

## 염료감응형 태양전지를 위한 유기/무기 복합 전해질막에 대한 연구

최 미 정 · 신 춘 화 · 강 태 윤 · 구 자 경<sup>†</sup> · 조 남 준

한국기술교육대학교 응용화학공학과

(2008년 12월 11일 접수, 2008년 12월 25일 수정, 2008년 12월 29일 채택)

### A Study on the Organic/inorganic Composite Electrolyte Membranes for Dye Sensitized Solar Cell

Mi-Jung Choi, Chun-Hwa Shin, Taeun Kang, Ja-Kyung Koo<sup>†</sup>, and Namjun Cho

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education,  
307 Gajeon-ri, Byungchon-Myon, Chonan, Chungnam 330-708, Korea

(Received December 11, 2008, Revised December 25, 2008, Accepted December 29, 2008)

**요 약:** 염료감응형 태양전지에 사용되기 위한 유기/무기 복합소재를 합성하였다. 다양한 분자량(400, 600, 1,500, 3,400)의 polyethylene glycol의 양 끝단을 ethoxysilane기로 치환하여 전구체를 제조하였으며, 전구체의 졸-겔 반응을 통하여 복합소재를 합성하였다. 전해질막은 유기/무기 복합소재를 NaI 및 I<sub>2</sub>로 도핑하여 제조하였으며, 제조한 전해질막의 이온전도 특성을 측정하였다. 전해질막의 이온전도도는 원료로 사용한 PEG에 크게 영향을 받았으며 가장 높은 이온전도도는 분자량 1,500의 PEG를 원료로 사용한 전해질 막에서 볼 수 있었다. 복합전해질막은 전도도에 있어서 큰 향상을 보였다. PEO 전해질막에 비하여 분자량 1,500의 PEG로 제조한 복합전해질막은 월등하게 높은 이온전도도를 보였다.

**Abstract:** Organic/inorganic composite electrolyte membranes were prepared for dye sensitized solar cell (DSSC). Polyethylene Glycol (PEG)s with various molecular weight (400, 600, 1,500 and 3,400) was ethoxysilated to fabricate organic/inorganic composite materials through sol-gel processes. The electrolyte membranes were produced by doping the composite materials with NaI and I<sub>2</sub>, and their ionic conducting behavior was investigated. The ionic conductivity of the composite electrolyte was highly affected by the PEG molecular weight, and the highest conductivity was shown by the composite membrane prepared with PEG with the molecular weight of 1,500. The composite electrolyte membranes showed considerable improvement of ionic conductivity. Compared to PEO electrolyte membranes, the composite electrolyte membrane prepared by PEG, MW 1,500, showed much higher ionic conductivity.

**Keywords:** organic/inorganic composite, sol-gel, electrolyte membrane, NaI/I<sub>2</sub>, ionic conductivity

#### 1. 서 론

화석연료의 고갈 시점이 가시화 되어가고 있는 국제 에너지, 자원 환경에서 태양전지의 사용과 이에 대한 연구의 필요성이 크게 대두되는 현 상황은 매우 당연하다 볼 수 있다. 태양전지는 현재 여러가지 종류가 알려져 있으며 이들 중 염료감응형 태양전지는 광화학 반응을 이용한 태양전지로서 최근 그 저렴한 원료비 등의 이점으로 인하여 많은 관심을 받아오고 있다. 그러나

염료감응형 태양전지는 그 효율이 10% 내외로서 35% 내외에 이르는 실리콘 태양전지에 비하여 다소 낮은 효율의 문제점을 가지고 있다. 또한, 염료감응형 태양전지에는 대부분 액체형태의 전해질을 사용하고 있으며, 이러한 액체전해질은 태양전지를 장시간 안정적으로 사용하는 데에 있어서 전지 내의 전해질 용액 누출의 위험성이 대두된다. 태양전지로부터의 전해질의 누출은 주거환경이 유해성 성분을 오염시킬 수 있으며, 더 나아가 전해질 성분의 누출에 이은 증발로 인한 화재의 위험성도 예상할 수 있는 문제이다. 이러한 문제점으로

<sup>†</sup>주저자(e-mail : jay@kut.ac.kr)

인하여 염료감응형 태양전지뿐만 아니라 기존의 리튬 이차전지 및 연료전지 등에 있어서도 그 전해질로서의 고체물질, 특히 고분자물질을 개발하려는 연구가 여러 곳에서 활발하게 이루어지고 있다[9-16]. 고분자 전해질은 기존의 액체 전해질과 비교하여 볼 때에 우선은 그 성상이 안정되므로 고분자 전해질을 사용한 전지의 경우 액체전해질을 사용한 경우에서 예상할 수 있는 여러 가지 문제점을 해결할 수 있다. 그러나 이러한 장점에 반해, 액체전해질에 비하여 이온전도도가 떨어지는 등의 단점도 아울러 존재한다. 이러한 고분자 전해질에서 보이는 낮은 이온전도도는 결과적으로 전지의 효율을 떨어뜨리는 큰 원인이 될 수 있다. 그러므로 고분자 전해질이 염료감응형 태양전지는 물론 리튬 이차전지 등의 각종 전지에 사용되기 위하여서는 그 이온전도도를 높이는 것은 매우 중요한 과제라 할 수 있다.

국내외 많은 연구에서 고체전해질의 제조를 위한 고분자로서 polyethylene oxide (PEO)가 가장 많이 사용되고 있다. 이는 PEO 특유의 양호한 전기적 특성과 함께 유연성 등의 물성도 뛰어나기 때문이다. 그러나 PEO는 그 분자구조상 상온에서 매우 높은 결정화도를 보이며, 고분자 사슬은 그 움직임에 제약을 받게 되고, 이는 고분자 전해질의 이온전도도를 저하시키는 방향으로 작용하게 된다. 이러한 높은 결정화도의 문제를 해결하기 위한 많은 방안이 연구되고 있다[1-6].

