

기능성 이온젤 전해질 기반 전기화학 소자

Electrochemical Devices Based on Functional Ion Gel Electrolytes

오 환 · 서동규 · 문홍철 | Hwan Oh · Dong Gyu Seo · Hong Chul Moon

Department of Chemical Engineering, University of Seoul,
163 Seoulsirip daero, Dongdaemun-gu, Seoul 02504, Korea
E-mail: hcmoon@uos.ac.kr

1. 서론

반도체 및 디스플레이 등을 포함하는 현대 전자소자 산업은 소형화, 경량화 및 고성능화 추세 속에서 차세대 산업으로 플렉서블 및 웨어러블 소자 등 다양한 형태로의 변화를 추구하고 있다. 배터리, 슈퍼커패시터, 전자 피부 등의 전기화학 소자 산업에서도 위와 같은 패러다임에 발맞추려는 일환으로 새로운 유형의 전해질 개발을 지속적으로 추구하고 있다.

전해질은 전기화학 소자의 성능에 지대한 영향을 미치는 핵심 소재로 크게 액체상과 고체상으로 구분할 수 있다. 기본적으로 염(salt)과 유기용매로 구성되어 있는 전자의 경우 높은 이온 전도성을 특징으로 소자에 적용되어 뛰어난 성능을 제공하기 때문에 광범위하게 활용되고 있는 유형이다. 하지만, 외부 충격에 의한 누액 현상, 발화 및 폭발 위험성 등 낮은 내구성 및 안정성에 대하여 본질적인 한계를 지니고 있다.¹ 반면, 후자(대표적으로 염과 고분자의 복합소재)는 누액 위험이 없고 가공이 용이할 뿐만 아니라 높은 기계적 강도를 제공한다. 따라서, 우수한 내구성 및 안정성을 바탕으로 연구 및 개발이 지속되어 왔지만 상온에서의 낮은 전도성으로 인해 실생활에 적용되기에는 어려운 단점이 존재한다.² 이로 인해 기존 전해질 유형의 한계를 넘어 뛰어난 이온전도도와 높은 기계적 강도를 동시에 보이는 새로운 유형의 소재 개발의 필요성이 증대되고 있다.

이에 대한 대안으로 고체상인 고분자와 이온성 액체의 물리적 또는 화학적 결합을 통해 네트워크 구조를 형성하는 이온젤이 차세대 전해질로 주목을 받고 있다.³ 이온젤은 이온성 액체의 높은 이온 전도성, 정전용량, 화학적 및 열적 안정성 등의 특성과 고분자 재료의 유연성 및 우수한 기계적 특성이 융합된 형태로 뛰어난 소자의 성능뿐만 아니라 형상의 자유도 및 안정성을 제공하는 장점을 갖는다. 따라서, 우수한 전기화학적 특성 및 안정

Author



오 환

2010-2016 서울시립대학교 화학공학과 (학사)
2017-현재 서울시립대학교 화학공학과 (석사)



서동규

2011-2017 서울시립대학교 화학공학과 (학사)
2017-현재 서울시립대학교 화학공학과 (석사)



문홍철

2007 포항공과대학교 화학공학과 (학사)
2012 포항공과대학교 화학공학과 (박사)
2015 미네소타대학교 화학공학과 (박사후연구원)
2015-현재 서울시립대학교 화학공학과 조교수

성과 함께 기존 전해질 소재 고유의 물성 한계를 극복 할 수 있는 새로운 유형의 전해질로 슈퍼커패시터, 리튬 전지, 연료 감응형 태양전지, 센서, 트랜지스터, 디스플레이 등 다양한 전기화학 소자에 적용/응용되고 있다.

따라서, 본 기고에서는 다양한 전해질의 특성 및 발전 방향과 함께 이온젤 기반의 트랜지스터(electrolyte-gated transistors), 전기화학 발광(electrochemiluminescence, ECL) 및 변색(electrochromic, EC) 디스플레이를 중심으로 이온젤의 전기화학 소자에서의 응용에 대해 기술하고자 한다.

2. 본론

2.1 전해질(Electrolyte)

전해질의 성능을 평가하는 대표적 물성 두가지로 이온 전도도와 기계적 강도를 들 수 있다. 높은 이온 전도도는 빠른 응답 시간과 낮은 전압 구동을 가능하게 하여 효율적으로 전기화학 소자를 구동할 수 있게 하며, 우수한 기계적 강도는 플렉서블하고 더 나아가 웨어러블한 전기화학 소자를 구현해내는 데 있어서 중추적인 역할을 한다. 전해질은 형태에 따라 다음과 같이 분류할 수 있다.

2.1.1 액체 전해질

액체 전해질은 가장 단순하고 쉽게 제작이 가능한 형태로 염(salt)과 유기용매로 구성된다. 전해질이 액체 상태이기 때문에 이온의 이동이 원활하여 높은 이온 전도도를 갖는다는 장점이 있다. 하지만 유기용매의 경우 낮은 온도에서도 점진적 증발이 이루어져 전해질의 조성이 변할 수 있고, 이에 따라 소자의 성능이 일정하게 유지되기 어려울 수 있다. 또한 고온 구동 시엔 증발로 인한 셀(cell) 압력 증가로 인해 폭발과 같은 안전성 문제가 제기될 수 있다. 이러한 문제는 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP), propylene carbonate(PC)와 같이 끓는점이 높아 잘 증발하지 않는 유기용매를 선택적으로 사용하여 어느정도 보완이 가능하다. 또한, 이들 유기용매는 비교적 전기화학 윈도우가 넓어 어느 정도의 전압에서도 안정적으로 구동이 가능하다는 장점이 있다.

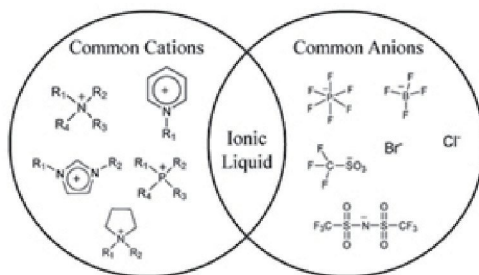


그림 1. 이온성 액체를 구성하는 다양한 양이온과 음이온의 구조.⁶

최근에는 뛰어난 물리화학적 특성을 지닌 이온성 액체(ionic liquid)를 전해질로 활용하는 것에 관한 연구가 진행되었다.^{4,5} 이온성 액체란 상온에서 액체 상태로 존재하는 염으로서(그림 1)⁶ 상당히 낮은 증기압을 갖고 있고, 열적, 화학적, 전기화학적으로 안정하며, 상온에서도 높은 이온 전도도를 갖기 때문에 전해질로 활용되기에 적합하다. 이러한 특성 덕분에 이온성 액체를 전해질로 활용하면 전기화학적 소자의 향상된 성능 및 구동 안정성을 기대할 수 있다.

