

## Electrochromic Window용 PAN(Polyacrylonitrile) 고분자 전해질의 특성

박인철\*, 박성용, 백지흠, 조원일, 조병원, 윤경석, 주재백\*, 손태원\*  
한국과학기술연구원 화공연구부  
홍익대학교 화학공학과\*

### Characteristics of Polyacrylonitrile Polymer Electrolytes for Electrochromic Window

In Cheol Park\*, S.Y. Park, C.H. Paik, W.I. Cho,  
B.W. Cho, K.S. Yun, J.B. Ju\*, T.W. Shon\*  
Div. of Chem. Eng., KIST  
Dept. of Chem. Eng., Hongik Univ.\*

#### 1. 서 론

최근에 EC 재료를 도전성 투명박막이 코팅된 유리에 적용하여 저전압으로 투과광을 조절할 수 있는 조광유리(Smart Window)[1], 선글라스[2], 반사광을 조절하여 야간운전을 안전하게 하는 자동차의 후사경[3], 그리고 전자기기용 표시소자[4]를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. EC 소자는 전해질의 종류 및 형태에 따라 액체전해질, 고체전해질 그리고 고분자물질을 지지체로 이용한 겔 형태의 전해질로 구분된다. 전도성 고분자 전해질에 관한 연구는 주로 고용량의 2차전지에 이용하기 위해 많은 연구가 있었으며, 이를 전기변색(Electrochromism)용 소자에 적용시킨 연구는 1981년 Poly(N-methylpyrrole)에 관한 보고가 있는 이후, 전기화학적으로 중합된 전도성 고분자 물질(Polyaniline, Polythiophene)에 관한 연구가 수행되었다.

전해질로서는 겔형태의 것이 이용되고 있으며, 그 중에서 Polyacrylonitrile(PAN) 기지에 리튬염을 첨가하여, 유기용매인 Propylene Carbonate(PC)-Ethylene Carbonate(EC)에 용해시킨 것은 상온에서 전도도가  $\sim 10^{-3}$  S/cm로 매우 높아 차세대 전해질이라 할 수 있다[5]. 전기변색화에 이용할 수 있는 겔 형태의 전해질 중에서 Poly(ethylene oxide)-LiClO<sub>4</sub>-PC계는 발·소색 수명이  $\sim 10^4$ 회 이상, 전도도는  $10^{-4}$  S/cm을 가지며[6], Poly(vinyl butyral)(PVB)은 수분과 공기 에 대한 내구성이 강하며 빛을 흡수하지 않는 광학적 성질을 가지고 있기 때문에 자외선에 의한 고분자의 파괴에도 강한 특성이 있는 것으로 알려져 있다[7]. 이와 같은 겔형태의 고분자 전해질은 두께가 100  $\mu\text{m}$  이하로 제조할 수 있어 두 장의 유리사이에 얇게 넣을 수 있다.

본 연구에서는 내구성과 안전성이 비교적 뛰어나며 대면적화하기에 용이한 PAN 고분자물질을 지지체로 하는 겔 형태의 전해질을 사용한 EC 창을 제작하여, 전기화학 및 광학적 특성을 측정하였으며, 아울러 EC 창의 광학적 특성 저하를 고분자 전해질의 열화를 중심으로 연구하였다.

#### 2. 실험

전기전도도가 7  $\Omega/\square$ 인 투명전극(ITO)가 코팅된 유리(삼성코닝사)를 사용하였으며, ITO 상에 환원 발색물질인 WO<sub>3</sub> 박막을 전자빔 증착법으로 형성하였다. 증착시 Base Pressure를  $1 \times 10^{-5}$  mbar까지 떨어뜨린 후,  $3 \times 10^{-5}$  mbar에서 3A/s

의 증착속도로 4000 Å 두께로 증착하였으며, 산화 발색 물질인 NiO 박막도 동일한 방법으로 2000 Å의 두께로 또 다른 ITO가 코팅된 유리 위에 증착하였다. 증착용 Source는 WO<sub>3</sub>와 NiO 분말을 성형한 다음, 각각 1000°C에서 소결하여 사용하였으며, 고체 고분자 전해질로는 PAN-LiClO<sub>4</sub>계를 사용하였다. EC (99%, Aldrich)와 PC (99%, Aldrich)를 일정 비율로 혼합한 가소제에 PAN과 LiClO<sub>4</sub>를 넣고 충분히 교반한 다음 120°C에서 녹인후 겔로 성형하여 사용하였다.

