

## 에너지 전환용 고분자

### Polymers in Energy Conversion

김 낙 중\*

#### 1. 서 론

좁은 의미에서의 에너지전환이란 에너지의 여러 형태 사이를 전환시키는 공정을 말하며 넓은 의미로는 에너지밀도의 변환(전압, 파장등), 공간적이동, 시간적이동(에너지저장등)을 포함시킬 수 있다. 여러가지 에너지전환공정을 도표화하면 Table 1과 같다.

이러한 여러가지 전환공정중에서 관심의 대상이 되는 것은 에너지자원의 측면에서 볼때, 저급의 에너지를 효율이 높은 고급의 에너지로 전환시키는 공정과 정보기능적인 측면에서의 센서로서의 기능이다. 센서로 사용되는 고분자물질을 보면 Table 2와 같다.

반면에 정통적인 큰 규모의 에너지 전환공정에서의 고분자물질은 주로 지지물질로 사용되고 있다. 열에너지는 광흡수, 연소 또는 Joule 효과 등에 의해서 쉽게 얻을 수 있으나 광학에너지 또는 전자기에너지보다 저급이며 따라서 열전환공정이 더 중요하다. 광에너지는 태양에서 쉽게 얻을 수 있으나 저장이나 수송이 어려우며 화학에너지나 전기에너지보다 효율이 낮으며 저급이다. 기계적에너지는 바람등에서 쉽게 얻을 수 있으므로 기계적에너지를 전기에너지로 전환시키는 dynamo가 중요한 장치가 된다.

현재까지 고분자물질은 단지 이들 장치들의 지지대, 절연체, 집광판, 또는 윤활제등에 사용되고 있으나, 장래에 초전도성고분자가 개발된

Table 1. Conversion Among Different Energy forms Excluding Nuclear Energy

From \ To	Mechanical	Thermal	Photo	Electro magnetic	Chemical
Mechanical	Simple machine like a lever	Rubbing	Tribo-luminescence	Piezoelectric effect	Reverse mechanochemical
Thermal	External Combustion Engine	Heat pump	Temperature radiation	Thermal electron ejection	Endothermic reaction
Photo	Photochemical	Photo absorption	Laser fluorescence	Photovoltaic	Photosynthesis
Electro-magnetic	Motor	Peltier effect	Electro-luminescence	Transformer	Electrolysis
Chemical	Internal combustion engine	Exothermic reaction	Chemiluminescence	Battery	Chemical reaction

\* 한국과학기술원 섭유고분자 합성연구실(Nakjoong Kim, Fiber & Polymer Synthesis Lab., Korea Advanced Institute of Science & Technology, Seoul, 131, Korea)

Table 2. Roles of Polymer Materials in Energy Conversion Devices as Sensors

Energy conversion	Examples of polymer materials
Mechanical → electromagnetic	Piezoelectricity, sound pressure → electricity conversion in microphones, and pick-ups (poly(vinylidene fluoride) etc.)
Thermal → electromagnetic	Switching device by means of plastic thermistor
Photo → electromagnetic	Imaging system by photoconduction (poly(9-vinylcarbazole) etc.)
Ionizing radiation → photo	Detection of ionizing radiation by plastic scintillator
Photo → chemical	Imaging system by photopolymers
Chemical → mechanical	Hair-hygrometer
Chemical → electromagnetic	Various sensors with functionalized electrode or enzymatic electrode

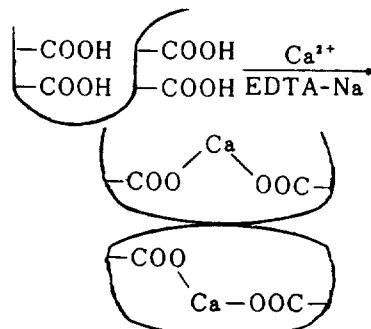
다면 에너지전환의 효율을 크게 증진시킬 수 있다.

광에너지자를 1차에너지 자원으로써 전기에너지나 열에너지를 전환시키는 공정은 많이 연구되었으며 실리콘등을 이용한 광전지, 무기반도체등이 가장 유망한 소재로 여겨지고 있으나 장래에는 고분자반도체가 이용될 가능성도 높다. 여기서는 고분자재료가 단지 지지대가 아닌, 에너지전환의 직접적인 매체로 사용되는 분야에 대하여 언급하겠으며 이중 센서로서의 기능은 이미 많은 발표가 있었으므로 이곳에서는 제외하기로 한다.

## 2. 화학에너지 → 기계적에너지 전환

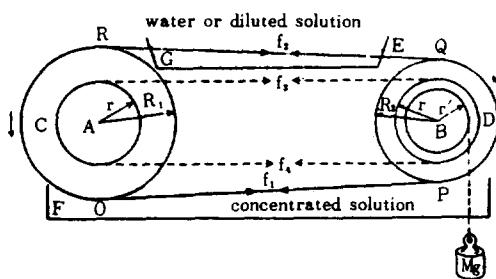
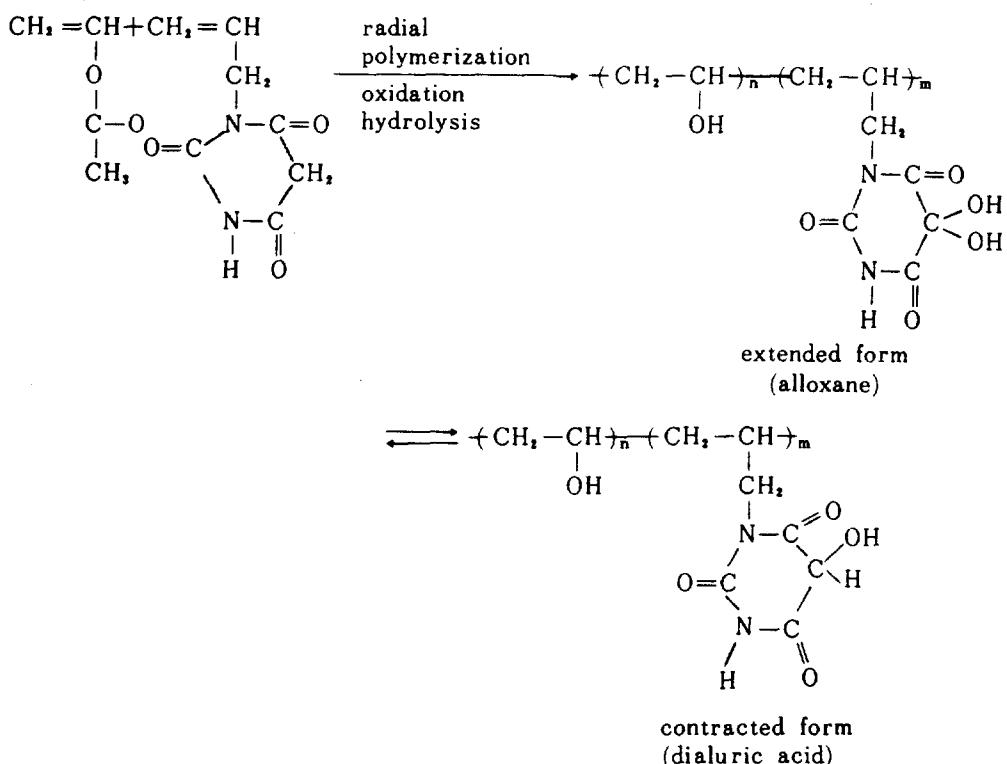
다전해질 고분자는 pH, 염농도, 유전상수등에 따라 용해도와 사슬모양의 크기가 달라지게 된다. 그러므로 이 원리를 이용하면 화학에너지로부터 기계적에너지로의 전환이 가능하다. 예를들어 poly(methacrylic acid) (PMAA)의 끓은 수용액의 상대점도는 이 용액의 carboxylic acid의 반만 중화시켜도 2000배가 증가 하며, glycerol이나 poly(vinyl alcohol) (PVA)로 가교시킨 poly(acrylic acid) (PAA)는 중화정도에 따라 크기가 300%까지나 변화한다. 이것은 중화도나 이온성분해도의 변화에 따른 자유에너지의 변화에 기인하며 역반응도 가능하다.