하지만 결국 액체 상태의 전해질은 누액(leakage) 문제로 인해 차세대 플렉서블 및 웨어러블 소자 적용에 있어서 본질적인 문제점이 존재한다. 그러므로 이를 해결하기 위해 고체 전해질의 개발에 대한 연구가 지속적으로 행해지고 있다.

2.1.2 고체 전해질

전형적인 고체 전해질은 극성 고분자에 염이 녹아 있는 복합 소재이다. 대표적으로 polyethylene oxide(PEO)/lithium perchlorate(LiClO₄)와 같은 복합체를 예로 들 수 있다.^{7,8} 이와 같은 고체 전해질은 전해질이 고체 물질로만 구성되어 있기 때문에 기계적 강도가 높아 외부 충격에도 안정적이며 전해질 누출의 문제가 없고, 높은 온도에서도 기체의 발생이 없어 소자의 성능 저하나 폭발 없이 구동이 가능하다는 장점이 있다. 하지만 이온은 고분자 사슬의 움직임에 통해 전달되므로, 저온에서는 이온 이동이 원활하지 못하기에 낮은 이온 전도도를 갖는 문제점이 발생한다.

이와 같은 문제점을 해결하기 위해 poly(ionic liquid)라 불리는 새로운 형태의 고체 전해질이 제안되었다.⁹ 이 새로운 전해질은 고분자의 사이드 체인에 전하를 갖는 이온이 공유결합으로 연결되어 있고, 반대 전하를 갖는 이온을 counter 이온으로 갖고 있다(그림 2).¹⁰ 따라서 기존의 고체 전해질과는 다르게 펜던트 그룹의 counter 이온이 비교적 자유롭게 움직일 수 있어 추가적인 염 첨가 없이도 이온 전도도를 보인다.⁹ 게다가 양이온과 음이온의 구조와 그것들 사이의 조합을 달리함에 따라서 다양한 고체 전해질의 디자인이 가능

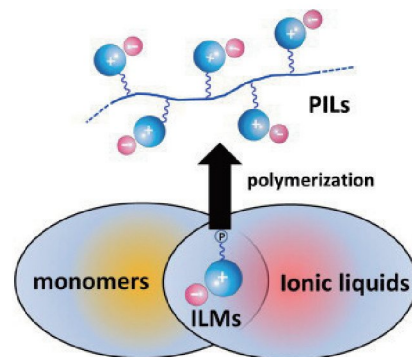


그림 2. Poly(ionic liquids)(PILs)의 구조를 나타내는 모식도.¹⁰

하며^{11,12}, 이에 따라 이온 전도도를 조절하는 것이 가능하다.

2.1.3 젤(Gel) 전해질

또 다른 고체 전해질의 형태로 젤 전해질을 들 수 있다. 앞서 기술했던 액체 전해질과 고체 전해질의 특성을 살펴보면, 전해질의 이온 전도도와 기계적 강도 사이에는 trade-off가 일어나는 것을 알 수 있다. 이를 보완하기 위해서 다량의 유기용매에 고분자를 스웰링 시키거나^{13,14} 가교제를 사용하여 단량체 간의 화학적인 가교결합을 유도하여 젤 형태의 전해질을 만드는 시도가 행해졌다.^{15,16} 이 방법을 통해 상대적으로 높은 이온 전도도를 확보하는 데에는 성공했지만, 여전히 유기 용매를 사용하기 때문에 이에 관련된 이슈가 여전히 존재한다. 또한 직접적으로 단량체를 가교하는 경우 낮은 생산성과 미반응물 제거에 대한 어려움 등의 문제가 추가적으로 존재한다.

위의 문제점을 해결하기 위해, 유기용매 대신 이온성 액체를 활용하여 이온성 액체 안에서의 고분자의 결정화도를 조절함으로써 간단히 젤 전해질을 합성할 수 있는 방법에 대한 연구가 보고되었다.¹⁷ 이 젤 전해질 시스템은 고분자의 결정성 부분이 이온성 액체에 녹아 있는 비결정성 부분과 서로 연결되어있고, 이온성 액체에 고르게 분산되어 있기 때문에 이온성 액체 안에서 3차원 구조를 형성함으로써 높은 기계적 강도를 갖는 장점을 보였다.

2.1.4 이온 젤(Ion Gel) 전해질

앞서 언급한 소재들의 대안으로 이온성 액체에 기반한 이온 젤이라 불리는 새로운 형태의 전해질이 최근 많은 주목을 받고 있다. 이온 젤은 이온성 액체와 공중합체(copolymer)로 구성된 복합체로, 이온성 액체의 뛰어난 물리화학적 장점은 그대로 지니고 있으면서 자기 조립 현상(self-assembly)을 이용하여 물리적으로 가교시켜 기계적 강도를 향상시킨 젤 전해질이다(그림 3).³

이온 젤을 형성할 수 있는 대표적인 시스템으로 이온성 액체와 ABA 삼중 블록 공중합체의 블렌드를 들 수 있다. 이온성 액체에 녹지 않고 상대적으로 짧은 길이를 갖는 A 블록의 부피 분율은, 이온성 액체에 녹아 팽윤(swelling) B 블록이 형성하는 도메인의 부피 분율에 비해 훨씬 그 값이 작다. 그 결과, 해당 조건에서 열역학적으로 가장 안정한 상태인 구형 구조를 형성하게 된다. 이때, A 도메인은 이온 젤 전해질의 기계적 강도를 담당하며 이온성 액체와 B블록으로 구성된 도메인은 이온이 이동하고 전기화학적 반응을 할 수 있는 채널을 제공한다. 이러한 이온 젤 전해질은 전기화학 반응이 수월하게 일어날 수 있는 높은 이온 전도도와 플렉서블한 소자에 적용될 수 있는 준수한 기계적 강도를 갖는다. 또한, 기계적 강도는 이온성 액체와 블록 공중합체의 혼합 비율이나 블록 공중합체를 구성하는 블록의 비율을 달리하여 조절이 가능하다. 하지만 이 경우도 기계적 강도가 증가하면 이온 전도도의 감소 또한 동반되는 결과가 보고되었다. 따라서 이를 개선하기 위해 이온 전도도는 유지하되 좀 더 우수한 기계적 강도를 갖는 이온 젤 전해질을 형성하기 위한 연구가 진행되었다.

