멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 30 No. 5 October, 2020, 333-341

Print ISSN: 1226-0088
Online ISSN: 2288-7253
DOI: https://doi.org/10.14579/MEMBRANE_JOURNAL.2020.30.5.333

플렉시블 전기변색 소자를 위한 고분자 전해질 멤브레인

이 지 현 · 강 문 성†

상명대학교 그린화학공학과
(2020년 10월 15일 접수, 2020년 10월 22일 수정, 2020년 10월 23일 채택)

Polymer Electrolyte Membranes for Flexible Electrochromic Device

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 15, 2020, Revised October 22, 2020, Accepted October 23, 2020)

요 약: 본 연구에서는 플렉시블 전기변색 소자(ECD)에 적용하기 위한 고분자 전해질 멤브레인의 최적 설계 조건을 도출하고자 하였다. 전해질 멤브레인의 제조를 위한 기저 고분자로 접착력 및 투명도가 우수한 polyvinyl butyral (PVB)을 선정하였으며 가소제로는 adipate계 고분자를 사용하였다. 실험결과, ECD 성능에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 전해질 멤브레인의 이온 전도도 및 투과도임을 확인할 수 있었다. 또한 상기 인자는 리튬염의 해리 특성과 밀접한 관계를 갖고 있음을 알 수 있었다. 종합적으로 다양한 리튬염 중 음이온의 크기가 큰 LiTFSI 염이 25 wt.% 정도의 함량으로 용해될 때 최적의 ECD 성능을 확인할 수 있었다.

Abstract: In this study, the optimum design conditions of a polymer electrolyte membrane for application to a flexible electrochromic device (ECD) were tried to be derived. Polyvinyl butyral (PVB) with excellent adhesive property and transparency was selected as the base polymer for the preparation of the electrolyte membrane, and adipate-based polymer was used as the plasticizer. As a result, it was confirmed that the most influential factors on the ECD performance were the ionic conductivity and permeability of the electrolyte membrane. In addition, it was found that the factor has a close relationship with the dissociation property of the lithium salt. Overall, the optimal ECD performance was achieved when LiTFSI salt having a large anion size among various lithium salts was dissolved in a content of about 25 wt.%.

Keywords: *polymer electrolyte membrane, flexible electrochromic device, polyvinyl butyral, adhesive property, transparency*

1. 서 론

Electrochromism은 전기변색 물질의 산화/환원 반응을 통해 변색과 탈색이 가역적으로 발생되는 현상을 의미한다. 전기변색 원리를 이용한 스마트 윈도우는 건물 창문을 투과하는 가시광선 및 태양 복사를 제어하고 광학 투과율을 조절하는 기능으로 여름에는 빛을 차단하고 겨울에는 빛을 투과하여 에너지를 절약할 수 있다. 또한 눈부심 방지 거울, 고글, 헬멧 바이저 등에 다양하게 응용될 수 있다[1-4]. 전기변색 소자(electrochromic device, ECD)는 사용되는 기판의 종류에 따라 유리 기판형과 플렉시블 기판형으로 구분할 수 있다. 특히 플렉시블 기판형 ECD는 가볍고 저렴한 비용으로 대량 생산에 적합하며, 기존 창호에 레이어로 통합할 수 있고 유리창을 완전히 교체해야 하는 문제점을 해소할 수 있으므로 최근 활발히 연구되고 있다[5].

ECD는 투명 전도성 전극, 전기변색 층, 전해질 및 이온저장 층으로 구성된 다층 구조를 갖고 있다. ECD는

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

전기변색 물질의 종류에 따라 다양한 색상을 구현할 수 있다. 전기변색 물질은 무기물계와 유기물계로 구분할 수 있으며 대표적인 무기물계 전기변색 물질로 산화텅스텐, 산화티타늄, 산화니켈, 산화바나듐, 및 프러시안 블루가 있고 유기물계로는 폴리피롤, 폴리사이오펜 및 폴리아닐린 등이 널리 사용되고 있다. 이 중 무기물계 전기변색 물질인 산화텅스텐(tungsten oxide, WO_3)과 프러시안 블루(prussian blue, PB)는 각각 반대의 전기 화학적 조건에서 색상(청색)이 발현되며, 각 변색 물질은 나노 입자 구조를 갖고 있기 때문에 표면적이 넓어 높은 변색/탈색 효율과 빠른 투과율 스위칭 특성을 갖고 있다[6-8]. WO_3와 PB의 전기화학적 변색 및 탈색 반응을 식 (1)과 (2)에 나타내었다.

$$WO_3\ (\text{Transparency}) + xM^+ + xe^- \leftrightarrow M_xWO_3\ (\text{Blue}) \quad (1)$$

$$Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3\ (\text{Blue}) + 4M^+ + 4e^- \leftrightarrow M_4Fe_4^{II}[Fe^{II}(CN)_6\ (\text{Transparency}) \quad (2)$$

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

한편, 전해질은 두 전기변색 전극 사이에서 전하를 전달하며 음극과 양극의 직접적인 물리적 및 전기적 접촉을 방지하는 역할을 한다. 전해질은 물리적 상태에 따라 액체, 준고체(젤) 및 고체 전해질로 분류할 수 있다. 이 중 액체전해질은 높은 이온전도도를 갖고 있으나 높은 휘발성, 누액 및 가연성으로 인한 낮은 안정성 문제가 있다. 따라서 안정성이 우수한 젤 또는 고체 전해질의 사용이 바람직하며 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[2,9]. Fig. 1에 ECD의 구조 및 작동 원리를 나타내었다.