같은 PAA에서도 중화도와 사슬의 변형도와의 관계는 금속염의 원자가에 따라 달라지며  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ 등의 염은 PAA를 불용화시켜 부피의 수축이 크게 일어난다. 가교제인  $\text{Ca}^{2+}$ 와 masking agent인 EDTA-Na염을 번갈아 가하면, PVA-PAA 섭유는 이에따라 수축과 팽창을 계속한다. 이것은 생체에서의 근육의 수축과 비교할 수 있으며 이러한 합성고분자의 수축은 이온성 혹은 수소결합에 의한 분자간의 가교때문이라고 설명된다.



산화-환원반응을 이용할 수도 있다. vinyl acetate와 N-allyl-barbituric acid를 공중합시킨 alloxane copolymer는 산화-환원에 따라 수축-팽창작용을 한다.

또한 염도에 의한 정도의 변화로 인한 수축-팽창작용이 에너지전환에 이용될 수도 있다. Collagen을 5~6 M의 LiBr 용액에 담그면 약 8%의 부피수축이 일어나며 이러한 점으로 미



**Fig. 1.** An example of a mechanochemical engine with a collagen(crosslinked with formaldehyde) driving belt. Diagram of the device. A-B distance : 20.0cm,  $R=3.44\text{cm}$ ,  $r'=3.05\text{cm}$ ,  $R_1=3.55\text{cm}$ ,  $r=3.15\text{cm}$ ,  $[\text{LiBr}]=11.25\text{M}$  and  $0.3\text{M}$ . Then, the system is driven at a rate of 40 r.p.m. without load for 1 h. The maximum output is  $0.03\text{W(g collagen)}^{-1}$  (From I. Z. Steinberg, A. Oplatka & A. Katchalsky, Nature, Lond., 210, 568(1966).)

루어 보아 수축-팽창 반응은 결정의 용융-재결정공정에 의하여 일어남을 알 수 있다. 이 원리를 이용한 mechanochemical engine이 제안되기도 하였으며 Fig. 1에 나타내었다.

### 3. 열에너지→기계적에너지 전환

일반적으로 열에너지에서 기계적에너지로 전환시키는 공정은 전환되는 에너지의 양이 적고, 응답이 느리기 때문에 화학적에너지에서의 전환공정보다 관심의 대상이 되지 못하였으나 실제적인 면에서는 점차 중요하게 될 것이다. 그 이유로는 수십도 정도의 낮은 온도에서 에너지를 이용할 수 있고 단순한 가열과 냉각의 반복인 공정이므로 공정자체가 매우 간단해진다.

polyethyleneglycol (PEG)와 poly (methacrylic acid) (PMAA)의 complex는 온도에 민감하게 체적의 변화를 나타낸다 (Fig. 2).

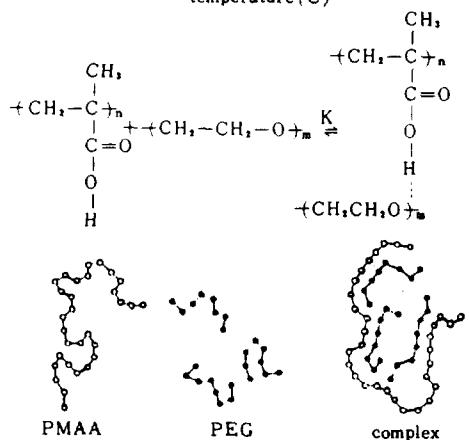
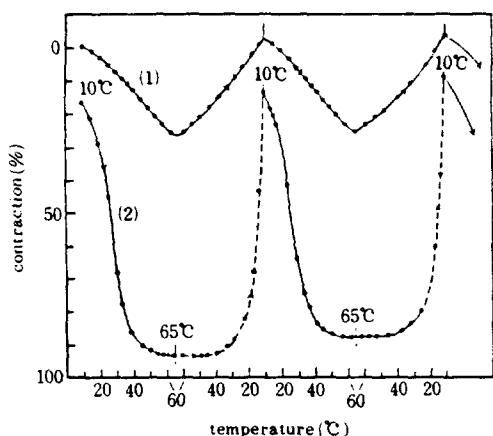


Fig. 2. Contraction of PMAA film by temperature change. A PMAA film ( $10 \times 23 \text{ mm}$ ,  $4.7 \text{ mg}$  in dry state) with a load of  $190 \text{ mg}$  is dipped in (1)  $70 \text{ ml}$  of pure water or (2)  $70 \text{ ml}$  of aqueous polyethylene glycol (mol. wt :  $2000$ ,  $0.015 \text{ unit mol dm}^{-3}$ ) solution. (From Y. Osada & H. Saito, Nippon Kagaku Kaishi, 173 (1976).)

