J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 30, No. 3. September, 2013. 461~471
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2013.30.3.461

양자성, 비양자성 이온성 액체와 새롭게 합성된 낮은 밴드갭을 갖는 고분자와의 상호작용에 의한 전기적,광학적 특성 연구

김중일 · 김인태†

광운대학교 화학과

(2013년 8월 16일 접수; 2013년 9월 24일 수정; 2013년 9월 24일 채택)

Electrical and Optical Properties of Newly Synthesised Low Bandgap Polymer with Protic and Aprotic Ionic Liquids.

Joong-Il Kim · In-Tae Kim†

Department of Chemistry, Kwangwoon University 139-701, Korea

(Received August 16, 2013 ; Revised September 24, 2013 ; Accepted September 24, 2013)

Abstract : Use of low bandgap polymers is the most suitable way to harvest a broader spectrum of solar radiations for solar cells. But, still there is lack of most efficient low bandgap polymer. In order to solve this problem, we have synthesised a new low bandgap polymer and investigated its interaction with the ILs to enhance its conductivity. ILs may undergo almost unlimited structural variations; these structural variations have attracted extensive attention in polymer studies. In addition to this, UV-Vis spectroscopy, confocal Raman spectroscopy and FT-IR spectroscopy results have revealed that all studied ILs (tributylmethylammonium methyl sulfate [N_{1444}][$MeSO_4$] from ammonium family) and 1-methylimidazolium chloride ([MIM]Cl, and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [Bmim]Cl from imidazolium family) has potential to interact with polymer. Further, protic ILs shows enhanced conductivity than aprotic ILs with low bandgap polymer. This study provides the combined effect of low bandgap polymer and ILs that may generate many theoretical and experimental opportunities.

Keywords : New low bandgap polymer, Ionic liquids(ILs), Interaction, H-Bonding Conductivity

1. 서 론

현대 연구에 있어 전도성 고분자와 이온성 액체(ILs)간의 상호작용 연구[1-10]는 특히, 염료 감응 태양전지[11], Supercapacitors[12], 리튬 이온 전지[13], 연료 전지[14]를 고체상태 고분자전해질로 대체하려는 분야에서 주목받고 있다. ILs는 유기물 또는 무기물과 약하게 배위되어 상호작용을 일으킨다[15-18]. ILs의 잠재적인 활용성과 응용성은 관련된 모든 분야에서 급격히 증가해오고 있다[19-27]. 특히 물리화학적 특성은 양이온과 음이온의 구조와 특성에 매우 민감하다[14,15,17]. 이러한 특징 (높은 전도도, 넓은

†Corresponding author
(E-mail : itkim@kw.ac.kr)

전기화학적 통로, 높은 화학적, 열적 안정성)은 고분자와 IL의 혼합물의 사용과 특성 연구에 도움을 줄 것이다. Homopolymer[28], copolymer [29], crosslinked polymer[30], block copolymers [31-36]와 IL 혼합물에서 전도도가 증가되는 고분자가 많이 발견되었다. 그 중 poly (methyl methacrylate)와 [EMIm-TFSI] (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide)의 가교된 이온성 젤은 100 ℃ 에서도 높은 이온 전도도를 보인다는 연구 결과가 보고되었으며[30], Gwee는 블록공중합체인 poly(styrene-b-methyl methacrylate)와 [EMIm-TFSI]의 혼합물이 국소적인 배향과 형태학에 상당한 영향을 받아 homopolymer/IL 혼합물과 비교했을 때 이온성 전도도를 더 향상시킨다는 것을 알아냈다[37]. 게다가 Cheng은 $P(EO)_{20}LiTFSI$ 전해질에 [BMPyTFSI](1-butyl-4-methylpyridinium bis(trifluoroethanesulfonyl) imide)를 첨가하여 이온성 전도도의 증가됨을 확인하였고, [BMPyTFSI]의 농도를 높였을 때 40℃에서 6.9×10^{-4} S/cm 의 값을 나타냈다[38]. 그리고 Thomas E.Suttoz는 PEO{poly(ethylene oxide)} 또는 PVdF-HFP{poly(vinylidenefluride-co-hexafluoropropene)}와 ILs인 [MMPIBF$_4$] (1-n-propyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoborate),[MMPIPF$_6$](1-n-propyl-2,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate)의 혼합을 통해 이온성 전도도가 증가된다는 것을 밝혀냈다[39]. 그리고 Dobbelin은 ILs가 PEDOT:PSS film에서 전도도 증가제로써 매우 좋은 효과를 보인다는 것을 증명하였다[40]. 하지만 현재까지 낮은 밴드갭을 보이는 전도성 고분자와 ILs의 상호작용과 전도도에 관련된 연구는 아직까지 부족하다. 낮은 밴드갭을 갖는 고분자는 유기 태양전지로 응용이 가능하기 때문에 주목받고 있다[41]. 그 이유는 저렴한 가격과 열적 비용, 용액 공정, 높은 프로세싱 속도와 기판의 유연성을 들 수 있다. 1990년대 초 유기 태양전지는 낮은 효율과 짧은 수명을 보였으나 [42] 최근 연구에서는 높은 효율을 보이며 장기간 사용할 수 있게 되었다[43,44]. 이러한 변화가 나타나게 된 가장 중요한 요소는 고분자의 구조이다[45]. 지난 몇 년간 많은 연구 그룹은 유기태양전지에 응용될 수 있는 낮은 밴드갭을 갖는 전도성 고분자의 사용과 합성을 보고하였다[46-49]. 이 같은 고분자는 전자 주개와 받개 부분이 반복되어 있는 공중합체 형태로 되어 있다. 이러한 구조는 주개와 받개가 컨쥬게이션 결합이 되어 있으며, 주개와 받개가 서로 결합되지 않은 구조 보다 낮은 HOMO(High occupied molecular orbital)와 LUMO(Lowest unoccupied molecular orbital)사이의 에너지 차이를 통해 전자의 이동이 원활해진다[50]. 하지만 대부분의 전도성 고분자들은 제한된 범위의 태양광 스펙트럼의 흡수 또는 상대적으로 낮은 전하 이동도를 갖고 있다[51-55]. 이러한 문제를 해결하기 위해 이 연구에서 stille reaction을 사용하여 낮은 밴드갭을 갖는 전도성 고분자를 합성하였다. 여기에 추가적으로 ammonium, imidazolium을 기반으로 한 ILs 와 전도성 고분자 사이의 상호작용을 알아냈고, 이로 인해 전도도가 증가한다는 것을 확인하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