전해질은 ECD의 변색 속도뿐만 아니라 내구성에 큰 영향을 미치는 핵심 구성요소 중 하나이다. 우수한 변색 특성을 위해 전해질은 높은 이온전도도를 가져야 하며 동시에 높은 투명성 및 물리-화학적 안정성을 가져야 한다[10]. 또한 전해질과 변색 전극 물질과의 접촉특성을 향상시킴으로써 높은 확산 계수를 갖도록 해야 한다. 특히, 플렉시블 기판을 사용한 ECD에는 액체전해질의 사용이 불가하고 대신 고분자를 기반으로 한 준고체 또는 고체 전해질을 사용해야 하는데 이 경우 전해질과 전극과의 계면 접촉이 원활하지 않으면 낮은 확산

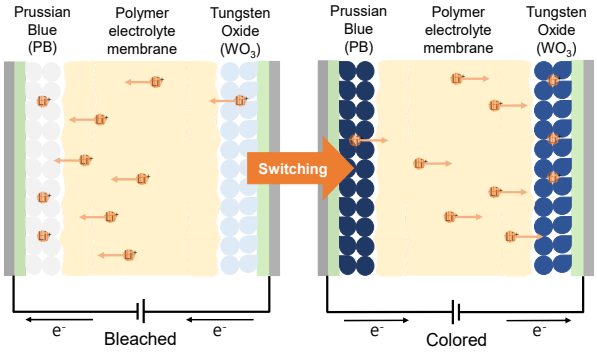


Fig. 1. Schematic drawing of structure and working principle of ECD system.

계수를 갖게 되며 이로 인해 변색 성능의 저하가 발생할 수 있다. 이 경우, 접착성을 가진 고분자 전해질을 사용하면 전해질과 전극 사이에 강한 결착력을 갖게 되므로 계면전하전달 특성을 향상시킬 수 있으며 동시에 플렉시블 ECD의 물리적 안정성도 확보할 수 있는 장점을 가질 수 있다[11].

고분자의 접착 메커니즘은 크게 화학적 반응, 기계적 결합 및 물리적 흡착으로 나뉠 수 있다. 화학적 반응은 접착제 분자가 재료 분자와 반응하여 서로 화학적으로 결합되는 것이다. 기계적 결합에서는 화학 반응은 일어나지 않으며, 재료의 표면이 습식 처리되어 서로 접착이 된다. 물리적 흡착은 접착제 분자와 물질 분자 사이에 존재하는 물리적 상호 작용, 즉 Van der Waals 힘 또는 수소결합에 의해 서로 결합되는 현상이다[12,13]. 접착력을 갖는 고분자는 열경화성 고분자와 열가소성 고분자로 구분될 수 있다. 대표적인 열경화성 접착 고분자에는 가교화된 epoxide resin[14] 및 polyurethane (PU)[15] 등이 있고, 열가소성 접착 고분자에는 polyvinyl butyral (PVB)[16], polyvinyl acetate (PVAc)[17], 및 polyvinyl alcohol (PVOH)[18] 등이 있다[19]. 이 중 PVB는 강한 계면 접착력, 높은 광학 투명성 및 우수한 기계적 특성을 갖고 있기 때문에 접합안전유리의 중간막 재료로 사용된다. PVB는 산 촉매의 존재 하에 PVOH와 n-butyraldehyde의 축합 반응에 의해 생성된다. 또한 PVOH는 PVAc의 가수 분해로부터 생성되기 때문에 PVB에는 alcohol 그룹 및 제한된 양의 acetate 그룹이 존재할 수 있다[8]. 소수성인 butyral 기는 고분자에 우수한 열가소성 가공성, 다양한 용매에 대한 용해성, 탄성 및 인성, 가소제와의 호환성 등을 제공한다. 또한 친수성인 hydroxyl 기는 무기 물질에 대한 높은 접착력, 높은 강도,

가교 능력 등을 갖도록 하며 또한 함량이 증가하면 분자 간 수소결합을 증가시킨다. 따라서 PVB의 접착력을 포함한 물리적인 특성은 hydroxyl 기의 함량에 크게 의존한다[16,20,21]. 이와 비교하여 hydroxyl 기만을 포함한 PVOH는 우수한 이온 전도도, 주기적 안정성 및 접착력을 가졌음에도 불구하고 높은 친수성으로 인해 습기에 대한 노출을 유발하여 ECD에서 부반응을 촉진하고 장치 성능을 저하시킬 수 있으므로 플렉시블 ECD용 전해질 소재로 적합한 선택이 아니다[22].

