

유연한 전기변색 소자를 위한 세공충진 고분자 전해질 멤브레인의 개발

박 현 정 · 이 지 현 · 강 문 성[†]

상명대학교 그린화학공학과

(2021년 10월 7일 접수, 2021년 10월 21일 수정, 2021년 10월 21일 채택)

Development of Pore-filled Polymer Electrolyte Membranes for Flexible Electrochromic Devices

Hyeon-Jung Park, Ji-Hyeon Lee, and Moon-Sung Kang[†]

Department of Green Chemical Engineering, Sangmyung University, 31 Sangmyungdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungnam 31066, Republic of Korea

(Received October 7, 2021, Revised October 21, 2021, Accepted October 21, 2021)

요 약: 유연한 전기변색 소자(electrochromic device, ECD)는 스마트 윈도우 등 다양한 분야에서 응용이 기대되는 유망한 기술이다. 고분자 전해질은 유연한 ECD의 탈-변색 성능 및 물리적 안정성을 결정하는 중요한 구성요소이다. 본 연구에서는 효과적인 유연한 ECD 제조 및 내구성 향상을 위해 치수안정성이 우수한 세공충진 고분자 전해질 멤브레인(PFPEM)을 개발하였다. 저렴하며 물리적 및 화학적 안정성이 우수한 폴리에틸렌 재질의 다공성 지지체의 세공에 접착력이 우수한 polyvinyl acetate와 이온전도도를 향상시킬 수 있는 polyethylene glycol을 사용하여 제조한 고분자 전해질을 증진하였다. 제조된 PFPEM의 최적 리튬 염(LiTFSI) 함량은 약 27 wt%에서 결정되었으며 우수한 치수안정성과 접착 강도 그리고 종래의 고분자 전해질에 근접하는 이온전도 특성을 가지고 있음을 확인하였다. 다공성 지지체의 사용으로 가시광 투과율이 저하되었으나 변색 상태에서는 오히려 장점으로 작용할 것으로 전망되었다.

Abstract: A flexible electrochromic device (ECD) is a promising technology that is expected to be applied in various fields such as smart windows. Polymer electrolyte is an important component that determines the bleaching-coloration performance and physical stability of flexible ECDs. In this study, a pore-filled polymer electrolyte membrane (PFPEM) with excellent dimensional stability was developed to effectively fabricate flexible ECDs and improve durability. Polyvinyl acetate, which has excellent adhesion, and polyethylene glycol, which can improve ionic conductivity, were filled in the pores of a porous substrate made of polyethylene, which is inexpensive and has excellent physical and chemical stability. The optimal lithium salt (LiTFSI) content of the prepared PFPEM was determined at about 27 wt%, and it was confirmed to possess excellent dimensional stability, adhesive strength, and ion conductivity close to that of conventional polymer electrolytes. Although the visible light transmittance was lowered by the use of the porous substrate, it was expected to act as an advantage in the colored state.

Keywords: flexible electrochromic device, polymer electrolyte, pore-filled polymer electrolyte membrane, dimensional stability, adhesive strength

1. 서 론

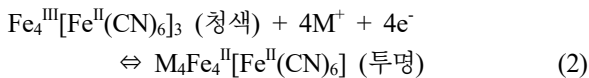
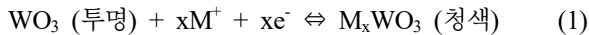
전기변색 소자(electrochromic device, ECD)는 일정한 구동 전압 하에서 가역적인 산화 및 환원 반응을 통해 가시광선 영역의 파장에 대한 투과율이 변화하도록

탈색 또는 변색이 일어나는 장치를 말한다[1]. 이러한 원리를 이용하여 스마트 윈도우는 건물에서 개인의 생활 보호나 냉방을 위한 에너지 사용의 감소 등에 사용하거나 자동차의 유리창 또는 선루프에 설치하여 태양광으로 인한 차 내부의 온도 상승과 눈부심을 방지할

[†]Corresponding author(e-mail: solar@smu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0002-5210-785X>)

수 있다[2-5]. ECD는 유리 전도기관 또는 유연한 고분자 전도기관을 사용하여 제작이 가능하다. 특히 유연한 기관을 사용한 ECD는 제조단가를 낮출 수 있으며 가벼우며 활용도가 높은 장점을 가지고 있다[6].

ECD는 indium tin oxide (ITO)와 같은 투명 전도성 전극, 전기변색층, 전해질 및 이온저장층으로 구성되어 있다[7]. 전기변색물질은 산화변색물질과 환원변색물질로 나뉘지는데 산화변색물질로는 Prussian blue (PB), CoO_x , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ir}(\text{OH})_x$ 등이 있으며 환원변색물질로는 WO_3 , MoO_3 , TiO_2 , V_2O_5 등이 사용될 수 있다[8]. 본 연구에서는 산화변색물질로 PB를 선택하였고 환원변색물질로 WO_3 를 사용하였다. PB는 산화상태에서 청색을 띠고 환원상태에서 투명하게 된다. 또한 WO_3 는 산화상태에서 투명하고 환원상태에서 청색으로 나타난다. 각 변색물질의 변색 및 탈색 반응을 식 (1) 및 (2)에 나타냈다. 변색물질은 나노 입자 구조로 형성되어 표면적이 넓으며 빠른 반응속도와 탈/변색 효율이 높다는 장점이 있다.



(M: cation of electrolyte salt, e.g. Li^+)

한편 ECD에서 탈/변색 효율 및 내구성에 가장 중요한 역할을 하는 구성요소는 전해질이다. 즉, 전해질은 높은 이온전도도 뿐만 아니라 우수한 물리적 및 화학적 안정성을 가져야 한다[9]. 특히 유연한 고분자 기관을 사용하여 제조된 ECD는 누액 등의 안정성 관련 문제로 액체전해질의 사용이 어려우며 준고체 또는 고체전해질을 사용해야 한다. 이러한 비 액체전해질은 변색물질과의 접촉 특성이 매우 중요하다. 만일 계면에서 접촉이 잘 이루어지지 않으며 이온의 확산이 지연되어 탈색 및 변색의 성능이 감소하게 된다. 계면 접촉 특성은 접착력을 가진 고분자 전해질을 사용하여 향상시킬 수 있으며 그 결과 계면 전하전달 특성과 물리적 안정성을 동시에 개선할 수 있다[10].