고분자와 이온성 액체의 합성에 이용되는 시료들은 시그마 알드리치(미국)에서 공급받았으며, 추가적인 정제 없이 사용하였다. [MIM]Cl (1imethyl imidazolium chloride) 역시 시그마 알드리치에서 주문하였으며, 매우 높은 순도를 지녔기에 추가적인 정제 없이 사용하였다. 나머지 이온성 액체는 연구실에서 합성하였으며, ^{1}H-NMR을 이용해 분석하였다.

합성된 고분자는 Jeol MSL 300 spectrometer를 이용하여 ^{1}H NMR 과 ^{13}C NMR spectra를 확인하였다. Gel permeation chromatography (GPC)의 경우 폴리스티렌 표준 용액을 기준으로 하여 THF에 녹여 측정하였다. UV-Vis spectrophotometer S-3100의 파장 분해능은 0.95 nm 이고 정확도는 ± 0.5 nm 이다. 재현성은 ± 0.02 nm 이다. FT-IR은 Bomem MB Series MB100을 사용하였다. 고분자와 이온성액체 혼합물의 Raman spectra는 현미경(100x)을 사용하여 입사 레이저 선속을 샘플에 집중시켰다. 산란된 빛은 같은 대물렌즈에서 수집된 후 charge-coupled-device array detector에서 검출되었다. 전기 전도도 측정은 4회로 기판 장치를 이용하였다. 고분자 필름의 두께는 Alpha-Step profilometer로 측정되었다.

2.2. 이온성 액체(ILs)의 합성

2.2.1 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride ([Bmim]Cl)의 합성

1-methylimidazole(1.25 mol) 을 toluene (125 mL)에 녹인 후 0 ℃에서 1-chlorobutane (1.38mol)을 넣은 후 110 ℃로 가열하며 24시간 동안 환류시킨다. 그 후 -20 ℃에서 12시간 동안 냉각시킨다. 톨루엔을 경사하면 점성이 있는 오일/세미 솔리드가 되는데 이를 acetonitrile로 재결정을 한 후 ethyl acetate로 재결정을 다시 하면 하얀 결정 고체가 생성된다. 이를 압력을 줄이면서 건조시키면 [BMIM]Cl을 86%의 수율로 얻을 수 있다. ^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 10.54 (1H, s), 7.55 (1H, m), 7.40 (1H, m), 4.26 (2H, t, J = 7.3 Hz) , 4.11 (3H, s), 1.82 (2H, m), 1.30 (2H, m), 0.89 (3H, t, J = 7.3 Hz).

2.2.2. Tributylmethylammonium methyl sulfate ([N_{1444}][$MeSO_4$])의 합성

Dimethyl sulfate (0.1 mol)을 건조된 toluene (50 mL)에 녹인 후 tributylamine (0.2 mol)을 toluene (150 mL)에 녹인 후 질소가스 하에서 25 ℃에서 천천히 넣어준다. 그 후 상온에서 6시간 혼합시킨다. 이온성 액체 상태는 ethyl acetate (3 × 15 mL)를 이용해 닦아준다. 그 후 남아있는 물을 저압하여 가열하여 제거하면 [N1444][$MeSO_4$]를 89%의 수율로 얻을 수 있다.^{1}H-NMR(400MHz,DMSO-d_6): δ = 3.36 (s, 3H), 3.20 (m, 6H), 2.95 (s, 3H), 1.60 (m, 6H), 1.30 (6H, q, J = 7.5 Hz), 0.92 (9H, t, J = 7.3 Hz).

2.3. Stille reaction을 이용한 전도성 고분자의 합성

Reflux condenser가 설치된 100mL 3 neck round bottom flask에 magnetic bar를 넣고, 4,6-dibromo-2-heptadecyl-thieno[3,4-d]thiazole [46] (0.35 g, 0.065 mmol)과 1-(dibutyl((E)-2-(tributylstannyl)vinylstannyl)butane (0.39 g, 0.065 mmol)를 toluene(20 mL)에 넣고 N_2 gas를 흘려준다.이 용액을 교반시키면서 온도를 서서히 올려 혼합물들이 투명한 용액이 되면 곧 바로 $Pd(PPh_3)_4$(0)(0.02g,0.025 mmol) 을 첨가하고 온도를 120 ℃ 까지 서서히 올린다. 이때 색이 급격하게 어두워지며 용액은 전체적으로 보라색 빛이 약간 도는 검은 색을 띤다. 72시간가량 교반시키면 색 변화는 더 이상 일어나지 않으며, 반응이 거의 종결되었음을 TLC를 통해서도 확인할 수 있다. 반응이 완결되면 고분자의 끝부분에 남은 Br과 Sn을 제거 해주기 위해 2-tributylstannylthiophene과 2-bromothiophene을 1시간 간격으로 첨가해 준다. 혼합물은 상온으로 서서히 냉각시키고 용매를 evaporation 시켜 제거해준다. 그후, 메탄올, 아세톤이 순환되는 Soxhlet extrator를 이용하여 고분자의 정제과정을 거치면 검은색의 필름 형태인 PHVTT(0.22 g, 81 %)을 얻을 수 있다. Mn= 9,980, Mw= 26,499, PD = 2.655. ^{1}H NMR(400MHz, $CDCl_3$): δ =7.19(m,1H),7.17 (m,1H),2.92 (m,2H),1.79 (m,2H),1.22 (m,28H),0.81 (m,3H) ppm; ^{13}C NMR (400MHz,$CDCl_3$): δ = 22.71,29.40,29.79,31.95, 76.68,77.00,77.32,133.01,140.97,142.91,170.90ppm;FT-IR(KBr) ν 3002,2941,2880,1620cm^{-1}.