따라서 본 연구에서는 고효율 플렉시블 ECD 적용을 위해 기저 고분자로 PVB를 이용한 접착 멤브레인 전해질을 제조하고 특성을 분석하였다. PVB를 기반으로 한 멤브레인 전해질은 연속식 공정으로 플렉시블 ECD를 제조하기 용이하며 투과율이 높으며 우수한 접착력으로 인해 장치의 물리적 안정성을 향상시킬 수 있을 것으로 전망되었다. 또한 본 연구를 통해 최적 조성을 도출함으로써 우수한 이온전도도 및 계면전하전달 특성을 달성하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 고분자 전해질 용액 제조

0.5 g의 polyvinyl butyral (PVB, Sigma-Aldrich)를 2 g의 acetylacetone (Acac, Sigma-Aldrich)에 자기 교반 하에서 70°C로 가열하여 용해를 완료하였다. 상기 용액에 0.5 g의 acetone (Samchun), 가소제로써 0.6 g의 poly-di(2-ethylhexyl)glycol adipate (SONGCIZER™ P-1500, Songwon)와 일정 함량의 리튬 염을 첨가하여 교반하였다. 리튬염으로 음이온의 종류가 다른 lithium tetrafluoroborate ($LiBF_4$, TCI)와 lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI, 3M)를 각각 사용하여 전해질을 제조하였다. 본 실험에서 사용된 시약은 모두 별도의 정제 없이 사용하였다.

2.2. 전기변색 소자 제조

본 연구에서는 polyethylene terephthalate (PET) 기판에 전도성 물질인 indium tin oxide (ITO)가 코팅된 필름(30 Ω/sq.) 2장에 각각 환원 변색 물질로 WO_3, 산화 변색 물질로 PB 분말이 분산된 sol을 연속식 slot die wet coating 및 건조하여 제조된 나노 입자 구조의 전기변색 전극을 사용하였다. PB와 WO_3 입자의 크기는 약 20~30 nm이며, 변색물질 코팅 층의 두께는 각각 500~700 및 500~600 nm이었다. 상기 플렉시블 전기변색 기판은 오리온 NES사로부터 공급받았다.

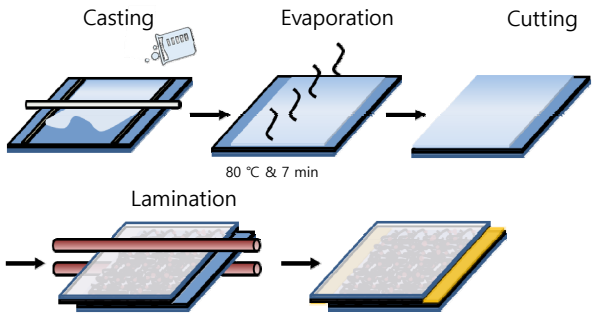


Fig. 2. Manufacturing procedure of flexible ECD including PVB based polymer electrolyte membrane.

준비된 전기변색 기판을 10 × 10 cm^2로 자르고, 50°C 오븐에서 24 h 동안 활성화하였다. 그 후, PB 전극 필름 위에 200 μm gap gauge 2개를 5 cm 간격으로 두어 전해질을 캐스팅하고 80°C 오븐에서 7 min 간 용매를 증발 시켜 전해질 멤브레인을 코팅하였다. 전해질이 캐스팅되어 있지 않은 양쪽 두 부분 중 한 쪽 부분을 자르고 PB와 WO_3 전기변색 기판을 겹친 후 라미네이터로 합지하였다. 전해질이 캐스팅되어 있지 않은 부분을 5 wt.% NaOH 수용액과 증류수와 에탄올 순으로 세정한 뒤 구리 전도테이프를 붙여 주었다. 제작된 ECD의 유효 면적은 25 cm^2이었다. Fig. 2에 본 연구에서 수행한 플렉시블 ECD의 제작 과정을 도시하였다.

2.3. 멤브레인 전해질의 이온전도도 측정

전해질의 이온전도도는 ECD의 효율에 영향을 미치는 주된 특성이다. 본 연구에서는 Teflon으로 제조한 4-point probe cell과 impedance analyzer (potentiostat/galvanostat with EIS, SP-150, Bio-logic science instruments)을 이용하여 상온에서 저항을 측정하고 이를 아래 식 (3)에 대입하여 이온전도도를 구하였다.