즉 PMMA film은 소량의 PEG 존재하에서  $10^{\circ}\text{C}$ 에서  $40^{\circ}\text{C}$  사이에서 수축 - 팽창율이 film 길이의 90%에 달하며, 이것은 PMMA와 PEG의 complex의 형성 및 분리에 기인한다고 설명되고 있다. 같은 PMMA film에서도 complex가 형성되는 것은 PEG의 분자량 및 농도에 따라 다르며 분자량이 커질수록 complex의 형성이 잘되어 수축 - 팽창율이 저하되며 가장 적당한 분자량은  $2,000$ 에서  $3,000$ 사이이다. 가장 좋은 조건 하에서 PMMA film에 의한 일은  $\sim 2 \times 10^{-2}$

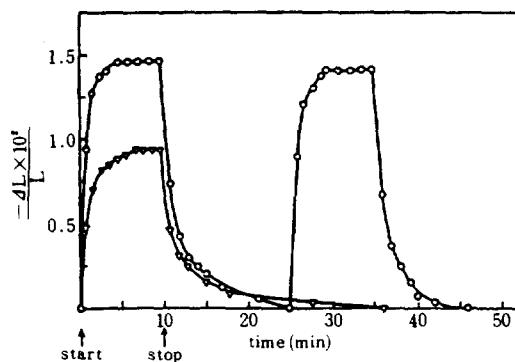


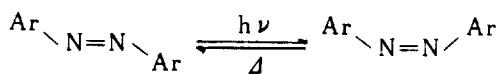
Fig. 3. Photocontracting behaviour of poly(ethyl acrylate) crosslinked with spirobifluorene. film thickness :  $0.48 \text{ mm}$ , width :  $5.5 \text{ mm}$ ,  $\nabla$  : load  $18.5 \text{ g}$  ( $25^{\circ}\text{C}$ ),  $\circ$  : load  $26.8 \text{ g}$  ( $27^{\circ}\text{C}$ ),  $\triangle L/L$  : elongation ratio (from G. Smets, Pure Appl. Chem., 42, 518 (1975).)

$\text{J/g polymer}$ 이며 수축력은  $\sim 1 \text{ kg/cm}^2$  정도이다.

#### 4. 광에너지→기계적 에너지 전환

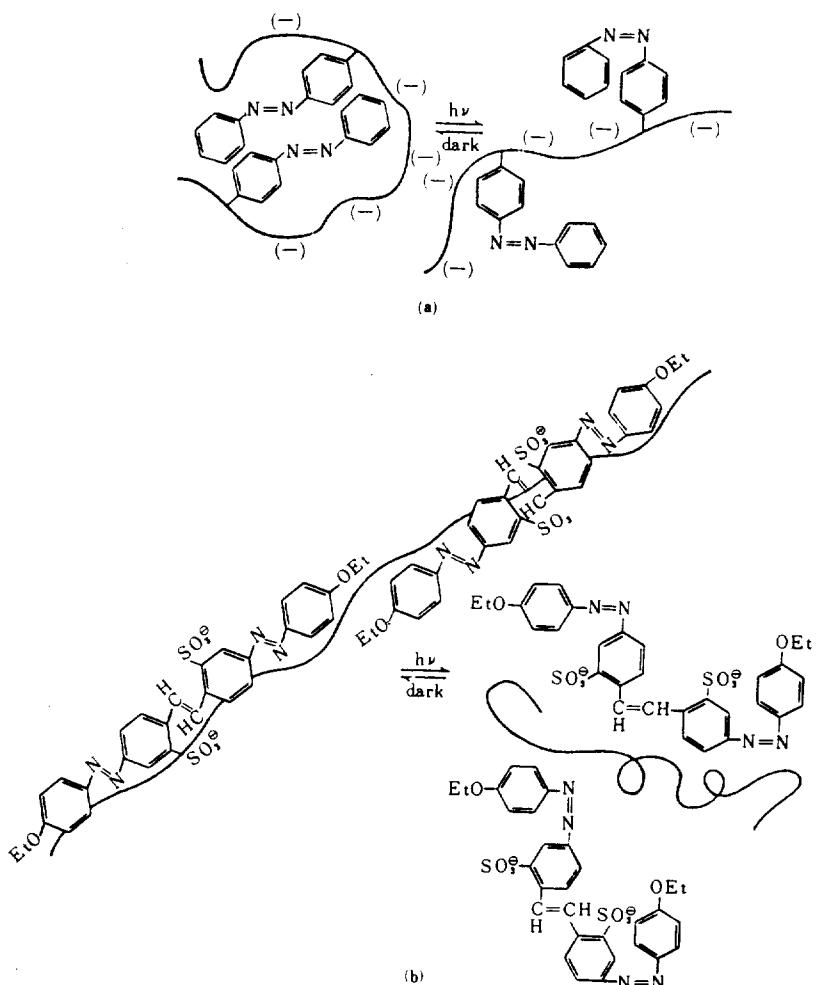
고분자 물질의 가역적인 광화학적 변화를 이용하면 광에너지에서 기계적 에너지로의 전환이 가능하다. 고분자 물질 내의 기능기가 광자를 흡수하여 excited state로 되면 eximer나 exiplex 등이 형성되어 고분자의 변형이 일어난다. 그러나 이러한 현상은 반감기가 매우 짧기 때문에 실용성이 적으며 따라서 photoisomerization을 이용하는 것이 보다 바람직하다. 이러한 system으로 가장 잘 알려진 것이 spirobenzopyran이며 photoisomerization에 의하여 molar volume이 수축 또는 팽창된다. 예를 들어 ethylacrylate와  $8,8'$ -bisacryloxyethylene bisphotochrome D의 공중합체로 만든 film에 load를 걸어준 후 빛을 조사시키면 수축이 일어나며 빛을 차단시키면 원상태로 회복된다 (Fig. 3).

diazobenzene의 photoisomerization도 광수축성 고분자로 이용될 수 있다.



diazobenzene을 다전해질 고분자에 결합시키면 diazobenzene의 소수성화합에 의한 인력과 coulombic 척력이 평형을 이루어 고분자 사슬의 크기가 결정된다. 여기에 빛을 조사하면 분자회합이 어려운 상태인 cis-form이 증가하여 고분자사슬이 팽창하게 된다(Fig. 4).

기능기의 intrinsic reactivity가 고분자의 에너지전환력을 결정하는 중요한 요소가 되지만 고분자구조의 약간의 변화도 열적회복작용속도에 큰 영향을 미친다(Table 3). 여기서 더욱 흥미있는 점은 공중합체(b)의 경우 회복속도가 용융상태의 경우보다 고분자 film에서 더 빠르다는 것이다.



**Fig. 4.** Change of molecular interactions due to photoisomerization. (a) The balance between hydrophobic interaction and Coulombic interaction charges (the negative charges :  $-\text{COO}^{\ominus}$  etc.). (b) Change of dye absorption to polymer due to isomerization of the azostilbene dye stuff (from R. Lovrien, Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 57, 237(1967).)