2.4. 샘플 준비

각 샘플은 고분자 0.001 g과 각각의 IL 0.003 g을 $CHCl_3$ 3 mL에 녹인 후 8시간 동안 교반하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

밴드갭은 고분자를 기반으로 한 태양 전지에서 매우 중요한 역할을 한다. 이 밴드갭의 영향을 미치는 요소들은 체인 간 이동, 분자간 상호작용, 결합 길이 교대,π-conjugation의 길이 등이 있다. 낮은 밴드갭을 갖는 전도성 고분자의 중요하게 생각되는 부분은 바로 전자 주개 부분의 높은 HOMO(High occupied molecular orbital)에너지와 받개 부분의 낮은 LUMO(Lowest unoccupied molecular orbital)에너지 레벨의 차이이다. 이러한 모든 면을 고려한 후 우리는 새로운 low bandgap polymer인 PHVTT(Poly(2-heptadecyl-4-vinylthieno[3,4-d]thiazole)을 설계 및 합성할 수 있었다. 이 고분자의 구조는 Fig. 1.에서 보여진다.

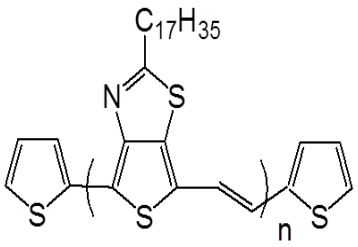


Fig. 1. Structure of newly synethesized low bandgap polymer (Poly(2-heptadecyl-4-vinylthieno[3,4-d]thiazole) (PHVTT))

위 고분자는 긴 conjugation 결합을 통하여 밴드갭을 낮추는데 효과적인 구조를 나타내고 있다. 전도성 고분자의 UV-vis absorption spectra는 Fig. 2에서 보여지는 것과 같이 광학적 밴드갭을 나타내면서 750 nm 파장에서 흡수하는 것을 볼 수 있다.

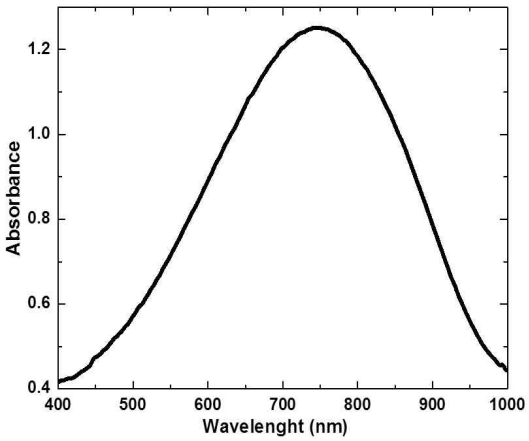
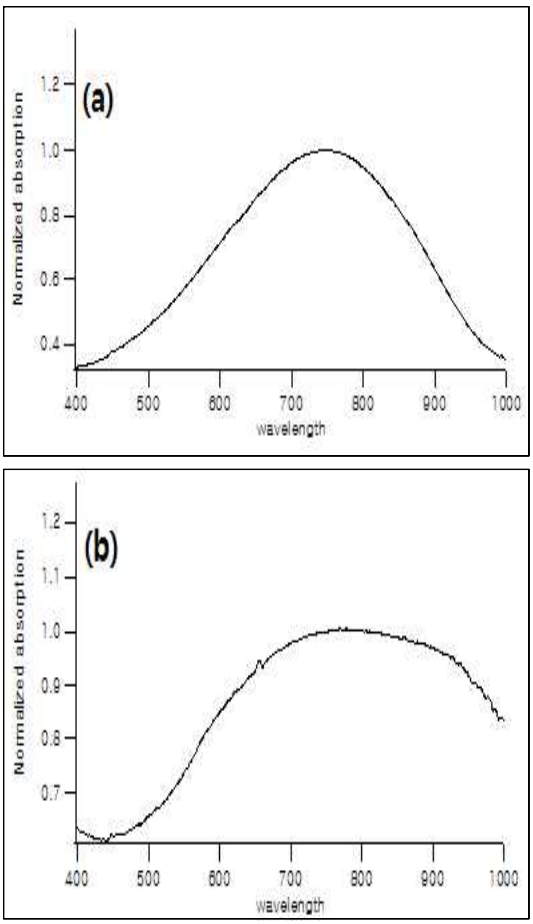


Fig. 2. UV-visible absorption spectra of Poly(2-heptadecyl-4-vinylthieno[3,4-d]thiazole) (PHVTT) polymer.

흡수 영역이 600 nm파장 이상에서 흡수하는 것을 보아 고분자의 밴드갭이 낮다는 것을 알 수 있다.Bundgaard등에 의하면 유효 광자 효율은 35.6%, 최대 이론적 전자 밀도는 20.8 mA/cm^2 라는 결과로 부터[41] 이 효율을 증가시키기 위하여 이온성 액체(ILs)와 전도성 고분자인 PHVTT와의 상호작용 연구를 진행하였다. 우리는 UV-Vis spectroscopy, Raman spectroscopy, FT-IR spectroscopy 을 통해 ILs와 전도성 고분자사이의 상호작용을 연구하였다. 또한 우리는 이온성 액체의 유무에 따른 차이를 연구하였다.