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A} \tag{3}$$

σ = ion conductivity (S/cm)
R = resistance (Ω)
l = distance between two Pt wires (cm)
A = cross-sectional area of electrolyte membrane (cm^2)

2.4. 투과율 및 광학 밀도 측정

ECD의 변/탈색 시 투과율 변화 및 전해질 멤브레인 자체의 투과율 측정을 위하여 투과율 측정기(SD2400, EDTM)를 사용하였다. 상기 투과율 측정기는 400~700 nm의 가시광선 파장에서의 투과율을 측정할 수 있다. 제조된 ECD를 ± 2 V의 전압 범위에서 변/탈색을 하였고, 각각 1 min가 지난 시점에서 투과도를 측정하였다. 그 후 변/탈색 투과도를 식 (4)에 대입하여 광학 밀도(optical density, OD)를 구하였다.

$$\mathrm{OD} = \log\frac{T_b}{T_c} \tag{4}$$

T_b = transmittance at bleached state (%)
T_c = transmittance at colored state (%)

고분자 전해질 멤브레인의 투과율을 측정하기 위해 유리 기판에 200 μm gap gauge 2 개를 적절한 간격으로 두고 전해질을 캐스팅하였다. 80°C 오븐에서 7 min 간 용매 건조 후, 전해질 멤브레인의 투과율을 상기 투과율 측정기를 이용하여 여러 번 측정하여 평균값을 표준편차와 함께 산정하였다.

2.5. 확산계수 측정

본 연구에서는 전해질-변색 층 사이의 리튬 이온의 확산계수(diffusion coefficient)를 구하기 위해 먼저 potentiostat/galvanostat으로 ± 2.0 V 전압 범위에서 각각 25, 50, 100, 150, 200, 250 mV/s의 scan rate로 cyclic voltammetry (CV)를 측정하였다. 각 scan rate에서의 i_p (각 peak에서의 전류 값)의 기울기 값을 얻어 Randles-Servick's equation [식 (5)]에 대입하여 확산계수를 구하였다.

$$D\left(\frac{cm^2}{s}\right) = \left(\frac{i_p}{2.69\times10^5\times n^{\frac{3}{2}}\times C\times\nu^{\frac{1}{2}}\times A}\right)^2 \tag{5}$$

D = diffusion coefficient (cm^2/s)
i_p = peak current (mA)
n = number of electrons (= 1)
C = concentration of Li salt in solvent (M)
v = scan rate (mV/s)
A = active area (cm^2)

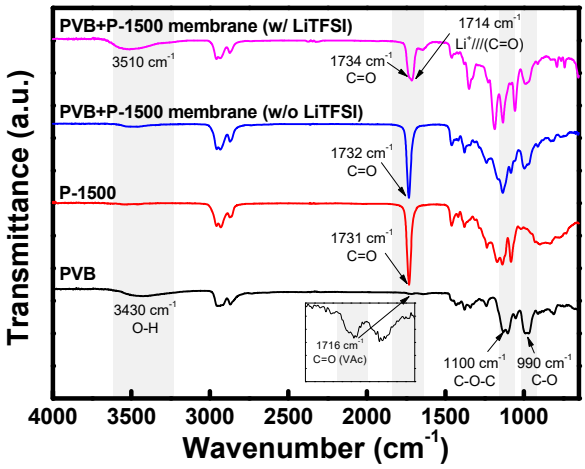


Fig. 3. FT-IR spectra of PVB, P-1500, PVB+P-1500, and PVB+P-1500 electrolyte membrane.

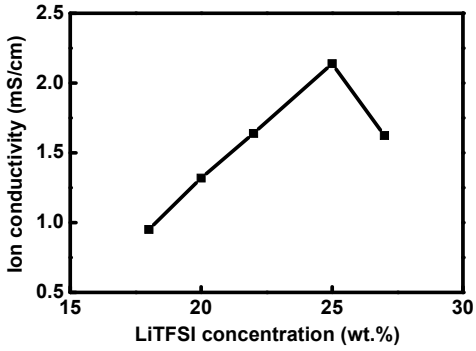
3. 결과 및 고찰

제조된 고분자 전해질 멤브레인의 화학적 구조를 확인하기 위해 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) 분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 시료 중 electrolyte membrane은 용매가 제거된 상태이며 LiTFSI, PVB 및 P-1500의 혼합 조성물이다. 먼저, PVB의 스펙트럼으로부터 1100 및 990 cm^{-1}에서 각각 C-O-C 및 C-O의 흡수 피크를 관찰할 수 있었으며 또한 3430 cm^{-1}에서 O-H 그리고 1716 cm^{-1}에서 C=O 흡수 피크가 관찰되었다. 따라서 본 연구에서 사용된 PVB에는 butyral 외에 소량의 hydroxyl 및 acetate 기도 포함되어 있다는 것을 확인하였다[16]. 또한 가소제인 P-1500 및 PVB+P-1500 시료의 스펙트라로부터 1730 cm^{-1} 부근에서 C=O 신축 진동 피크가 관찰되었는데 LiTFSI 염을 첨가(25 wt.%)한 전해질 멤브레인의 제조 후 더 낮은 파수인 1714 cm^{-1}에서 새로운 피크의 성장이 확인되었다. 이 결과로부터 가소제가 coordination interaction을 통해 리튬염의 해리를 유도하고 있음을 확인할 수 있다[23].

