

기능성 이온젤 기반 자극 감응 스마트 전기화학소자

Stimuli-Responsive Smart Electrochemical Devices based on Functional Ion Gels

김용민 · 문홍철 | Yong Min Kim · Hong Chul Moon

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

1. 서론

웨어러블 및 플렉서블 전자 소자는 유연한 필름을 기반으로 한 집적소자로서 최근 몇 년 동안 차세대 산업의 핵심 소재로 많은 각광을 받고 있다. 특히 높은 내열성의 폴리이미드(polyimide) 고분자는 연료전지, 플렉서블 디스플레이 등 견고한 유기 재료를 요구하는 분야에서 다양하게 사용되고 있다. 차세대 디스플레이로서 웨어러블 소자가 주목받고 있는 현 추세에서 전자소자의 핵심 소자인 전극, 트랜지스터, 배터리 등은 소형화, 경량화, 고집적화되며 상당한 진전을 이뤄왔다. 또한 전자 소자 구동에 지대한 영향을 미치는 전해질은 액체상에서 발생하던 누액, 발화, 폭발 위험성 등의 단점을 극복하기 위해 고체상으로의 진전이 이루어지고 있다. 기존 형태인 염(salt)과 유기용매로 이루어져 있는 액체상의 전해질보다 고분자와 이온성 액체(ionic liquid)의 복합소재로 이루어진 고체상의 이온젤(ion gel)은 우수한 내구성을 가지고 있으며 높은 이온전도도와 더불어 가공이 용이하다는 장점을 가진다.^{1,2} 최근 이온젤을 활용한 슈퍼커패시터(supercapacitor)³, 전기화학 변색소자(electrochromic devices)⁴, 리튬이온전지(lithium ion battery)⁵ 등이 개발되었으며, 더 나아가서는 기존의 웨어러블 소자의 한계였던 전극의 경직을 극복하고 전극이 필요 없이 외부자극만으로도 감응하는 이온젤 소자가 개발되고 있다.

외부 자극 감응 소자는 압력(pressure), 변형(strain) 등의 외부에서 일어나는 기계적 변형뿐만 아니라 빛이나 온도변화에 따른 전도성 물질의 저항(resistance), 전기용량(capacitance) 등의 변화를 측정한다. 일반적으로 전기 전도성 물질은 엘라스토머 내에 분산되어 있으나, 장기간 사용시 응집되는 현상을 보이며 센서의 성능이 저하되는 원인이 된다.⁶ 따라서, 이러한 단점을 극복하고 시간에 선형관계의 일정한 변화를 측정하기 위하여 염을 포함하고 있는 하이드로젤(hydrogel) 및 이온젤 기반 이온성 소자가 개발되고 있다. 이는 높은 압력, 인장강도 변화에도 큰 게이지 계수(gauge factor)를 가지기 때문에 전극을 사용한 일체형 소자로 제작이 될 수 있다.

하지만 하이드로젤은 기본적으로 물을 포함하고 있어 상온, 상압에서도 건조되는 단점을 가지기 때문에 소자의 캡슐화(encapsulation)가 필수적이다.⁷ 하이드로젤의 이러한 공정상의 복잡함, 누액 및 휘발 등의 단점들을 극복하고 플렉서블, 웨어러블 디스플레이로의 도입을 위하여 최근에는 비휘발성의 이온성 액체를 이용한 이온젤 기반의 여러 연구들이 진행되고 있다. 이온젤 기반의 소자는 공기 중에 장기간 노출되어도 소자특성이 거의 변화하지 않기 때문에 캡슐화 없이 사용 가능하다는 장점을 지닌다. 따라서, 본 기고에서는 차세대 웨어러블

Author



김용민

2013-2019 서울시립대학교 화학공학과 (학사)
2019-현재 서울시립대학교 화학공학과 (석박통합과정)



문홍철

2007 포항공과대학교 화학공학과 (학사)
2012 포항공과대학교 화학공학과 (박사)
2015 미네소타대학교 화학공학과 (박사후연구원)
2015-2019 서울시립대학교 화학공학과 조교수
2019-현재 서울시립대학교 화학공학과 부교수

디스플레이의 요건으로서 안정적인 강도를 지니고 있는 이온젤 소재 및 이에 기반한 외부자극 감응 스마트 시스템에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

