

## PAN-LiClO<sub>4</sub>계 고분자 전해질 EC창의 열화 기구에 관한 연구

김용혁, 김형선, 조원일, 조병원, 윤경석, 박인철\*

한국과학기술연구원 화공연구부, \*(주)현대전자 TFT-LCD사업부

### A Study on the degradation mechanism of PAN-LiClO<sub>4</sub> Polymer Electrolyte EC window

Y. H. Kim, H. S. Kim, W. I. Cho, B. W. Cho, K. S. Yun and I. C. Park\*

Division of Chem. Eng., KIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea

\*TFT-LCD gr. Hyundai Elec. Co. Amiri 136-1, Ichonsi, Kyungkido 467-860, Korea

#### Abstract

Tungsten oxide and nickel oxide thin films were deposited onto ITO(Indium Tin Oxide) transparent glass by the E-beam evaporation and were used as a cathode and an anode for the EC (Electrochromic) smart window, respectively. Stoichiometric structures of the deposited films were investigated by the implementation of XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) analysis and the results were WO<sub>2.42</sub> and NiO<sub>0.44</sub>. This oxygen deficiency might affect the transparency of the thin films. The electrolyte for the EC smart window was PAN-LiClO<sub>4</sub> conducting polymer. EC(Ethylene Carbonate) and PC(Propylene Carbonate) were added as plasticizer to enhance ion conductivity. When the weight ratio of the EC : PC was 3 : 1, transmission difference and cycle life performance were tested. Polymer EC window showed 40 %  $\Delta T$  at  $\pm 1.5$  V operating voltage for 3,200 cycles. Structural degradation was observed by the SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy) analysis and it was confirmed that structural degradation of polymer caused by the solvent evaporation was the main cause to degrade EC smart window.

#### 1. 서 론

전기 변색(Electrochromism, EC)은 Electron과 Chromogenics(color와 creation에서 유래)의 합성어로, 전기장을 가함에 따라 광학적 특성이 바뀌는 것을 의미한다. EC에서의 광학적 특성은 가역적으로 일어나며, 이런 특성은 각종 디스플레이, 광선티, 조광거울, 선글라스 등의 광학 소자에 이용될 수 있다. EC 특성이 처음 알려진 것은

1929년 pH변화에 의한 색변화 관찰<sup>1)</sup>이 최초이며, 그 후 금속 이온의 침적<sup>2)</sup>에 의한 EC가 발견되었다. 그 후 1970년대 Philips<sup>3)</sup> 및 Imperial Chemical Industries<sup>4)</sup>에 의해 Viologen이란 물질이 개발되고, 같은 시기 Deb<sup>5)</sup>에 의해 산화물인 텅스텐 산화물이 EC특성을 나타낸다는 것이 발견되면서 이 분야의 응용 연구가 본격적으로 시작되었다. EC특성을 갖는 물질은 여러 종류가 있으나, 크게 유기물과 무기물로 구분할 수 있다. 유기물로는

Viologen 유도체나 Poly-aniline 유도체 등이 대표적이며, 무기물로는 텅스텐 산화물, 니켈 산화물, 이리듐 산화물 등이 있다. EC 소자는 전해질의 종류 및 형태에 따라 유기 및 무기계 액체 전해질, 무기물 박막을 이용한 고체 전해질, 고분자 물질을 지지체로 이용한 젤 형태의 전해질로 구분된다. 액체 전해질을 사용한 EC 소자는 현재 자동차의 후사경 등에 사용되고 있으나, 사용중 전극이 손상되기 쉬울뿐만 아니라 제작상의 난점과 안정성이 떨어지므로 대면적으로 실용화 하기는 어려운 것으로 판단되며 무기물 박막을 이용한 고체 전해질로 구성된 EC 소자는 내구성 및 응답특성이 뛰어나 이미 선글라스에 적용되고 있으나, 대면적의 경우 박막층의 결함으로 인한 단락이 일어날 확률이 크다.