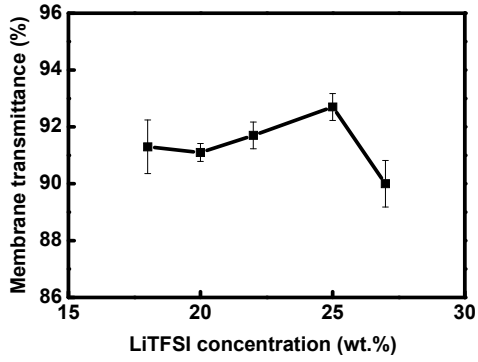
먼저 리튬염(LiTFSI)의 함량에 따라 전해질 멤브레인을 제조한 뒤 이온전도도와 광투과율 평가를 진행하였다. 이 결과는 Fig. 4 및 Table 1에 정리되었다. Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 LiTFSI의 함량이 증가할수록 이동할 수 있는 이온의 양이 증가하게 되고 이에 따라 이온전도도가 선형적으로 증가하는 것을 확인하였다. 그러나 25 wt.% 이상 리튬염의 함량이 증가하면 이온전도

Table 1. Characteristics of Prepared Electrolyte Membranes and ECD Performances according to LiTFSI Concentration

LiTFSI content (wt.%) (Solvent free)	Ion conductivity (mS/cm)	Membrane transmittance (%)	Diffusion coefficient ($\times10^{-14}$)(cm^2/s) at bleached state	Diffusion coefficient ($\times10^{-14}$)(cm^2/s) at colored state	Optical density (-)
18	0.95	91.3 ± 0.943	1.87	2.16	0.59
20	1.32	91.1 ± 0.315	3.15	3.62	0.62
22	1.64	91.3 ± 0.472	3.16	3.65	0.65
25	2.14	92.7 ± 0.472	4.72	4.95	0.79
27	1.62	90.0 ± 0.816	3.12	4.07	0.71

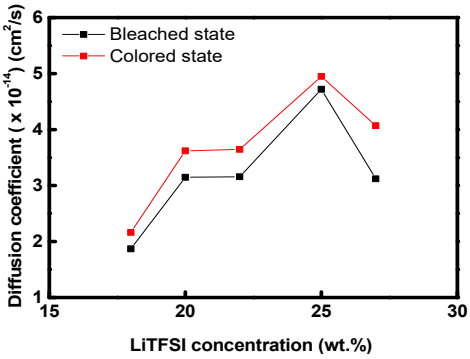


(a)

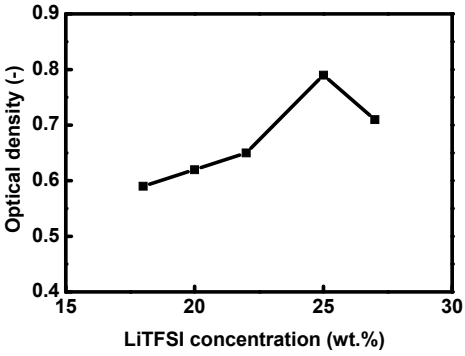


(b)

Fig. 4. (a) Ion conductivity and (b) transmittance of electrolyte membranes according to LiTFSI concentration.



(a)

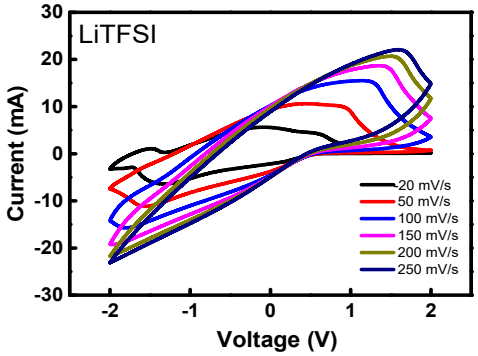


(b)

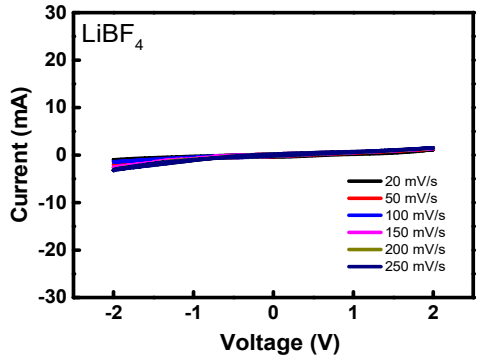
Fig. 5. ECD performance data according to LiTFSI concentration: (a) diffusion coefficient and (b) optical density.

도는 감소하는 양상을 나타내었다. 또한 Fig. 4(b)에 도시된 바와 같이 25 wt.%까지 리튬염 함량이 증가함에 따라 멤브레인의 광투과율에 유의한 변화는 없었다. 하지만 이온전도도의 경우와 마찬가지로 25 wt.% 함량을 초과할 경우 현저한 광투과율의 감소가 발생하였다. 상기 결과들을 종합할 때 이온전도도 및 광투과율 관점에서 최적의 리튬염(LiTFSI) 함량은 약 25 wt.%로 결정되었으며 이를 초과할 시 일부 리튬염이 완전히 해리되지 않고 또한 이온 간의 반발력이 증가하여 광투과율 및 이온전도도의 감소가 초래된다고 판단되었다. 결과적으로 제조된 전해질 멤브레인은 상온 기준 최대 2 mS/cm 이상의 우수한 이온전도도와 93% 정도의 높은 광투과율을 나타냄을 확인할 수 있었다.