본 연구에서는 고분자로서 PEG를 선택, 사용하였으며, PEG 분자의 양 말단에 ethoxysilane기를 결합시켰고, 이들 ethoxysilane기 간의 졸-겔 반응을 유도하는 방법을 사용하였다. PEG 분자 양 말단에 결합된 ethoxysilane기 간의 졸-겔 결합의 결과로 고분자의 구조 내에 무기 나노입자가 형성되며, 이들 무기 나노입자는 유기 고분자와 화학적으로 결합된 상태로 망상구조를 이루는 유기/무기 복합소재를 합성하였다. 이러한 유기/무기 복합소재 내에 일정량의 NaI 및  $I_2$ 를 도핑하여 고체전해질을 제조하였다. 제조된 전해질의 성능은 이온전도도 및 결정화도를 측정함으로써 평가하였다.

## 2. 이 론

PEO 분자의 반복단위( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ )의 산소 당 두 쌍의 비공유 전자쌍이 존재한다. PEO 내에 알칼리염을 도핑하여 전해질로 사용할 경우 알칼리금속 양이온의 상당수는 고분자 내의 산소에 존재하는 비공유 전자쌍

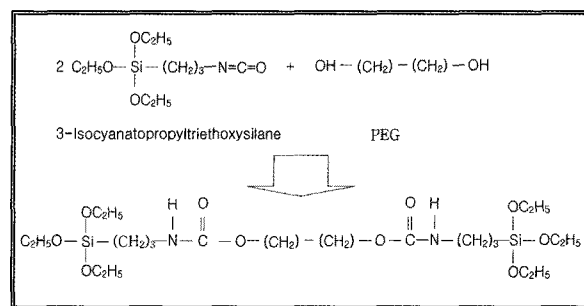
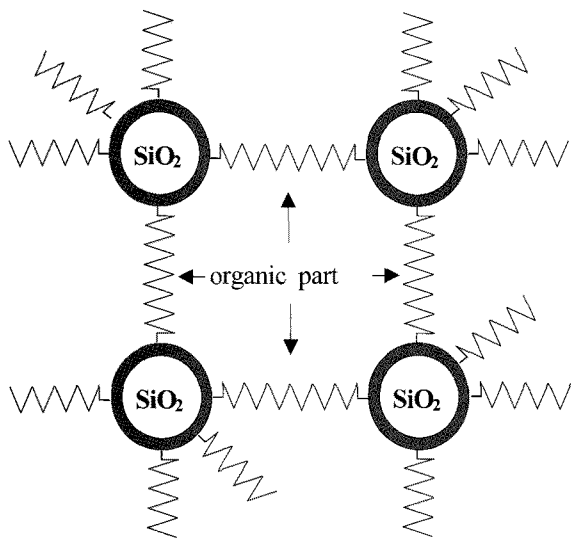


Fig. 1. Formation of precursor for sol gel composition.

과의 정전기적 결합에 의해 고정되며, 결과적으로 이온전도는 대부분 음이온의 이동에 의하여 이루어진다. PEO의 이러한 전기적 특성은 그 이온전도 과정이 음이온인  $\Gamma$  이온에 의존하는 염료감응형 태양전지에서 큰 장점으로 작용하게 된다. 또한, PEO는 그 특성상 유리전이온도가 매우 낮으며( $T_g = -50^\circ\text{C}$ ), 매우 유연하고, 기계적 강도도 상당히 양호하므로 전지 내에서의 고체 전해질로서 매우 적합한 소재로 볼 수 있다. 그러나 반면, PEO는  $T_m$ 이  $65^\circ\text{C}$ 로서 상온에서 매우 높은 결정화도( $\sim 80\%$ )를 갖는 단점도 있다. 고체 전해질에 사용되는 고분자 물질의 결정화도가 높을 경우 고분자 내에 존재하는 결정에 의하여 사슬의 움직임이 방해되며 결과적으로 이온전도도가 저하되는 폐단을 갖게 된다. 그러므로 PEO의 이온전도 특성을 개선하기 위한 방안으로 그 결정화도를 낮추려는 여러 방면의 연구가 진행되어 왔다. 이들 중 대표적인 방법으로는 PEO 내에 가소제를 첨가는 것이다[6]. 가소제를 첨가하여 PEO 사슬 간의 상호작용을 감소시켜 결정화를 억제시키며 PEO의 분절 운동을 활발하게 할 수 있다. 이외에도 전해질 고분자의 가교화(crosslink)[1], 공중합(copolymerization)[2], 빗모양(comb-like polymer) 형성[3], 상호침투 고분자(interpenetrate network)[4], 무기물 충전제 사용(inorganic filler)[5] 등이 있다. 본 연구에서는 PEG를 유기/무기 복합소재화하여 결정화도를 낮추는 방안을 선택하였다. 졸-겔 반응을 통해 복합소재화하기 위한 전구체의 제조과정으로서 PEG 분자의 양 말단에 각각 triethoxysilane기를 결합시켰으며 그 과정은 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 보듯이 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane은 PEG 말단의 OH와 반응하여 PEG 양 끝단에 각각 세 단위, 총 여섯 단위의 ethoxysilane기를 결합시키면서 졸-겔 반응의 전구체를 생성한다. 전구체마다의 PEG 양 끝단에 각각 세 단위씩 결합된 ethoxysilane기