## 5. 광에너지→화학에너지 전환

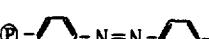
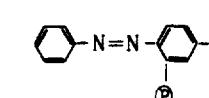
### 5-1. 광합성 시스템의 모방

에너지 전환장치로 광합성 시스템에 대적할 만한 장치가 없는 것은 광합성에 의하여 물과  $\text{CO}_2$ 에서 유기물질(식품등)을 생산할 수 있기 때문이다. 그러므로 많은 화학자들이 광합성작용을 인공적으로 모방하려는 많은 노력을 기울여 왔다.

광합성작용은 Fig. 5와 같이 정리할 수 있으며 여기에는 다음과 같은 특성이 있다.

(1) photoexcitation에 의하여 다전자-이동

**Table 3. Rate of Thermal cis→trans Isomerization of Styrene-vinyl-N,N-dimethyl-aminoazobenzene (9:1) Copolymers**

Copolymer structure	Half life recovery(s)	
	Solution	Film
(a) 	30	150
(b) 	15	7

Source : from H. Kamogawa, M. Kato & H. Sugiyama, *J. Polym. Sci.*, A-1, 6, 2967 (1968).

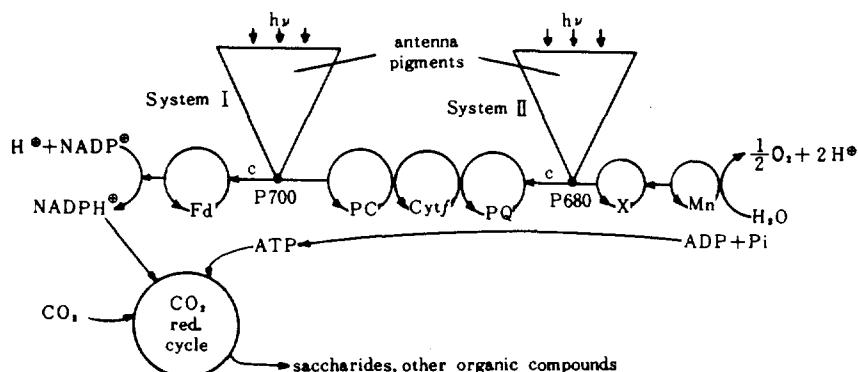
cycle이 일어나며 소위 system I 및 system II라는 두개의 전자-이동 pump가 있고 이들 pump의 흡광띠는 태양의 spectrum과 잘 일치한다. 광-유발 전자이동의 원리는 간단히 말해서 HOMO의 전자를 LUMO로 전이시켜 환원력 및 산화력을 증가시키는 것이다.

(2) 광자를 모으는 안테나-안료들이 있으며 약 200개의 안테나-안료당 1개의 반응체인 chlorophyll이 존재한다. 안테나-안료는 흡광띠가 다른 여러가지의 안료들로 구성되어 있으며 단파장의 흡광띠를 갖는 안테나-안료에서 장파장-흡광체로, 결국은 반응체인 chlorophyll로 에너지가 이동하게 된다.

(3)  $\text{ADP} \rightarrow \text{ATP}$  전환에 의하여 에너지가 저장된다. 이때 photophosphorylation을 일으키는 힘은 photoexcitation에 의한 thylakoid membrane의 안쪽과 바깥쪽의 수소이온농도의 차이이다.

(4) 산화-환원반응의 장소가 분리되어 있다. thylakoid membrane은 이온분리 membrane인 동시에 산화 또는 환원된 물질의 물리적 장벽으로도 작용한다(Fig. 6).

이러한 광합성 시스템의 각 특성에 대하여 우선 고분자응용을 떠나 현재까지 얼마나 모방에 성공하였는가를 살펴보고 고분자의 뛰어난 기계적 성질을 이용하여 어떻게 개량할 수 있는가



**Fig. 5. Schematic expression of photosynthetic reactions.** PQ : plastoquinone, Cyt f : cytochrome f, PC : plastocyanin, Fd : ferredoxin.

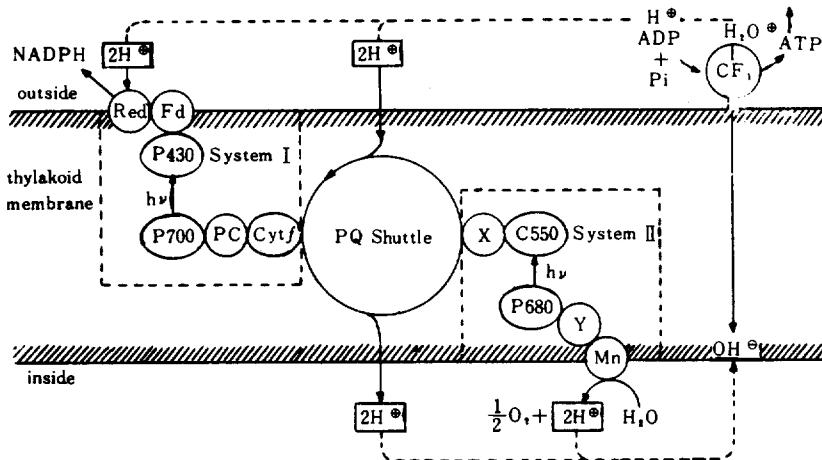


Fig. 6. Electron transport across a thylakoid membrane and an  $H^+$  concentration gradient outside and inside the membrane (from K. Shibata, *Kagaku Sosetsu*, 12, 68 (1976), ch. 4, Fig. 20).

를 보기로 한다. chlorophyll 이외에도 전자이동 증감작용을 하는 많은 증감제가 이미 발표되었으며 photoexcitation이나 photoionization에 의한 전자이동은 상식화되어 있다. 최근까지 광화학반응에서 sensitized reaction이란 excited sensitizer로부터의 triplet에너지 이동에 의하여 반응성분자를 triplet state로 excite시키는 것을 의미하여 왔다. sensitizer의 singlet excited state로부터의 singlet에너지이동 메커니즘에 의한 singlet state sensitization도 가능하지만 그러기 위해서는 sensitzer의 흡광영역이 에너지를 받는 물질의 영역보다 단파장부에 위치하여야 하므로 흡광영역을 장파장부로 이동시킨다는 일반적인 요구에 적합하지 않다. 전자이동 증감작용이란 excited state의 전자친화력을 증가시키고 이온화 포텐션을 감소시켜 전자이동 순환과정에서의 전자이동반응을 순조롭게 하는 작용이다. 전자이동 증감작용과 에너지이동 증감작용을 Fig. 7에 나타냈다.

