사실은 이온성 액체와 폴리아닐린 사이에 자발적인 상호작용을 통해 네트워크를 형성하고 있음을 증명해준다. 즉, 이들의 자발적 상호작용은 폴리아닐린의 이온성 액체가 약한 도핑작용을 통해 자기조립이 일어난 것으로 설명할 수 있다.

폴리아닐린과 이온성 액체의 상호작용에 의한 자기조립이 일어나 준고형의 새로운 고분자복합체가 만들어졌음을 확인하였고, 이에 대한 전도도를 측정해보았다.

이온성 액체는 양이온과 음이온이 이온결합을 하고 있는, 상온에서 액체로 존재하는 물질이다. 따라서 이들은 전해질에서 전해용매 혹은 이온전도 매개체로 역할을 수행한다. 하지만, 이들이 고형화되면 전도도의 급격한 감소가 나타나기 때문에, 염료감응형 태양전지의 준고형 전해질로 이용할 수 없다. 때문에, 앞에서 새롭게 만들어진 폴리아닐린/이온성 액체의 준고형복합체가 염료감응형 태양전지의 준고형 전해질로 이용가능성을 살펴보기 위해 전도도 특성을 조사하였으며, Table 1에 정리하였다.

위 Table에서 보는바와 같이, 순수한 이온성 액체 (PMI-I)의 전도도는 1.75 mS/cm로 기존에 보고된 문헌치와 일치하는 값이 얻어졌다. 이에 폴리아닐린은 무게비를 증가시키면서 형성된 복합체의 전도도를 측정된 결과, 준고형화가 진행되는 30 wt%의 폴리아닐린/이온성액체 복합체에서 1.44 mS/cm의 전도도가 측정되었다. 즉, 준고형화가 진행되어 이온 혹은 전자 이동도가 급격히 낮아지는 현상과는 다르게, 80%의 전도도를 유지하고 있는 것을 알 수 있었으며, 이는 폴리아닐린/이온성액체 복합체는 염료감응형 태양전지의 준고형 전해질에 대한 매개체로 이용될 수 있음을 확인하였다.⁹⁾

이렇게 준고형화된 폴리아닐린/이온성액체 복합체가 이온성 액체의 전도도를 80% 유지하는 이유로, 폴리아닐린의 도핑에 의한 폴리아닐린과 이온성액체의 상호자기조립에 의한 것으로 예측할 수 있다. 즉, 폴리아닐린이 도핑이 되면, 전체적인 공명구조가 일어나 구조의 견고함이 증가하고 이로부터 SEM에서 관찰된 섬유상 구조의 전도 채널을 만들 수 있다. 이러한 전도 채널은 이온성 액체와

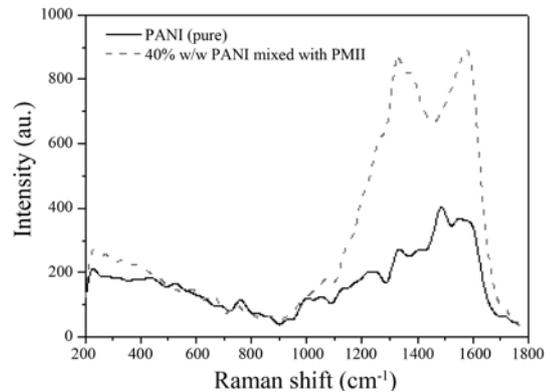


Fig. 4. Raman spectra of 40 wt% PANI-EB/PMI-I (dotted red line) composite and as-synthesized PANI-EB (black line).

상호작용을 하면서, 전체복합체의 전도도를 형성하는 것으로 추측할 수 있다. 이러한 사실을 증명하기 위해, Raman 분광법을 통해 폴리아닐린의 도핑상태를 측정하였다. Fig. 4의 Raman 스펙트럼에서 볼 수 있듯이, 40 wt%가 함유된 폴리아닐린/이온성액체 복합체에서 관찰되는 Raman 스펙트럼은 순수한 폴리아닐린에서 관찰되는 스펙트럼의 모양과 피크의 위치가 다를 수 있었다. 이른 이온성액체의 이미다졸늄 양이온 혹은 요오드 음이온이 폴리아닐린에 도핑되어 있음을 증명해주는 것이다. 하지만, 일반적인 폴리아닐린의 도핑은 산 또는 염기 도판트와 아민기와의 상호작용에 의해 일어나기 때문에, 아민기와 요오드 음이온과의 상호작용에 의한 약한 도핑이 일어났다면, Raman 스펙트럼에서 도핑된 폴리아닐린의 고유 peak들이 관찰될 것이다. 하지만, Fig. 4의 Raman 스펙트럼을 그러한 피크들을 볼 수 없었고, SEM에서 관찰된 섬유상 구조는 분자간 강한 π - π 상호작용을 의미하므로, 이온성 액체의 이미다졸늄 양이온의 방향족 고리와 폴리아닐린의 벤젠기와의 π - π 상호자기조립에 의한 약한 도핑작용을 한 것으로 이해된다. 또한, 이러한 상호자기조립과정은 폴리아닐린 골격 지지체를 통해 이온성 액체 전해질의 이온전도 채널을 형성할 수 있다는 것에 의미가 있다.