그 중 하나의 방법으로, 특정 수준 이상의 온도를 가해주거나 자외선 방사와 같은 외부 자극에 의해 화학적인 가교결합을 진행하는 물질을 이용하는 방법이 있다(그림 4).¹⁸ A 블록의 말단에 일정 비율로 화학적 가교결합이 가능한 물질이 치환된 단량체를 사용하여 ABA 삼중 블록 공중합체를 합성한다. 이 블록 공중합체를 이온성 액체와 혼합하여 물리적으로 가교된 이온 젤을 형성한 뒤, 추가적으로 온도를 가하는 어닐링 과정을 거치면 A 블록만 추가로 화학적인 가교결합을 진행하게 된다. B 도메인은 화학적인 가교결합을 진행하지 않기 때문에 이온 전도도의 저하없이 기계적 강도만 증가된 이온 젤을 형성할 수 있다. 하지만 이 방법은 합성과정이너무 복잡해진다는 단점이 발생한다.

또 다른 하나의 방법은 분자내에 양이온과 음이온을 동시에 갖고 있는 양쪽성 이온(zwitterion)을 단량체로 사용하는

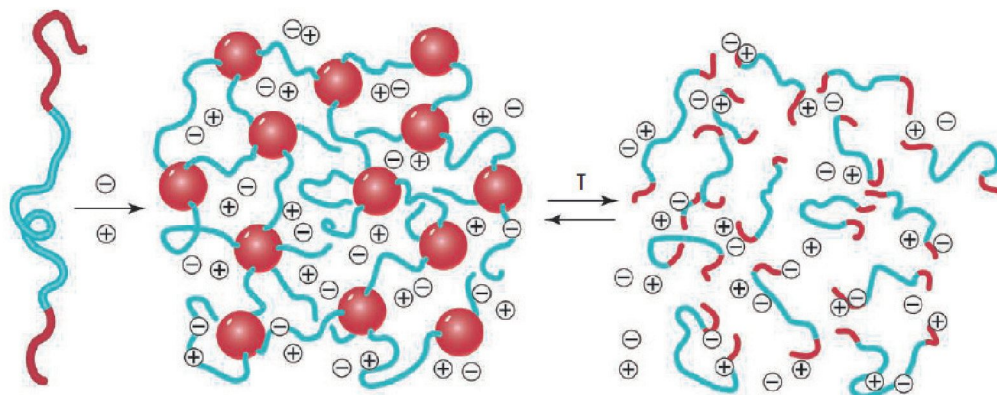
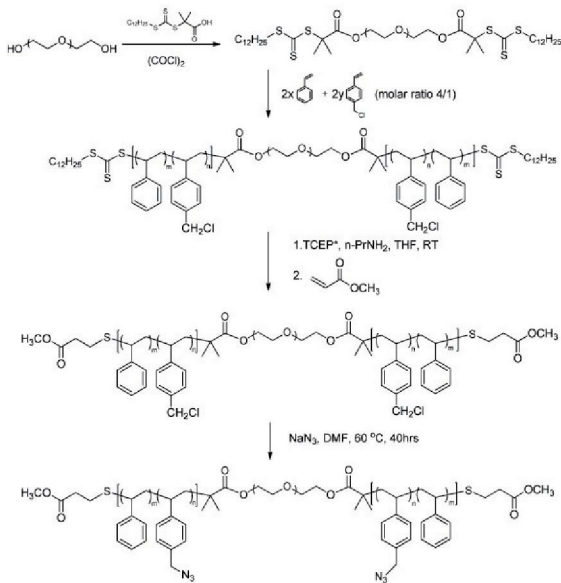


그림 3. 이온성 액체와 ABA 삼중 블록 공중합체를 혼합하여 물리적으로 가교시킨 이온 젤 모식도.³

것이다.¹⁹ 양쪽성 이온을 지닌 물질은 강한 쌍극자 모멘트(dipole moment)를 갖기 때문에 소수성을 갖는 이온성 액체에 잘 녹지 않는다. 따라서 이온성 액체에 잘 녹는 물질을 comonomer로 함께 사용하여 이온성 액체에 녹인 후 가교제와 함께 중합을 진행하면 양쪽성 이온을 포함한 이온 젤을 형성할 수 있다. 제작된 이온 젤은 양쪽성 이온의 높은 쌍극자 모멘트에 의해 다른 이온들과의 강한 상호작용을 하므로 이온성 액체를 구성하는 양이온과 음이온을 잘 해리시킬 수 있는 능력을 갖고 있다. 따라서 이온의 이동성을 증가시켜 높은 이온 전도도를 가질 수 있게 한다. 또한, 양쪽성 이온이 고분자의 메인 체인에 고정되어 있기 때문에 다른 체인에 존재하는 반대 이온들과 정전기적 인력이 발생한다. 이로 인해 물리적인 가교가 이루어지며 기계적 강도의 증가를 기대할 수 있다(그림 5).¹⁹

최근에는 블록 공중합체가 아닌 랜덤 공중합체(random



*TCEP: tris(2-carboxylethyl)phosphine hydrochloride

그림 4. 화학적 가교결합이 가능한 단량체를 갖는 ABA 삼중 공중합체의 합성 과정에 대한 scheme.¹⁸

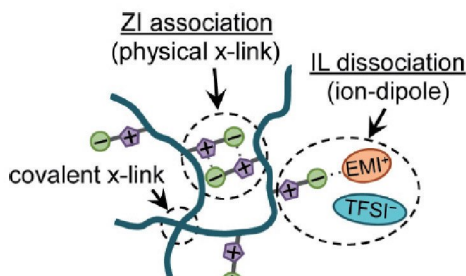


그림 5. 양쪽성 이온을 함유한 이온 젤에서 서로 다른 두 형태의 가교 결합과, 이온성 액체와 양쪽성 이온 사이의 상호작용을 표현한 모식도.¹⁹

copolymer)를 사용하여 높은 이온전도도와 우수한 기계적 강도를 동시에 갖는 이온 젤에 대한 연구가 진행되었다(그림 6).²⁰ 이온성 액체의 양이온과 비슷한 구조를 갖는 물질을 도입하여 이온성 액체에 대한 랜덤 공중합체의 용해도를 증가시켰으며, 그로 인해 랜덤 공중합체에서 이온성 액체에 녹지 않고 기계적 강도를 담당하는 부분의 비율을 높여 기계적 강도를 확보하도록 분자 구조를 디자인했다. 이에 더불어 이온성 액체와 랜덤 공중합체의 혼합 비율을 조절하여 높은 이온 전도도와 우수한 기계적 강도를 모두 만족하는 이온 젤에 대한 연구 결과가 보고되었다.