전도성 고분자 전해질에 관한 연구는 주로 고용량의 2차전지에 이용하기 위해 많은 연구가 있었으며 이를 EC에 적용시킨 연구는 1981년 poly-N-methylpyrrolone에 관한 보고가 있는 이후 polyaniline과 polythiophene과 같이 전기화학적으로 중합된 전도성 고분자 물질에 관한 연구가 수행되었다<sup>6)</sup>. 그 중에서 polypyrrole 박막은 발색시절은 갈색으로 색이 변하지만 고분자 필름의 두께가 두꺼운 경우는 가시적으로 색이 변화하는 것이 아니라 검정색이 되어 EC 소자에 적용하기가 어려운 단점이 있으므로 고분자 전해질을 박막화 해야 하는 문제점이 있다.

polyaniline은 산화/환원 전위에 따라서 여러 가지 색을 내는 장점이 있는 동시에 발색/소색 수명이 길기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있으며 발색/소색도를 향상시키기 위하여 N과 같은 다른 물질을 치환하여 제조한 치환형 polyaniline에 관한 연구가 이루어지고 있다<sup>7)</sup>.

최근에는 젤형태의 전해질이 이용되고 있으며 그 중에서 polyacrylonitrile(PAN) 기지에 리튬 염을 혼합 유기 용매인 propylene carbonate-ethylene carbonate(PC-EC)내에서 용해시킨 전

해질로 상온에서의 전도도가  $10^{-3}$  S/cm로 높은 전도도를 갖는 차세대 전해질이라 할 수 있다<sup>8)</sup>. 전기 변색화에 이용할 수 있는 젤 형태의 전해질 중에서 polyethylene oxide-LiClO<sub>4</sub>-PC계는 발색/소색 수명이 10<sup>4</sup>회 이상으로 보고되었으며, 전도도가  $10^{-4}$  S/cm로 다소 낮은 단점<sup>9)</sup>이 있으나 poly-vinyl butyral(PVB)은 수분과 공기에 대한 내구성이 강하며 빛을 흡수하지 않는 광학적 성질을 가지고 있기 때문에 자외선에 의한 고분자의 파괴에도 강한 특성이 있다. 이상의 젤형태의 고분자 전해질은 두께를 100 $\mu$ m이하로 제조할 수 있으므로 두 장의 유리 사이에 넣어 얇게 제조할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 환원 발색 물질인 텅스텐 산화물과 산화 발색 물질인 니켈 산화물을 각각 음극 및 양극으로 사용하고, 내구성과 안정성이 비교적 뛰어나며 대면적화하기에 용이한 고분자 전해질인 PAN-LiClO<sub>4</sub>를 전해질로 사용한 EC 창을 제작하여 광학 및 전기 화학적 특성을 연구하였으며, 반복 사용에 따라 EC 창이 열화되는 원인을 규명하려 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 전극 및 전해질 제조

투명 전극으로 사용되는 인듐 주석 산화물(ITO)이 증착된 유리는 면저항이  $7 \Omega/\square$ 인 Ulvac사의 제품이었다. 고분자 전해질형 EC 창의 전극 물질인 텅스텐 산화물과 니켈 산화물을 증착하기 전에 전 처리로써  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 ITO유리를 초음파 세척액(Micro Coleparmer. Co.)과 증류수를 1:20으로 혼합한 용액 속에서 10분간 초음파 세척한 후, 건져내어 증류수로 세척하였다. 곧 이어 이세톤으로 10분간 초음파 세척 후 이소 프로필 알콜에서 마지막으로 초음파 세척한 후에 질소 가스층으로 건조 처리하여 OPP테이프로 한 쪽 가장자리를 마스크한 후 증착기 내의 기관 결이에 고정시켰다. 환원 발색 물질인 텅스텐 산화물 박막은