자극 감응성 고분자(stimuli-responsive polymer)는 주변의 자극에 의해 급격하게 물리적 또는 화학적인 변화가 일어나 물성이 바뀌게 된다. 이러한 변화를 이용하여 외부 자극을 감지하는 많은 연구들이 진행중에 있다. 예를 들면 온도 감응 고분자를 포함하는 공중합체를 상온에서 액체상태로 존재하는 염인 이온성 액체와 물리적 가교를 통해 젤 상태로 만들어 비휘발성의 온도 감응형 이온젤을 제작할 수 있다. 이온성 액체는 상당히 낮은 증기압을 가지고 있으며 열적, 화학적, 전기화학적으로 안정적인 시스템을 제공할 수 있다. 반면, 외부 자극 감응 기능은 고분자의 디자인이 상당히 중요한 요인으로 작용한다. 고분자의 디자인 이외에도 이온성 액체와 고분자의 혼합 비율에 따라 거동 조절이 가능하지만, 젤 소재의 기계적강도와 이온전도도가 trade-off 되기에 시스템에 따라 요구 특성에 맞춘 디자인이 필수적이다. 따라서 많은 연구진들은 높은 sensibility를 가진 소자를 개발하기 위해 이온젤에 사용되는 고분자 소재의 분자디자인/합성, 그리고 젤의 조성 조절을 통한 외부 자극 감응 시스템의 거동/물성 제어를 중점적으로 연구하고 있다.

2.1 온도 자극 감응형 이온 젤(Temperature-responsive Ion Gel)

온도 감응형 이온 젤은 외부 온도에 따라서 고분자의 졸-젤 상전이(sol-gel phase transition) 또는 부피 상전이(volume phase transition)가 일어나는 고분자를 사용한 이온 젤이며, 이러한 가역적인 상전이 현상을 통해 온도 변화를 감지할 수 있다. 상전이가 나타나는 온도를 임계 온도(critical solution temperature)라 하며, 온도가 증가함에 따라 단일상(homogeneous phase)에서 상분리(phase separation)가 되는 온도를 lower critical solution temperature(LCST)라 하고, 그 반대 현상을 나타내는 시스템에서의 상전이 온도를 upper critical solution temperature(UCST)라 정의한다(그림 1). 대표적인 LCST를 갖는 고분자는 poly(N-isopropylacrylamide)(PNIPAM)이 있으며 30~35 °C 정도의 온도에서 소수성 상호작용에 의해 LCST를 나타내 고분자가 침전되고, 그 이하의 온도에서는 투명한 수용액으로 변한다. 이러한 고분자는 수용액(aqueous solution) 상태로 응용 가능하기 때문에 생체 내 약물 전달 고분자로서 많이 이용되고 있다.⁸ 하지만 수용액 상태로 제작되어 누액(leakage)과 휘발이 일어나기 쉽기 때문에 차세대 플렉서블 및 웨어러블 소자 적용에 있어 본질적인 문제점이 존재한다. 이를 해결하기 위해 최근 온도 감응 이온젤 등의

고체 전해질의 개발에 대한 연구가 지속해서 행해지고 있다.

Watanabe, Lodge 그룹에서는 이온젤로의 적용을 위해 [EMI][TFSI] 내에서 LCST 현상을 보이는 poly(benzyl methacrylate) (PBzMA)를 적용하였다(그림 2).^{9,10} 예를 들어, atom transfer radical polymerization(ATRP) 기법을 사용해 합성한 P(BzMA-*b*-MMA-*b*-BzMA) (BMB) 공중합체 20 wt%와 [EMI][TFSI]를 80 wt% 사용해 이온젤을 만들었을때, 상온에서는 균일한 sol 상태로 존재하다가 135 °C 이상의 온도에서는 gel 상태로 상전이가 일어난다.¹⁰ 기존의 여러 그룹에서 연구되었던 LCST 이온젤의 경우 sol-gel 상전이가 높은 온도(예: ~134.5 °C)에서 가능하였기에, 일상 생활이 이루어지는 범위내에서는 sol 상태로 존재하기에 소자 응용에는 한계가 존재했다. 따라서 LCST 거동을 보여 온도 감응은 하되, 물리적 안정성을 확보하기 위해서는 항상 gel 상태를 유지할 수 있는 새로운 시스템 개발이 요구되고 있다.