광합성 작용에서 NADPH와 ATP의 형태로 저장된 에너지는 몇단계의 암반응을 거쳐  $CO_2$ 의 환원성 고정화반응에 사용되며 이러한 물과  $CO_2$ 에서 광화학적으로 유기물질을 합성하는 시

스템이 기술적으로 거의 실현단계에 있다. 아직은 인공광합성에 유효한 파장이 450nm로 실제 광합성에서의 경우보다 단파장이며 또한 단위 sensitizer 무게당  $CO_2$ 의 소모율이 chlorophyll 보다 아주 적지만 계속 향상되고 있다. 또 무기 반도체를 이용하여  $CO_2$ 를  $CH_4$ 로 환원시키는 시스템도 개발되었으며 이것은 반도체가 여러 단계의 전자이동을 동시에 일어나게 하여  $CO_2$ 의 다단계 환원반응을 촉진시킴을 이용한 것이다. 그러나 현재 인공광합성 장치의 문제점은 양자효율이 낮은점이며 그 이유로는 안테나 chlorophyll에 대응할 만한 화합물이 없으며, 균일반응이고, 산화생성물과 환원생성물이 혼합물로 섞여있어 전자의 역이동이 쉽게 일어나기 때문이며,



따라서 생성물의 2차분해를 일으켜 효율이 낮아지게 된다. 그러므로 micellar system이나 고분자를 이용하여 전하를 분리시켜 양자효율을 증진시키고자 많은 연구가 진행되고 있다. 예를 들어 양이온성 micelle 내에서 음이온성 라디칼이 발생하면 음이온라디칼에 짹지워진 양이온라디칼은 micelle의 양이온파의 척력에 의

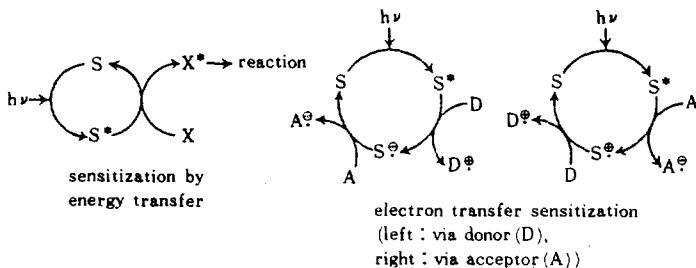
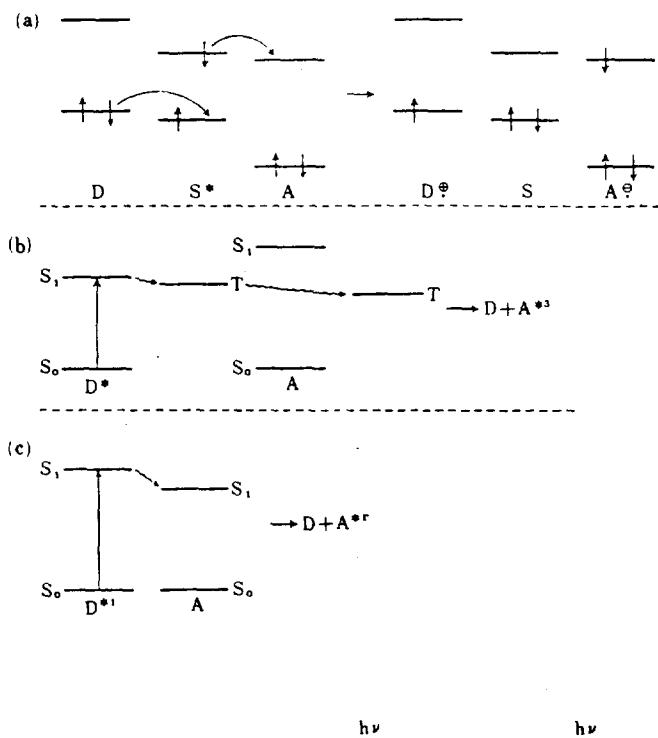
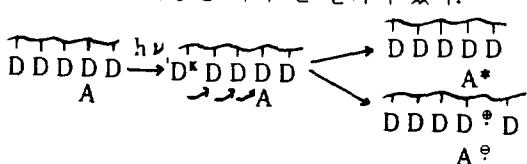


Fig. 7. Electron transfer sensitization (a) and energy transfer sensitization via either the triplet (b) or singlet (c) state.

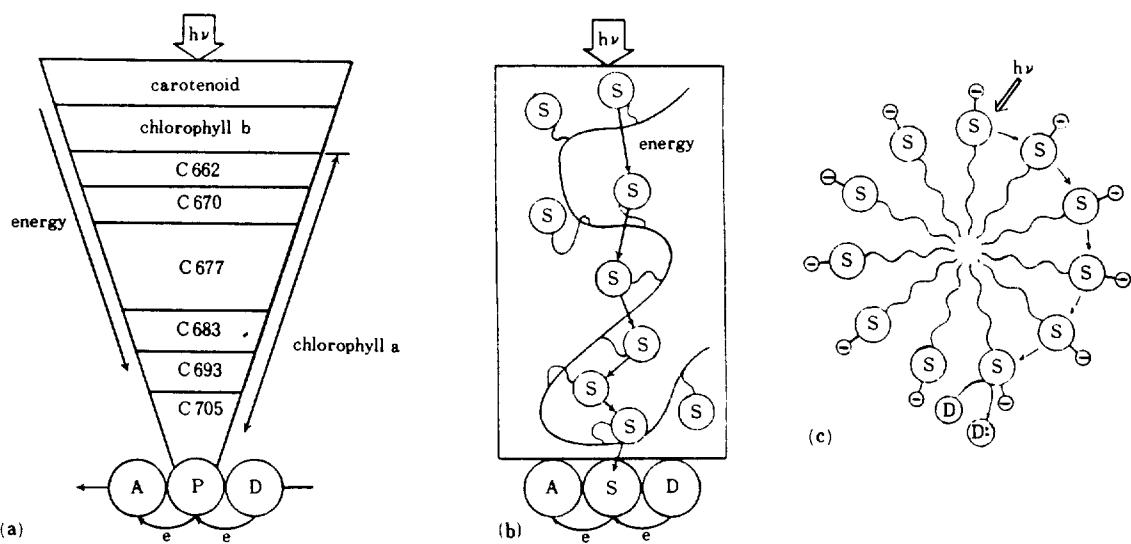
하여 밀려나고 음이온라디칼만 안정하게 남아 있게되어 역전자이동반응이 저지된다.