독일 Leybold-Heraeus 사의 Univex 450 Electron beam 증착 방법으로 증착하였으며 증착시 초기진공도를  $1 \times 10^{-5}$  mbar까지 떨어뜨린 후  $3 \times 10^{-5}$  mbar에서 0.5 Å/s의 증착속도로 4000 Å을 증착하였다. 산화 발색 물질인 니켈 산화물 박막은 텅스텐 산화물 박막 제조 시와 동일한 조건으로 2000 Å을 증착하였다. 증착용 source는 (주)고순도화학 연구소의 WO<sub>3</sub>(99.9%)와 NiO(99.9%) tablet(20 φ×5 mm t)을 사용하였다. 고분자 전해질료는 PAN(polyacrylonitrile)-LiClO<sub>4</sub>계를 사용하였다. 가소제로서 Ethylen Carbonate(순도 99%, Aldrich)와 Propylen Carbonate(순도 99% Aldrich)의 중량비를 변화시키면서 총량을 40g으로 고정하였다. 여기에 LiClO<sub>4</sub>(순도 99%, Aldrich)를 4.96g을 용해시킨 후, PAN(순도 99%, Aldrich) 5.3g을 용매에 넣고 3시간 동안 교반한 후 120°C에서 용해시켜 사용하였다. EC 창은 산화 발색 물질인 니켈 산화물 전극을 50°C로 가열한 후, 용해된 전해질을 니켈 산화물 전극 위에 닥터브레이드법으로 200 μm 두께로 도포하고 3~5시간 냉각시킨다. 텅스텐 산화물 전극으로 덮고 120°C에서 전해질의 두께가 약 100 μm가 되도록 Roller로 밀착시킨다. 이렇게 제조된 EC 창은 파라핀과 에폭시 수지로 밀봉한 후 양전극에 구리선을 연결하여 전기화학적 광학적 특성 측정에 사용하였다. 고분자 전해질계 EC 소자는 2장의 투명 전극 ITO가 증착된 유리를 사용하여 ITO/텅스텐 산화물(400 nm)/PAN-LiClO<sub>4</sub>/니켈 산화물(200 nm)/ITO의 상보형 구조를 갖고 있다.

## 2.2 박막의 화학 양론 구조 분석 및 SIMS 분석

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 사용하여 증착된 박막의 화학 양론 구조를 확인하였다. 사용한 XPS 장비는 SSI 2803-S였다. SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)를 이용하여 박막의 열화 기구를 규명하려 하였다. 사용한 SIMS 장비는 Perkin Elmer사의 PHI-7200 TOF-SIMS/SALI 이다.

## 2.3 광학, 전기 및 전기화학적 특성 측정 장치

EC 소자의 광학 및 전기화학 특성 측정 장치의 광원으로는 He-Ne Laser(6,328 Å)를 사용하였다. Potentiostat/Galvanostat는 EG & G Princeton Applied Research 사의 Model 273, Function Generator는 일본의 Hokuto Denko 사의 Model HB-105를 각각 사용하였다. EC 소자로부터 나온 전류 신호는 X-Y Recorder 로 기록하였다. 동시에 발색/소색에 따른 투과율 변화를 Chart Recorder에 기록하였다. 광학 특성 장치의 구성은 전보에 나타난 바와 같다<sup>10)</sup>. 박막의 전기적 특성은 4 point probe method를 사용하여 판저항을 측정하였다. 판저항 측정에 사용한 장비는 Four Dimension사의 Six point probemeter 였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 증착된 텅스텐 산화물, 니켈 산화물 박막의 특성

전보에서 증착된 텅스텐산화물 및 니켈산화물 박막은 각각 비정질 및 결정질 구조를 지니고 있음을 보고한 바 있다<sup>10)</sup>. 표면 저항 측정 결과 텅스텐 산화물 박막의 저항은 103 MΩ/□, 니켈 산화물 박막의 저항은 1.7 MΩ/□이며, XPS분석으로부터 텅스텐 산화물은 WO<sub>3-x</sub>, X=0.58로 WO<sub>2.42</sub>이며 NiO<sub>1-y</sub>, Y=0.56으로 NiO<sub>0.44</sub>로 나타났다. 또한 증착된 박막의 투과율은 공기 중에서 투과율을 100%로 하였을 때 ITO 유리는 88%, 텅스텐 산화물 박막은 75%, 니켈 산화물 박막은 59%로 나타났다. 다음 Table 1에 각각의 특성을 정리하여 나타내었다.

니켈 산화물의 투과율이 텅스텐 산화물에 비하여 현저히 투과율이 낮은 것은 박막의 구조에 기인한다고 사료된다. 본 연구에서는 니켈산화물의 증착시 자연적으로 기판이 가열되어 미세한 결정질 박막이 얻어지고 따라서 입계 면적이 증가하여

Table 1. The properties of thin films of Tungsten Oxide, Nickel Oxide.