고분자의 접착은 크게 두 가지 메커니즘으로 설명되며 물리적 결합과 화학적 결합 이론이 있다. 실제로는 여러 가지가 다발적으로 일어나기 때문에 한 가지 이론으로 접착 메커니즘을 설명하기 어렵다[11,12]. 물리적

결합은 접착제 분자와 물질 분자 사이에서 발생하며 수소 결합과 Van der Waals 힘으로 결합하고 화학적 결합은 접착제 분자가 재료 분자와 반응하여 서로 화학적으로 결합하는 것이다[13,14]. 화학적 결합은 접합강도가 강한 데 반해 반응성이 높아 변색물질의 특성을 저하시킬 수 있다. 반면에 물리적 결합은 접합강도는 다소 낮을 수 있지만 변색물질과의 반응성의 문제에서 상대적으로 자유로울 수 있다.

한편 고분자 전해질은 물리적인 상태에 따라 유연한 ECD를 제조하는 과정에서 주입 공정이 어려울 수 있다. 즉, 일반적으로 고분자 전해질은 치수안정성(dimensional stability)이 낮기 때문에 코팅 후 전극의 라미네이션 과정에서 정밀한 제어가 필요할 것으로 예상된다. 또한 고분자 전해질의 낮은 치수안정성은 유연한 ECD의 사용 시 내구성에도 좋지 않은 영향을 미칠 수 있다.

따라서 본 연구에서는 유연한 ECD의 효율적인 전해질 주입과 물리적 안정성의 향상을 위해 다공성 고분자 지지체를 사용한 세공충진 고분자 전해질 멤브레인(pore-filled polymer electrolyte membrane, PFPEM)을 개발하였다. PFPEM 제조를 위한 지지체로는 리튬이온 전지의 분리막으로 사용되는 다공성 polyethylene (PE) 필름을 사용하였다. 다공성 PE 지지체는 저렴하고 우수한 기계적 및 화학적 안정성을 가지고 있으며 잘 연결된 기공 구조로 인해 낮은 질량 수송 저항을 가지는 것으로 알려져 있다[15-17]. 또한 변색물질에 화학적 영향을 최소화하기 위해 물리적 접촉 메커니즘을 가지는 열가소성 고분자인 polyvinyl acetate (PVAc)를 고분자 전해질의 매트릭스로 사용하였다[18]. PVAc에 포함된 아세테이트기가 유발하는 수소 결합에 의해 전극과의 접촉이 가능하다. PVAc는 초기 접착성이 높고 저렴하여 다양한 분야에서 접착제로 적용하고 있는 고분자 소재이다[19]. 그러나 높은 유리전이 온도(42°C)로 인해 실온에서의 사용이 제한적이며 따라서 가소제를 첨가하면 응용할 수 있는 범위를 확장할 수 있다[20,21]. 가소제는 고분자에서 분자 간 힘의 견고성을 느슨하게 하므로 고분자의 자유 부피를 증가시켜 유연성을 향상시키고 극성기의 이동성도 활발하게 한다. 또한 저분자량의 가소제는 중합체 사슬에 더 쉽게 침투할 수 있어 중합체의 작용기와 상호작용이 용이하다[22].

본 연구에서는 리튬 염을 해리시키고 이동시킬 수 있는 ether기를 포함하고 있고 말단에 hydroxyl기를 통해 수소결합이 가능한 polyethylene glycol (PEG)[23]를 가

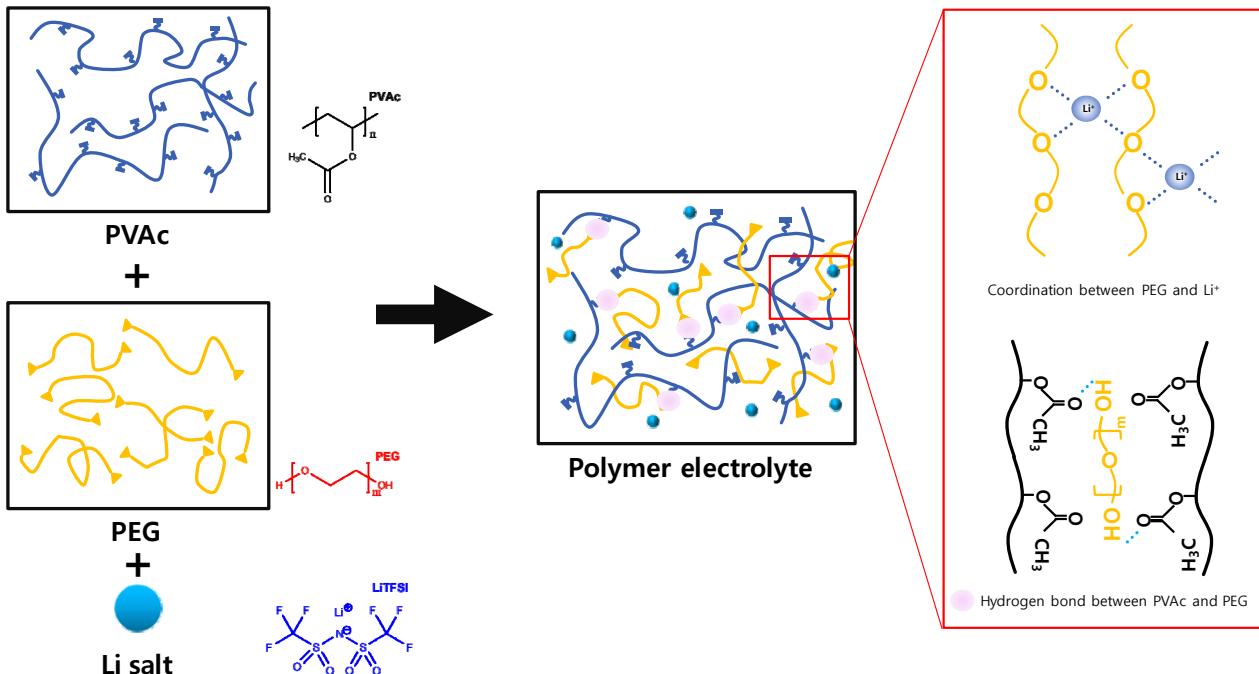


Fig. 1. Components and interactions of polymer electrolytes developed in this work.