2.2 전기화학 전자소자

2.2.1 Electrolyte Gated Transistors

트랜지스터(transistor)란 전류의 흐름을 제어 하는 반도체 소자로 대표적 형태로 전계효과 트랜지스터(Field Effect Transistor, FET)를 들 수 있다.²¹ 다양한 종류, 배치 및 구조를 갖는 트랜지스터 제작이 가능하지만, 기본적으로 게이트(gate), 소스(source), 드레인(drain) 전극, 반도체 물질 및 유전체로 구성되어 있다.²² 게이트는 소스와 드레인 사이의 전류의 흐름을 제어하는 기능을 담당하고 게이트 유전체는 게이트와 기판 사이에 직접적인 전류의 흐름 대신 전계(electric

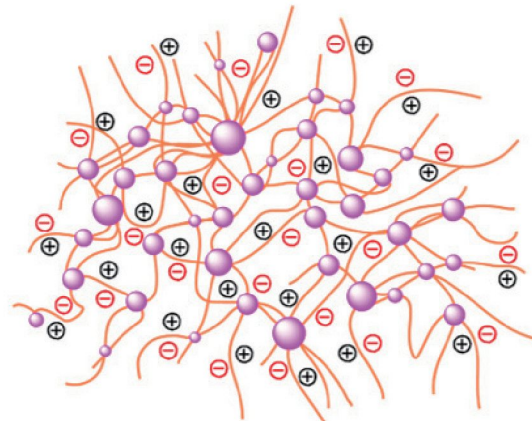


그림 6. 랜덤 공중합체와 이온성 액체로 구성된 물리적으로 가교된 이온 젤의 모식도.²⁰

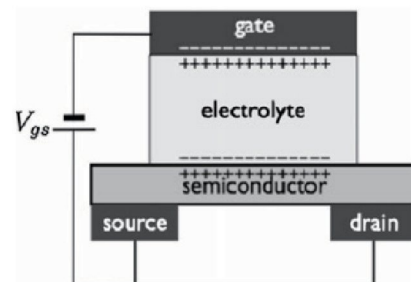


그림 7. 전해질을 게이트 유전체로 사용한 전기화학 트랜지스터의 모식도.²²

field)를 형성하는 역할을 한다. 특히, 게이트 유전체는 소자 성능을 결정하는 중요한 요소 중 하나로 SiO_2 와 같은 규소산화물이 대표적이다. 금속산화물은 낮은 전압 구동 및 짧은 스위칭 시간 등의 장점이 있다. 하지만 제조과정에 진공이 요구되기도 하고, 반도체 소자의 집적화로 박막의 두께가 얇아짐에 따라 불순물 투과, 수명, 그리고 누설 전류가 발생하는 등의 물리적 한계점이 존재한다.²³ 이러한 문제를 해결할 수 있는 대안으로 전해질을 게이트 유전체로 활용한 전기화학 트랜지스터(electrolyte-gated transistors, EGTs)가 주목받고 있다(그림 7).²² 특히, 앞서 설명한 이온젤은 높은 이온 전도성 및 정전 용량을 유지하여 높은 전하밀도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 고분자의 첨가로 인해 향상된 기계적 특성을 나타내기 때문에 게이트 유전체로의 활용 가치가 높다.

그림 8a, b는 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (P(VDF-co-HFP))와 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide([EMI][TFSI])로 구성된 이온젤을 게이트 유전체로 활용한 연구결과로 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)기반의 트랜지스터를 제작하였다.²⁴

특히 기계적 특성이 높은 이온젤을 특정 사이즈에 맞춰 razor blade로 자를 수 있었고 이를 tweezer를 이용하여 특정 위치에 손쉽게 위치시킬 수 있는 “cut-and-stick” 방법으로 소자 제작이 가능하였다. 이온젤은 낮은 frequency 영역에서 다른 전해질과 비슷한 약 $\sim 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 의 정전용량 값을 나타냈다. 소자의 성능 측면에서는 약 10^5 의 on/off 전류비(current ratio)를 나타냈으며 1.5 V 이하의 낮은 전압에서 소자 구동이 가능하였다.

최근 플렉서블 및 스트레처블 전자 소자의 발전과 더불어 성능의 큰 변화 없이 최대 50%까지 늘어나는 신축성 이온젤 기반의 트랜지스터도 보고 되었다.²⁵ 트랜지스터는 polyfluorene

으로 감싸진 단일벽 탄소나노튜브(single wall carbon nanotube, CNT)를 채널로, Au/Cr을 메탈 전극으로, 그리고 poly(styrene-block-methylmethacrylate-block-styrene)(SMS) 삼중 블록 공중합체와 [EMI][TFSI]로 이뤄진 이온젤을 게이트 유전체로 활용하여 제작하였다. CNT 필름과 메탈 전극의 버클링(buckling) 작업을 통해 전극의 신축성을 확장하였고, 이온젤 특유의 유연한 특성을 활용하였다(그림 9). 또한, 제작된 소자는 10^4 이상의 우수한 on/off 비율과 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동성(field-effect mobility)을 보였고 2 V 미만의 전압으로 구동이 가능하였다. 이는 이온젤을 CNT, graphene 등과 같은 다양한 소재와 더불어 폭 넓은 적용 가능성을 제시한 점에서 주목할 만하다.

2.2.2 Electrochemiluminescence Displays

전기화학발광(electrochemiluminescence, ECL)은 전기 화학반응을 통해 발광하는 현상이다.²⁶ 연구 초기에는 의학 진단, 약물 감지 등의 분석 기법 기반의 sensing 분야에서 활용되어왔지만 최근 들어 이온젤 전해질의 개발과 함께 낮은 구동 전압, 간단한 용액 공정을 통한 대면적, 대량 생산 가능 등의 이점으로 새로운 형태의 디스플레이로 주목을 받고 있다.

발광의 원리는 대표적으로 annihilation pathway와 coreactant pathway 두 가지 메커니즘에 기초한다(그림 10). 전자의 경우, 적절한 전압이 전극에 인가되면 같은 발광물질(luminophore)로부터 산화/환원 종이 각각 생성되고 이들 간의 전자전이 반응(electron charge transfer)을 통해 들뜬 상태(excited state)를 형성한다. 이때, 들뜬 상태에서 바닥상태(ground state)로의 이완 과정을 통해 빛이 방출된다. 후자의 경우, 비슷한 방식이지만 들뜬 상태를 형성하기 위해 발광물질 외에 제3의 물질(e.g., coreactant)을 필요로 하는 차이점이 존재한다.