한편 안테나 안료에 대응할 만한 에너지수집 장치는 아직 만들어지지 않았지만 고분자에서의 chromophore aggregate를 이용하여 흡광도를 높이려는 시도가 많이 되고 있으며 (Fig. 8) 고분자의 사슬에 붙어있는 chromophore사이에서의 에너지이동은 이미 잘 알려져 있다.



에너지이동에는 singlet state끼리의 이동과 triplet state끼리의 이동이 있으며 singlet에너지의 이동은 dipole-dipole interaction에 의하여 일어나기 때문에 유효거리가 비교적 크고 (10 ~100 Å), triplet에너지의 이동은 electron exchange interaction을 필요로 하므로 유효거리가 비교적 작기마는 (<10 Å) triplet 에너지의 수명이 길기 때문에 많은 에너지-이동단계를 거칠 수 있다.

광합성 시스템을 모방하는데 있어 가장 어려운 부분이 산화위치와 환원위치를 분리시키는 방법이며, micellar system이나 bilayer mem-



**Fig. 8. Role of antenna pigments.** (a) energy transfer in chlorophyll (this does not mean that the pigments in the thylakoid membrane are arranged regularly). (from K. Shibata *Kagaku Sosetsu*, 12, 57 (1976) ch. 4). (b) Energy migration in synthetic polymers (non-directional). (c) Energy migration in micelles (non-directional). S : sensitizer segment.

brane을 써서 해결하고 있으나 산화, 환원생성 물을 연속적으로 분리추출시키는 것은 불가능하다. 이러한 생성물을 분리하기 위하여 어느정도 기계적강도를 갖고있는 전하분리막을 필요로 하며 전자의 흐름을 높이기 위하여 전도성고분자가 이용된다.

고전도성 유기화합물 및 고분자물질을 합성하려는 많은 연구가 되어왔으며 그중 대표적인 것이 tetrethiafluvalene (TTF) - tetracyanoquinodimethan (TCNQ) 단결정으로 초전도성을 보여주었다.

한편 이러한 가능성 물질인 TTF와 TCNQ를 함유하는 고전도성고분자의 합성은 실효를 거두지 못했는데 그 이유는 고분자의 구조가 TTF와 TCNQ와의 complex형성을 방해하기 때문이다. 또한 solid-state 중합에 의하여 만들어진 (SN)<sub>x</sub>는 고분자결정으로 고전도성을 보여주었으나 가공성이 나빠 실용화되지 못하고 있다. 고전도성 고분자의 이용에 서광이 비치기 시작한 것은 polyacetylene을 sheet 형태로 중합시

**Table 4. Conductivity ( $\sigma$ ) of Various Poly-acetylenes ( $-CH \rightarrow_x$ )**

Substance	$\sigma (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$ at 25°C
cis- ( $CH)_x$	$1.7 \times 10^{-3}$
trans- ( $CH)_x$	$4.4 \times 10^{-3}$
trans- [ $(CH(HBr))_{0.04}$ ] <sub>x</sub>	$7 \times 10^{-4}$
trans- ( $CHCl_{0.03}$ ) <sub>x</sub>	$1 \times 10^{-4}$
trans- ( $CHBr_{0.03}$ ) <sub>x</sub>	$5 \times 10^{-1}$
cis- ( $CHI_{0.25}$ ) <sub>x</sub>	$3.6 \times 10^2$
trans- ( $CHI_{0.25}$ ) <sub>x</sub>	$3.0 \times 10^1$
trans- [ $(CH(AsF_6))_{0.03}$ ] <sub>x</sub>	$7 \times 10^1$
trans- [ $(CH(AsF_6))_{0.10}$ ] <sub>x</sub>	$4.0 \times 10^2$
cis- [ $(CH(AsF_6))_{0.14}$ ] <sub>x</sub>	$5.6 \times 10^3$
trans- [ $[Na_{0.25}(CH)]_x$	$8 \times 10^1$

Source : C. K. Chiang, M. A. Drug, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park & H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1014 (1978).

킬 수 있게된 후이며 Ziegler-Natta 촉매로 coating된 반응용기속에 acetylene gas를 도입시키면 금속광택을 갖는 film 같은 polyacetylene 을 얻는다. 여러가지 dopant에 따른 polyacetylene의 전도성을 Table 4에 나타냈다.

polyacetylene에 관심을 집중하게 된 이유로는

- (1) 처음으로  $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  정도의 전도율을 갖는 고분자 film의 개발에 성공하였으며,
- (2) molding 중합의 기술에 의해 원하는 크기와 두께의 유연한 고분자 film을 얻을 수 있으며,
- (3) dopant의 종류에 따라 p-type 전도 또는 n-type 전도로 조절할 수 있고,
- (4) dopant의 양에 따라 전도율을  $10^3 \sim 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  사이에서 조절이 가능하며,
- (5) 단위무게당 전도율이 수은에 비견할 수 있

다(Table 5).

polyacetylene은 방향족 탄화수소와 마찬가지로 electron-donor의 기능과 electron-acceptor의 기능을 같이 갖고 있는  $\pi$ -conjugated system으로 polyacetylene membrane으로 전자이동 sensitizer 시스템을 만들 수 있으면 Fig. 9와 같이 산화와 환원위치를 분리시킬 수 있다. 또한 polyacetylene의 absorption spectra가 solar spectra와 잘 일치한다는 것이 또 하나의 잇점이다.

Table 5. Conductivity Per Unit Weight

Material	Density d( $\text{g cm}^{-3}$ )	$\sigma (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\sigma$ , after correcting density $\sigma/d(\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{g}^{-1})$
Cu	8.92	$5.8 \times 10^4$	$6.5 \times 10^4$
Au	19.3	$4.1 \times 10^4$	$2.1 \times 10^4$
(SNBr <sub>0.4</sub> ) <sub>x</sub> (single crystal)	2.67	$3.8 \times 10^4$	$1.4 \times 10^4$
Fe	7.86	$1.0 \times 10^4$	$1.3 \times 10^4$
(SN) <sub>x</sub> (single crystal)	2.30	$3.7 \times 10^3$	$1.6 \times 10^3$
Hg	13.6	$1.0 \times 10^4$	$7.4 \times 10^3$
cis-[CH(AsF <sub>6</sub> ) <sub>0.14</sub> ] <sub>x</sub> (polycrystalline film)	0.8	$5.6 \times 10^2$	$7.0 \times 10^2$

Source : C. K. Chiang, M. A. Drug, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park & H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1015 (1978).