최근 이러한 조건들을 만족하는 온도 감응 이온젤 제작을 위한 고분자 젤레이터로 poly(styrene-*ran*-benzyl methacrylate-*ran*-methyl methacrylate) (P(S-*r*-BzMA-*r*-MMA))가 발표되었다.¹¹ 해당 랜덤공중합체는 젤 상태를 항상 유지할 수 있도록 기본적으로 이온성액체에 녹는 MMA와 녹지 않는 Sty를 포함하고 있고, 온도 감응성은 BzMA로 조절하였다. 젤 상태가 전이온도에 상관없이 항상 유지됨은 유변학적 물성 측정과 x선 소각 산란 실험을 통해 규명되었다. 추가로 basicity가 큰 [PF₆]⁻를 anion으로 가진 [EMI][PF₆]를 비율별

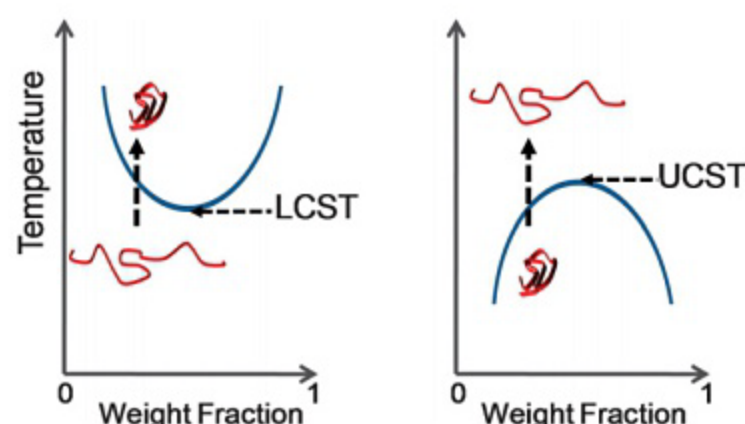


그림 1. LCST 및 UCST 거동을 보이는 고분자용액의 농도-온도 다이어그램.⁸

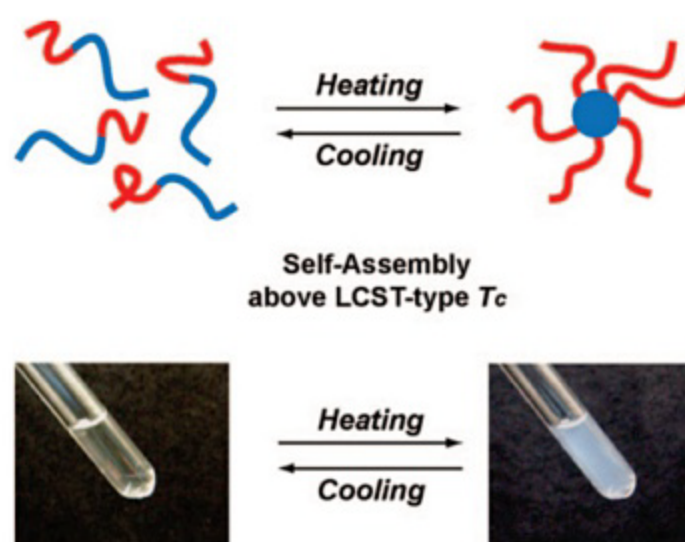


그림 2. LCST 현상을 나타내는 고분자용액의 모식도와 사진.⁹

로 첨가하여 polymer chain 과 IL의 miscibility를 낮춰 더 낮은 LCST를 갖도록 조절하였으며 더 나아가 $[P_{12}][PF_6]$ 도 입을 통해 $\sim 35^\circ\text{C}$ 부근까지 LCST를 낮출 수 있었다(그림 3). 끝으로 온도 감응 이온젤을 활용한 high-temperature safety tag와 temperature range indicator 구현도 성공적으로 제시하며, 온도 상태를 투과도 변화를 통해 시각적으로 나타낼 수 있으며 웨어러블한 형태로 제작 가능성이 높음을 보이기도 하였다.