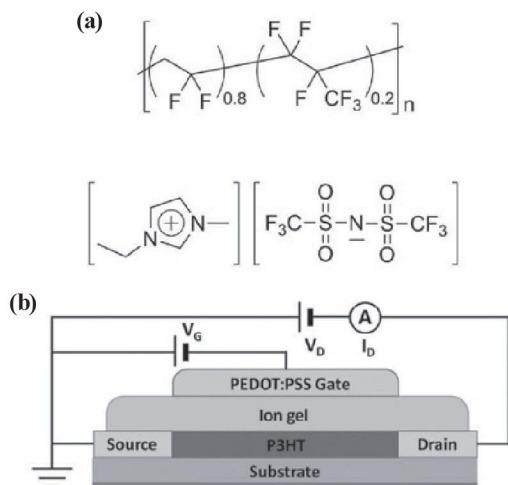


그림 8. (a) 이온젤을 구성하는 P(VDF-co-HFP) 랜덤코폴리머(상)와 [EMI][TFSI] 이온성 액체(하)의 분자 구조, (b) 이온젤을 게이트 유전체로 사용한 유기 트랜지스터의 단면 모식도.²⁴

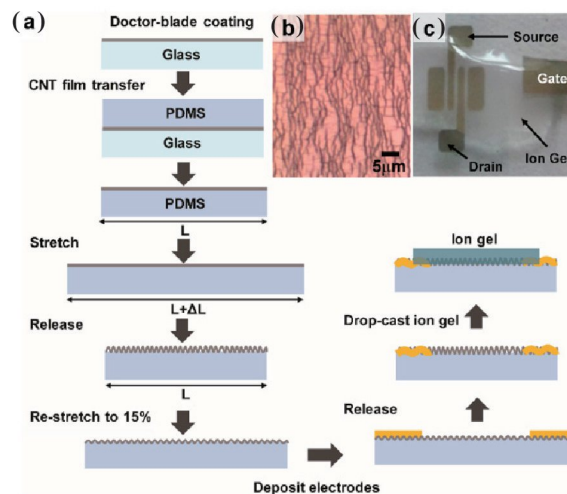


그림 9. (a) 버클링 작업을 포함하는 트랜지스터 제작 과정, (b) 버클링 작업 후 전극의 사진, (c) 제작된 이온젤 기반 트랜지스터 사진.²⁵

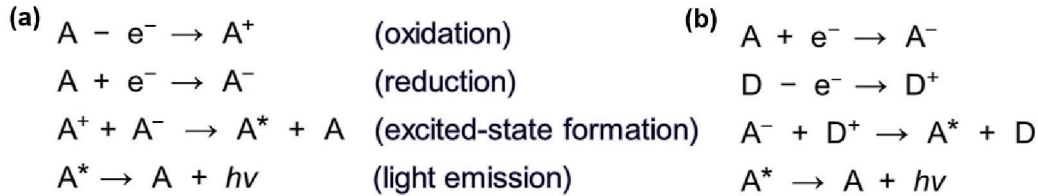
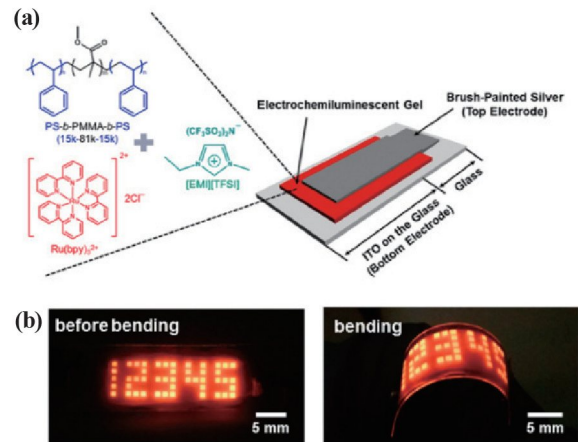


그림 10. 전기화학 발광 메커니즘: (a) annihilation pathway, (b) coreactant pathway.

소자의 구조는 기본적으로 전극/발광층/전극의 간단한 형태를 갖고 전극 선택의 낮은 제한성으로 다양한 전극이 적용 가능한 장점을 갖는다. 발광층의 경우 발광물질과 전해질로 구성되어 실제적인 전기화학 반응이 발생하는 매개체 (medium)로 소자의 성능에 중요한 영향을 미친다. 이에 앞서 설명한 이온젤을 활용한 다양한 ECL 디스플레이 연구가 보고되었다. 일례로, 20 wt%의 삼중 블록 공중합체(SMS)와 80 wt%의 [EMI][TFSI]의 조성비로 구성된 이온젤 시스템에 발광 물질로 붉은 주황 빛($\lambda_{\max} \sim 610$ nm) 계열의 색을 나타내는 tris(2,2'-bipyridyl)-dichlororuthenium(II) hexahydrate ($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$)가 적용된 전기화학 발광소자가 보고되었다(그림 11a).²⁷ 소자는 낮은 구동전압과 빠른 응답성을 보였으며, 포토리소그래피를 이용하여 패터닝된 포토레지스트(photoresist)를 indium tin oxide (ITO)-coated 기판 (glass or PET film)과 brush-painting으로 제작된 Ag 전극 사이에 도입하여 패터닝된 플렉서블 소자도 구현하였다(그림 11b). 아울러, 디스플레이의 필수요소인 다양한 색 구성을 위해 2,2'-bipyridylbis[2-(2',4'-difluorophenyl)pyridine]iridium(III) hexafluorophosphate($\text{Ir}(\text{diFppy})_2(\text{bpy})\text{PF}_6$)을 또 다른 발광물질로 이용하여 녹색 빛($\lambda_{\max} \sim 540$ nm)을 구현하였다. 더 나아가, 두 발광 물질의 혼합 시스템을 통해 붉은-주황 빛의 밝기가 단독 시스템 대비 약 2배 향상되는 결과를 coreactant pathway에 근거하여 설명하였다.

앞선 경우와 같이 일반적으로 대부분 보고된 ECL 소자의 경우 annihilation pathway를 활용하므로 효과적인 발광을 위해 교류(AC) 전압을 기반으로 구동된다. 교류 전압이 소자에 인가되면 양 전극에서 산화 및 환원종이 모두 생성되어 소자의 두께에 관계없이 적은 거리의 확산을 통해 보다 효율적으로 들뜬 상태를 형성할 수 있기 때문이다. 따라서 빠른 응답 시간(response time) 및 높은 밝기의 구현이 가능한 장점이 존재한다. 하지만 실용적 측면을 고려했을 때, 배터리에서 공급되는 직류(DC) 전압으로 구동 가능한 소자 구현이 필요하다. annihilation pathway에 근거한 직류 전압 기반의 소자에서는 양 전극에서 각각 산화 또는 환원종만 생성되기 때문에 두 화학종간의 반응을 위해서는 교류 전압 대비 상대적으로 긴 확산 거리가 요구된다. 이는 긴 응답시간과 확산 도중 산화 및 환원종의 소멸로 인한 비효율적인 발광 등의

그림 11. (a) $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2/\text{PS}-b\text{-PMMA}-b\text{-PS}/[\text{EMI}][\text{TFSI}]$ (1 : 4 : 16 wt%)로 구성된 ECL 젤 기반 전기화학 발광 소자의 모식도, (b) 포토리소그래피를 이용하여 패터닝된 플렉서블 전기화학 발광 소자의 사진.²⁷

문제점을 수반한다. 소자의 두께 조절을 통해 성능 향상이 가능하지만 얇은 두께로 인한 전기적 단락 또는 외력에 의한 소자의 결함 문제 등으로 보다 근본적인 해결책이 요구된다.