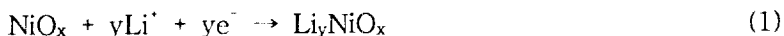
EC 창 의 광학특성 측정장치용 광원으로는 He-Ne Laser (6,328 Å)를 사용하였다. Potentiostat/Galvanostat는 EG&G Princeton Applied Research 사의 Model 273을, Function Generator는 일본 Hokuto Denko 사의 Model HB-105를 각각 사용하였으며, EC 창으로부터 나온 전류를 X-Y Record로 기록하였다. 동시에 발·소색에 따른 투과율 변화를 광 측정기로부터 나오는 전압변화로서 Chart Recorder에 기록하였으며, 이로부터 투과율 변화량 및 광학 농도를 산출하였다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1 EC 창 의 광학적 특성

PAN-LiClO<sub>4</sub> 고분자 전해질을 사용하여 제작한 EC창의 단면 구조를 그림 1에 나타내었다. 고분자 전해질계 EC창은 2장의 투명전극을 사용하여 ITO/WO<sub>3</sub>/PAN-LiClO<sub>4</sub>/NiO/ITO의 상보형 구조로 하였다.

그림 2는 PAN-LiClO<sub>4</sub>계 EC 창 의 전극 전위 분극 곡선을 나타낸 것이다. 주사 범위는 ±1.5 V (10 mV/sec)로 하였다. 0.6 V에서 발색이 시작되고, -1.0 V에서 2차 발색이 급격하게 일어나는 것을 알 수 있으며, 소색 시에도 두개의 산화피크가 나타남을 알 수 있다. 그림 4는 PAN-LiClO<sub>4</sub>계 고분자 전해질을 사용한 EC 창에 있어서 발색 및 소색 현상에 따른 투과율 변화를 측정하여 나타내었다. 10 mV/sec로 주사속도로 ± 1.5 V 전위범위에서 25회 반복 실시한 다음, 펄스전위를 발색 시에는 -1.5 V로 20초 동안, 소색 시에는 1.2 V로 80초씩 인가하였다. 발색 시에는 32%의 투과율이었고, 소색 시에는 73%의 투과율을 나타내었으며, 전체 투과율 변화는 41%로 EC 창으로 사용할 수 있을 것으로 생각된다. 한편 발·소색시간은 90% 발·소색율을 기준으로 할 경우 약 5초로 나타났으나, 소색전압을 1.5 V로 증가시킨다면, 발·소색시간은 더욱 감소할 것으로 생각된다. ITO가 코팅된 유리의 투과율은 88%로 EC 창에 사용할 수 있는 투과율을 유지하였으나 전극 물질인 WO<sub>3</sub>와 NiO를 코팅된 유리 사이에 고분자 전해질을 넣어 제작한 EC 창에서 측정 한 투과율은 57%로 투과율이 30% 이상 감소하였다. 발·소색반응 초기에는 전극활성화 반응에 따라서 투과율의 변화량이 증가하였으나, 115회 이상부터는 일정한 값을 가지게 되었다. NiO 박막은 리튬의 Intercalation에 의해서 소색반응이 진행되는 데 다음과 같이 두개의 반응에 의해서 소색반응이 진행된다.