**Fig. 2.** Schematic representation of organic/inorganic composite material.

간의 졸-겔 반응을 통하여  $\text{SiO}_2$  재질의 무기 입자들이 형성되어 충전제로 작용하게 된다. 또한, 이러한 무기 입자를 중심으로 유기 고분자 물질인 PEG 사슬이 뻗어나가는 Fig. 2와 같은 방사구조의 유기/무기 복합체를 형성하게 된다. Fig. 1의 반응에서 사용되는 PEG의 분자량은 Fig. 2의 무기입자 사이를 연결하는 PEG 고분자 사슬의 길이를 의미한다. 이와 같은 복합체 형성과정의 영향은 두 가지 방향으로 예측할 수 있다. 우선은 PEG 분자의 양 끝단에 화학적으로 결합된 무기입자는 PEG 사슬의 움직임에 제약을 가하게 되고, 결과적으로 고분자의 구조는 경직될 것으로 예상된다. 또한, 무기입자를 중심으로 다수의 PEG 고분자가 결합되어 형성되는 방사구조는 고분자 구조의 규칙적인 배열을 방해하게 될 것이며, 그 결정화도가 감소하는 결과도 아울러 기대할 수 있다. 그러므로, 복합소재의 합성에 사용된 PEG 분자량이 증가할수록 무기입자 간의 분자 길이가 길어지고, 무기입자의 함량이 감소하여 고분자 구조가 유연하게 되는 반면, 분자가 규칙적인 배열을 하는 기회가 증가하여 결과적으로 결정화도가 높아질 것이다. 반대로, 사용되는 PEG의 분자량이 감소할수록 무기입자의 함량이 증가하여 고분자 구조가 경직되는 반면 결정화도는 떨어질 것이다. 고체 전해질 소재의 구조가 유연할수록 그 구조 내에서의 하전입자의 이동은 자유로워지며 이온전도도는 증가한다. 반면, 고체 전해질 소재의 결정화도가 높아질수록 소재 내에서의 하전입자의 이동은 어려워지며 이온전도도는 감소하는 것으로

알려져 왔다. 이와 같이, 전해질 복합소재를 합성함에 있어서 원료로서의 PEG의 분자량의 증가는 이온전도도 감소의 요인과 증가의 요인이 동시에 작용함을 알 수 있으며 PEG 원료에 있어서 최고의 전도도를 보이는 최적의 분자량이 존재함을 예측할 수 있다. 본 연구에서는 이상과 같은 최적의 분자량을 찾아내기 위하여 분자량이 각각 400, 600, 1,500 및 3,400의 PEG(이후 PEG 400, PEG 600, PEG 1500 및 PEG 3400)를 사용하여 그 분자량을 변화시켜 가면서 복합소재를 합성하고 전해질 막을 제조하였으며 이들 전해질 막 각각의  $T_g$ ,  $T_m$ , 결정화도 및 이온전도도를 측정 및 비교 분석하였다.

### 3. 실험

#### 3.1. 시약

본 실험에 사용한 poly(ethylene glycol) (PEG, Mw = 600, 1,500, 3,400 g/mol), poly(ethylene oxide) (PEO, Mw = 1,000,000), sodium iodide (NaI, 99.999%) 및 iodine ( $\text{I}_2$ , 99.999%)는 Aldrich Chemical사에서 구입하여 사용하였으며, 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane은 TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD에서 구입하여 사용하였고, 용매로서는 (주)덕산이화학에서 isopropyl alcohol (95%)를 구입하여 사용하였다. 본 실험에서의 모든 시약은 추가의 정제과정 없이 사용하였다.

#### 3.2. 전해질막 제조

Fig. 3은 본 연구에서의 전해질 막을 제조하기 위한 유기/무기 복합소재의 합성과정을 나타낸다. 유기/무기 복합 졸-겔 반응을 통하여 유기/무기 복합소재를 합성하기 위하여 우선 그 전구체를 합성하였다. PEG를  $60^\circ\text{C}$ , 질소 분위기에서 용매인 isopropyl alcohol에 PEG를 첨가한 후 2시간 동안 교반하여 완전히 용해시킨 후, PEG 1 mol당 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane 2 mol의 비로 첨가하여  $60^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안 환류장치를 이용해 반응시켰다. 이러한 과정을 통하여 PEG 양 끝단에 각각 세 단위의 ethoxysilane기를 결합시킴으로써 전구체를 합성하였다. 합성된 전구체 용액에는 전해질 염으로서의 NaI와  $\text{I}_2$ 를 첨가하였다. 이때에  $\text{I}_2$ 는 주입되는 NaI 질량의 10% 만큼이 되도록 첨가하였다. 이는 PEG 전해질 내의 NaI와  $\text{I}_2$ 의 질량비가 10:1일 때에 효율이 가장 좋았다는 여러 연구결과[17]에 의해 결정

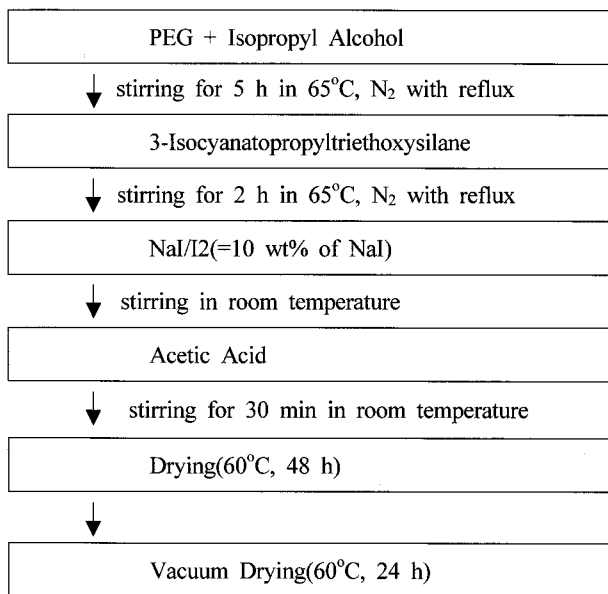


Fig. 3. Synthetic process of composite membranes.

되었다.