위와 같은 문제에 대한 방안으로 coreactant를 활용하여 직류 전압에 기반한 다양한 전기화학발광 시스템이 보고되었다.^{28,29} 특히, 2014년 coreactant를 도입하여 직류 전압에 의해 안정적으로 구동되는 이온젤 기반의 전기화학발광소자가 처음으로 보고되었다(그림 12).³⁰ 대표적 coreactant 중 하나인 oxalic acid의 hydrogen부분을 tetrabutylammonium group으로 치환하여 젤에 녹을 수 있도록 용해도를 조절/활용하여 균일한 ECL 젤을 소자에 적용할 수 있었다. 비록 사용된 coreactant는 소모성 물질로 지속적인 소자의 구동을 위해서는 재생 가능한 coreactant의 개발이 요구되지만, 이온젤 기반의 소자에서도 coreactant 물질을 활용하여 직류 전압기반의 소자를 구현한 첫 번째 사례로서 의미를 갖는다.

최근 융합산업 도래에 따른 새로운 기술개발의 발전방향에 맞춰 에너지 변환 및 저장, 디스플레이, 그리고 전자소자 분야 등 상호간의 유기적인 연계를 통한 기술발전이 이뤄지고 있다. 특히, 융합기술을 통한 상호 보완 및 시너지효과를 위해 다기능의 중합적 시스템에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 대표적인 예로 에너지 저장 장치인 슈퍼커패시터와 전기화학발광 소자의 기능을 모두 가지는 이온젤 기반의 전기

화학 소자가 보고되었다(그림 13).³¹ 소자의 구조는 Ru(bpy)₃Cl₂를 포함하는 이온젤이 두 장의 poly(ethylene terephthalate)(PET)/ITO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)의 사이에 삽입된 형태를 갖는다. 본 시스템에서 Ru(bpy)₃Cl₂은 발광 물질 뿐만 아니라 이온 전도 프로모터의 역할을 통해 순수 이온젤(1.1 mS/cm) 대비 향상된 이온 전도도(1.4 mS/cm)를 제공한다. 2 μA/cm²의 전류밀도 조건 하에 약 1.75 mF/cm²의 비정전 용량 값을 나타냈고 1,000번의 충/방전 사이클 후에도 초기 대비 약 89%의 비 정전용량 값을 유지하는 우수한 성능을 보였다. 이와 함께 1,000번의 구부림 과정 뒤에도 초기의 약 88%의 정전 용량 값을 유지하는 뛰어난 성능을 보였다. 반면, 전기화학발광 모드에서는 1 Hz의 고정된 조건으로 6 V_{pp}를 기점으로 발광이 시작되어 8 V_{pp}에서 최대 25 cd/m²의 휘도 값을 나타내었다. 본 결과는 서로 다른 두 가지 기능이 결합된 일체형의 새로운 플랫폼을 구축 및 제공한 측면에서 고무적이라 볼 수 있다.

2.2.3 Electrochromic Devices

전기변색(electrochromism)은 변색 물질이 전기화학적 반응을 통해 가역적인 색 변화를 일으키는 현상이다.³² 대표적으로 건축물, 자동차용 선루프, 룸미러 등의 다양한 분야에

적용되어 투과도를 자유롭게 조절하는 스마트 윈도우 기술로 일부 상용화되어 응용되고 있다. 최근 이러한 전기 변색 기술은 앞서 소개한 전기화학발광 디스플레이와 또 다른 반사형 정보디스플레이로서 주목을 받고 있다.

대표적인 변색물질은 크게 금속 산화물(metal oxide), 전도성 고분자(conducting polymer), 바이올로젠(viologen)과 같은 유기 저분자가 존재한다. 여러 변색물질 군 중 바이올로젠은 일반적으로 질소원자 위치에 알킬그룹이 치환된 형태로 많이 활용되지만 아릴그룹과 같은 다양한 치환체 도입을 통해 색과 같은 특성 조절이 비교적 용이하다. 또한 음이온 치환 반응을 통해 이온젤에서의 용해도 조절이 수월하여 간단한 구조의 변색 소자 제작이 가능하다.

이러한 바이올로젠과 이온젤의 결합을 통해 1 V 미만의 낮은 전압으로 구동 가능한 고체형 전기변색 시스템이 보고되었다.³³ 본 시스템은 SMS 삼중 블록 공중합체, [EMI][TFSI], 메틸 바이올로젠(MV²⁺), 그리고 페로센(Fc)을 용액 공정으로 균일한 전기변색 젤을 제작하여 소자에 적용하였다(그림 14a). 일반적으로 산화/환원 반응은 짝을 이뤄 발생하는데, MV²⁺의 짝으로 산화 물질인 Fc를 도입함으로써 전해질의 분해 없이 낮은 전압에서도 안정적으로 변색이 가능하게 하였다(그림 14b). 소자의 성능 측면에서는 약 -0.6 V에서 파란색으로 변색이 시작되었고 105 cm²/C의 높은 변색 효율을

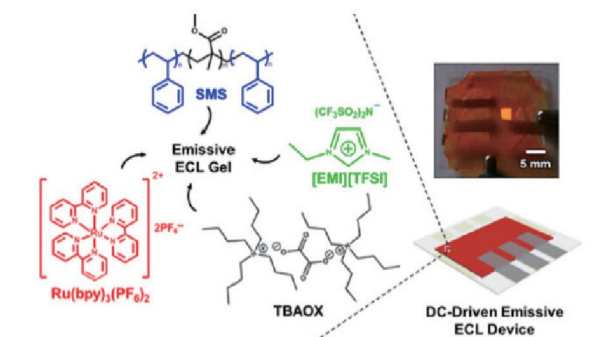


그림 12. Ru(bpy)₃Cl₂/TBAOX/PS-*b*-PMMA-*b*-PS/[EMI][TFSI] (1 : 3 : 4 : 16 wt%)로 구성된 ECL 젤과 직류전압 기반 전기화학 발광 소자의 모식도 및 사진.³⁰