UV-Vis spectroscopy을 이용한 ILs와 고분자의 상호작용

전도성 고분자와 ILs사이의 혼화성은 역학적으로나 전도성에서나 꽤 중요한 요소이다. 혼화성을 갖기 위해서 무엇보다 중요한 것은 전도성 고분자와 ILs사이의 분자간 상호작용이다. UV-Vis spectroscopy는 우리가 합성한 전도성 고분자와 ILs 사이의 실질적인 실험 결과를 제공한다.



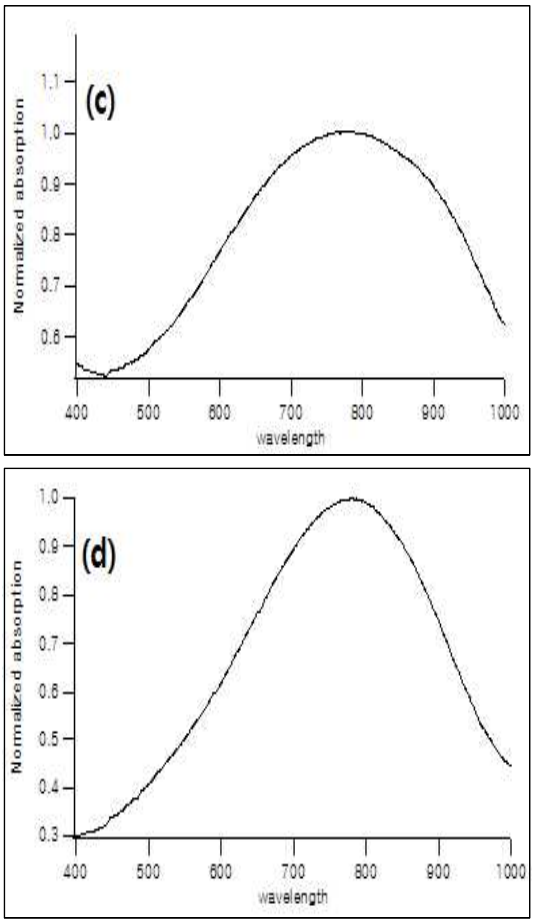


Fig. 3. UV-visible absorption spectra of Poly(2-heptadecyl-4-vinylthieno[3,4-d]thiazole) (PHVTT) (a) and PHVTT/ILs mixtures (PHVTT/[Bmim]Cl(b), PHVTT/[Mim]Cl(c), PHVTT/[N1444][$MeSO_4$] (d).

Fig. 3에서 보듯이 전도성 고분자 단독으로 존재할 때 보다 ILs와 혼합하였을 때 bathochromic shift가 진행되는 것을 확인할 수 있다. 고분자 단독으로 존재하였을 때는 750nm에서 최대 흡수 파장을 보인 반면에 [N1444][$MeSO_4$]와 혼합하였을 경우 795 nm에서 최대 흡수파장을 나타냈고,[Bmim]Cl과 혼합하였을 경우 790 nm에서 최대 흡수 파장을 보였다. 이것은 비양자성 암모늄 이온성 액체가 전도성 고분자와 강하게 상호작용함을 나타내는 것이다. 반면 [MIM]Cl과 같은 양자성 이온성 액체와 혼합하였을 경우 781nm에서 최대 흡수 파장을 보였다. 이러한 작은 변화 역시 고분자와 상호작용 하고 있음을 나타내는 것이다.이러한 UV-vis spectroscopy 결과들은 양자성, 비양자성 이온성 액체 둘다 고분자 표면과 상호작용이 잘 이루어지고 있음을 보여준다. 이러한 상호작용을 뒷받침하기 위해서 confocal Raman spectroscopy를 사용하였다.

Confocal Raman spectroscopy를 사용한 polymer와 ILs의 상호작용

상호작용을 설명하기 위해서, 우리는 공간적인 분해능의 이점을 얻을 수 있는 confocial microscope를 사용한 confocal Raman spectroscopy를 활용하였다[56]. Confocial scanning laser microscopy를 사용하여 침투되는 외부 요인을 제거하고 분자의 진동에너지를 효과적으로 모니터링할 수 있는 이점을 갖고 있다[56]. 그러나 Raman 신호는 일반적으로 Raman scattering과 excitation laser beam으로 인한 고분자 막 침투력의 증가로 상당히 약해진다. 그러므로 laser는 높은 선택성과 감도를 유지하기 위하여 손상되지 않은 상태로 고분자 내부에 쪼여주어야 한다. 광학적 시스템의 공간적 분해능은 고분자 표면에서 흡수된 IL로부터 나온 일부 신호를 제거 했다. Fig. 4에서처럼 고분자는 1271,1395,1561 cm^{-1} 에서 중요한 Peak를 나타냈다. 반면 [N1444][$MeSO_4$]와 고분자를 혼합하였을 경우에는 1272, 1400, 1563 cm^{-1} 에서 peak가 관찰되었다. 이러한 shift들은 고분자와 [N1444][$MeSO_4$] 사이에 상호작용이 있음을 나타낸다. 그리고 [MIM]Cl과 혼합하였을 경우에는 1273, 1401, 1564 cm^{-1}, [BMIM]Cl과 혼합하였을 경우에는 1268, 1403, 1552 cm^{-1} 에서 관찰되었다.이러한 모든 shift들은 ammonium, imidazolium 의 양자성,비양자성 모두 전도성 고분자와 강하게 상호작용을 일으키고, 고분자의 성질을 변화시킨다는 것을 보여준다. 이와 더불어 우리는 또한 FT-IR spectroscopy과 이론적 연구를 통해서 위에서 언급한 상호작용을 연구했다.