또한 LiTFSI의 함량을 변화시켜 제조된 전해질 멤브레인을 적용한 플렉시블 ECD의 확산계수 및 광학 밀도 측정 결과를 Fig. 5 및 Table 1에 정리하여 나타내었다. Fig. 5(a)에 보이는 바와 같이 전극 반응의 확산계수는 앞서 기술한 전해질 멤브레인의 이온전도도와 유사한

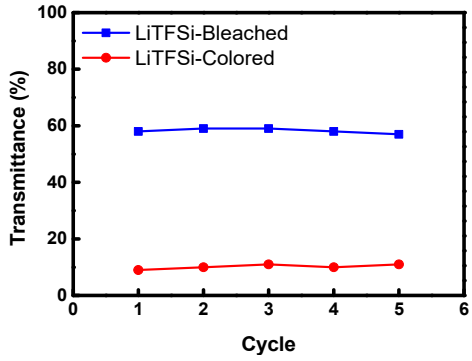


(a)

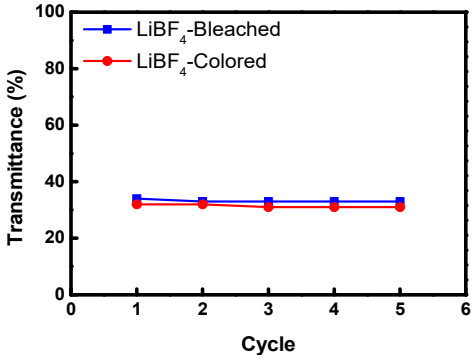


(b)

Fig. 6. CV spectra of flexible ECD cells employing (a) LiTFSI and (b) $LiBF_4$.



(a)



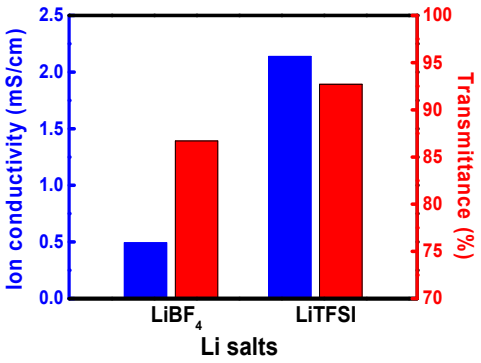
(b)

Fig. 7. ECD performance data according to LiTFSI concentration: (a) diffusion coefficient and (b) optical density.

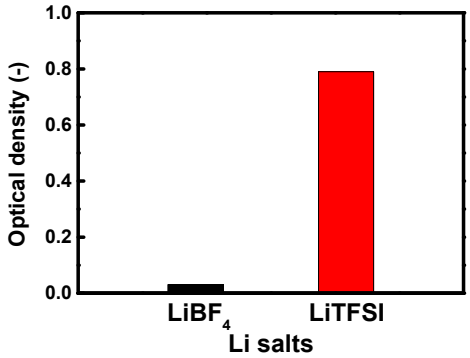
경향성을 나타내었다. 즉, 이온전도도가 증가함에 따라 확산계수도 증가하였으며 또한 25 wt.% 이상의 리튬염 농도에서는 제한된 용해도로 인해 이온전도도와 확산계수가 함께 감소하였음을 의미한다. Fig. 5(b)에 나타난 바와 같이 광학 밀도도 이온전도도와 광투과율의 데이터 경향과 일치하는 결과를 나타내었다. 종합적으로 LiTFSI를 사용한 PVB 전해질 멤브레인은 25 wt.% 리튬염 함량에서 가장 최적화된 성능을 발휘하였으며 이때 광학 밀도의 값은 약 0.8에 가까운 우수한 변색/탈색 성능을 나타내었다.

다음으로 음이온의 크기가 다른 $LiBF_4$, 리튬염을 이용하여 고분자 전해질 멤브레인을 제조하여 비교 평가하였다. 이때 Li^+ 이온의 함량은 상기 결정된 LiTFSI의 최적 농도(25 wt.%)와 동일하도록 조절하였다. Fig. 6에 제조된 각각 다른 리튬염을 사용하여 제조된 플렉시블 ECD의 CV spectra를 비교 도시하였다. LiTFSI 염을 사용한 경우에는 정상적인 산화-환원 피크가 관찰되었으나 $LiBF_4$ 염의 경우 정상적인 산화-환원 전류의 측정이 불가능하였다. 이 경우 리튬염의 종류를 제외하고 모두 동일한 조건이므로 리튬염에 의해 계면전하전달 반응의 차이가 발생하였다고 이야기 할 수 있다. 또한 Fig. 7에 상기와 같은 전해질 조건에서 측정된 플렉시블 ECD의 투과도 측정 결과를 정리하여 나타내었다. LiTFSI 염을 사용한 경우 변색 및 탈색이 안정적으로 잘 이루어지고 있음을 결과로부터 확인할 수 있다. 이 경우 탈색 시 광투과율은 약 60%이었으며 변색 시에는 약 10% 내외의 수치를 나타내었다. 반면에 CV 결과에서 예측할 수 있듯이 $LiBF_4$ 염을 사용하여 제조된 전해질 멤브레인을 적용한 ECD는 투과율의 변화가 일어나지 않았다.