	Analysis of TEM	Analysis of XPS	Sheet resistance ( $\Omega/\square$ )	Transmittance (%)
W Oxide	Amorphous	WO <sub>2.42</sub>	103M	75
Ni Oxide	Crystal	NiO <sub>0.44</sub>	1.7M	59

광을 산란 시키며 이 원인으로 투과율이 낮아진 것으로 사료된다. 또한 증착된 박막의 화학 양론 구조 분석 결과 텅스텐 산화물 및 니켈산화물의 산소 결핍이 관찰 되었고 특히 니켈산화물의 산소 결핍이 크기 때문에 박막의 투명도가 크게 나빠졌다고 사료 된다.

### 3.2 광학 및 전기화학 특성

Fig. 1은 가소제인 EC와 PC의 조성비에 따라 저항값 및 투과율 변화를 나타내었다. 그림에서 보면 조성비가 1대1인 경우 가장 작은 저항값과 가장 높은 투과율 변화를 나타내었다. 이것은 전해질의 저항이 작을수록 리튬 이온의 이동이 용이하여 발색/소색 반응이 잘 일어난 것으로 사료된다.

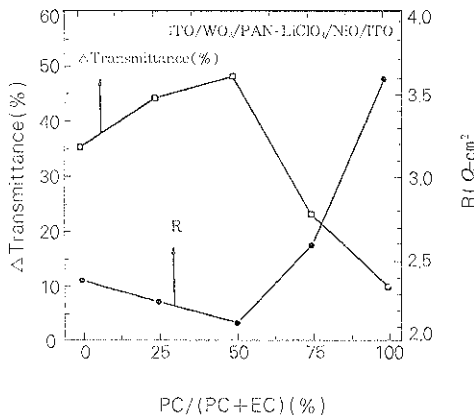


Fig. 1 influence of the EC : PC plasticizer ratio in the PAN-LiClO<sub>4</sub> polymer electrolyte on the cell resistance and bleached/colored transmittance change

다. EC는 상온에서 고체이지만 PAN의 용해 능력이 뛰어난 장점이 있고, PC는 상온에서 액체라 좋지만 PAN의 용해력이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 EC와 PC를 혼합하여 가소제로 사용하면 양 용매의 장점을 동시에 이용할 수 있을 것으로 기대된다. EC의 양이 많은 경우 저항 값이 증가하고 투과율 변화는 조금 감소함을 알 수 있었다. PC의 양이 많은 경우에는 저항 값이 증가하고 투과율 변화도 현저하게 감소됨을 알 수 있었고 또, 고분자 전해질 자체의 투명도가 현저히 떨어짐을 알 수 있었다. EC와 PC의 조성비에 따른 수명은 조성비가 3:1인 경우에 3200회로 1:1인 경우의 1000회, EC만 100%인 경우의 600회 보다 우수하게 나타났다. 따라서 다음 실험부터는 발색/소색 도는 조금 떨어지지만 수명이 좋은 3:1인 경우에서만 실험하였다.