전구체 분자의 PEG 양 끝단에 결합된 ethoxysilane기는 다른 전구체 분자의 ethoxysilane 기와 acetic acid 촉매하의 졸-겔 반응이 이루어지며, 이를 통하여 무기 실리카입자가 형성되고, 형성된 입자를 중심으로 PEG 사슬이 방사구조를 형성하면서 유기/무기 복합물질로 성장하게 된다. 이렇게 형성된 물질은 액체 상태이다. 이를 테프론 페트리디쉬에 부은 후 질소분위기에서 60°C로 2일간 건조하여 전해질 막을 제조하였으며, 제조된 전해질 막은 1일간 진공 건조시켜 잔류용매를 완전 제거하여 사용하였다.

본 연구에서는 또한 유기/무기 복합소재의 효과를 평가하기 위하여 분자량 1,000,000의 PEO를 isopropyl alcohol에 용해시킨 후 NaI 및 I<sub>2</sub>를 첨가하고 건조하여 순수한 PEO 전해질막을 제조하기도 하였다.

### 3.3. FT-IR 분광법

제조된 전해질막의 구조분석을 위해 적외선분광분석기(FT-IR spectrometer, excaliber series, Bio Rad)를 이용하였다. 유기/무기 복합소재의 제조시 PEG와 triethoxysilane을 반응시키기 전, 후 채취한 sample을 통하여 PEG의 말단기가 triethoxysilane기로 치환된 전구체의 형성 여부를 확인하였고, 제조된 전해질 막을 통하여 졸-겔 반응 여부를 확인하였다.

### 3.4. DSC 열분석법

제조된 전해질 막의 T<sub>g</sub>, T<sub>m</sub> 및 결정화도를 측정하기 위해 DSC, 열분석을 수행하였으며, 이를 위하여 시차 주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC, TA Instrument DSC 2010)를 사용하였다. 시료는 알루미늄 팬에 넣고 -100°C까지 급랭시킨 후, 질소분위기 하에서 100°C까지 10°C/min로 승온시키면서 유리전이 온도(T<sub>g</sub>)를 측정하였다.

### 3.5. 이온전도도 측정

제조된 전해질 막의 이온전도도를 평가하기 위하여 총괄저항을 측정하였다 총괄저항은 임피던스 분석 장치(Potentiostat Galvanostat, AUTOLAB)를 이용하여 측정하였다. 전해질 막은 테플론 셀 내에 장착된 4개의 백금전극 중 두 전극판 사이에 끼워진 후, 전열 테이프 로 온도가 조절, 유지되는 스테인리스 재질의 항온 용기 내에 장착된 상태로 임피던스 분석 장치에 연결되어 측정이 이루어졌다. 전해질 막의 총괄저항은 주파수 10 MHz~1 Hz의 구간에서 측정하였으며 총괄저항은 임피던스 측정결과를 통하여 얻은 좌표계 내에서의 반원과 임피던스 좌표의 실수축간의 교차점 값을 읽어서 얻었고, 총괄저항의 값을 아래의 식에 대입하여 이온전도도를 평가하였다.

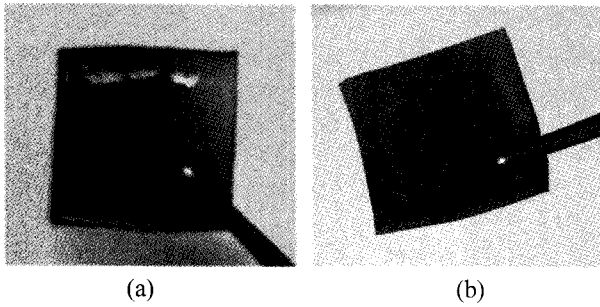
$$\sigma = \frac{t}{AR_0}$$

위의 식에서  $t$ 는 전해질막의 두께,  $A$ 는 전해질막의 단면적, 그리고  $R_0$ 는 임피던스 측정을 통하여 얻은 총괄저항 값을 각각 의미한다. 제조된 각각의 전해질 막에 대한 이온전도도는 35°C의 온도에서 측정하였다.

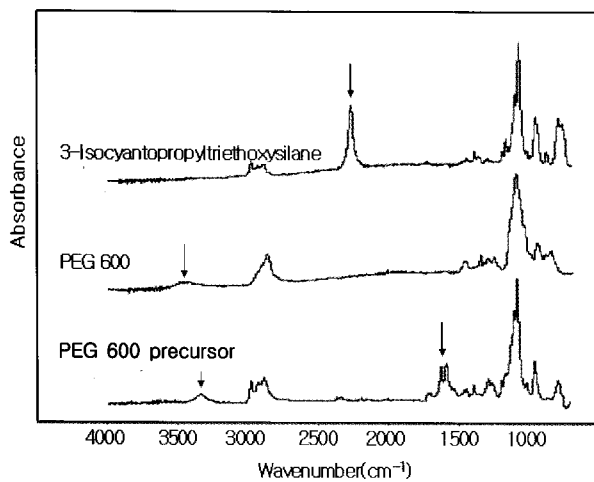
## 4. 결과 및 토의

### 4.1. 전해질 막의 형태

Fig. 4는 본 연구과정에서 제조된 전해질 막의 샘플 사진이다. 제조된 전해질 막은 요오드의 첨가로 갈색의 투명한 형태를 띠는 것을 볼 수 있다. 졸-겔 반응을 통하여 제조된 유기/무기 복합소재의 전해질막은 순수 PEO의 전해질 막에 비하여 그 투명성과 광택이 뛰어난 반면, 유연성이 다소 떨어졌으며, 합성에 사용한 PEG의 분자량이 증가하여 무기입자의 함량이 감소하고 무



**Fig. 4.** Electrolyte membranes doped with NaI and I<sub>2</sub>, (a) composite membrane synthesized with PEG 400, (b) PEO membrane.