소재로 선정하였다. 즉, PEG 가소제를 포함한 PVAc 기반의 고분자 전해질을 다공성 PE 필름에 충전하여 접착력을 가지고 있으며 물리적 안정성이 높은 고분자 전해질 멤브레인을 제조하고 그 특성을 분석하였다. 상기 PVAc를 기반으로 한 세공충진 고분자 전해질 멤브레인은 유연한 ECD를 제조하기 용이하며 우수한 치수 안정성 및 접착력으로 인해 ECD의 물리적 안정성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대되었다. Fig. 1에 본 연구에서 개발한 고분자 전해질의 구성요소 및 작동원리를 나타내었다.

2. 실험 방법

2.1. 고분자 전해질 용액 제조

0.505 g의 PVAc를 1.17 g의 2-butanone(MEK), 0.369 g의 ethyl acetate (EA), 0.157 g의 2-ethoxyethanol (EC)과 혼합하고 상온에서 자기 교반을 통해 용해하였다. 이 용액에 0.738 g의 PEG(Mn = 300)를 첨가 후 bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (LiTFSI)의 함량을 변화시키며 자기 교반으로 전해질을 제조했다. 본 실험에서 사용된 시약은 모두 Sigma-Aldrich에서 구매하였으며 별도의 정제 없이 사용하였다.

2.2. 전기변색 소자 제조

본 연구에서 유연한 ECD 제조를 위해 ITO가 코팅된 polyethylene terephthalate (PET) 기판(ITO-PEN, 30 Ω /sq)에 산화 변색물질인 PB와 환원 변색물질인 WO₃이 분산된 용액을 연속식 slot die wet coating 후 건조 과정을 통해 제조된 나노 입자 구조의 전기변색 전극을 사용했다. 이때 PB와 WO₃의 입자 크기는 약 20~30 nm 이고 변색물질 코팅층의 두께는 PB의 경우 500~700 nm, WO₃의 경우 500~600 nm이며 Orion NES 사(Korea)로부터 공급받아 사용하였다.

PFPEM 제조를 위해 앞서 기술한 바와 같이 PE 소재의 리튬 이차전지 분리막(Hipore, thickness = 25 μ m, porosity = 48.5%, Asahi Kasei E-materials Corp., Japan)을 사용하였으며 이를 4 \times 4 cm²로 자르고 고분자 전해질 용액에 담근 후 진공 오븐에 30 min 동안 정치하고 압력을 조절하여 세공을 충전하였다. 이어 세공이 충전된 PE 멤브레인을 이형 필름에 붙인 후 65°C 건조 오븐에서 4 min 동안 용매를 증발시켰다. 또한 PB와 WO₃이 코팅된 유연기판은 50°C 건조 오븐에서 활성화하고 5 \times 5 cm²로 잘라 준비하였다. 그 후 PB 기판에 준비된 PFPEM을 붙여주고 그 위에 WO₃ 기판을 올려 온도가 80°C로 설정된 라미네이터를 이용하여 소자를 제작하였다. 이 후 PFPEM이 붙어있지 않은 부

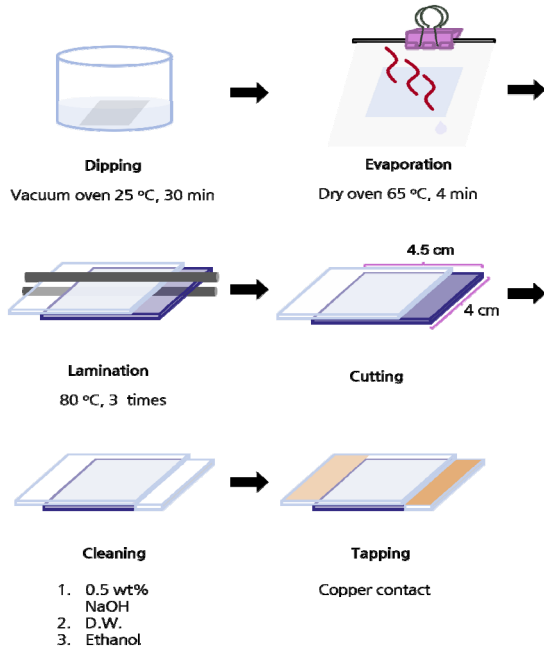


Fig. 2. Fabrication procedures of flexible ECD.

분은 절취하였고 전극 단자부는 5 wt% NaOH 수용액, 증류수, 에탄올 순서로 묻어있는 변색물질을 닦아 제거한 후 구리 테이프를 붙였다. Fig. 2에 본 연구에서 수행한 유연한 ECD의 제작 과정을 나타내었다.

또한 비교를 위해 다공성 지지체를 사용하지 않고 고분자 전해질을 코팅하여 ECD를 제작하였다. 앞선 경우와 마찬가지로 준비된 PB 기판 위에 200 μm gap gauge를 4 cm 간격으로 띄운 후 고분자 전해질 용액을 캐스팅하였다. 이후 80°C에서 3 min 동안 건조하였고 그 위에 WO_3 기판을 올려 80°C로 설정된 라미네이터를 이용하여 소자를 제작하였다. 나머지는 상기와 동일하였다.

2.3. 전해질 및 ECD 특성 분석

전해질 조성 및 리튬 염 함량에 따라 고분자 전해질의 화학 구조가 어떻게 변화하는지 확인하고자 Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR, FT-IR-4700, Jasco, Japan)을 사용하여 분석하였다. 측정 스펙트럼의 범위는 4,000 cm^{-1} 부터 500 cm^{-1} 까지 설정하였다.