FT-IR spectroscopy 분석을 통한 polymer와 ILs와의 상호작용

FT-IR spectroscopy와 이론적 연구는 고분자

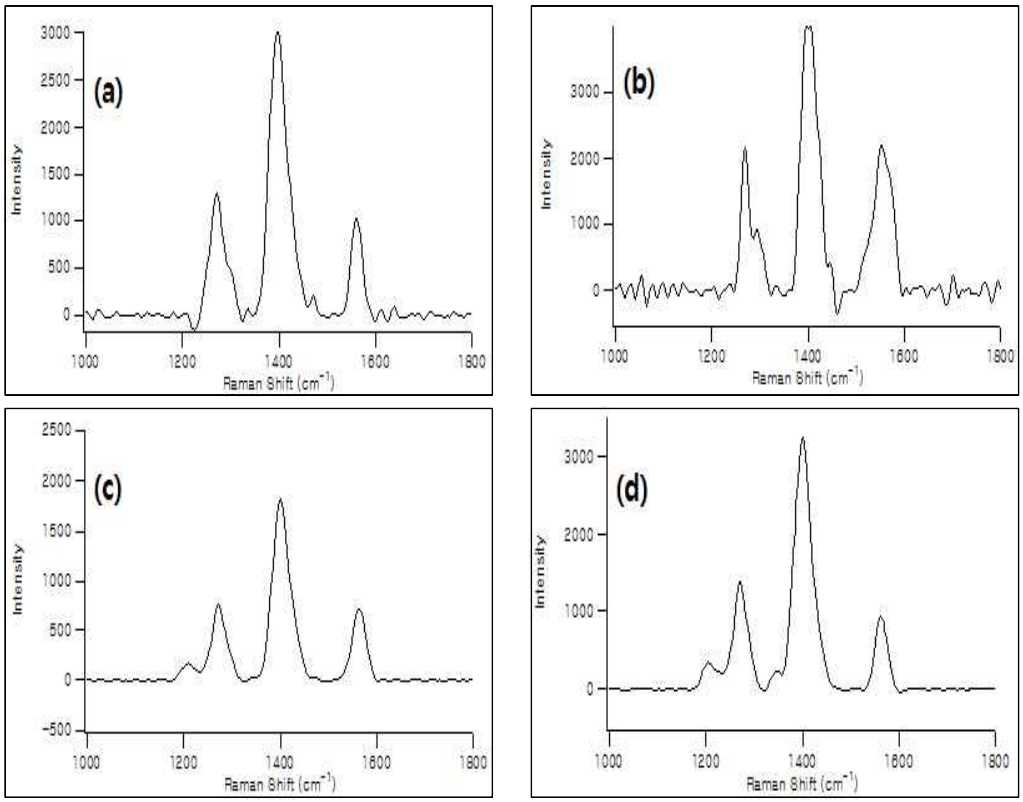


Fig. 4. Confocal Raman spectra of Poly(2-heptadecyl-4-vinylthieno[3,4-d]thiazole) (PHVTT)(a) and PHVTT/ILs mixtures {PHVTT/[Bmim]Cl(b), PHVTT/[Mim]Cl(c), PHVTT/[N1444][$MeSO_4$](d)}.

와 ILs 사이의 상호작용을 연구하는데 있어 또다른 중요한 방법이 된다. 전도성 고분자와 고분자/ILs 혼합물의 IR spectra는 Fig. 5에서 보다시피 거의 일치하지만 약간의 shift가 진행되었음을 알 수 있다.

전도성 고분자의 IR spectrum을 분석해보면 알킬체인의 경우 2851,2920cm^{-1},C=C 결합은 1465, 1521 cm^{-1}에서 peak가 나타난다.비양자성 이온성 액체인 [N1444][$MeSO_4$] 상호작용을 진행하였을 때에는 알킬 체인이 2963 과 2876

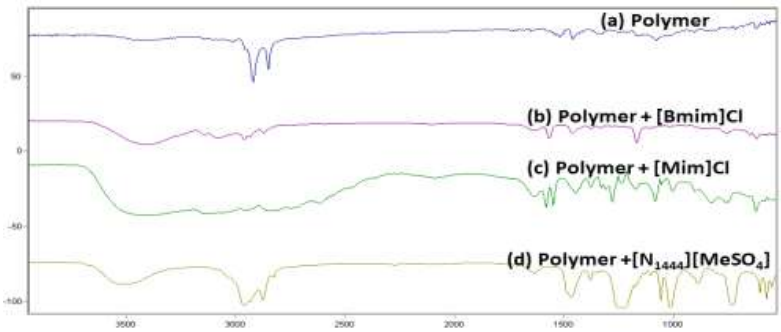


Fig.5. Polymer and polymer/IL mixtures FT-IR spectrum.

cm^{-1}, C=C 결합은1636, 1470 cm^{-1} 으로 더 긴 파장에서 나타났다.이러한 흡수 밴드의 shift는 [N1444][$MeSO_4$]와의 상호작용에 의하여 변화한 것이다. 또한 양자성 IL인 [MIM]Cl의 경우에서도 알킬 체인은 2622,2971 cm^{-1} , C=C 결합은 1551, 1584 cm^{-1} 로 변화되었으며 비양자성 IL인 [BMIM]Cl과 상호작용을 진행한 후에는 알킬 체인이 2873, 2961 cm^{-1}, C=C 결합은 1465, 1572 cm^{-1} 로 변화되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 전도성 고분자와 ILs 사이의 상호작용에 의한 것으로 확인하였다.