발·소색반응을 진행시키기 전에는 NiO 박막은 짙은 갈색을 나타내나, 초기 발·소색 반응시에 식 (1)와 같은 비가역반응에 의해서 리튬이 Intercalation되어 Host Structure가 바뀌어지므로 가역적인 Intercalation 반응이 더욱 잘 진행될 수 있도록 해준다. 따라서 실제의 발·소색반응은 식(2)에 의해서 진행되므로

활성화 반응이 진행된 경우에는 소색시의 투과율은 활성화 전보다 증가된다.

### 3.2 고분자 전해질의 열화

PAN-LiClO<sub>4</sub>계 EC창은 발·소색 정도가 뛰어나지만, 반복 사용할 경우 전해질에 기포가 생기거나 전해질이 묻쳐 전해질로서의 기능을 떨어뜨리는 열화가 일어났다. 이러한 열화의 원인으로는 첫째 고분자 전해질을 밀봉하지 않는 경우, 둘째 고분자 전해질 중에 첨가된 염이나 가소제의 분해가 일어날 수 있는 고전압을 가했을 경우, 셋째 발·소색 반응이 반복하여 진행됨에 따라서 일어나는 리튬이온의 이동에 따른 전해질의 열화, 넷째 EC창의 대면적화에 기인하는 전극 사이의 불균일한 전기장에 의한 경우 등으로 생각할 수 있다.

전극 및 전해질 부분을 밀봉하지 않은 EC창은 600회부터 열화가 나타났으나, 밀봉한 것은 1500회까지 잘 견디는 것을 알 수 있었다. 밀봉하지 않은 경우에는 전해질 내에 존재하여 리튬이온의 전도를 도와주는 PC 및 EC가 대기중으로 증발하여 그 농도가 감소하거나, 전도이온인 리튬 이온이 대기중 수분과 반응하여 전도이온의 농도가 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 고전압에 의한 영향, 즉 불균일한 전기장에 의한 열화는 양단의 전극에 가해지는 전위의 크기를 변화시켜 조사하였는데,  $\pm 3$  V로 전압을 인가하는 경우, 다섯 번의 발·소색반응 이후부터 전해질의 열화가 시작되었으며,  $\pm 2$  V로 가했을 경우에는 120회,  $\pm 1.5$  V로 가했을 경우에는 1500회 이후에 열화가 시작되었다. 셋째 반복 사용에 의한 전해질의 열화는  $\pm 1.5$  V의 전위를 인가한 경우, 1500회 이상에서 나타났다. 이와 같은 원인은 반복되는 발·소색반응에 따라서 리튬이 WO<sub>3</sub>와 NiO의 Host Structure 내로 Intercalation/deintercalation되는 데에 따른 Host Structure의 변형에 뒤따른 파괴와[8], WO<sub>3</sub>와 NiO 전극표면에 전착되는 리튬의 수자상 성장에 기인하는 전해질의 열화로 생각할 수 있다. 넷째 대면적화에 따른 전해질의 열화는 일면적이 10 cm<sup>2</sup> 경우에는 2000회까지 이상이 없었으나, 일 면적을 크게 하여, 90 cm<sup>2</sup>로 한 경우에는 1500회부터 열화가 생김을 관찰 할 수 있었다. 대면적 EC 창 경우에는 전류가 WO<sub>3</sub>와 NiO 전극의 가장자리부터 흐르게 되어 중앙으로 갈수록 전압강하가 크게 나타나고, 이와 같은 전위기울기 차에 의하여 전해질의 열화가 일어나는 원인이 될 수 있다.

### 참 고 문 헌

1. Goldner, R. B. and Rauh, R. D.: *Proc. SPIE*, 428, 38(1983).
2. Saito, T., Ushio, Y., Yamada, M. and Niwa, T.: *Solid State Ionics*, 40, 499 (1990).
3. Baucke, F. G. K.: *Materials Science and Engineering*, B10, 285(1991).
4. Choi, Y., Cho, W. I., Cho, B. W. and Yun, K. S.: *Hwahak Konghak*, 28, 67(1990).
5. Watanabe, M., Kanba, M., Nagaoka, K. and Shinohara, I.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. ED.*, 21, 939(1992).
6. Duffy, J. A., Ingram, M. D. and Monk, P. M. S.: *Solid State Ionics*, 58, 109(1992).
7. Ozer, N., Tepehan, F. and Bozkurt, N.: *Thin Solid Films*, 219, 193(1992).
8. Decker, F., Passerini, S., Pileggi, R. and Scrosati, B.: *Electrochim. Acta*, 37, 1033(1992).