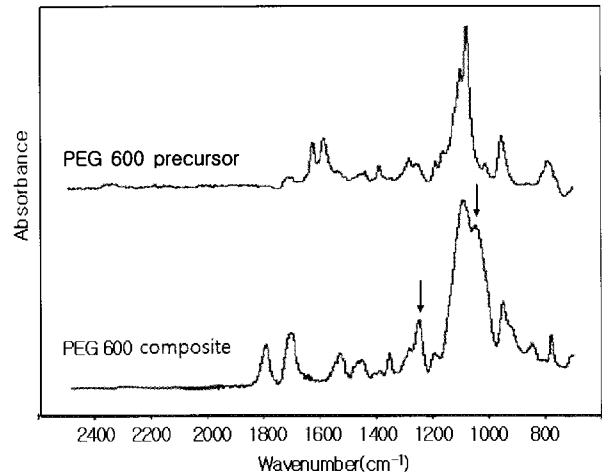


**Fig. 5.** FT-IR spectra of 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane, PEG 600 and PEG 600 precursor.

기입자 사이를 연결하는 PEG 사슬이 증가하면서 유연성은 증가함을 볼 수 있었고, PEG 400 및 PEG 600 등 비교적 낮은 분자량의 PEG를 이용하여 합성한 전해질막의 경우 매우 경직된 형태의 전해질 막이 만들어짐을 볼 수 있었다.

#### 4.2. FT-IR 분광법

PEG와 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane을 반응시키기 전, 후 채취한 샘플에 대한 FT-IR 분석을 수행하였다. 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane 및 PEG 600, 그리고 이들 두 화합물을 2:1 비율(mol 비)로 혼합한 후 질소분위기에서 5시간 동안 교반시켜 합성된 전구체(PEG 600 precursor) 각각의 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. PEG의 경우 그 말단에 있는 -OH기의 피크가 3,361 cm<sup>-1</sup> 부근에서 관찰되었으며, 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane의 경우 -N=C=O기의 피크를 확인할 수



**Fig. 6.** FT-IR spectra of the PEG 600 precursor and the PEG 600 composite.

있었다. 그러나 두 물질을 5시간 동안 교반하여 제조한 전구체 물질의 스펙트럼에서는 동일한 파장범위의 피크가 나타나지 않았다. 반면, 1,585 cm<sup>-1</sup>와 1,624 cm<sup>-1</sup> 및 3,332 cm<sup>-1</sup>에서 새로운 피크가 관찰되었다. 이는 PEG의 말단기가 Iso coupling을 통해 -NHCO-기가 생성되었음을 보여주며, 의도하였던 대로 PEG의 양 말단이 triethoxysilane 기로 치환되었음을 보여준다. 또한 이는 유기/무기 복합소재의 제조를 위한 졸-겔 반응의 전구체가 성공적으로 제조되었음을 보여주기도 한다.

복합소재의 제조 전구체에 대한 졸-겔 반응 전, 후의 FT-IR 스펙트럼을 비교하여 보았다. Fig. 6은 앞서 설명한 바와 같이 PEG 600으로 제조한 전구체와, 이 전구체 용액에 [EO]:[NaI] 비를 12:1로 조절, 혼합한 후 졸-겔 반응을 통하여 제조한 유기/무기 복합소재(PEG 600 composite)의 스펙트럼을 비교한 것이다. 두 스펙트럼을 비교하여 보면, 제조된 복합소재의 스펙트럼에서 1,000~1,100 cm<sup>-1</sup> 부근에서 Si-O-Si symmetric stretching에 의한 피크와 1,220 cm<sup>-1</sup> 부근에서 S-O-Si asymmetric stretching에 의한 피크가 생성되었음을 확인하였다. 이를 통하여 복합소재 제조과정에서 의도하였던 대로 졸-겔 반응을 통한 유기/무기 복합소재가 제조되었음을 알 수 있었다.

#### 4.3. DSC 열분석법

PEG 유기/무기 복합소재로 제조한 전해질 막의 유리전이 및 결정화 특성을 측정하기 위하여 DSC 열분석법을 사용하였으며, 복합소재화가 이들 특성에 미치는 효

**Table 1.** Comparison of Tg, Tm and Crystal Density of PEO and Composite Materials

	Tg (K)	Tm (K)	Xc (%)
PEO	228.39	308.01	8.09
PEG 400 composite	255.65	-	-
PEG 600 composite	251.30	-	-
PEG 1500 composite	230.87	299.23	0.32
PEG 3400 composite	230.06	303.56	0.78

과를 평가하기 위하여 분자량 1,000,000의 PEO로 제조한 전해질 막에 대한 DSC 열분석 측정결과와 비교하였다. Table 1은 이러한 효과의 기준인 순수 PEO를 사용하여 제조한 전해질 막과 여러 조건에서 합성한 유기/무기 복합소재를 사용하여 제조한 전해질 막의 Tg, Tm 및 결정화도를 요약한 결과이다. Table 1에서의 모든 전해질막은 [EO]:[Na] 비가 12:1로, 그리고 NaI:I<sub>2</sub>의 질량비는 10:1로 각각 조절하여 제조하였다. 유기/무기 복합소재로 제조한 전해질막은 순수 PEO로 제조한 전해질 막에 비하여 높은 Tg 값을 보임을 알 수 있다. 이는 졸-겔 반응이 이루어지면서 복합소재 내의 PEG 분자 양 말단에는 무기입자가 결합되며, 결과적으로 고분자 사슬은 그 움직임에 제약이 갖게 되어 그 구조가 경직되고 Tg가 상승하는 것으로 보인다. 이러한 현상은 사용된 PEG의 분자량이 감소하여 소재 내의 무기입자 함량이 증가하고 무기입자 간을 연결하는 PEG 사슬의 길이가 감소하면서 더 크게 작용하여, Tg는 상대적으로 더 높은 값을 보였다. Table 1을 통하여서는 또한, PEG가 유기/무기 복합소재로 제조되면서 결정화도는 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. PEG 400 및 PEG 600 등 비교적 낮은 분자량의 PEG를 이용하여 합성된 복합소재의 전해질 막에서는 뚜렷한 Tm이 관찰되지 않았으며, 이들 복합소재는 그 구조 내에서 결정이 형성되지 않는 것으로 볼 수 있다. 이는 복합소재를 제조하는 과정에서 PEG 양 말단에 결합된 상태로 생성되는 무기입자로 인하여 분자의 움직임이 부자유스러워지고, 규칙적으로 배열하기가 어렵게 되며 결과적으로 결정을 형성하지 않게 되기 때문이다. 그러나 PEG 1500 및 PEG 3400 등 사용하는 PEG의 분자량이 증가하면서 순수 PEO에 비하여 낮은 온도에서 Tm이 관찰되었고, 순수 PEO로 제조된 전해질에 비하여 매우 낮은 하지만 어느 정도의 결정화도를 나타내는 것을 볼 수 있었다. 이는 사용된 PEG의 분자량이 증가함에 따라 무기입자 사이의 고분자의 길이가 증가하여 고분자가 규칙적으로 배