Fig. 2는 PAN-LiClO<sub>4</sub>계 EC 소자의 순환 전류

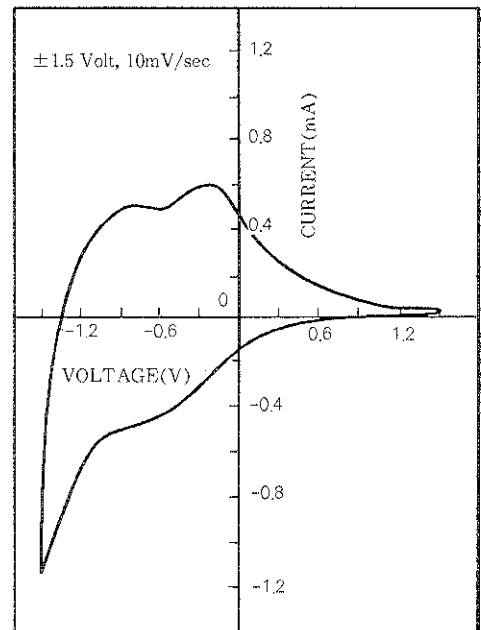


Fig. 2 Potentiodynamic cyclic voltammogram of a 100×100mm<sup>2</sup> EC window

전압 곡선을 나타낸 것이다. 이 때 사용한 ITO의 면저항은  $7 \Omega/\square$ 이며 주사 범위는 1.5 V에서 -1.5 V로 주사 속도는 10 mV/sec로 하였으며 EC 소자의 일 면적은  $90 \text{ cm}^2$ 이었다. -0.6 V에서 발색이 시작되며 -1.0 V에서 2차 발색이 급격하게 일어나는 것을 알 수 있었다. -0.6 V에서의 피크는 전해질 속의 리튬 이온이 전극 계면에 흡착되어 생기는 피크이며 -1.0 V에서의 피크는 흡착된 리튬 이온이 텅스텐 산화물 속으로 확산되면서 나타나는 피크로 사료되며 소색시에도 두개의 피크가 나타남을 알 수 있다.

Fig. 3은 PAN-LiClO<sub>4</sub>계 고분자 전해질을 사용한 EC 소자에 있어서 발색/소색 현상에 따른 투과율 변화를 측정하여 나타내었다. 이 경우 사용된 투명 전극 ITO의 면 저항은  $7 \Omega/\square$ 이고 일 면적은  $90 \text{ cm}^2$ 이었다. 10 mV/sec로  $\pm 1.5 \text{ V}$ 전위를 25회 실시한 다음 펄스로 발색 시에는 -1.5 V로 20초, 소색시에는 1.2 V로 80초씩 인가하였다. 소색시 투과율은 공기 중에서의 투과율을 100 %로

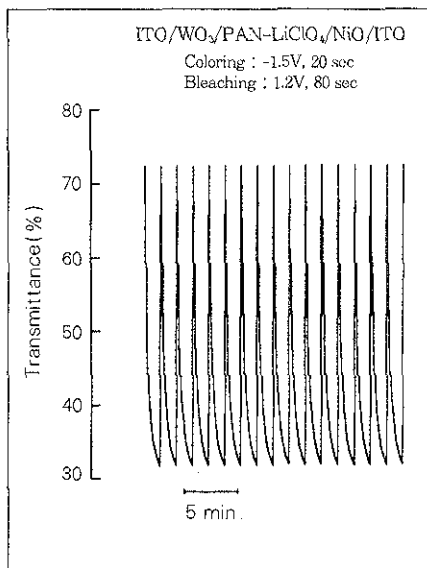


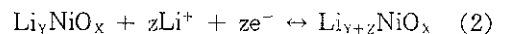
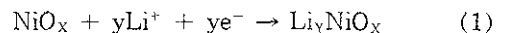
Fig. 3 Bleached / colored transmittance performance of a polymer electrolyte EC window

보았을 때 최대 73 %였으며 발색시에는 32%의 투과율을 나타내었으며 전체 투과율 변화는 41%로 나타났다. 한편 발색/소색 시간은 최대 발색/소색율을 기준으로 하면 40초로 나타났으나 90% 발색/소색율을 기준으로 할 경우는 약 5초로 나타났다. 그러나 소색 전류를 1.5 V로 증가시키면 발색/소색 시간은 더욱 감소할 것으로 생각된다. Table 2은 위에서 제작한 EC 소자의 순환 횟수에 따른 투과율 변화를 나타낸 것이다.

Table 2. Cycle performance of Transmittance of polymer electrolyte EC Device.

condition	Transmittance(%)
Activation	41/73
20 cycle	38/72
40 cycle	37/70
115 cycle	31/72
1000-3200 cycle	31/71

발색/소색 반응 초기에는 activation을 해줌에 따라 투과율의 변화량이 증가하였으나 115회 이상 부터는 일정한 값을 가지게 되었다. 이 결과는 S. Passerini등<sup>11)</sup>의 연구 결과에서 알 수 있듯이 니켈 산화물 박막은 리튬의 intercalation에 의해서 소색 반응이 진행되는 데 다음과 같이 두개의 반응에 의해서 소색 반응이 진행된다.