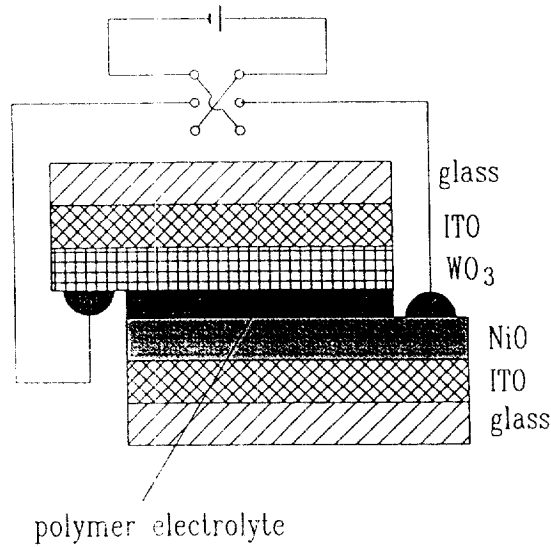


그림 1. 고분자 전해질을 사용한 EC 창 의 단면 구성도

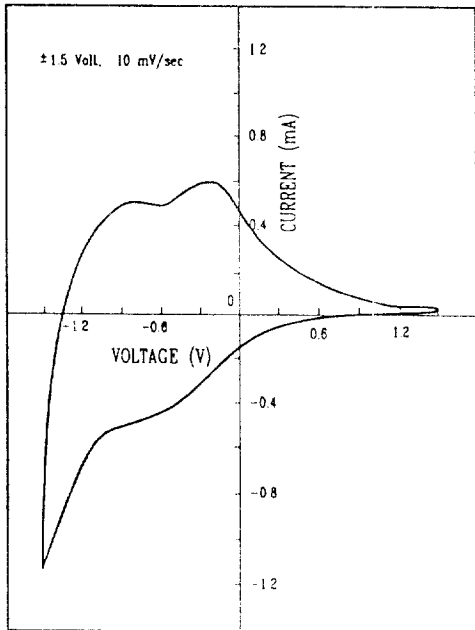


그림 2. ITO/ $WO_3$ /PAN-LiClO<sub>4</sub>/NiO/ITO 구조를 갖는 EC 창 의 전극전위 분극 곡선 ( $\pm 1.5\text{V}$ ,  $10\text{mV/sec}$ )

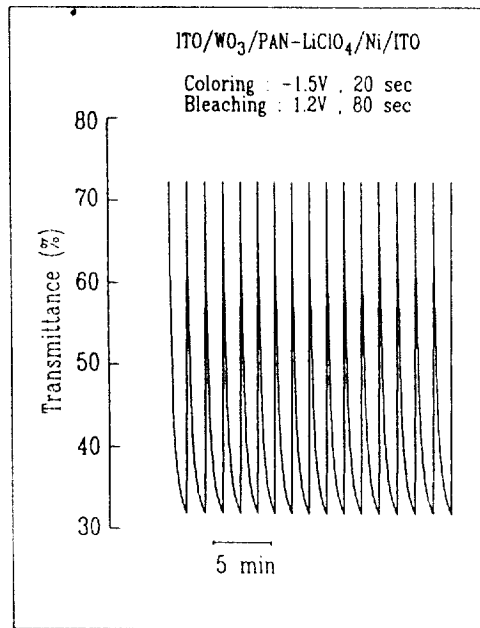


그림 3. ITO/ $WO_3$ /PAN-LiClO<sub>4</sub>/NiO/ITO 구조를 갖는 EC 창 의 발·소색시투과율 변화