2.2 압력 센서(Pressure Sensor)

외부의 압력을 감지해 전자신호로 변환하는 압력 센서는 전자피부, 터치 패널, 헬스 케어 모니터링 등의 전자기기에 접목하여 차세대 웨어러블 디바이스 소자에 필수적인 요소로 자리잡고 있다. 특히 단순히 압력이 전달되는 위치뿐만 아니라 압력의 세기를 측정하는 기술은 많은 그룹에서 보고되고 있다. 예를 들면, $P(VDF-HFP)/[EMI][TFSI]$ 에 기반한 이온젤의 경우 표면을 마이크로 단위의 피라미드 형태로 제작하여 압력을 감지하는 sensitivity를 기존의 압력소자와 비교해 월등히 높이는 기술이 보고된 바 있다.¹² 이러한 피라미드 모양의 압력센서는 빠른 응답속도와 높은 sensitivity를 가지면서 5,000번 이상의 사이클 테스트에서도 안정적인 결과를 나타냈다. 또한 1 Pa이하의 sound wave부터 50 kPa이상의 높은 압력까지 측정이 가능하였다(그림 4). 기계적 강도가 높

은 ion gel을 사용하였기 때문에 유연하고 투명한 기판(ITO/PET) 위에 제작할 수 있다는 장점을 가지며 곡면 디스플레이, 사람의 피부와 같은 휘어지는 환경에서도 사용 가능성을 제시했다.

또 다른 그룹에서는 thermoplastic poly-urethane(TPU), silica microsphere 및 $[EMI][TFSI]$ 를 혼합해 인간의 피부세포와 비슷한 거동을 띄는 synthetic multicellular hybrid ion pump(SMHIP)을 만들었고 이것을 압력 센서로 응용하였다.¹³ 생체 모방시스템으로서 SMHIP는 생체 내의 cell이 외부자극을 받았을때 protein channel이 열리고 이온들이 움직이면서 전기신호가 만들어지는 것을 모방하였다. 해당 시스템에서는 $[EMI]^+$ 와 $[TFSI]^-$ 이온들과 수소결합을 하고 있는 silica microsphere에서 외부 자극으로 인해 이온의 탈착이 유발되고, 이를 통해 발생하는 capacitance 변화를 측정함으로써 가해진 압력의 위치와 세기를 감지한다. 기존 압력센서에 비해 넓은 범위의 압력 조건하(최대 140 kPa)에서도 높은 sensitivity를 가지며 구동 전압이 거의 필요하지 않다는 장점을 지닌다. 연구팀은 개발한 센서를 무선 모듈에 접목하여 피부에 부착해 누르는 세기와 위치에 따라 드론을 자율자재로 조절하며 차세대 웨어러블 전자피부로의 활용성을 보였다.

2.3 스트레처블 스트레인 센서(Stretchable Strain Sensor)

차세대 웨어러블 디스플레이에 대한 관심이 높아지면서 소자가 기존보다 stretchable 하면서도 원래의 모양대로 잘 복구되는 회복력 또한 중요한 관심사가 되고 있다. 이에 따라 최대 1,600%까지 늘어나는 하이드로젤 기반의 ionic 기반의 sensor가 개발되기도 하였다.¹⁴ 하이드로젤 내에 physically cross-linked된 agar network로 인해 여러번의 사이클 테스트에도 안정적인 복구능력을 가졌으며, resistance의 변화가 가해지는 strain의 크기에 비례해 일정하게 측정되는 정확도