발색/소색 반응을 진행시키기 전에는 니켈 산화물 박막은 질은 갈색을 나타내나 초기발색/소색 반응시에 (1)식과 같은 비가역반응에 의해서 리튬이 intercalation되어 host structure가 바뀌어 가역적인 intercalation 반응이 더욱 잘 진행될 수 있도록 해준다. 따라서 실제의 발색/소색 반응은 (2)식에 의해서 진행되므로 활성화 반응이 진행된 경우에는 소색시의 투과율은 활성화 전보다 증가

된다. Fig. 4는 전 파장에 대한 발색/소색시의 투과율을 나타내었다. 발색 상태에서는 400~700nm 인 가시광 영역 및 근적외선 영역의 광차단 효과가 크며 특히 가시광 영역에서의 투과율 변화율이 최대 50%에 달해 EC 소자로서 뛰어난 특성을 나타내고 있다. 소색 상태에서 근적외 영역의 장파장 부분에서 투과율이 감소하는 것은 이 영역에서 ITO의 반사율이 증가하기 때문이다<sup>(12)</sup>.

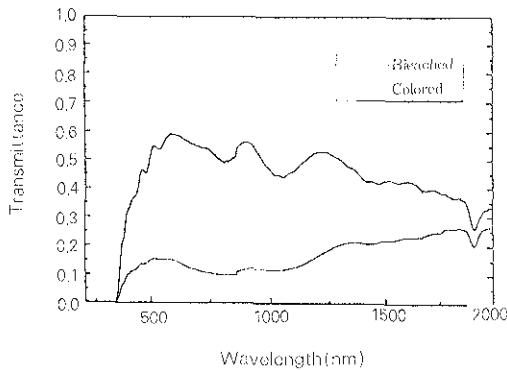


Fig. 4 Transmittance spectrum of a polymer electrolyte EC window

### 3.3 고분자 전해질의 열화

PAN-LiClO<sub>4</sub>계 EC 소자는 발색/소색 정도가 뛰어나나 반복 사용할 경우 전해질이 붕치거나 전해질 내 기포가 발생하는 열화가 생김을 알 수 있었다(Fig. 5). 열화의 원인으로는 첫째, 텅스텐 산화물과 니켈 산화물이 증착된 유리 두장 사이에 PAN-LiClO<sub>4</sub> 고분자 전해질 필름을 넣어 laminating을 한 후 밀봉을 하지 않는 경우의 열화(Fig. 5(a)) 둘째, 고분자 전해질 중에 첨가된 염이나 가소제의 분해가 일어날 수 있는 고전압을 가했을 경우의 열화(Fig. 5(b)) 셋째, 발색/소색 반응을 반복해서 수행하는 경우 리튬 이온의 이동에 따른 전해질(Fig. 5(c)) 및 전극(Fig. 5(d))의 열화로 전극 또는 전해질의 한 점에서 별 모양으로 자라며 넷째, 대면적화 하였을 경우에 생기는

불균일한 전기장에 의한 열화로 세번째와 같은 모양이 전극의 한쪽 끝에서 일직선으로 성장한다<sup>(12-15)</sup>.

첫째, 밀봉에 의한 영향으로는 밀봉하지 않은 것은 600회부터 열화가 나타나며 밀봉한 것은 3200회까지 잘 견디는 것을 알 수 있었다. 밀봉하지 않은 경우 전해질 내의 PC 및 EC가 증발하여 이온전도도가 감소하고 리튬 이온도 대기 중의 수분과 반응하여 안정한 수화물을 형성함으로써 이온전도도가 어려워졌기 때문인 것으로 판단된다.

둘째, 고전압에 의한 영향은  $\pm 3$  V로 전압을 인가하였을 경우에는 다섯 번의 발색/소색반응 이후부터 전해질의 열화가 시작되었으며,  $\pm 2$  V로 가했을 경우에는 120회,  $\pm 1.5$  V로 가했을 경우에는 3200회 이후에 열화가 시작되었다.

셋째, 반복 사용에 의한 전해질의 열화는 3200회 이상에서 나타난다. 이와 같은 원인은 반복되는 발색/소색반응에 따라서 리튬이 텅스텐 산화물과 니켈 산화물의 host structure 내로 intercalation/deintercalation되는데 따른 host structure의 변형 때문으로 생각되며<sup>(16)</sup> 전극에도 열화 현상이 일어난 것을 관찰할 수 있었다. 한편 리튬이 텅스텐 산화물과 니켈 산화물 표면에 전착되어 dendrite 형상으로 성장하게 되어 전해질에 열화가 발생할 수 있다. 리튬이 도금되어 dendrite로 되는 현상은 리튬 2차 이온 전지의 수명과 관련된 상당히 중요한 문제로 많은 연구가 이루어지고 있다<sup>(17)</sup>.