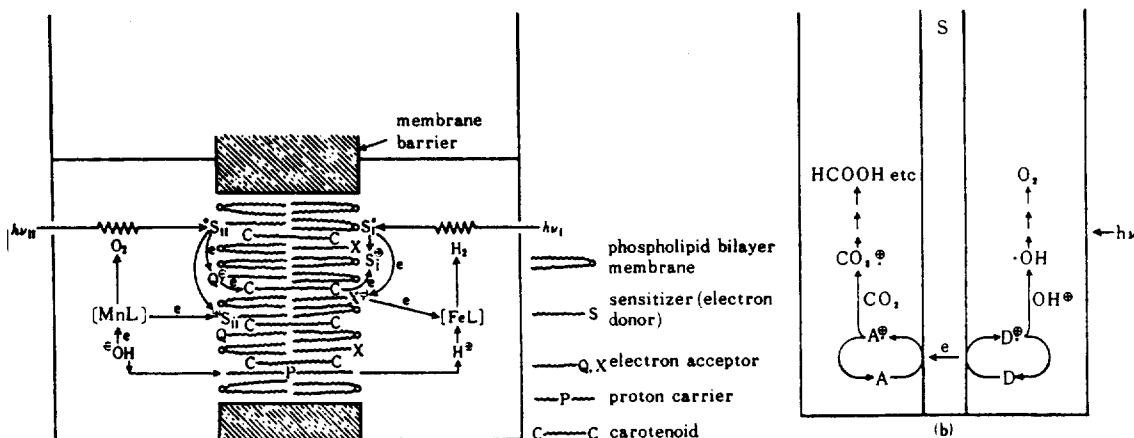
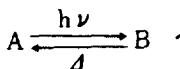


Fig. 9. Proposed electron transport membranes to separate oxidizing and reducing sites. (a) a model of a thylakoid membrane with a phospholipid bilayer. (from M. Calvin, *Acc. Chem. Res.*, 11, 369 (1978). (b) A system with a semiconductive polymer membrane.

## 5-2. Polymer-supported catalyst

가능성이 불투명한 광합성 시스템의 모방과는 달리 실제적인 관점에서 태양열의 이용에 많은 관심이 기울어져왔다. 태양열난방 가옥에서는 열매체가 태양에너지에 의하여 가열되어 지하에 저장되고 있으며 이러한 물리적 공정과 함께 endothermic photoisomerization반응을 이용하여 태양에너지를 저장하려는 방법도 있다.



photoisomerization을 이용하기 위해선

- (1) A의 흡광도가 커야하며 solar spectrum과 일치한다.
- (2) A→B전환의 양자효율이 높다.
- (3) A와 B의 흡광띠가 다르다.
- (4)  $\Delta H_{A \rightarrow B} > 0$
- (5) B가 실온에서 안정하며 열이나 촉매하에서

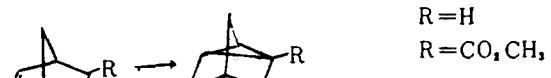
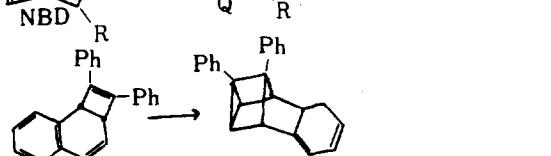
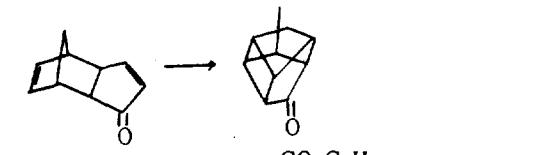
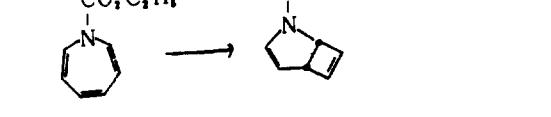
B→A의 회복이 쉽게 일어난다.

- (6) A의 가격이 저렴하다.

등의 조건을 만족해야 한다. endothermic photoisomerization을 일으키는 물질들을 Table 6에 나타냈다. 고분자는 그 자체로는 에너지를 저장하는 물질로 쓰이지 않으나 촉매로써 유용하다. norbornadien유도체 NBD에서 Q로의 광화학적 전환은 CuCl<sub>2</sub>, 금속차물 또는 triple sensitizer등에 의하여 증감되어 열적 역반응은 Pd(NBD)Cl, IRh(NBD)Cl<sub>2</sub>등에 의하여 활성화된다. 이러한 증감제나 촉매들을 고분자에 bound시켜 사용하였을 경우의 장점으로는,

- (1) 증감제가 태양에너지 수집기에 고정되어 열 발생용 촉매와 섞이는 것을 방지하며,
- (2) 비극성 고분자의 경우 NBD와의 친화력이 좋아 광증감제의 주위에 NBD의 농도가 증

Table 6. Energy Storage by Endothermic Photoreaction

Photoreaction	Longest wavelength of effective irradiation (nm)	Quantum yield	$\Delta H (Jg^{-1})$
$\text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + 1/2 \text{Cl}_2$	600	1.0	575
	R=H R=CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	366 334	0.5 0.5
	366	0.3	400
	366	0.4	470
	458	0.013	255

가하여,

- (3) 고분자 광증감제가 에너지수집기능이 있으며 광증감효율이 증가한다.  
등이 있다.

## 6. 광에너지→전기에너지 전환

광전지는 빛을 쪼이면 전하의 분리가 일어나 전위차가 생기는 것을 이용한 것으로 전식광전지와 습식광전지가 있다. 전식광전지로 대표적인 것이 실리콘광전지이나, 실리콘단결정의 제조경비가 많이 드는 단점을 갖고 있다. 현재는 무정형 실리콘을 이용하려는 연구가 많이 진행되고 있다.

고전도성 고분자를 광전지에 이용할 수 있는 가능성은 고려해보면, polyacetylene은 저저항 반도체이며 film 형태로 얻을 수 있는 등 대부분의 조건을 만족하므로 고분자물질중 가장 유망한 고분자소재이나 안정한 p-n junction을 형성시키는 문제와 물질의 변질을 막는 문제가 남아

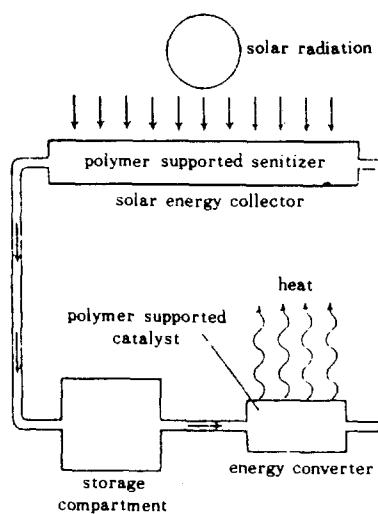


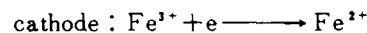
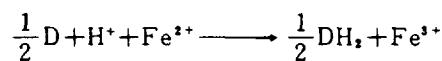
Fig. 10. A conversion system for photo-chemical→thermal energy using polymer-supported catalysts. (from R. R. Hautala, J. Little & E. Sweet, *Solar Energy*, 19, 504 (1977).)