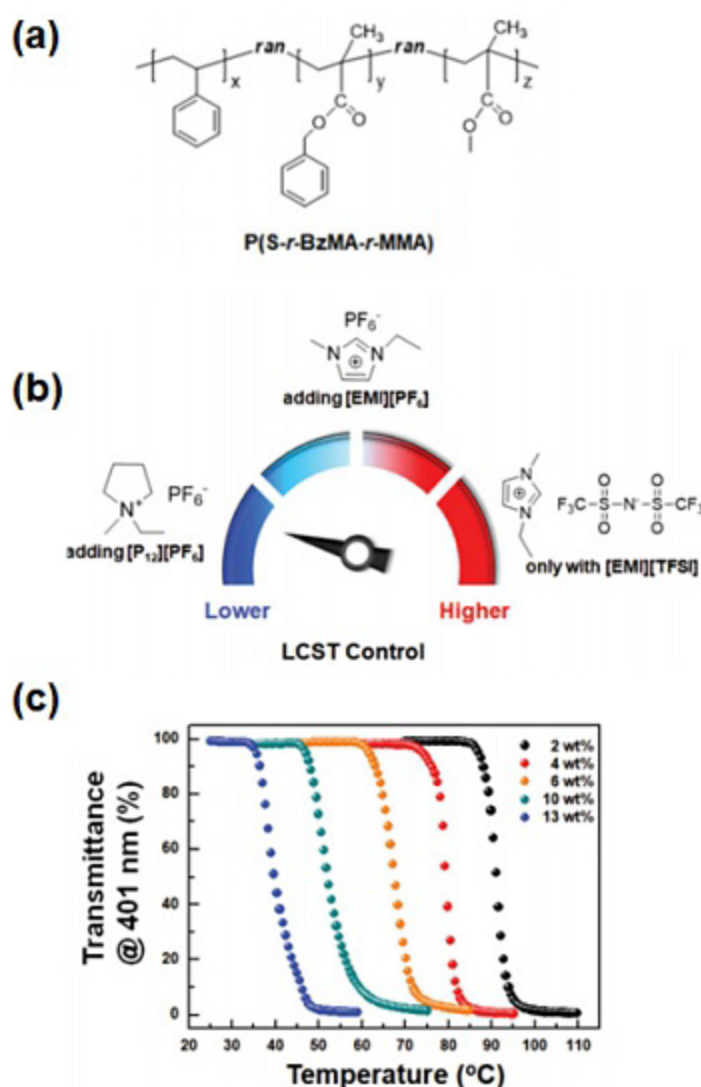


그림 3. (a) LCST 고분자인 Poly(S-r-BzMA-r-MMA)의 모식도, (b) 첨가하는 이온들에 따라 달라지는 LCST 온도별 모식도, $[P_{12}][TFSI]$ 의 비율에 따라 달라지는 LCST 온도-투과율 다이어그램.¹¹

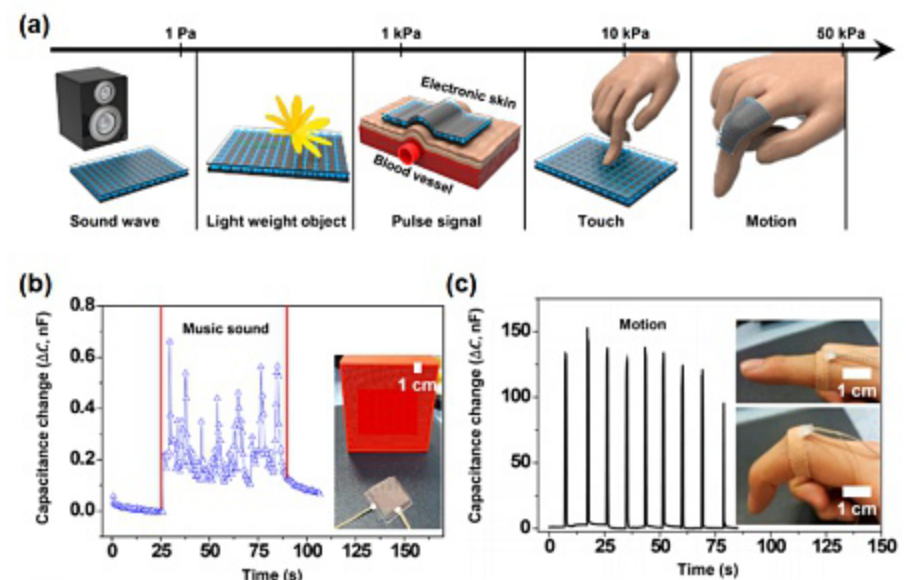


그림 4. (a) 다양한 압력세기를 모두 감응할 수 있는 MPISGs소자의 감응방식을 나타낸 모식도, (b) 소자가 감응할 수 있는 가장 작은 세기인 1 Pa 이하의 진동과 (c) 가장 큰 세기인 손가락 움직임에 대한 capacitance change를 나타낸 도표.¹²

를 보였다(gauge factor (GF)~1.8)(그림 5). 또한 기존의 strain 소자들과는 달리 ionic 시스템을 사용하였기 때문에 전극이 필요없이 하이드로젤 자체만으로도 소자 구현이 가능하다는 장점을 가졌다. 이후 상온에서 최대 100번의 strain cycle test에서도 안정적인 변화를 보이며 차세대 ionic 감지 시스템을 보였다.