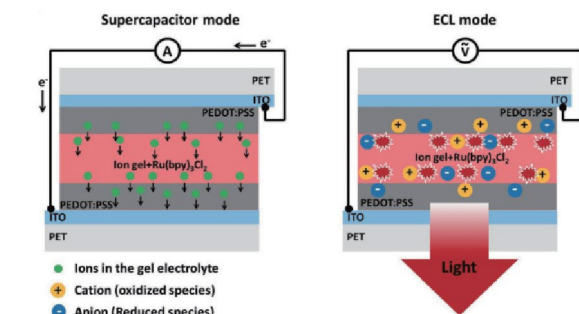


그림 13. 서로 다른 모드로 구동되는 전기화학 소자의 모식도: 슈퍼커패시터(좌), 전기화학 발광 소자(우).³¹

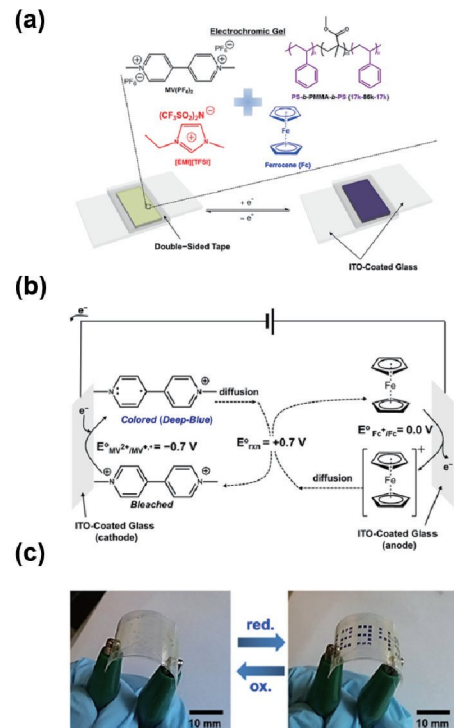


그림 14. (a) MV(PF₆)₂/Fc/PS-*b*-PMMA-*b*-PS/[EMI][TFSI] (3 : 1 : 4 : 36 wt%)로 구성된 EC 젤 기반 전기변색 소자의 모식도, (b) 전기변색 소자 내부에서 발생하는 MV(PF₆)₂과 Fc의 전기화학 반응 모식도, (c) 포토리스그래피를 이용하여 패터닝된 플렉서블 전기변색 소자의 사진.³³

나타내었다. 또한, 대기 중에서 24시간 뒤에도 안정적인 구동이 가능하다는 점이 고무적인 부분이다. 궁극적으로는 포토리소그래피를 이용하여 패터닝된 PET 기판을 활용하여 플렉서블한 소자를 구현함으로써 전기변색시스템에서 이온젤의 활용 가능성을 제시하였다(그림 14c).

디스플레이는 시각적 정보를 전달해 주는 매개체로 보다 효과적인 정보 전달을 위해서 다양한 색의 구성이 필수적이다. 이에 파란, 빨간, 녹색의 다양한 색을 구현한 이온젤 기반의 전기변색 시스템이 보고되었다.³⁴ P(VDF-co-HFP) 랜덤 공중합체와 두 가지 이온성 액체 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide([BMI][TFSI]) 및 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate([BMI][BF₄])를 이용하여 서로 다른 이온젤을 형성하였다. SMS 삼중 블록 공중합체 기반의 이온젤 대비 높은 두 이온젤의 기계적 특성으로 “cut-and-stick” 기법을 통해 쉽게 소자가 제작되었다. 변색 물질로는 분자구조의 변형을 통한 다양한 치환그룹을 가진 바이올로젠을 도입하여 파란색(DHV²⁺), 녹색(CN-PhV²⁺), 붉은색(CF₃-PhV²⁺)을 나타내는 각각의 시스템을 성공적으

로 구현하였다(그림 15a). 파란색(-0.65 V, 90 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$), 녹색(-0.3 V, 10 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$), 그리고 붉은색(-0.3 V, 79 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)의 세 소자는 1 V 미만의 전압에서 변색되었으며, 변색을 유지하기 위해 100 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 미만의 굉장히 낮은 전력이 소비되는 특징을 보였다. 최종적으로 한 가지 색만을 나타내는 앞선 연구와는 달리 세 가지 색의 기능을 더한 플렉서블 전기변색시스템을 성공적으로 구현할 수 있었다(그림 15b).

비록 상기 보고된 연구는 다양한 색을 나타내는 전기변색 소자로서 향상된 디스플레이의 기능을 확보했지만, 각기 다른 시스템에 기인한 것으로 제작 과정의 간소화 등의 보다 효율적인 다변색 시스템의 개발이 요구된다. 이런 흐름에 맞춰 최근 한 개의 소자 내에서 1.5 V 미만의 전압으로 2가지 색을 나타내는 이온젤 기반 전기변색 시스템이 제안되었다.³⁵ 이온젤은 10 wt%의 P(VDF-co-HFP)와 90%의 [EMI][TFSI]로 구성되어 높은 기계적 강도($G' > 10^4$ Pa) (그림 16a)와 이온전도도($\sigma \sim 6.7$ mS/cm) (그림 16b)의 우수한 성능을 보였다. 그리고 변색물질로는 유사한 분자구조를 갖는 모노헵틸 바이올로젠(MHV⁺)과 다이헵틸 바이올로젠(DHV²⁺)이, 산화물질로는 다이메틸 페로센(dmFc)이 이용되어 각각 붉은색과 파란색을 나타내었다. 두 소자는 각 87.5 cm²/C (MHV⁺), 91.3 cm²/C (DHV²⁺)의 준수한 변색 효율을 가졌고 유사한 탈/착색 거동을 보였다. 흥미롭게도 두 시스템은 서로 다른 구동 전압 범위를 가졌고 이는 두 시스템의 혼합의 가능성을 의미하였다. 예를 들어, MHV⁺ 기반의 소자는 약 -1.1 V에서 붉은색으로, DHV²⁺의 경우 약 -0.6 V에서 파란색으로 변색이 시작되었다. 이 점을 착안하여 혼합된 두 변색 물질은 MHV⁺ : DHV²⁺ = 80 : 20 (mol%)의 조건에서 최적 비율을 가졌다. 결과적으로 한 시스템 내에서 전압 조절만을 통해 두 가지 색을 나타내는 플렉서블 이온젤 기반의 전기변색 시스템이 개발된 바 있다(그림 16c).

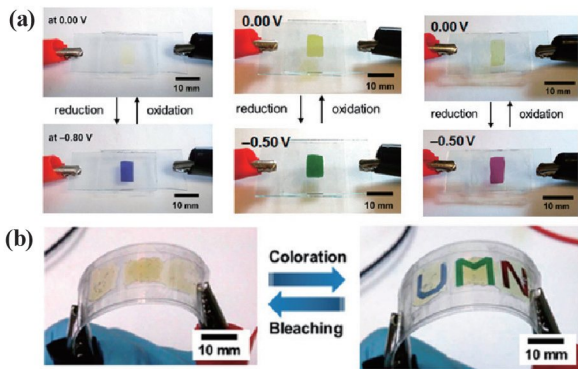


그림 15. 파란색, 녹색, 빨간색을 나타내는 (a) 전기변색 소자의 사진, (b) 포토리소그래피를 통해 패터닝된 플렉서블 전기변색 소자의 사진.³⁴