**Table 2.** Tg, Tm and Crystal Density of PEO Electrolyte Membranes with Various [EO]:[Na] Ratio

[EO]:[Na]	Tg (K)	Tm (K)	Xc (%)
Neat PEO	216.48	328.22	57.52
12:1	228.39	308.01	8.09
20:1	221.46	316.93	13.90
30:1	220.94	321.71	26.09
40:1	219.26	325.39	31.44

**Table 3.** Tg, Tm and Crystal Density of Composite Electrolyte Membranes Prepared with PEG 1500 with Various [EO]:[Na] Ratio

[EO]:[Na]	Tg (K)	Tm (K)	Xc (%)
12:1	230.87	299.23	0.32
20:1	223.00	302.05	0.37
30:1	222.75	304.11	4.24
40:1	221.96	307.39	13.21

열할 수 있는 기회가 부여되고 결정이 형성되는 것으로 볼 수 있다. 이러한 추론은 PEG 3400을 통하여 제조된 전해질 막이 PEG 1500의 경우에 비하여 약간이나마 높은 결정화도를 보이는 결과를 통하여서도 증명될 수 있을 것이다.

Table 2는 분자량 1,000,000의 PEO를 이용하여 제조된 전해질막 내에서의 NaI의 함량 변화에 따른 Tg, Tm 및 결정화도의 변화를 나타낸다. Table 2에서 보듯이 모든 전해질 막에서 NaI의 함량이 증가하면서 Tg는 상승하고 Tm은 하강하며 결정화도는 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 경향은 또한 복합전해질막에서도 확인할 수 있었다. Table 3 및 Table 4는 각각 PEG 1500 및 PEG 3400으로 제조한 복합전해질막에서의 NaI 함량 변화에 따른 Tg, Tm 및 결정화도의 변화를 나타낸다. Table 3 및 Table 4를 통하여 전해질막에서의 NaI 함량의 증가에 따른 Tg, Tm 및 결정화도의 변화는 PEO 전해질막에서와 동일한 경향을 보임을 알 수 있었다. 이러한 현상은 PEO에 전해질을 첨가한 경우에 널리 알려진 것으로, Tg의 증가에 대해서는 전해질 막 내에서의 NaI 중 전해된 상태의 이온으로서 존재하는 Na<sup>+</sup>는 PEO 분자 내에서 비공유 전자쌍을 함유하는 산소원자들을 끌어당기는 이른바 정전기적 인력이 작용하고, 이는 복합소재의 구조 내에서 물리적인 가교결합의 역할을 하기 때문인 것으로 알려져 있다[7]. PEO에 전해질염을 주입할 경우에 Tm이 감소하고 결정화도가 감소하는 현상은 여러 문헌에서 알려진 바이며 이는 주

**Table 4.** T<sub>g</sub>, T<sub>m</sub> and Crystal Density of Composite Electrolyte Membranes Prepared with PEG 3400 with Various [EO] : [Na] Ratio

[EO] : [Na]	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>m</sub> (K)	X <sub>c</sub> (%)
12:1	230.06	303.56	0.78
20:1	222.86	305.92	2.21
30:1	221.52	307.15	9.86
40:1	221.15	308.03	20.41

**Table 5.** Comparison of Ionic Conductivities of PEO and Composite Materials ([EO] : [Na]=12 : 1)

	Ionic conductivity, $\sigma$ (S/cm)
PEO	$7.00 \times 10^{-6}$
PEG 400 composite	$3.78 \times 10^{-6}$
PEG 600 composite	$5.07 \times 10^{-6}$
PEG 1500 composite	$2.74 \times 10^{-5}$
PEG 3400 composite	$1.57 \times 10^{-5}$

로 고분자에 첨가된 염과 PEO 반복단위 내의 -O-와의 상호작용에 의한 것으로 알려져 있다[8]. 이상의 결과를 통하여 PEG를 유기/무기 복합소재로 제조함으로써 결정화도를 감소시킬 수 있으며, 사용하는 PEG의 분자량과 소재 내의 전해질염의 함량을 통하여 그 유연성과 결정화도 등의 물성을 조절할 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

#### 4.4. 이온전도도

Table 5는 순수 PEO 및 각종 복합소재에 [EO] : [Na] 비가 12 : 1이 되도록 제조한 전해질 막이 보이는 이온 전도도를 나타낸다. Table 5에서 보듯이 PEG 400 및 PEG 600을 이용하여 합성된 복합소재를 이용한 전해질 막은 순수 PEO의 경우에 비하여 낮은 전도도를 보임을 알 수 있다. 이는 PEG를 복합소재로 제조하면서 생성되는 무기입자가 PEG 분자 사슬의 양 끝단에 결합되어 고분자 사슬이 경직되며 이로 인해 경직된 고분자 사슬 구조를 통한 이온의 이동에 제약이 가해지기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 판단은 복합소재의 T<sub>g</sub>가 순수 PEO의 T<sub>g</sub>에 비하여 높은 값을 보였던 앞서의 결과를 통하여 반증할 수 있었다. 반면, PEG 1500을 사용하여 제조한 복합소재의 경우에는 이온전도도가 순수 PEO를 사용하여 제조된 전해질 막에 비하여 월등히 높은 전도도를 보였다. 분자량 PEG 3400을 사용하여 합성한 복합소재의 전해질 막 역시 순수 PEO의 전해질 막에 비하여 높은 전도도를 보였지만, 분자량 PEG 1500을 사용한 경우에 비하여 낮은 전도도를 보였다.