하지만 앞서 언급한 바와 같이 하이드로젤 자체는 물을 함유한 상태로 제작되기 때문에 장기간 상온에 노출될 시 물이 기화되는 drying 문제가 존재한다. 이러한 물의 기화나 누액 문제를 막기 위해 PDMS, Ecoflex, SEBS 와 같은 비휘발성 matrix 내에 하이드로젤을 encapsulation시키거나 humectant를 추가하여 휘발을 방지하는 방법이 개발되고 있다. 최근에는 strain sensor로서 위의 substrate 내에 liquid metal, 탄소소재(graphene, carbon nanotube) 등의 전도성 물질을 함께 포함한 용액을 encapsulation 시켜 센서로 만드는 연구들도 진행되고 있다.¹⁵⁻¹⁷ 그러나 이러한 방법은 용액을 누액 없이 담지 할 수 있는 소자 구조를 제작하는데 복잡한 공정이 필요하다. 따라서 최근에는 상온에서도 오랜 기간 사용하여도 소자의 기능저하가 거의 없으며, 연신성(stretchability)이 우수하고, 소자 구현도 매우 간단한 비휘발성 ionic strain sensor가 개발되고 있다.¹⁸

예를 들면 이온성 액체에서 용해도가 낮지만 낮은 유리전이온도 ($T_g \sim -50^\circ\text{C}$)를 갖는 poly(butyl acrylate) (PBA) 도메인과 이온성 액체에 좋은 용해도를 갖는 MMA 도메인을 조합하여 RAFT법을 이용해 poly(methyl methacrylate-*ran*-butyl acrylate) (PMMA-*r*-PBA)를 합성된 바 있다. 이 경우 ion gel로 제작하였을 때 굉장히 큰 범위(~850%)의 strain까지 늘어나는 성질을 가진다(그림 6). 이는 낮은 유리전이온도의 도메인이 인가된 스트레스를 효과적으로 분산시키기에 가능한 결과로 보고 있다. 잘 늘어나는 물성 외에도 하이드로젤과 같이 이온젤 자체가 하나의 conductor이기 때문에 추가적인

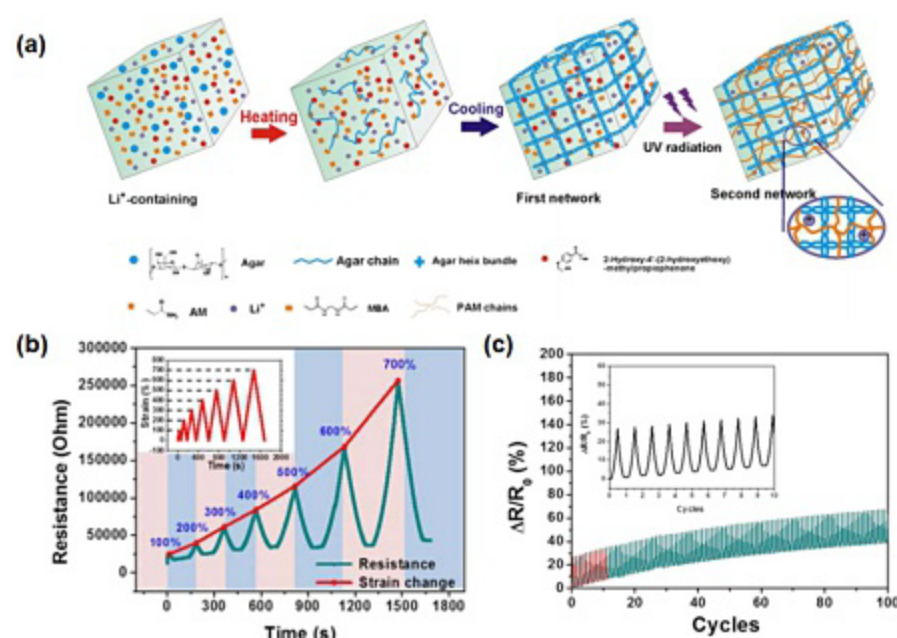


그림 5. (a) Li⁺/agar/PAM 을 포함한 hydrogel제작 모식도, (b) strain의 세기에 대한 저항변화를 나타낸 도표, (c) stretching/releasing의 100 사이클 테스트를 진행한 저항변화도.¹⁴

전극 혹은 electrical conductor 없이도 가해진 스트레스에 따른 저항 변화 파악이 가능하다.

또한, 가해진 스트레스 범위에 따른 gauge factor(GF)의 변화가 주로 관찰되던 기존 소자들과는 달리 전 범위에서 일정하였으며(GF ~2.73), 12,000번 이상의 사이클 테스트에도 성능의 큰 저하가 없음이 확인되었다. 이렇게 제작된 이온젤은 기존에 보고된 electrical 시스템보다 큰 strain 범위를 탐지 가능하거나 기존에 발표된 ionic liquid를 encapsulation한 소자들보다 높은 수준의 GF와 안정성을 보였다. 아울러 굉장히 투명하기에 피부에 부착되어서도 큰 이질감이 없기에 사람의 팔, 무릎, 발목, 손가락 등에 적용될 수 있었고, 이를 통해 다양한 각도의 손가락 움직임, 걸음의 빠르기 변화, 모션 구분 등을 감지할 수 있었다(그림 7).