또한 제조된 고분자 전해질 멤브레인의 접착력을 측정하기 위해 다음과 같이 평가 셀을 제작하였다. PB 및 WO_3 기판을 $2 \times 5 \text{ cm}^2$ 로 잘라 준비하고 앞서 기술한 방법과 동일하게 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 로 크기로 전해질 멤브레인을

제조한다. 고분자 전해질 멤브레인은 용매를 제거한 후 PB와 WO_3 기판 사이에 위치하고 80°C 조건에서 라미네이션을 수행하였다. 전해질의 접착력은 universal testing machine (UTM, 34SC-1, Instron)을 이용하여 측정하였다.

한편 멤브레인 전해질과 코팅 전해질의 이온전도도는 실험실에서 제작된 4-point probe 셀과 전기화학적 임피던스 분석기(potentiostat/galvanostat with EIS, SP-150, Bio-logic science instrument)를 이용하여 저항을 측정 후 다음 식 (3)을 이용하여 이온전도도를 구하였다[24].

$$\sigma (\text{mS/cm}) = \frac{L}{R \times t \times d} \quad (3)$$

σ = ion conductivity (mS/cm)

L = distance of Pt wires (cm)

R = resistance of electrolyte (Ω)

t = thickness of electrolyte (cm)

w = width of electrolyte (cm)

제작된 ECD의 성능을 확인하기 위해 탈색 및 변색했을 때 투과율을 측정하여 광학밀도(optical density, OD)를 계산하였다. 광학밀도의 결정을 위해 $\pm 2.0 \text{ V}$, 3 mA에서 1 min 동안 전압을 걸어 1 min이 되었을 때 탈색 및 변색한 ECD의 가시광선 투과도를 측정했다. 가시광선 투과도는 투과율 측정기(SD2400, EDMT)를 이용하여 측정하였으며 광학밀도는 아래의 식 (4)를 통해서 계산되었다[25,26].

$$\text{Optical density} (-) = \log\left(\frac{T_b}{T_c}\right) \quad (4)$$

T_b = Transmittance of bleached state (%)

T_c = Transmittance of colored state (%)

또한 ECD에서 리튬 이온의 확산계수를 구하기 위해서 potentiostat/galvanostat (SP-150, Bio-logic science instrument)을 이용하여 cyclic voltammetry (CV)를 $\pm 2.0 \text{ V}$ 의 전압 및 25, 50, 100, 150, 200, 250 mV/s의 scan rate 조건에서 측정하였다. CV의 그래프에서 여러 scan rate에 대한 i_{pc} 와 i_{pa} 의 기울기 값을 구하고 이를 Randles-Servick's 식 (5)에 대입하여 확산계수를 구하

였다[27,28].

$$D(\text{cm}^2/\text{s}) = \left(\frac{i_p}{2.69 \times 10^5 \times n^2 \times C \times \nu^2 \times A} \right)^2 \quad (5)$$

D = diffusion coefficient (cm^2/s)

i_p = peak current (mA)

n = concentration of Li salt in solvent (M)

ν = scan rate (mV/s)

A = active area (cm^2)

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 고분자 전해질의 조성물 및 제조된 전해질의 FT-IR 스펙트라를 나타내고 있다. PVAc의 스펙트럼에서 1728 cm^{-1} 에서 카르보닐(-C=O)의 신축운동 밴드를 확인할 수 있다[29]. 그러나 가소제인 PEG 및 LiTFSI가 혼합된 고분자 전해질에서는 상기 카르보닐보다 낮은 파수인 $1,712 \text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수 밴드가 관찰되는데 이는 카르보닐 그룹의 산소가 PEG의 -OH기와 수소결합을 이루었다는 증거가 될 수 있다[30]. 또한 PEG의 스펙트럼의 $1,099 \text{ cm}^{-1}$ 에서 C-O-C의 대칭 신축운동 밴드 및 $1,061 \text{ cm}^{-1}$ 에서 C-O의 신축운동 밴드를 확인할 수 있다[31,32]. 이 밴드들 또한 고분자 전해질에서는 낮은 파수로 shift가 일어남을 알 수 있는데 이는 PEG의 ether기와 리튬 이온 사이에서 coordination이 일어났음을 의미한다[33].

Fig. 4와 5에 제조된 전해질의 접착강도를 확인하기 위해 측정된 응력 변형률 곡선(stress-strain curve)을 나타내었다. 본 실험에서는 실제 ECD와 동일한 조건으로 더미셀을 제조하여 접착강도를 측정하였다. 먼저 종래의 캐스팅 방식의 고분자 전해질과 본 연구에서 개발된 PFPEM의 접착강도를 시험해 본 결과 Fig. 4에 나타난 바와 같이 멤브레인 전해질의 접착강도가 캐스팅 전해질 보다 다소 향상되었음을 알 수 있다. 이는 앞서 기술한 바와 같이 다공성 지지체를 사용함으로써 전해질의 치수안정성이 향상되었고 이러한 특성이 접착강도를 증가시킨 결과로 사료되었다. 또한 리튬 염의 함량이 PFPEM의 접착강도에 미치는 영향을 확인하였는데 Fig. 5에 나타난 바와 같이 전체적으로 전해질에 리튬 염의 함량이 증가할수록 접착강도는 다소 감소하는 경

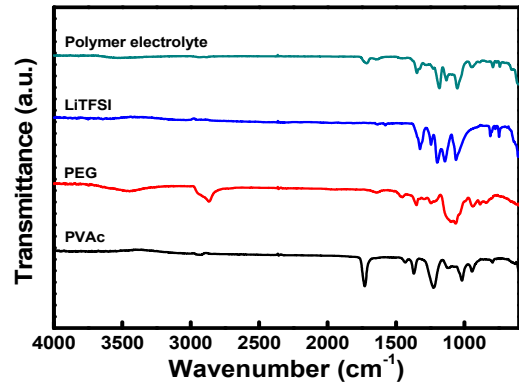


Fig. 3. FT-IR spectra of electrolyte components and prepared polymer electrolyte.