**Table 6.** Comparison of Ionic Conductivities of PEO and Composite Materials Prepared with PEG 1500 with Various [EO] : [Na] Ratio ([EO] : [Na]=12 : 1)

[EO] : [Na] ratio	Ionic conductivity, $\sigma$ (S/cm)	
	PEO	PEG 1500 composite
12:1	$7.00 \times 10^{-6}$	$2.74 \times 10^{-5}$
20:1	$6.52 \times 10^{-6}$	$1.28 \times 10^{-5}$
30:1	$5.33 \times 10^{-6}$	$2.63 \times 10^{-6}$
40:1	$3.07 \times 10^{-6}$	$1.71 \times 10^{-6}$

이러한 현상은 복합소재의 제조에 비교적 낮은 분자량의 PEG 400 및 PEG 600을 사용하였던 결과에 비하여 PEG 1500 및 PEG 3400 등 사용하여 PEG의 분자량이 증가한 경우에 있어서는 무기입자 사이를 연결하는 PEG 분자 사슬의 길이가 증가하며 그 움직임이 자유로워지면서 고분자의 구조는 유연해지고 이러한 유연한 구조의 고분자를 통한 전해질의 이동이 용이해지기 때문인 것으로 그 원인을 추론할 수 있다. 또한, PEG 1500 및 PEG 3400을 사용한 복합소재는 순수 PEO를 사용한 경우에 비하여 매우 낮은 결정화도를 갖는 것을 이미 관찰하였으며 이러한 낮은 결정화도로 인하여 이들 복합소재를 이용한 전해질 막이 순수 PEO를 사용한 경우에 비하여 월등히 높은 전도도를 보이는 것으로 판단된다. 더 나아가 복합소재의 합성에 사용되는 PEG 3400을 사용하는 경우 무기입자 사이를 연결하는 고분자 사슬의 길이는 PEG 1500의 경우에 비하여 더욱 증가하며 분자의 구조는 더욱 유연하여지는 반면, 분자가 규칙적으로 배열될 수 있는 기회는 더 많아져서 결정화도가 증가하고, 이로 인해 전해질막의 전도도가 다시 감소하는 결과가 초래된 것으로 볼 수 있다. Table 6은 분자량 1,000,000의 PEO 전해질 막과 PEG 1500을 사용하여 합성된 복합소재의 전해질 막에서 NaI 함량에 따른 전도도의 변화를 보인다. 이 두 가지 전해질막 모두에서 NaI 함량이 증가함에 따라 이온전도도는 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 앞서 보았듯이 전해질 막 내에서 NaI 함량이 증가하면서 막 내의 결정화도는 저하되므로 막 내에서의 이온의 이동이 자유로워지기 때문인 것으로 보이며, 막 내의 NaI 함량이 증가함에 따라 하전입자인 I<sup>-</sup>의 함량이 증가하기 때문이기도 할 것이다. 이상의 결과를 통하여 PEG 전해질막은 유기/무기 복합소재로 합성하고 사용하는 PEG의 분자량과 소재 내의 전해질염의 함량을 조절함으로써 분자구조 및 물성을 조절할 수 있고, 이를 통하여 결과적으로 전해

질 막의 이온전도도를 최적화할 수 있음을 알 수 있었다.

## 5. 결 론

염료감응형 태양전지의 고체전해질을 제조하기 위한 목적으로 PEG를 이용한 유기/무기 복합소재를 합성하였으며, 합성된 복합소재에 NaI 및 I<sub>2</sub>를 첨가하여 전해질막을 제조하였다. 제조된 복합소재의 구조 및 물성과 전기전도 특성을 측정하기 위하여 FT-IR 및 DSC 분석과 이온전도도 측정을 수행하였다. 복합소재를 이용한 전해질막은 순수한 PEO를 사용한 경우에 비하여 높은 T<sub>g</sub>와 낮은 결정화도를 보였다. 복합소재 상호간의 비교에 있어서는 할 원료로 사용하는 높은 분자량의 PEG를 사용한 경우에서 낮은 분자량의 경우에 비해 상대적으로 낮은 T<sub>g</sub>를 보였다. 결정화도의 경우에는 합성에 사용되는 PEG의 분자량이 증가함에 따라 복합소재의 결정화도가 증가함을 알 수 있었다. PEG 400 및 PEG 600 등 비교적 낮은 분자량의 PEG를 사용하여 합성한 전해질막에서는 결정이 전혀 형성되지 않았음을 알 수 있었으며 그 분자량이 1,500으로 증가하면서 복합소재는 결정성을 띄기 시작함을 볼 수 있었고, 사용하는 PEG의 분자량이 더욱 증가하여 PEG 3400을 사용한 복합소재의 경우에는 PEG 1500을 사용한 복합소재의 경우에 비하여 그 결정화도가 한층 더 증가하였다. 이상의 결과를 통하여 복합소재의 합성에 사용되는 PEG 분자량 증가의 영향으로는 이온전도도를 증가시키는 요소(T<sub>g</sub>의 감소)와 감소시키는 요소(결정화도의 증가) 동시에 작용할 것으로 예측할 수 있었다.