IL과 고분자와의 상호작용에 의한 전도도

전도성 고분자의 전도도를 증가시키는 것은 현재 매우 중요한 이슈이다. 전도도를 증가시키는 방법은 여러 가지가 있는데 그 중 이차 도펀트를 이용하거나, 여러 종류의 알콜류(diethylene glycol, meso-erythritol, 1,2,3,4,-tetrahydroxybutane, 2-nitroethanol, glycerol, or sorbitol)와 고비점 용매(dimethyl sulfoxide, tetrahydrofuran, and dimethylformamide)를 혼합하는 방식이 대표적이다[57-61]. 하지만 이러한 방식은 문제점이 존재한다. 그래서 본 연구진은 ILs를 이용하여 전도도를 증가시키는 실험을 진행하였다. 이유는ILs와 전도성 고분자 사이의 상호작용이 진행됨을 실험적, 이론적결과를 통해 확인함으로써 전도도 증가에 대한 가능성을 보았기 때문이다. 새롭게 개발된 전도성 고분자의 전도도는 상온에서 7.0 × 10-10 Scm^{-1} 를 나타냈다. 반면, ILs와 고분자를 혼합했을 경우 전도도의 변화를 볼 수 있었는데, 비 양자성 IL인 [N1444][$MeSO_4$]과 [BMIM]Cl과 혼합하였을 경우에는 각각 4.0 × 10-7 Scm^{-1} , 2.7 × 10-6 Scm^{-1} 를 나타내었다. 그리고 양자성 IL인 [MIM]Cl과 혼합하였을 경우 본 실험에서 가장 높은 2.6 × 10-5 Scm^{-1}의 전도도를 보였다. 이는 전도성 고분자와 ILs 간의 상호작용에 의한 결과로 볼 수 있으며 그 중 수소 결합이 진행되었을 때 전자 구인성의 특징을 갖게 된다. 이는 다른 치환기의 전자 밀도가 상당히 줄어들어 활성화 에너지를 높이게 된다. 이러한 영향은 경쟁적으로 수소 결합에 의해 분자간 오버랩이 길어지며 활성화 에너지를 감소시키는 효과를 나타낸다. 이러한 결과를 통해 수소 결합에 의한 상호작용이 전도도 증가에 상당히 기여한다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

우리의 많은 실험적 자료를 토대로 양자성,비양자성 ILs와 새롭게 합성된 낮은 밴드갭을 갖는 전도성 고분자 사이의 상호작용을 UV-Vis spectroscopy, Raman spectroscopy, FT-IR spectroscopy을 이용하여 설명하였다. 우리는 양자성 imidazolium IL이 비양자성 ILs에 비해 수소 결합하려는 경향이 더 높다는 것을 확인하였다. 양자성과 비교하여 전도도가 증가되는 정도는 낮지만, 비양자성 ILs 역시 좋은 전도도 증가제로 활용할 수 있다. 이러한 결과는 낮은 밴드갭을 갖는 전도성 고분자 연구 분야에서 매우 유용하며, 광학적 소자 성능 증가에 도움을 줄 것이다.

감사의 글

본 논문은 국방화생탐지 특화연구센터를 통한 국방과학연구소에서 지원하여 연구하였으며, 관계자 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. Liu Y, Lu C, Twigg S, Ghaffari M, Lin J, Winograd, and Q. M, Zhang , Direct Observation of Ion Distributions near Electrodes in Ionic Polymer Actuators Containing Ionic Liquids, Sci.Rep-U.K, **3**, 1-7 (2013).
2. Ye YS, Rick J, Hwang, BJ Ionic Liquid Polymer Electrolytes, J. Mater. Chem. A, **1,** 2719-2 43 (2013).
3. Winterton N, Solubilization of polymers by ionic liquids J Mater Chem **16,** 4281-4293 (2006).
4. Cheng H, Zhu C, Huang B, Lu M, Yang Y, Synthesis and Electrochemical Characterization of PEO-based Polymer Electrolytes With Room Temperature Ionic Liquids, Electrochemical Acta, **52,** 5789-5794 (2007).

5. Ohno H, Yoshizawa M, Ogihara W, Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids Electrochemical Acta, **50,** 255-261 (2004).
6. Rajput DS, Yamada K, Sekhon SS, Study of Ion Diffusional Motion in Ionic Liquid-Based Polymer Electrolytes by Simultaneous Solid State NMR and DTA J. Phys. Chem. B, **117,** 2475－2481 (2013).
7. Zhao Q, Soll S, Antonietti M, Yuan J, Organic Acids can Crosslink Poly(ionic liquid)s into Mesoporous Polyelectrolyte Complexes, Polym. Chem, **4,** 2432-2435 (2013).
8. M. J. Park, I. Choi , J. Hong, O. Kim, Polymer Electrolytes Integrated with Ionic Liquids for Future Electrochemical Devices, J. Appl. Polym. Sci, DOI: **10.** 1002/APP.39064 (2013).
9. Qiu B, Lin B, Yan F, Ionic Liquid/poly(ionic liquid)-Based Electrolytes for Energy Devices, **62,** 335-337 (2013).
10. de Carvalho R. N. L, Lourenco N. M. T, Gomes P. M. V, da Fonseca1 L. J. P, Swelling Behavior of Gelatin-Ionic Liquid Functional Polymers"J. Poly. Sci. Part B: Poly Phys **51,** 817-825 (2013).
11. Kawano R, Matsui H, Matsuyama C, Sato A, Susan MABH, Tanabe N, Watanabe M, High Performance Dye-Sensitized Solar Cells Using Ionic Liquids as their Electrolytes, J. Photochem. Photobiol A: Chem, **164,** 87-92 (2004).
12. Lee J, Panzer M. J, He Y, Lodge T. P, Frisbie C. D, Ion Gel Gated Polymer Thin-Film Transistors, J. Am. Chem. Soc, **129**, 4532-4533 (2007).
13. J. H. Shin, Henderson W. A, Scaccia S, Prosini P. P, Passerini S, Solid-state Li/LiFePO4 Polymer Electrolyte Batteries Incorporating an Ionic Liquid Cycled at 40 °C, J. Power. Sources **156,** 560-566 (2006).
14. Attri P, Reddy PM, Venkatesu P, Kumar A, Hofman T, Measurements and Molecular Interactions for N,N-Dimethylformamide with Ionic Liquid Mixed Solvents, J. Phys. Chem. B **114,** 6126-6133 (2010).
15. Welton T, Room-temperature Ionic Liquids Solvents for Synthesis and Catalysis, Chem. Rev, **99,** 2071-2084 (1999).
16. Seddon KR Ionic Liquids for Clean Technology, J. Chem. Technol. Biotechnol, **68,** 351-356 (1997).
17. Greaves T. L, Drummond C Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. J. Chem. Rev, **108,** 206-237 (2008).
18. Rogers R. D, Seddon K. R, Ionic liquids--solvents of the future?, Science, **302,** 792-793 (2003).
19. Davis J. H, "Task-Specific Ionic Liquids" Chem Lett **33,** 1072-1077 (2004).
20. Attri P, Venkatesu P, Kumar A, Activity and Stability of α-Chymotrypsin in Biocompatible Ionic Liquids: Enzyme Refolding by Triethyl Ammonium Acetate, Phys. Chem, **13,** 2788-2796 (2011).
21. Chiappe C, Pomelli C. S, Rajamani S, Influence of Structural Variations in Cationic and Anionic Moieties on the Polarity of Ionic Liquids J. Phys. Chem. B, **115,** 9653-9661 (2011).
22. Attri P, Venkatesu P, Kumar A, Water and a Protic Ionic Liquid Acted as Refolding Additives for Chemically Denatured Enzymes, Org. Biomol. Chem, **10,** 7475-7478 (2012).
23. Noda A, Bin Hasan Susan A, Kudo K, Mitsushima S, Hayamizu K, Watanabe M, Brønsted Acid－Base Ionic Liquids as Proton-Conducting Nonaqueous Electrolytes, J. Phys. Chem. B, **107,** 4024-4033 (2003).
24. Maia F. M, Rodriguez O, Macedo E. A, Free Energy of Transfer of a Methylene Group in Biphasic Systems of Water And Ionic Liquids [C3mpip][NTf2], [C3mpyrr][NTf2], and [C4mpyrr][NTf2], Ind. Eng. Chem. Res, **51,** 8061-8068 (2012).