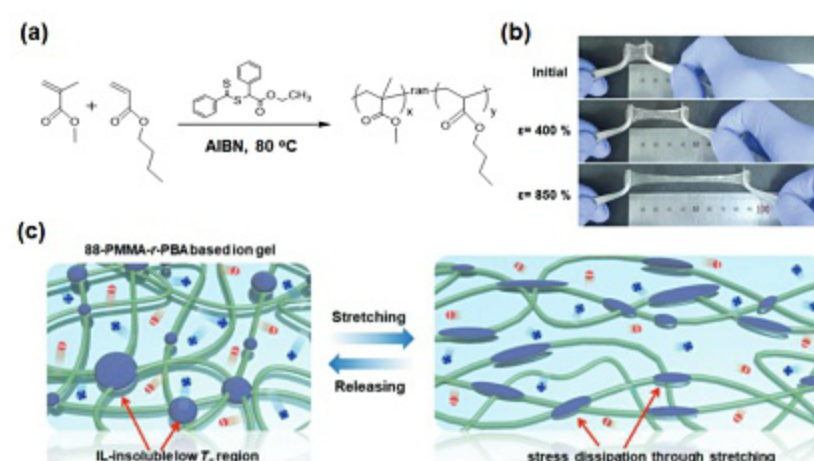


그림 6. (a) RAFT 중합법을 이용해 합성한 PMMA-*r*-PBA의 모식도, (b) PMMA-*r*-PBA기반 이온젤의 strain에 따른 사진과 (c) 이온젤 내의 이온움직임 및 PBA domain의 변화에 대한 모식도.¹⁸