또한 흥미롭게도 폴리아닐린/이온성 액체의 준고체 특성이 열에 의해 변화되는 현상을 관찰할 수 있었다. SEM을 통해서도, 소프트 젤화된 섬유상 구조가 80도 이상의 온도에서 일반 고체상으로 변화되는 것을 확인하였다. 또한 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 방법을 통해 상전이가 온도가 올라감에 따라 일어나는 것이 관찰되었다. (Fig. 5)

이러한 상전이는 고온에서 폴리아닐린/이온성 액체 복합체의 80도 정도의 비교적 높지 않은 온도에서의 상전

Table 1. Conductivity of PANI-EB/PMI-I composite varied with different weight % of PANI-EB.

Sample	Conductivity (mS/cm)
pristine PMI-I (1)	1.75
PMI-I + 10 wt% PANIEB (4)	1.48
PMI-I + 20 wt% PANIEB (5)	1.45
PMI-I + 30 wt% PANIEB (6)	1.44
PMI-I + 40 wt% PANIEB (7)	1.33

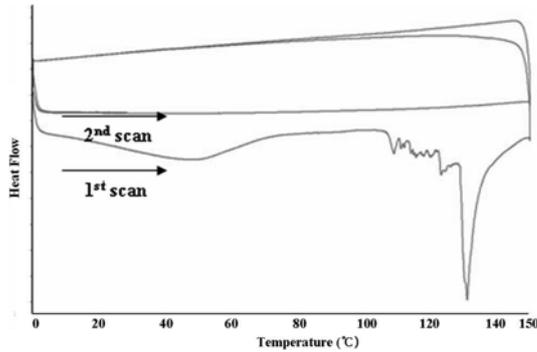


Fig. 5. DSC spectra of 40 wt% PANI-EB/PMI-I composite.

이는 염료감응형 태양전지의 전해질 특성에 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다. 또한 폴리아닐린/이온성 액체 복합체를 이용한 준고형전해질은 80도에서 고체상으로 전이되어, 보다 안정한 고체전해질로 변환이 가능하여 셀 안정성의 향상을 기대할 수 있다.

4. 결 론

지금까지 폴리아닐린과 이온성 액체와의 복합체를 형성시키고 이들의 물리적, 전기화학적 특성을 조사해 보았다. 폴리아닐린의 첨가비율이 30 wt%이상에서 준고형화가 일어났으며, 이온성 액체의 이미다졸늄 양이온의 방향족 고리와 폴리아닐린의 벤젠기와의 π - π 자기상호조립에 의한 약한 도핑작용을 통해 섬유상 구조를 나타내었다. 염료감응형 태양전지는 전해액 안에서 산화환원종이 원활히 형성되어야 하며 이들 이온이 TiO_2 광음극에 흡착된 염료와 산화환원 반응을 쉽게 할 수 있어야 생성되는 전류량이 높아진다. 때문에, 폴리아닐린/이온성액체 준고체 복합체에 I_2 와 LiI 및 t-butyl pyridine 등 전해질 구성물질의 적절한 조성을 첨가하는 최적화 작업이 진행중에 있다.

감사의 글

이 논문은 중소기업청 주관 중소기업기술혁신개발

사업(에너지절감과제, 과제번호S1054490)지원과 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임"(KRF-2007-331-C00177)

참고문헌

1. M. Grätzel 'Dye-sensitized solar cell' *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **4**, 145 (2003).
2. S. Gunes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, 'Conjugated polymer-based organic solar cells', *Chem. Rev.*, **107**, 1324 (2007).
3. B. O'Regan and M. Grätzel, 'A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 film', *Nature*, **353**, 737 (1991).
4. S. Noda, K. Nagano, E. Inoue, T. Egi, T. Nakashima, N. Imawaka, M. Kanayama, S. Iwata, K. Toshima, K. Nakada, and K. Yoshino, 'Development of large size dye-sensitized solar cell modules with high temperature durability', *Syn. Metals*, **159**, 2355 (2009).
5. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, and M. Grätzel, 'Gelation of Ionic Liquid-Based Electrolytes with Silica Nanoparticles for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells', *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1166 (2003).
6. E. Stathatos, P. Lianos, V. Jovanovski, and B. Orel, 'Dye-sensitized photoelectrochemical solar cells based on nanocomposite organic-inorganic materials', *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **169**, 57 (2005).
7. Z. Huo, S. Dai, K. Wang, F. Kong, C. Zhang, X. Pan, and X. Fang, 'Nanocomposite gel electrolyte with large enhanced charge transport properties of an I³/I⁻ redox couple for quasi-solid-state dye-sensitized solar cell', *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **91**, 1959 (2007).
8. K. Lee, S. Cho, S. H. Park, A. J. Heeger, C. W. Lee, and S. H. Lee, 'Metallic transport in polyaniline', *Nature*, **441**, 65 (2006).
9. S. Y. Cha, Y. G. Lee, M. S. Kang, and Y. S. Kang, 'Correlation between ion conductivity and cell performance in solid-state dye-sensitized solar cells employing polymer electrolyte', *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **211**, 193 (2010).