넷째, 대면적화에 일 면적이 90 cm<sup>2</sup>인 경우에는 3200회부터 열화가 생김을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 원인은 대면적의 EC 소자의 경우에 전류가 텅스텐 산화물과 니켈 산화물 전극의 가장자리부터 흐르게 되어 중앙으로 갈수록 전압 강하가 일어나며 따라서 전위 기울기에 의한 전해질의 열화가 일어나는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 4000회 사용한 후 열화된 박막의 SIMS 분석에 의한 박막 내부의 분석 결과이다. #1, #2는 열화가 일어난 곳의 분석 결과이며 #3은 열화

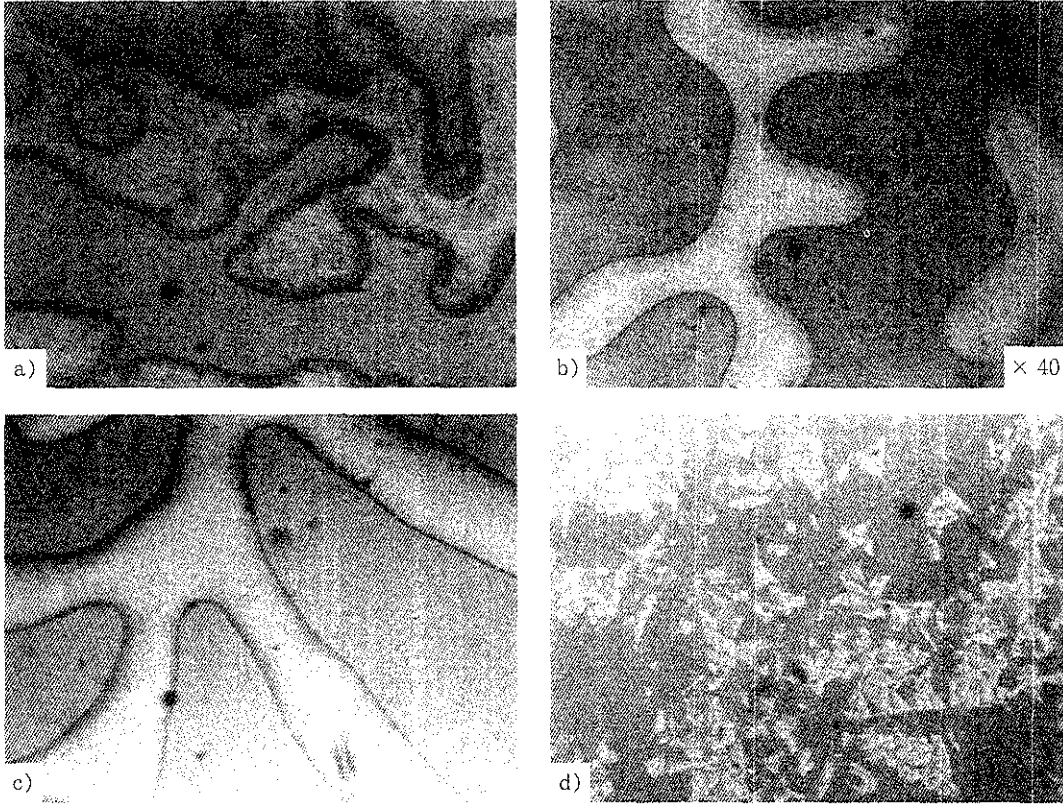


Fig. 5 Optical micrograph of a polymer electrolyte from EC window at different conditions :  
 a) unsealed,  $\pm 1.5$  V, after 600 cycles, b) sealed,  $\pm 3.0$  V, after 5 cycles  
 c) electrolyte surface and d) electrode surface, sealed,  $\pm 1.5$  V after 4000 cycles