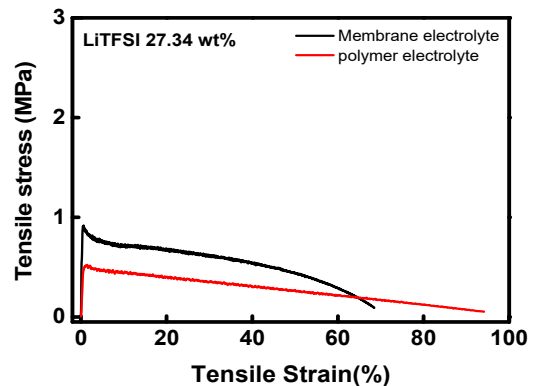


Fig. 4. Tensile stress-strain curves of dummy cells for evaluating the adhesive strength of prepared electrolytes with LiTFSI content of 27.34 wt%.

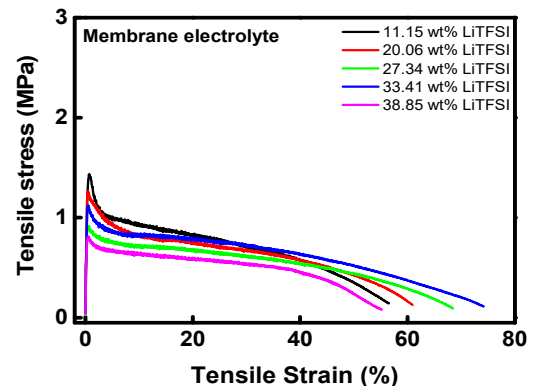


Fig. 5. Tensile stress-strain curves of dummy cells for evaluating the adhesive strength of prepared electrolytes with different LiTFSI contents.

향을 나타내었다. 이 결과는 리튬 염 함량이 증가할수록 고분자 및 고분자와 변색물질 전극 간의 상호작용이 감소하고 고분자와 리튬 염의 상호작용이 증가하여

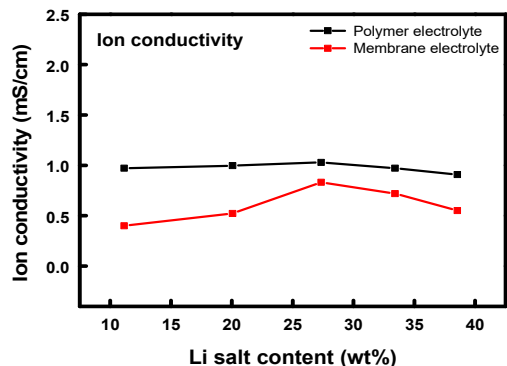


Fig. 6. Ion conductivity of prepared electrolytes with different LiTFSI contents (measured at room temperature).

접착강도가 감소하는 것을 의미하고 있다.

이온전도도는 전해질의 성능을 좌우하는 핵심 인자이다. Fig. 6 및 Table 1에 고분자 전해질과 PFPEM의 상온 이온전도도를 정리하여 나타내었다. 리튬 염의 함량이 증가함에 따라 두 전해질 모두 약 27 wt%까지 증가하는 추이를 나타내었다. 이온전도도는 각 이온들의 이동 기여도를 합한 것으로 이온의 양이 늘어날수록 그 값이 증가하는 경향을 나타낸다. 그러나 일정 함량 이상에서는 이온전도도가 감소하는 추이를 나타내었는데 이는 이온 함량이 증가하며 이온 간의 간섭효과가 커지고 ion pair의 형성이 증가하면서 이온전도도가 감소하는 것으로 생각할 수 있다. 고분자 전해질과 PFPEM은 최적 이온함량에서 각각 1.03 및 0.832 mS/cm의 이온전도도를 나타내었다. 리튬 염의 함량에 따른 이온전도도의 변화율은 PFPEM이 더 컸는데 이는 절대적인 전해질의 양이 상대적으로 적으므로 이온함량의 변화가 큰 영향력을 발휘하는 것으로 판단되었다. 고분자 전해질에 비해 PFPEM의 이온전도도가 다소 낮게 측정되었는데 이는 다공성 지지체의 사용으로 이온이 이동할 수 없는 영역이 훨씬 많이 존재하기 때문이다. 그러나 종래의 고분자 전해질에 대비하여 큰 차이를 나타내지는 않았으며 사용된 다공성 지지체의 기공이 서로 잘 연결되어있어 이온전도를 크게 저해하지 않은 결과로 사료된다.

Fig. 7에 전해질 충전 유무에 따른 다공성 PE film의 투명도 변화를 나타내었다. 세공이 충전되지 않은 PE film은 불투명하며 이는 세공과 PE 매트릭스의 굴절률 차이에 의한 결과이다. 세공에 고분자 전해질이 충전된 이후에는 투명성이 크게 개선되었음을 알 수 있다. 그

Table 1. Ion Conductivity Values of Polymer and Membrane Electrolytes According to LiTFSI Contents

Electrolyte type	LiTFSI content (wt%)	Ion conductivity (mS/cm)
Polymer	11.15	0.972
	20.06	0.997
	27.34	1.030
	33.41	0.972
	38.85	0.908
Membrane	11.15	0.401
	20.06	0.523
	27.34	0.832
	33.41	0.720
	38.85	0.552

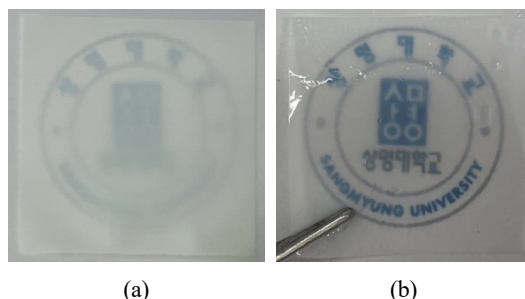


Fig. 7. Pictures of porous PE substrate: (a) before pore-filling; (b) after pore-filling.

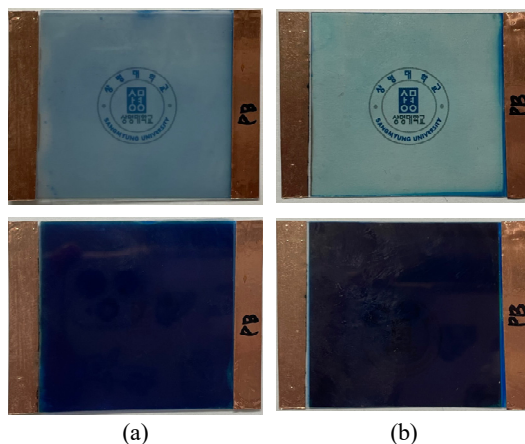


Fig. 8. Picture of ECDs at bleached (up) or colored state (down): (a) membrane electrolyte; (b) polymer electrolyte (LiTFSI content: 27.34 wt%).