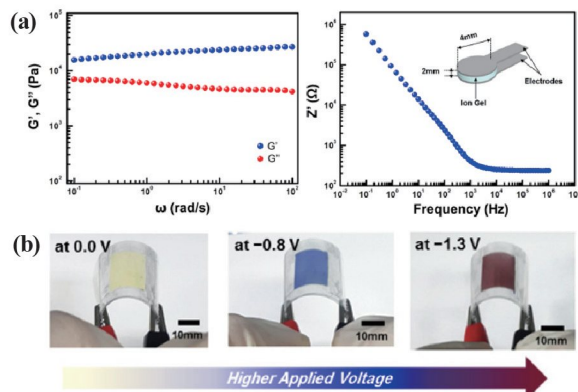


그림 16. P(VDF-co-HFP)/[EMI][TFSI] (1 : 9 wt%)로 구성된 이온젤의 (a) frequency에 따른 storage(G')와 loss(G'') modulus 그래프, (b) frequency에 따른 Z' 그래프, (c) 전압 조절에 따라 여러 색을 나타내는 이온젤 기반 플렉서블 전기변색 소자의 사진.³⁵

3. 결론

본 기고에서는 전기화학 소자의 필수 구성 요소인 전해질의 종류, 특성 및 발전 방향과 차세대 전해질인 이온젤을 활용한 트랜지스터, 전기화학 발광 및 변색 디스플레이에 대해 소개하였다. 오늘날 전기화학 소자에 있어 극복해야 할 가장 큰 과제는 굉장히 큰 기계적 변형에도 고유의 성질이 변하지 않고 뛰어난 성능을 유지하는 것이다. 이러한 측면에서 현재 수준보다 더 높은 기계적 강도와 이온전도도를 갖는 전해질 개발 연구가 수행되어야 할 것이다. 본 기고에서 소개된 소자 외에도 리튬 전지, 전자피부, 센서 등 다양한 전기화학 소자 산업에서 적용이 가능한 이온젤은 미래의 전기화학 소자 분야에서 핵심 소재가 될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. K. Murata, S. Izuchi, and Y. Yoshihisa, *Electrochim. Acta.*, **45**, 1501 (2000).
2. S.H. Kim, K. Hong, W. Xie, K. H. Lee, S. Zhang, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, *Adv. Mater.*, **25**, 1822 (2013).
3. T. P. Lodge, *Science*, **321**, 50 (2008).
4. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, and M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **16**, 2694 (2004).
5. G. A. Elia, J. Hassoun, W. -J. Kwak, Y. -K. Sun, B. Scrosati, F. Mueller, D. Bresser, S. Passerini, P. Oberhumer, N. Tsiouvaras, and J. Reiter, *Nano Lett.*, **14**, 6572 (2014).
6. M. D. Joshi and J. L. Anderson, *RSC Adv.*, **2**, 5470 (2012).
7. S. K. Fullerton-Shirey and J. K. Maranas, *Macromolecules*, **42**, 2142 (2009).
8. S. Das and A. Ghosh, *Electrochim. Acta.*, **171**, 59 (2015).
9. A. S. Shaplov, R. Marcilla, and D. Mecerreyes, *Electrochim. Acta*, **175**, 18 (2015).
10. J. Yuan, D. Mecerreyes, and M. Antonietti, *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1009 (2013).
11. A. S. Shapov, P. S. Vlasov, M. Armand, E. I. Lozinskaya, D. O. Ponkratov, I. A. Malyshkina, F. Vidal, O. V. Okatova, G. M. Pavlov, C. Wandrey, I. A. Godovikov, and Y. S. Vygodskii, *Polym. Chem.*, **2**, 2609 (2011).
12. L. V. N. R. Ganapatibhotla, J. Zheng, D. Roy, and S. Krishnan, *Chem. Mater.*, **22**, 6347 (2010).
13. J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, S. Hao, T. Sato, and S. Yin, *Adv. Mater.*, **19**, 4006 (2007).
14. Z. Ren, Y. Liu, K. Sun, X. Zhou, and N. Zhang, *Electrochim. Acta.*, **54**, 1888 (2009).
15. J. Reiter, J. Michálek, J. Vondrák, D. Chmelíková, M. Přádný, and Z. Mička, *J. Power Sources*, **158**, 509 (2006).
16. M. Musil, J. Michálek, S. Abbrent, J. Kovářová, M. Přádný, L. Doubková, J. Vondrák, and M. Sedlářková, *Electrochim. Acta*, **155**, 183 (2015).
17. H. M. Yang, Y. K. Kwon, S. B. Lee, S. W. Kim, K. H. Hong, and K. H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 8813 (2017).
18. Y. Gu, S. Zhang, L. Martinetti, K. H. Lee, and L. D. McIntosh, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9652 (2013).
19. F. Lind, L. Rebollar, P. Bengani-Lutz, A. Asatekin, and M. J. Panzer, *Chem. Mater.*, **28**, 8480 (2016).
20. D. G. Seo and H. C. Moon, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1706948 (2018).
21. W. Shockley, *Proceeding of the IRE*, **40**, 1365 (1952).
22. D. Wang, V. Noel, and B. Piro, *Electronics.*, **5**, 9 (2016).
23. C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **14**, 2 (2002).
24. K. H. Lee, M. S. Kang, S. Zhang, Y. Gu, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, *Adv. Mater.*, **24**, 4457 (2012).
25. F. Xu, M. Y. Wu, N. S. Safron, S. S. Roy, R. M. Jacobberger, D. J. Bindl, J. H. Seo, T. H. Chang, Z. Ma, and M. S. Arnold, *Nano Lett.*, **14**, 682 (14).
26. M. M. Richter, *Chem. Rev.*, **104**, 3003 (2004).
27. H. C. Moon, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 3705 (2014).
28. M. Hakansson, Q. Jiang, A. M. Spehar, J. Suomi, M. Kotiranta, and S. Kulmala, *Anal. Chim. Acta.*, **541**, 171 (2005).
29. T. Nobeshima, K. Nakamura, and N. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 05DC18 (2013).
30. H. C. Moon, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, *Chem. Mater.*, **26**, 5358 (2014).
31. K. Hong, M. G. Kim, H. M. Yang, D. C. Lim, J. Y. Lee, S. J. Kim, I. Lee, K. H. Lee, and J. L. Lee, *Adv. Energy. Mater.*, **6**, 1600651 (2016).
32. R. J. Mortimer, *Electrochimica Acta.*, **44**, 2971(1999).
33. H. C. Moon, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, *Chem. Mater.*, **27**, 1420 (2015).
34. H. C. Moon, C. H. Kim, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, *ACS Appl. Mater. Interface*, **8**, 6252 (2016).
35. H. Oh, D. G. Seo, T. Y. Yun, C. Y. Kim, and H. C. Moon, *ACS Appl. Mater. Interface*, **8**, 7658 (2017).