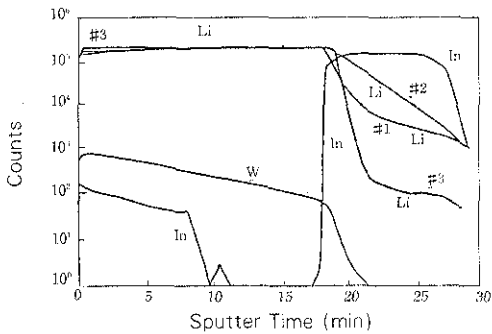


Fig. 6 Secondary ion mass spectroscopy(SIMS) depth profile analysis of an ITO/WO<sub>3</sub> layer from a corresponding polymer electrolyte EC window after 4000 cycles (#1, #2 : regions where degradation occurred, #3 : region where did not occur)

가 일어나지 않은 곳의 분석 결과이다. 그림에서 보면 #1, #2에서 #3에서는 관찰되지 않은 리튬이 ITO층에서 검출되었다. 이것은 텅스텐 산화물 박막의 구조가 일부 파괴되어 리튬 이온이 ITO박막까지 침투하였음을 시사하는 것이다. 따라서 ITO층에 침투한 리튬 이온은 자유롭게 이동하지 못하게 되고 이것이 고분자 전해질 EC창의 열화를 촉진시키는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

1) 양 전극물질의 화학양론 구조는 XPS 분석으로부터  $WO_{2.42}$ ,  $NiO_{0.44}$  임이 확인되었다. 또한 투과율은 각각 79 % 및 59 %였다. 투과율에 있어 니켈산화물이 낮은 이유는 결정질 박막이 형성되고 증착된 박막의 산소 결핍이 야기되었기 때문이라 사료된다.

2) PAN-LiClO<sub>4</sub>계 고분자 전해질은 가소제인 EC와 PC의 양이 1 : 1일 때 가장 낮은 저항값과 가장 높은 투과율 차이(48 %)를 나타냈다.

3) 고분자 전해질을 사용한 EC 창에서 EC ; PC의 중량비가 3 : 1 일 때 투과율은 발색시 31 %, 소색시 72 %로 나타났고 반복 수명은 3200회였다.

4) SIMS분석으로부터 불균일한 전기장 및 반복 사용에 의한 고분자 전해질의 열화를 관찰할 수 있었다. 따라서 EC 소자의 수명향상 및 대면적화를 이루기 위해서는 저항이 작고 투명한 전도성 물질이 요구된다. 또한 텅스텐산화물층이 반복 사용에 따라 구조가 변하여 ITO층까지 파괴됨을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

1. F. H. Smith : British Patent Specification 328, 017 (1929)
2. S. Zaromb : J. Electrpchem soc., 109, 903 (1962)
3. C. J. Schoot, J. J. Ponjee, H. T. Van Dam, R. A. Van Doorn and P. T. Bolwijn : A ppl. Phys. Lett., 23, 64 (1973)
4. J. G. Kenworthy : British Patent 1, 314, 049 (1973)
5. S. K. Deb : Phil. Mag., 27, 801 (1973)
6. T. Kobayashi : H. Yoneyama, and H. Tamura, J. Electroanal. Chem., 161, 419 (1984)
7. M. T. Nguyen and L. H. Dao : J. Electrochem. Soc., 136, 2131 (1989)
8. F. Croce, F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G. B. Appetecchi and B. Scrosati : Electrochim. Acta, 39, 2187 (1994)
9. F. Croce, S. Panero, S. Passerini and B. Scrosati : ibid, 39, 255 (1994)
10. S. Y. Park et al : J. Kor. Inst. Surf. Eng. 28 (1), 45 (1995)
11. S. Passerini and B. Scrosati : J. Electrochem. Soc., 141, 889 (1994)
12. J. A. Duffy, M. D. Ingram and P. M. S. Monk : Solid State Ionics, 58, 109 (1992)
13. O. Bohnke, C. Rousset, P. A. Gillet, and C. Truche : J. Electrochem. Soc., 139, 1862 (1992)
14. S. Passerini, B. Scrosati and A. Gorenstein : J. Electrochem. Soc., 137, 3297 (1990)
15. R. Jasinski : Adv. Electrochem. Electrochem. Eng., 8, 253 (1971)
16. F. Decker, S. Passerini, R. Pileggi and B. Scrosati : Electrochim. Acta, 37, 1033 (1992)
17. C. P. Chen and J. Jorne : J. Electrochem. Soc., 137, 2047 (1990)