러나 높은 가시광선 투과도를 요구하는 전기변색 소자의 특성상 투명성의 개선이 요구된다. 이를 위해 다공성 지지체의 기공 특성 및 소재의 최적화가 필요할 것

으로 사료된다. Fig. 8에 PFPEM과 고분자 전해질을 사용한 ECD의 탈/변색 조건에서 투명성을 나타내는 사진을 나타내었다. 고분자 전해질 대비 PFPEM을 사용한 경우에 탈색 상태에서의 투명도가 다소 낮은 것을 확인할 수 있으며 이는 향후 연구를 통해 개선해야 할 점이다.

Fig. 9에 제조된 유연한 ECD와 세공이 충전된 전해질 멤브레인의 사진을 나타내었다. 캐스팅 후 건조를 거쳐 라미네이션을 하는 기존의 방식 대비 PFPEM을 사용하는 경우 셀 제작이 간편하며 치수안정성의 확보로 인해 공정 제어가 용이함을 확인할 수 있었다.

제조된 ECD의 투과율 및 광학밀도 결과를 Table 2 및 3 그리고 Fig. 10에 정리하여 나타내었다. 먼저 PFPEM의 리튬 염 함량을 변화시키며 실험한 결과(Fig. 10 및 Table 2) 리튬 염 함량이 증가할수록 탈색 및 변색 조건에서의 투과율은 감소하였고 광학밀도 값은 증가하여 27.34 wt%에서 최고치를 나타내고 이후 감소하는 경향성을 나타내었다. 리튬 염 함량이 증가할수록 가시광의 흡수가 증가하고 이로 인해 투과율이 감소하는 것으로 보여진다. 그러나 탈색과 변색 조건에서 발생하는 변화의 차이가 생겨 광학밀도는 상기와 다르게 27.34 wt%에서 최고치를 나타내게 되었다. 탈색과 변색 조건에서 측정된 투과율의 차이, 즉 변색 범위는 리튬 염의 함량이 증가할수록 감소하는 추이를 나타내었다. 또한 동일한 리튬 염 함량으로 제조된 PFPEM과 고분자 전해질을 비교한 결과(Table 3) 탈색 시 고분자 전해질 대비 PFPEM의 투과율이 2배 이상 낮음을 알 수 있다. 이는 앞서 서술한 바와 같이 다공성 지지체와 고분자 전해질 간의 굴절률 차이에 의한 것으로 향후 추가연구가 필요하다. 그러나 변색 조건에서는 고분자

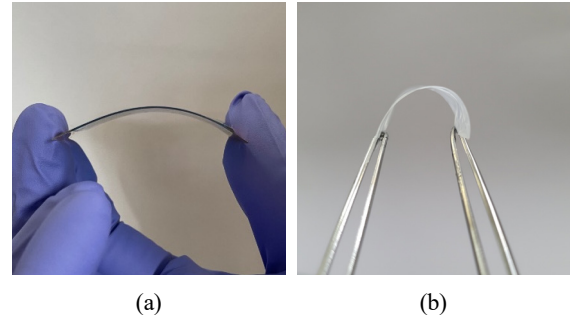


Fig. 9. Pictures of (a) flexible ECD with membrane electrolyte and (b) PFPEM.

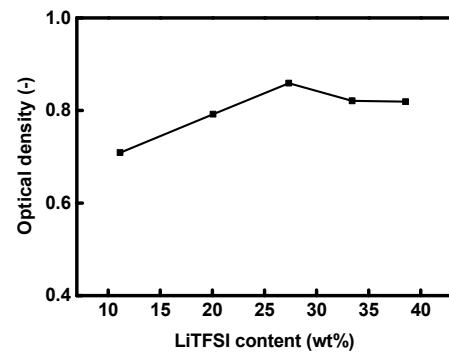


Fig. 10. Optical density of ECDs employing PFPEMs with different LiTFSI contents.

전해질에 비해 PFPEM을 사용한 ECD의 투과율이 3배 이상 낮으며 이러한 특성은 PFPEM의 장점이 될 수 있다. 즉, 용도가 높은 가시광 투과율을 요구하지 않고 프라이버시 보호 등의 기능을 중요시할 때 장점을 발휘할 수 있을 것으로 사료된다.

또한 ECD의 탈/변색 특성에 전해질이 미치는 영향을

Table 2. Transmittance and OD Data of ECDs with PFPEMs with Different LiTFSI Contents

LiTFSI content (wt%)	T_b (%)	T_c (%)	OD	$\Delta T (T_b - T_c)$
11.15	27.6 ± 1.20	5.50 ± 0.50	0.709	22.1
20.06	24.8 ± 0.40	4.00 ± 0.00	0.792	20.8
27.34	24.6 ± 0.80	3.40 ± 0.49	0.859	21.2
33.41	21.2 ± 0.40	3.20 ± 0.40	0.821	18.0
38.54	22.4 ± 0.49	3.40 ± 0.49	0.819	19.0

Table 3. Transmittance and OD Data of ECDs with Different Types of Electrolyte (LiTFSI Content: 27.34 wt%)

Electrolyte type	T_b (%)	T_c (%)	OD	$\Delta T (T_b - T_c)$
Membrane electrolyte	24.6 ± 0.80	3.40 ± 0.49	0.86	21.2
Polymer electrolyte	61.6 ± 0.49	11.8 ± 0.40	0.82	49.8

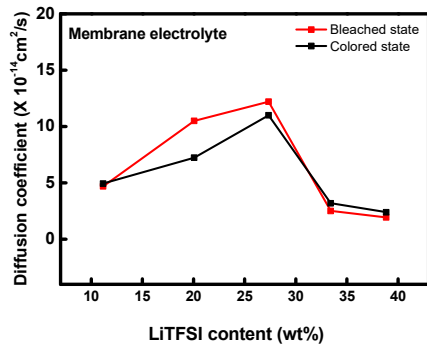


Fig. 11. Diffusion coefficients of ECDs employing PFPEMs with different LiTFSI contents.