25. Härdelin L, Thunberg J, Perzon E, Westman G, Walkenström P, Gatenholm P, Electrospinning of Cellulose Nanofibers From Ionic Liquids: The Effect of Different Cosolvents, J. Appl. Polym. Sci, **125,** 1901-1909 (2012).
26. Megaw J, Busetti A, Gilmore BF, Isolation and Characterisation of 1-Alkyl-3-Methylimidazo lium Chloride Ionic Liquid-Tolerant and Biodegrading Marine Bacteria, Plos One, **8,** e60806. doi:10.1371/journal.pone.0060806 (2013)
27. Hou X. D, Liu Q. P, Smith T. J, Li N, Zo M. H, Evaluation of Toxicity and Biodegradability of Cholinium Amino Acids Ionic Liquids, Plos One, **8,** e59145. doi:10.1371/journal.pone.0059145 (2013)
28. Martinelli A, Matic A, Jacobsson P, Borjesson L, Navarra MA, Panero S, Scrosati B A Structural Study on Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolyte Membranes. J Electroche m Soc **154,** G183-G187 (2007) .
29. Sekhon S. S, J. S Park, E. Cho, Y. G. Yoon, C. S. Kim, W. Y. Lee, Morphology Studies of High Temperature Proton Conducting Membranes Containing Hydrophilic/Hydrophob ic Ionic Liquids, Macromolecules, **42,** 2054-2062 (2009).
30. Susan M, Kaneko T, Noda A, Watanabe M, Ion Gels Prepared by in Situ Radical Poly merization of Vinyl Monomers in an Ionic Liquid and Their Characterization as Polymer Electrolytes, J. Am. Chem. Soc, **127,** 4976-4983 (2005).
31. He Y, Li Z, Simone P, Lodge T. P, Self-Assembly of Block Copolymer Micelles in an Ionic Liquid, J. Am. Chem. Soc, **128,** 2745-2750 (2006).
32. He Y, Lodge T. P, The Micellar Shuttle: Thermoreversible, Intact Transfer of Block Copolymer Micelles between an Ionic Liquid and Water, J. Am. Chem. Soc, **128,** 12666-12667 (2006).
33. He Y. Y, Boswell P. G, Bühlmann P, Lodge T. P, Ion Gels by Self-Assembly of a Triblock Copolymer in an Ionic Liquid, J. Phys. Chem. B, **111,** 4645-4652 (2007).
34. Simone PM, Lodge T. P, Micellization of PS-PMMA Diblock Copolymers in an Ionic Liquid, Macromol. Chem. Phys, **208,** 339-348 (2007).
35. Bai Z, He Y, Lodge T. P, Block Copolymer Micelle Shuttles with Tunable Transfer Temperatures between Ionic Liquids and Aqueous Solutions, Langmuir, **24,** 5284-5290 (2008).
36. Simone P. M, Lodge T. P, Lyotropic Phase Behavior of Polybutadiene-Poly(ethylene oxide) Diblock Copolymers in Ionic Liquids, Macromolecules, **41,** 1753-1759 (2008).
37. Gwee L, Choi J-H, Winey K. I, Elabd Y. A, Block Copolymer/Ionic Liquid Films: The Effect of Ionic Liquid Composition on Morphology and Ion Conduction, Polymer, **5,** 5516-5524 (2010).
38. Cheng H, Zhu C, Huang B, Lu M, Yang Y, Synthesis and Electrochemical Characterization of PEO-Based Polymer Electrolytes with Room Temperature Ionic Liquids, Electrochemical Acta, **52,** 5789-5794 (2007).
39. Thomas E. Sutto, Hydrophobic and Hydrophilic Interactions of Ionic Liquids and Polymers in Solid Polymer Gel Electrolytes J. Electrochem. Soc, **154,** P101-P107 (2007).
40. Döbbelin M, Marcilla R, Salsamendi M, Pozo-Gonzalo C, Carrasco PM, Pomposo JA, Mecerreyes D, Influence of Ionic Liquids on the Electrical Conductivity and Morphology of PEDOT:PSS Films, Chem. Mater, **19,** 2147-2149 (2007).
41. Bundgaard E, Krebs F. C, Low Band Gap Polymers for Organic Photovoltaics, Sol Energy Mater Sol Cells, **91,** 954-985 (2007).
42. Brabec C. J, Organic photovoltaics: technology and market, Sol Energy Mater Sol Cells, **83,** 273-292 (2004).
43. Krebs F. C, Spanggaard H, Significant