있다. 현재까지는 유기고분자가 전식광전지의 소재로 무기반도체와 경쟁할 확률은 매우 희박하다.

습식광전지는 단위부피 또는 단위무게당 출력과 사용기간이 전식광전지보다 멀어지나 광화학전지는 광에너지를 저장하는데 유용하다.

광합성 시스템에 있어서 excited된 thylakoid membrane의 전하 분리능력은 음극에서의 산화 및 양극에서의 환원에 의하여 전기로 전환 시킬 수 있으며 이것을 이용하여 광전지를 만들 수 있다. 그러나 앞의 Fig.에서 bilayer membrane은 기계적 강도가 약하기 때문에 millipore filter로 지지해야 하며 따라서 전하분리를 위한 고분자막이 필요하다. 여기서도 유사 광합성 시스템에서와 마찬가지로 전하분리의 초기 단계에서 전하의 역이동이 방지되어야 한다.

thiazine dye D (thionine, methylene blue 등) 와  $\text{Fe}^{3+}$  이온의 광산화 환원 시스템은 잘 알려진 습식광전이나 이 장치의 결점은 어두울 때  $\text{Fe}^{3+} + \text{DH}_2$ 의 빠른 역반응이다.



만약 역반응을 방지할 수 있으면 에너지저장이 가능하다.  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  짹 대신, azrene(Az)을 전자이동의 매체로 하여 ascorbic acid 나 allylthiourea(RED)를 사용하여  $\text{D}^\ominus$  와  $\text{RED}^\oplus$ 의 분리에 성공한 보고도 있다.



## 7. 앞으로의 전망

현재까지는 합성고분자 자체가 에너지전환에 직접 관여하는 실용성 있는 에너지 전환장치는 없다. 앞으로의 에너지문제는 석탄, 석유등의 화학에너지의 고갈에서 오는 것이며 대체에너

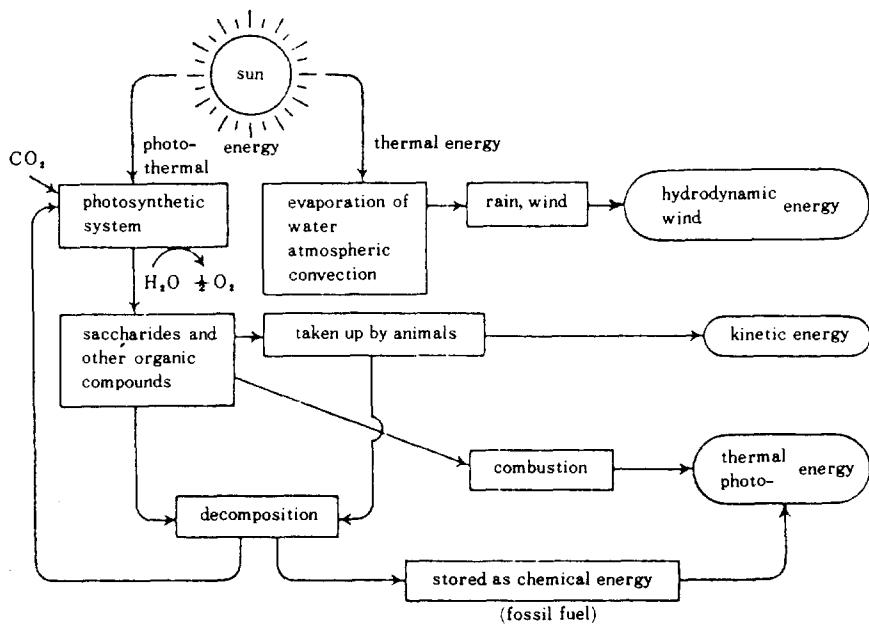


Fig. 11. Material and energy circulation in nature.

지로 많은 것을 생각할 수 있으나 핵에너지로 세외하고는 대부분 태양에너지(광에너지, 열에너지)에서 유래된 것이다(Fig. 11).

이러한 관점에서 태양에너지의 화학에너지로 전환은 많은 화학자들이 관심을 갖는 분야이다. 고분자소재는 태양에너지 장치의 구조물로써 사용되어 왔고, 에너지 전환의 가능소재로 사용이 가능하게 된다면, 뛰어난 기계적 물성과 더불어 전환장치에 혁신적인 발전을 가져다 주리라 예상된다.

### 참 고 문 헌

1. C.G. Gebelein, D.J. Williams, and R.D. Deanin "Polymers in Solar Energy Utilization" ACS Symposium Series 220 (1983).
2. D.McInnes Jr., M.A. Drug, P.J. Nigrey, D.P. Nairns, A.G. MacDiarmid, and A.J. Heeger, *Chem. Commun.*, 317 (1981).
3. W. Kuhn, A. Katchalsky, and H. Eisenberg, *Nature, Lond.*, 165, 514 (1950).
4. I.Z. Steinberg, A. Oplatka, and A. Katchalsky

*Nature, Lond.*, 210, 568 (1966).

5. Y. Osoda and H. Saito, *Makromol. Chem.*, 176, 2761 (1975).
6. G. Smets, *Pure Appl. Chem.*, 42, 516 (1975).
7. G. Smets, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 13, 2223 (1975).
8. H. Kamogawa, M. Kato, and H. Sugiyama, *J. Polym. Sci.*, A-1 6, 2967 (1968).
9. S. Tazuke and N. Kitomure, *Nature, London*, 275, 301 (1978).
10. T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, and H. Honda, *Nature, London*, 277, 637 (1979).
11. B. Katsusin-Razem, M. Wong, and J.K. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1679 (1978).
12. S. Tazuke, Y. Kawasaki, N. Nitamura, and T. Incue, *Chem. Lett.*, 251 (1980).
13. M. Calvin, I. Willner, G. Laane, and J.W. Ottos, *J. Photochem.*, 17, 195 (1981).
14. R.R. Hanfala, J. Little, and E. Sweet, *Solar Energy*, 19, 503 (1977).
15. R.B. King and E.W. Sweet, *J. Org. Chem.*, 44, 385 (1979).