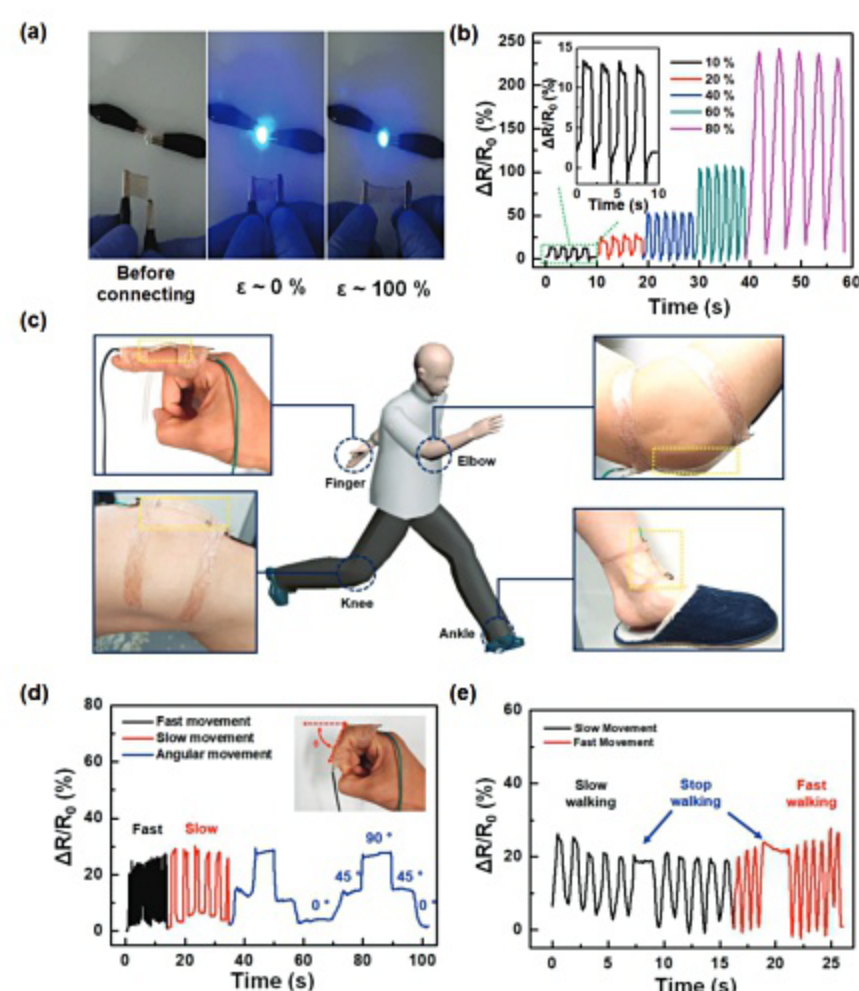


그림 7. (a) strain을 증가시켰을때 달라지는 LED 전구의 밝기가 달라지는 사진, (b) strain세기에 따른 저항변화도, (c) 이온젤을 사람의 몸에 부착한 사진과 모식도, (d) 손가락의 굽힘정도와 빠르기를 측정한 저항변화와 (e) 걸음의 빠르기에 따른 저항변화를 나타낸 도표.¹⁸

3. 결론

본 기고에서는 차세대 플렉서블/웨어러블 디바이스로 외부 자극에 감응할 수 있는 스마트 아이오닉 시스템을 제시하였다. 특히 비휘발성에 바탕하여 장기간 구동에도 소자 특성에 큰 변화가 없는 이온젤 기반의 온도, 압력, 스트레인 감응 소재 및 소자 구현에 대해 알아보았다. 현재 수준보다 더 높은 물성 및 더 다양한 기능을 포함하는 고기능성 젤 전해질 개발이 지속적으로 요구되고 있으며, 본 기고에서 소개한 소자 외에도 pH, 기체, 미세진동 등 다양한 외부 자극에 감응할 수 있는 연구들이 많은 연구 그룹들에 의해 활발히 수행되고 있다. 이온젤은 차세대 기능성 전기화학 소자 구현의 기초 플랫폼으로 충분히 활용 가능하기에 핵심 소재로 자리매김할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. D. G. Seo and H. C. Moon, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1706948 (2018).
2. Y. M. Kim, D. G. Seo, H. Oh, and H. C. Moon, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 161 (2019).
3. T. Y. Yun, X. Li, S. H. Kim, and H. C. Moon, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **10**, 43993 (2018).
4. H. Oh, J. K. Lee, Y. M. Kim, T. Y. Yun, U. Jeong, and H. C. Moon, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **11**, 45959 (2019).
5. T. Dam, S. S. Jena, and A. Ghosh, *Int. J. Appl.*, **126**, 105104 (2019).
6. G. Kaur, R. Adhikari, P. Cass, M. Brown, and P. Gunatillake, *RSC Adv.*, **5**, 37553 (2015).
7. B. Chen, J. J. Lu, C. H. Yang, J. H. Yang, J. Zhou, Y. M. Chen, and Z. Suo, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **6**, 7840 (2014).
8. M. I. Gibson and R. K. O'Reilly, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 7204 (2013).
9. T. Ueki, M. Watanabe, and T. P. Lodge, *Macromolecules*, **42**, 1315 (2009).
10. Y. Kitazawa, T. Ueki, K. Niitsuma, S. Imaizumi, T. P. Lodge, and M. Watanabe, *Soft Matter.*, **8**, 8067 (2012).
11. D. G. Seo, Y. M. Kim, H. Ahn, and H. C. Moon, *Nanoscale*, **11**, 16733 (2019).
12. S. H. Cho, S. W. Lee, S. Yu, H. Kim, S. Chang, D. Kang, I. Hwang, H. S. Kang, B. Jeong, E. H. Kim, S. M. Cho, K. L. Kim, H. Lee, W. Shim, and C. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **9**, 10128 (2017).
13. V. Amoli, J. S. Kim, E. Jee, Y. S. Chung, S. Y. Kim, J. Koo, H. Choi, Y. Kim, and D. H. Kim, *Nat. Commun.*, **10**, 4019 (2019).
14. B. Yang and W. Yuan, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **11**, 16765 (2019).
15. Q. Gao, H. Li, J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, and L. Wang, *Sci. Rep.*, **9**, 5908 (2019).
16. J. Shintake, E. Piskarev, S. H. Jeong, and D. Floreano, *Adv. Mater. Tech.*, **3**, 1700284 (2017).
17. Y. Lee, S. H. Cha, Y-W. Kim, D. Choi, and J-Y. Sun, *Nat. Commun.*, **9**, 1804 (2018).
18. Y. M. Kim and H. C. Moon, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1907290 (2020).