Improvement of Polymer Solar Cell Stability, Chem. Mater, **17,** 5235-5237 (2005).
44. Reyes-Reyes M, Kim K, Dewald J, Lopez-Sandoval R, Avadhanula A, Curran S, Carroll D. L, Meso-Structure Formation for Enhanced Organic Photovoltaic Cells, Org. Lett, **7,** 5749-5752 (2005).
45. Hoppe H, Sariciftci N. S, Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, J. Mater. Chem, **16,** 45-61 (2006).
46. I. T. Kim, J. H. Lee, S. W. Lee, New Low Band Gap Conjugated Conducting Poly (2-nonylthieno[3,4-d]thiazole): Synthesis, Characterization, and Properties, Bul. Korean. Chem. Soc, **28**, 2511-2513 (2007).
47. Hou J, Chen H. Y, Zhang S, Chen R. I, Yang Y, Wu Y, Li G, Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly Efficient Polymer Solar Cells, J. Am. Chem. Soc, **131**, 15586-15587 (2009).
48. J. H. Kim, C. E. Song, I. N. Kang, W. S. Shin, D. H. Hwang, A Highly Crystalline Low Band-Gap Polymer Consisting of Perylene and Diketopyrrolopyrrole for Organic Photovoltaic Cells, Chem. Commun, **49,** 3248—3250 (2013).
49. Dou L, You J, Yang J, Chen C-C, He Y, Murase S, Moriarty T, Emery K, Li G, Yang Y Tandem Polymer Solar Cells Featuring a Spectrally Matched Low-Bandgap Polymer, Nature Photonics, **6,** 180-185(2012).
50. Tautz R, Como E. D, Limmer T, Feldmann J, Egelhaaf H. J, von Hauff E, Lemaur V, Beljonne D, Yilmaz S, Dumsch I, Allard S, Scherf U, Structural Correlations in The Generation of Polaron Pairs in Low-Bandgap Polymers for Photovoltaics, Nature Communications, 3:970. Doi: 10.1038/ncomms1967, 1-8 (2013).
51. Boudreault P. T, Najari A, Leclerc M, Processable Low-Bandgap Polymers for Photovoltaic Applications" Chem. Mater, **23,** 456-469 (2011).
52. Hou J, Chen H-Y, Zhang S, Li G, Yang Y, Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer Based on Silole-Containing Polythiophenes And 2,1,3-Benzothiadiazole, J. Am. Chem. Soc, **130,** 16144-16145 (2008).
53. Liang Y, Feng D, Wu Y, Tsai S. T, Li G, Ray C, Yu L, Highly Efficient Solar Cell Polymers Developed Via Fine-Tuning of Structural and Electronic Properties, J. Am. Chem. Soc, **131**, 7792-7799 (2009)
54. Bijleveld J. C, Gevaerts V. S, Nuzzo D. D, Turbiez M, Mathijssen S. G. J, de Leeuw D. M, Wienk M. M, Janssen R. A. J, Efficient Solar Cells Based on an Easily Accessible Diketopyrrolopyrrole Polymer, Adv. Mater, **22,** E242-E246 (2010).
55. Piliego C, Holcombe T. W, Douglas J. D, C. H. Woo, Beaujuge P. M, Fre´chet J. M. J, Synthetic Control of Structural Order in N-Alkylthieno[3,4-c] Pyrrole-4,6-dione-Based Polymers for Efficient Solar Cells, J. Am. Chem. Soc, **132,** 7595-7597 (2010).
56. Pawley, J. B, Handbook of Biological Confocal Microscopy, Kluwer Academic Publisher s, Dordrecht, (1995).
57. Crispin, X. Jakobsson, F. L. E. Crispin, A. Grim, P. C. M. Andersson, P. Volodin, A. van Haesendock, C. Van der Auweraer, M.; Salaneck, W. R, Berggren M, The Origin of the High Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) Plastic Electrodes, Chem. Mater, **18,** 4354-4360 (2006).
58. Crispin X, Marciniak S, Osikowicz W, Zotti G, van der Gon A. W. D, Louwet F, Fahlman M, Groenendaal L, Schryver F. D, Salaneck W. R, Conductivity, morphology, interfacial chemistry, and stability of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-poly(styrene sulfonate): A photoelectron spectroscopy study, J. Polym.

Sci. Part B. Polym. Phys, **41,** 2561-2583 (2003).
59. J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, J. Joo, Enhancement of Electrical Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a Change of Solvents, J. Synth. Met, **126,** 311-316 (2002).
60. Ouyang J, Xu QF, Chu CW, Yang Y, Li G, Shinar J, On the Mechanism Of Conductivity Enhancement in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) Film through Solvent Treatment, J. Polymer, **45,** 8443-8450 (2004).
61. Ouyang B. Y, Chi C. W, Chen F. C, Xu Q, Yang Y, High-Conductivity Poly(3,4-ethylenedio xythiophene):Poly (styrene sulfonate) Film and Its Application in Polymer Optoelectronic Devices, Adv. Funct. Mater, **15,** 203-208 (2005).