Table 4. Diffusion Coefficient Values of ECDs Employing Various Electrolytes (LiTFSI Content of Polymer Electrolyte: 27.34 wt%)

Electrolyte type	LiTFSI content (wt%)	Diffusion coefficient ($\times 10^{-14}$)(cm ² /s)	
		Bleached state	Colored state
Membrane	11.15	4.69	4.94
	20.06	10.5	7.23
	27.34	12.2	11.0
	33.41	2.51	3.19
	38.85	1.93	2.40
Polymer	27.34	12.5	9.77

알아보기 위해 CV 실험을 통해 탈색과 변색 상태에서의 리튬 이온의 확산계수를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 11 및 Table 4에 정리하여 나타내었다. ECD의 CV 실험을 통해 측정된 리튬 이온의 확산계수는 ECD의 탈/변색 특성과 밀접한 상관성을 가지며 전해질과 변색 물질 계면에서 얼마나 리튬 이온이 원활하게 이동하는지를 나타낸다. 탈색과 변색 상태 모두 리튬 염 함량이 약 27 wt%일 때까지 리튬 이온의 확산계수가 증가하다 이후 감소하는 추이를 나타내었다. 이는 앞서 설명된 이온전도도 및 광학밀도의 결과와도 일치하는 것이다. 27 wt% 이상의 리튬 염 함량에서 확산계수가 감소하는 이유는 이온전도도 경향에서 설명한 바와 같이 증가된 이온 간의 간섭효과 및 ion pair의 형성 때문으로 설명될 수 있다. 종합적으로 PFPEM의 최적특성은 리튬 염 함량이 약 27 wt%인 경우에 나타나는 것으로 확인되었다. 또한 동일한 리튬 염 함량으로 제조된 고분자 전해질의 리튬 이온 확산계수는 PFPEM 대비 높았으나 그 차이는

크지 않음을 알 수 있다. 즉, 종래의 고분자 전해질과 PFPEM은 이온 이동 특성 측면에서는 큰 차이가 없으며 다만 다공성 지지체의 사용 유무에 의해 가시광 투과율에서만 확연한 차이가 생기는 것으로 파악되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 유연한 ECD를 효율적으로 제조하고 또한 물리적 내구성을 향상시키기 위해 다공성 고분자 지지체의 세공에 고분자 전해질을 충전시킨 PFPEM을 개발하였다. 다공성 고분자 지지체로는 리튬 2차전지의 분리막으로 사용되는 저렴하며 화학적 안정성 및 물리적 강도가 우수한 다공성 PE film을 사용하였다. 충전 고분자 전해질의 매트릭스 고분자로 변색물질과의 반응성이 없으며 접착력이 우수한 PVAc를 선택하였으며 가소제로는 이온전도도를 향상시키며 PVAc와 상호작용을 할 수 있는 PEG를 사용하였다. 리튬 염으로는 LiTFSI를 이용하였으며 리튬 염 함량을 조절하여 최적 전해질 조성을 도출하고자 하였다.

실험 결과, 종래의 캐스팅 방식의 고분자 전해질과 비교하여 우수한 치수안정성으로 인해 향상된 접착강도를 나타냄을 확인하였다. 또한 PFPEM은 종래의 고분자 전해질과 비교하여 이온전도 특성의 측면에서 크게 차이가 없음을 알 수 있었다. 다만 PFPEM의 경우 다공성 지지체를 사용함에 따라 가시광 투과율의 감소가 두드러졌으며 이로 인해 ECD의 탈색 상태에서 투과율이 현저히 낮은 문제점을 나타내었다. 그러나 변색 상태에서의 낮은 투과율은 응용 분야에 따라 오히려 장점이 될 수 있을 것으로 전망되었다. 낮은 탈색 투과율은 다공성 고분자 지지체의 기공 및 소재 특성을 최적화함으로써 향상시킬 수 있을 것으로 사료되었다. 또한 종합적인 분석을 통해 최적의 리튬 염 함량은 약 27 wt% LiTFSI임을 확인하였다.

감 사

이 연구는 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원의 지원(20010491)과 환경부 및 한국환경산업기술원의 2021년도 녹색융합 전문인력양성 지원사업을 통해 수행되었음