상기와 같은 리튬염의 종류에 따른 차이는 당연히 음이온의 특성에 기인하는 것으로 특히 음이온 크기의 차이가 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다. 공간충진 모델과 Van der Waals 체적으로부터 결정되는 이온반경은 BF_4^-의 경우 0.229 nm이며 $TFSI^-$의 경우 0.325 nm으로 알려져 있다[24]. 즉, TFSI 음이온의 크기가 더 크며 음이온의 크기가 클수록 이온의 이동도는 감소하나 반면에 양이온과의 이온 결합력이 줄어들어 해리도가 증가하는 경향을 나타내게 된다[25]. Fig. 8(a)에 상기 두



(a)



(b)

Fig. 8. (a) Electrolyte characteristics (ion conductivity and transmittance) and (b) flexible ECD performance (optical density) according to lithium salts.

가지 리튬염을 각각 사용하여 제조한 전해질 멤브레인의 이온전도도를 비교하였다. 전해질 멤브레인의 이온전도도는 LiTFSI가 $LiBF_4$에 비해 4배 이상 높은 수치를 나타내었다. 이는 리튬염의 해리도가 이온전도도에 지배적인 영향을 미치는 것을 의미하는 것으로 즉 해리도가 우수한 LiTFSI가 $LiBF_4$에 비해 상대적으로 높은 이온전도도를 나타낸 것으로 해석될 수 있다. 또한 제조된 전해질 멤브레인의 광투과율도 차이를 나타내었는데 Fig. 8(a)에 나타낸 바와 같이 LiTFSI는 90% 이상의 광투과율을 나타낸 반면에 $LiBF_4$는 90% 이하의 수치를 나타내었다. 특히, $LiBF_4$를 포함한 전해질은 리튬염의 첨가 시 진한 노란색을 띠었으며 전해질 멤브레인 제조 후 시간이 경과되며 광투과율은 급격하게 감소하는 추세를 나타내었다. 이러한 광투과율의 저하는 $LiBF_4$ 염의 해리도와 관련성이 있는 것으로 판단되며 즉 해리되지 못한 혹은 용해된 이온의 회합이 발생한 $LiBF_4$ 염에 의해 전해질 멤브레인의 투명도가 감소한 것으로 사료된다. 상기의 두 가지 이유로 $LiBF_4$를 사용한 PVB 전해질은 플렉시블 ECD의 성능을 크게 저하시켰으며 결과적으로 Fig. 8(b)에 나타난 바와 같이 LiTFSI 전해질에 비해 현저히 낮은 광학 밀도 값을 나타내었다.

이상의 결과를 종합할 때 플렉시블 ECD 제조를 위한 접착 고분자 전해질의 성능은 기저 고분자 및 가소제의 특성뿐만 아니라 용해되는 리튬염의 농도 및 음이온의 종류에 의해 크게 좌우될 수 있다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 우수한 접착성 및 투명성을 가진 고분자인 PVB를 기저 고분자로 이용하여 고분자 전해질 멤브레인을 제조하고 이를 플렉시블 ECD에 적용하기 위한 연구를 수행하였다. 특히 리튬염의 농도 및 음이온 조성이 전해질 특성 및 ECD 성능에 미치는 영향을 중점적으로 연구하였으며 최종적으로 PVB를 기반으로 한 전해질 멤브레인의 최적 조성을 도출하고자 하였다. 실험 결과, 리튬염의 농도와 조성에 의해 고분자 전해질 멤브레인의 이온전도도 및 광투과율이 크게 좌우되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 리튬염의 해리도와 매우 밀접한 상관성을 갖고 있는 것으로 판단되었다. 결과를 종합할 때 PVB 및 adipate계 가소제를 사용한 고분자 전해질의 경우 리튬염으로는 해리도가 우수한 LiTFSI를 이용하는 것이 바람직하며 또한 리튬염의 최적 함량은 약 25 wt.% 이내에서 결정된다고 판단된다. 다양한 가소제의 종류 및 함량에 따른 고분자 멤브레인의 특성 및 이를 적용한 플렉시블 ECD의 성능에 대한 연구는 현재 진행 중이다.

감 사

이 연구는 2020년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2019R1A2C1089286) 및 산업통상자원부/산업기술평가관리원의 지원(20010491)에 의해 수행되었음.