이온전도도 측정의 결과에서 복합소재의 합성에 사용된 PEG의 분자량이 낮은 경우(400, 600) 복합소재를 이용한 전해질막의 이온전도도는 순수 PEG를 사용한 전해질막의 이온전도도 보다 낮은 값을 보였다. 이는 PEG의 양 끝단에 결합된 triethoxysilane 기 상호간의 졸-겔 반응을 통하여 PEG 분자의 양 말단에는 PEG 분자 사슬의 무기입자가 결합된 상태로 생성되어 PEG 사슬의 움직임에 제약이 가하여지고, 결과적으로 소재가 경직되기 때문인 것으로 판단되었다. 합성에 사용된 PEG의 분자량이 1,500으로 증가함에 따라 이온전도도는 크게 증가하였다. 이는 복합소재 합성의 결과로 형성되는 무기입자 간의 PEG 사슬의 길이가 증가하고 무기입자의 함량이 저하되는 관계로 고분자 사슬의 움직임이 자유로워지고 결과적으로 복합소재가 유연한 물

성을 띄게 되기 때문인 것으로 보인다. 또한 여기에서 주목할 만한 점은 분자량 PEG 1500을 사용하여 합성한 복합소재의 전해질막은 순수 PEO를 사용하여 제조한 전해질 막 보다도 월등히 높은 전도도를 보였다는 것이다. 이는 복합소재 내의 무기입자와 이를 중심으로 형성된 PEG 방사구조로 인하여 PEG 구조 특유의 결정형성이 방해되고 결정화도가 저하된 결과로 보인다. 그러나 사용된 PEG의 분자량이 3,400까지 증가한 경우에는 이온전도도가 다시 감소하였는데, 이는 무기입자 간의 고분자 사슬의 길이가 증가하면서 분자가 규칙적으로 배열될 수 있는 구조로 전환되고 결과적으로 복합소재 내의 결정화도가 증가하기 때문인 것으로 보인다. 이상의 결과를 통하여 유기/무기 복합소재를 이용하여 고체전해질을 제조할 경우 이온전도도를 크게 향상시킬 수 있으며, 그 분자구조에 있어서의 최적화가 가능하고, 최적화의 방법은 무기입자 간의 고분자 사슬의 분자량을 조절하는 것이 좋은 방법이 된다는 결론을 얻어낼 수 있다.

## 참 고 문 헌

1. A. Nishimoto, K. Agehara, and N. Furuya, "High Ionic Conductivity of Polyether-Based Network Polymer Electrolytes with Hyperbranched Side Chains", *Macromolecules*, **32**, 1541 (1999).
2. D. J. Harris, T. H. Bonagamba, K. Schmidt-Rohr, P. P. Soo, D. R. Sadoway, and A. M. Mayers, "Solid-State NMR Investigation of Block Copolymer Electrolyte Dynamics", *Macromolecules*, **35**, 3772 (2002).
3. T. J. Cleij, L. W. Jenneskens, M. Wubbenhorst, and J. van Turnhout, "Comb-Branched Polymer Electrolytes Based on Poly(4,7,10,13-tetraoxatetradecyl)methylsilane and Lithium Perchlorate", *Macromolecules*, **32**, 8663 (1999).
4. X. Hou and K. S. Siow, "Ionic conductivity and electrochemical characterization of novel interpenetrating polymer network electrolytes", *Solid State Ionics*, **147**, 391 (2002).
5. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, "Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries", *Nature*, **394**, 456 (1998).



6. S. Chintapalli and R. Frech, "Effect of Plasticizers on Ionic Association and Conductivity in the (PEO)<sub>9</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> electrolyte", *Macromolecules*, **29**, 3499 (1996).
7. J. H. Kim, B. R. Min, C. K. Kim, J. Won, and Y. S. Kang, "Role of Transient Cross-Links for Transport Properties in Silver-Polymer Electrolytes", *Macromolecules*, **34**, 6052 (2001).
8. S. M. Zahurak, K. L. Kaplan, E. A. Rietman, D. W. Murphy, and R. J. Cava, *Macromolecules*, **21**, 654 (1988).
9. G. P. Kalaignam, M. S. Kang, and Y. S. Kang, "Effects of compositions on properties of PEO-KI-I2 salts polymer electrolytes for DSSC", *Solid State Ionics*, **177**, 1091 (22006).
10. G. Kastros, T Stergiopoulos, I. M. Arabatzis, G. K. Papadokostaki, and P. Falaras, "A solvent-free polymer/inorganic oxide electrolyte for high efficiency solid-state dye-sensitized solar cells", *J. Photochem. Photobiol.*, **149**, 191 (2002).
11. SO. A. Ileperuma, M, A. K. L. Dissanyake, S. Somasunderam, and L. R. A. K. Bandara, "Photo-electrochemical solar cells with polyacrylonitrile-based and polyethylene oxide-based polymer electrolytes", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **84**, 117 (2004).
12. J. Kang, W. Li, X. Wang, Y. Lin, X. Xiao, and S. Fang, "Polymer electrolytes from PEO and novel quaternary ammonium iodides for dye-sensitized solar cells", *Electrochim. Acta*, **48**, 2487 (2003).
13. 홍영택, 정진주, 윤경석, "고분자전해질 연료전지용 인산 도핑 술폰화 폴리아릴에테르벤즈이미다졸 고분자전해질 막의 제조 및 특성", *멤브레인*, **16**, 276 (2006).
14. 문승현, 우중제, 푸룽창, "스티렌 유도체를 이용한 비불소계 고분자 전해질막의 산화적 안정성 개선", *멤브레인*, **17**, 294 (2007).
15. 오세중, "PVA/SSA/HPA 복합막의 고분자전해질 연료전지에의 응용연구", *멤브레인*, **16**, 9 (2006).
16. 임지원, 천세원, 전지현, "폴리비닐알콜을 이용한 직접메탄올 연료전지용 이온교환막 제조에 관한 연구", *멤브레인*, **13**, 191 (2003).
17. J. H. Kim, M. S. Kang, Y. J. Kim, J. Won, and Y. S. Kang, "Poly(butyl acrylate)/NaI/I<sub>2</sub> electrolytes for dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar cells", *Solid State Ionics*, **147**, 579 (2005).