Reference

1. C. G. Granqvist, "Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993–1998", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **60**, 201 (2000).
2. S. Macher, M. Rumpel, M. Schott, U. Posset, G. A. Giffin, and P. Löbmann, "Avoiding voltage-Induced degradation in PET-ITO-based flexible electrochromic devices", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 36695 (2020).
3. D. W. Kim, S. Y. Kim, and J. H. Yun, "R&D trends for smart window materials", *Information Display*, **19**, 29 (2018).
4. Y. Kim, M. Han, J. Kim, and E. Kim, "Electrochromic capacitive windows based on all conjugated polymers for a dual function smart window", *Energy Environ. Sci.*, **11**, 2124 (2018).
5. P. R. Somani and S. Radhakrishnan, "Electrochromic materials and devices: present and future", *Mater. Chem. Phys.*, **77**, 117 (2003).
6. E. Eren, M. F. Aydin, and A. U. Oksuz, "A practical approach for generation of WO₃-based flexible electrochromic devices", *J. Solid State Electrochem.*, **24**, 1057 (2020).
7. R. Leones, R. C. Sabadini, F. C. Sentanin, J. M. S. S. Esperança, A. Pawlicka, and M. M. Silva, "Polymer electrolytes for electrochromic devices through solvent casting and sol-gel routes", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **169**, 98 (2017).
8. S. J. Yoo and Y. E. Sung, "Electrochromic materials and devices", *News & Information for Chemical Engineers*, **26**, 519 (2008).
9. A. L. S. Eh, A. W. M. Tan, X. Cheng, S. Magdassi, and P. S. Lee, "Recent advances in flexible electrochromic devices: the prerequisites, challenges and prospects", *Energy Technol.*, **6**, 33 (2017).
10. S. Guan, W. Wang, J. Zheng, and C. Xu, "A method to achieve full incorporation of PMMA-based gel electrolyte in fiber-structured PVB for solid-state electrochromic device fabrication", *Electrochim. Acta*, **354**, 136702 (2020).
11. J. S. Yu and S. H. Lee, "Adhesion and adhesion mechanism", *J. Adhes. Interface*, **1**, 63 (2000).
12. K.-W. Cho and D.-H. Lee, "Adhesion theory and adhesion technology", *Polym. Sci. Technol.*, **6**, 545 (1995).
13. N. Myshkin and A. Kovalev, "Adhesion and surface forces in polymer tribology—A review", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **6**, 143 (2018).
14. T. S. Babra, M. Wood, J. S. Godleman, S. Salimi, C. Warriner, N. Bazin, C. R. Siviour, I. W. Hamley, W. Hayes, and B. W. Greenland, "Fluoride-responsive debond on demand adhesives: Manipulating polymer crystallinity and hydrogen bonding to optimise adhesion strength at low bonding temperatures", *Eur. Polym. J.*, **119**, 260 (2019).
15. J. LeBono, L. Barton, and M. Birkett, "Low temperature tensile lap-shear testing of adhesively bonded polyethylene pipe", *Int. J. Adhes. Adhes.*, **74**, 57 (2017).
16. R. Brooke, E. Mitiraka, S. Sardar, M. Sandberg, A. Sawatdee, M. Berggren, X. Crispin, and M. P. Jonsson, "Infrared electrochromic conducting polymer devices", *J. Mater. Chem. C*, **5**, 5824 (2017).
17. S. J. Kwon, S.-H. Park, M. S. Park, J. S. Lee, and J.-H. Lee, "Highly permeable and mechanically durable forward osmosis membranes prepared using polyethylene lithium ion battery separators", *J. Membr. Sci.*, **544**, 213 (2017).
18. M. H. Park and J. H. Hong, "The trends of functional Adhesion and environmental countermeasure", *Polym. Sci. Technol.*, **6**, 595 (1995).
19. A. Kaboorani, B. Riedl, P. Blanchet, M. Fellin, O. Hosseinaei, and S. Wang, "Nanocrystalline cellulose (NCC): A renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive", *Eur. Polym. J.*, **48**, 1829 (2012).
20. G. Petković, M. Vukoje, J. Bota, and S. P. Preprotić, "Enhancement of polyvinyl acetate (PVAc) adhesion performance by SiO₂ and TiO₂ nanoparticles", *Coatings*, **9**, 707 (2019).
21. E. Jasiukaitytė-Grojzdek, M. Kunaver, D. Kukanja, and D. Moderc, "Renewable (waste) material based

- polyesters as plasticizers for adhesives”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **46**, 56 (2013).
22. S. F. Dana, D.-V. Nguyen, J. S. Kochhar, X.-Y. Liu, and L. Kang, “UV-curable pressure sensitive adhesive films: effects of biocompatible plasticizers on mechanical and adhesion properties”, *Soft Matter*, **9**, 6270 (2013).
 23. H. T. Ahmed, V. J. Jalal, D. A. Tahir, A. H. Mohamad, and O. G. Abdullah, “Effect of PEG as a plasticizer on the electrical and optical properties of polymer blend electrolyte MC-CH-LiBF₄ based films”, *Results Phys.*, **15**, 102735 (2019).
 24. I. C. Ezenwa and T. Yoshino, “Electrical resistivity of solid and liquid Pt: Insight into electrical resistivity of ϵ -Fe”, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **544**, 116380 (2020).
 25. P.-W. Chen, C.-T. Chang, M. M. Ali, J.-Y. Wu, Y.-C. Li, M.-H. Chen, D.-J. Jan, and C.-T. Yuan, “Tantalum oxide film deposited by vacuum cathodic arc plasma with improved electrochromic performance”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **182**, 188 (2018).
 26. V. B. Isfahani, N. Memarian, H. R. Dizaji, A. Arab, and M. M. Silva, “The physical and electrochromic properties of Prussian Blue thin films electrodeposited on ITO electrodes”, *Electrochim. Acta*, **304**, 282 (2019).
 27. G. T. Phan, D. V. Pham, R. A. Patil, C.-H. Tsai, C.-C. Lai, W.-C. Yeh, Y. Liou, and Y.-R. Ma, “Fast-switching electrochromic smart windows based on NiO-nanorods counter electrode”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 231, 111306 (2021).
 28. Y. Yue, H. Li, K. Li, J. Wang, H. Wang, Q. Zhang, Y. Li, and P. Chen, “High-performance complementary electrochromic device based on WO₃·0.33H₂O/PEDOT and prussian blue electrodes”, *J. Phys. Chem. Solids*, **110**, 284 (2017).
 29. Acik, G., Cansoy, C. E., and Kamaci, M., “Effect of flow rate on wetting and optical properties of electrospun poly(vinylacetate) micro-fibers”, *Colloid Polym. Sci.*, **297**, 77 (2019).
 30. Y. J. Kim, J. H. Kim, M.-S. Kang, M. J. Lee, J. Wpm, J. C. Lee, and Y. S. Kang, “Supramolecular electrolytes for use in highly efficient dye-sensitized solar cells”, *Adv. Mater.*, 16, 1753 (2004).
 31. Chieng, B., Ibrahim, N., Yunus, W., and Hussein, M., “Poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: effects of graphene nanoplatelets”, *Polymers*, **6**, 93 (2013).
 32. M. Marcos, D. Cabaleiro, M. Guimarey, M. Comuñas, L. Fedele, J. Fernández, and Lugo, L., “PEG 400-based phase change materials nano-enhanced with functionalized graphene nanoplatelets”, *Nanomaterials*, **8**, 16 (2017).
 33. M.-S. Kang, J. H. Kim, J. Won, and Y. S. Kang, “Dye-sensitized solar cells based on crosslinked poly(ethylene glycol) electrolytes”, *J. Photochem. Photobiol. A*, **183**, 15 (2006).