Reference

1. X. Wu, Y. Wu, C. Zhang, H. Niu, L. Lei, C. Qin, C. Wang, X. Baia, and W. Wang, “Polyurethanes prepared from isocyanates containing triphenylamine

derivatives optical, electrochemical, electrochromic and memory properties", *RSC Adv.*, **5**, 58843 (2015).
2. R. Leones, R. C. Sabadinic, F. C. Sentaninc, 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).
3. M. Fernandes, V. Freitas, S. Pereira, R. Leones, M. M. Silva, L. D. Carlos, E. Fortunato, R. A. S. Ferreira, R. Rego, and V. Z. Bermudez, "Luminescent electrochromic devices for smart windows of energy-efficient Buildings", *Energies*, **11**, 3513 (2018).
4. D. H. Choi, M. H. Son, T. H. Im, S. H. Ahn, and C. S. Lee, "Crack-free fabrication of prussian blue-based blending film for the dramatic enhancement of dual electrochromic device", *Ceram. Int.*, **46**, 21008 (2020).
5. E. Eren, M. F. Aydın, and A. U. Oksuz, "A practical approach for generation of WO_3-based flexible electrochromic devices", *J. Solid State Electrochem.*, **24**, 1057 (2020).
6. D. Zhou, D. Xie, X. Xia, X. Wang, C. Gu, and J. Tu, "All-solid-state electrochromic devices based on WO3|NiO films: material developments and future applications", *Sci. China Chem.*, **60**, 3 (2017).
7. T. Winie, A. K. Arof, and S. Thomas, "Polymer electrolytes: characterization techniques and energy applications", pp. 365-389, John Wiley and Sons, New York, NY (2019).
8. J. Pan, R. Zheng, Y. Wang, X. Ye, Z. Wan, C. Jia, X. Weng, J. Xie, and L. Deng, "A high-performance electrochromic device assembled with hexagonal WO_3 and NiO/PB composite nanosheet electrodes towards energy storage smart window", *Sol. Energy Mater Sol. Cells.*, **207**, 110337 (2020).
9. A. L. S. Eh, A. W. M. Tan, X. Cheng, S. Magdassi, and P. S. Lee, "Recent advances in flexible electrochromic devices: Prerequisites, challenges, and prospects", *Energy Technol.*, **6**, 33 (2018).
10. 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).
11. 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).
12. J. Comyn, "Handbook of adhesives and sealants", pp. 1-50, Elsevier, Amsterdam (2006).
13. S. Ebnesajjad, "Handbook of adhesives and surface preparation", pp. 137-183, Elsevier, Amsterdam (2011).
14. R. H. Lambeth and A. Rizvi, "Mechanical and adhesive properties of hybrid epoxy-polyhydroxyurethane network polymers", *Polymer*, **183**, 121881 (2019).
15. X. Li, J. Ke, J. Wang, M. Kang, Y. Zhao, Q. Li, and C. Liang, "CO_2 derived amino-alcohol compounds for preparation of polyurethane adhesives", *J. CO_2 Util.*, **31**, 198 (2019).
16. O. Olabisi and K. Adewale, "Handbook of thermoplastics", pp. 90-137, CRC Press, Boca Raton, FL (2015).
17. E. J. Grojzdek, M. Kunaver, D. Kukanja, and D. Moder, "Renewable (waste) material based polyesters as plasticizers for adhesives", *Int. J. Adhes. Adhes.*, **46**, 56 (2013).
18. N. B. Halima, "Poly(vinyl alcohol): Review of its promising applications and insights into biodegradation", *RSC Adv.*, **6**, 39823 (2016).
19. Y. Li and S. Ren, "Building decorative materials", pp. 325-341, Elsevier, Amsterdam (2011).
20. E. Corroyer, M. C. B. Salon, D. Chaussy, S. Wery, and M. N. Belgacem, "Characterization of commercial polyvinylbutyrals", *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **18**, 346 (2013).
21. F. N. Nguyen and J. C. Berg, "The effect of vinyl alcohol content on adhesion performance in poly(vinyl butyral)/glass systems", *J. Adhes. Sci. Technol.*, **18**, 1011 (2004).
22. G. P. T. Ganesh, and B. Deb, "Designing an all-solid-state tungsten oxide based electrochromic switch with a superior cycling efficiency", *Adv. Mater. In-*

terfaces, **4**, 1700124 (2017).

23. K.-K. Lee, K. Park, H. Lee, Y. Noh, D. Kossowska, K. Kwak, and M. Cho, "Ultrafast fluxional exchange dynamics in electrolyte solvation sheath of lithium ion battery", *Nat. Commun.*, **8**, 14658 (2017).
24. M. Ue, "Mobility and ionic association of lithium and quaternary ammonium salts in propylene carbonate and γ-butyrolactone", *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3336 (1994).
25. A. Arya and A. L. Sharma, "Polymer electrolytes for lithium ion batteries: A critical study", *Ionics*, **23**, 497 (2017).