

염료감응형 태양전지를 위한 KI 및 I₂를 포함하는 유기/무기 복합 전해질막의 이온전도특성에 대한 연구

강 태 운 · 신 춘 화 · 최 미 정 · 구 자 경[†] · 조 남 준

한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2009년 12월 12일 접수, 2009년 12월 28일 수정, 2009년 12월 29일 채택)

A Study on the Ionic Conducting Characteristics of Electrolyte Membranes Containing KI and I₂ for Dye Sensitized Solar Cell

Taeun Kang, Chun-Hwa Shin, Mi-Jung Choi, Ja-Kyung Koo[†], 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 12, 2009, Revised December 28, 2009, Accepted December 29, 2009)

요 약: 염료감응형 태양전지에 사용되기 위한 유기/무기 복합소재를 합성하였다. 다양한 분자량(600, 1,500, 2,000, 3,400)의 polyethylene glycol 양 끝단을 ethoxysilane기로 치환하여 전구체를 제조하였으며, 전구체간의 졸-겔 반응을 통하여 복합소재를 합성하였다. 전해질막은 유기/무기 복합소재를 KI 및 I₂로 도핑하여 제조하였으며, 제조한 전해질의 이온전도도 특성을 측정하였다. 전해질막의 이온전도도는 원료로 사용한 PEG에 크게 영향을 받았으며 가장 높은 이온전도도는 분자량 2,000의 PEG를 사용한 전해질막에서 볼 수 있었다. 복합전해질막은 이온전도도에 있어서 큰 향상을 보였다. PEO 전해질막에 비하여 분자량 2,000의 PEG를 사용하여 제조한 복합전해질막은 월등하게 높은 이온전도도를 보였다.

Abstract: Organic/inorganic composite electrolyte membranes were prepared for dye sensitized solar cell (DSSC). Poly (ethylene glycol) (PEG)s with various molecular weight (600, 1,500, 2,000 and 3,400) were ethoxysilated to fabricate organic/inorganic composite materials through sol-gel processes. The electrolyte membranes were produced by doping the composite materials with KI and I₂, and their ionic conducting behaviors were investigated. The ionic conductivity of the composite membrane was highly affected by PEG molecular weight. The highest conductivity was shown by the composite membrane prepared with PEG with the molecular weight of 2,000. The composite electrolyte membranes showed considerable improvement of ionic conductivity. Compared to PEO electrolyte membranes, the composite electrolyte membrane by PEG, MW 2,000 showed much higher ionic conductivity.

Keywords: DSSC, electrolyte, polymer, composite, conductivity

1. 서 론

염료감응형 태양전지는 광화학 반응을 이용한 태양 전지로서 최근 그 저렴한 원료비와 비교적 높은 효율 등의 이 점으로 인하여 많은 관심을 받아오고 있다. 그러나 염료감응형 태양전지가 높은 효율을 보인 연구결

과는 그 대부분 액체형태의 전해질을 사용한 경우이며, 이러한 액체전해질을 사용한 태양전지는 장시간 안정적으로 사용하는 데에 있어서 많은 문제점을 내포한다. 이와 같은 문제점으로 인하여 염료감응형 태양전지의 전해질을 고체로 전환하려는 노력이 이루어지고 있으며, 이와 유사한 이유로 염료감응형 태양전지 이외에도 리튬 이온전지 및 연료전지 등에 있어서도 그 전해질을 고분자 전해질로 전환하려는 연구가 여러 곳에서 활발

[†]주저자(e-mail: jay@kut.ac.kr)

하게 이루어지고 있다[9-16]. 고분자 전해질은 기존의 액체 전해질과 비교하여 볼 때에 우선은 그 성상이 안정되므로 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 염료감응형 태양전지 뿐만 아니라 리튬 이차전지 등의 각종 전지에 고분자전해질이 사용되기 위하여서는 그 이온전도도를 높이는 것이 매우 중요한 과제라 할 수 있다.

국내의 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 되며 이는 이온전도도를 저하시키는 방향으로 작용하게 된다. 이러한 높은 결정화도의 문제를 해결하기 위한 많은 방편이 연구되고 있다[1-6]. 그 일환으로 본 연구진은 일전에 고분자로서 PEG를 선택, PEG 분자의 양 말단에 ethoxysilane기를 결합시키고, 이들 ethoxysilane기 간의 졸-겔 반응을 유도한 후 NaI 및 I₂를 혼합하는 방법을 사용하여 유기/무기 복합 전해질막을 제조, 연구한 바 있다 [18]. 그 결과 PEG 분자 양 말단에 결합된 ethoxysilane기 간의 졸-겔 결합의 결과로 고분자의 구조 내에 무기 나노입자가 형성되고, 이들 무기 나노입자는 유기 고분자와 화학적으로 결합된 상태로 망상구조를 이루는 유기/무기 복합소재를 합성하였다. 이러한 망상구조는 유기/무기 복합소재의 구조 내에서 결정의 형성을 방해하였고 그 결과 유기/무기 복합소재 전해질막에서의 이온전도도는 PEO 전해질막에 비하여 최고 4배의 값으로 증가하는 것을 확인하였다. 한편 국내외의 많은 연구결과에 의하면 고분자 전해질막에 있어서 첨가되는 전해질염이 KI일 경우 LiI 및 NaI 등과 같이 일반적으로 사용되고 있는 다른 염에 비하여 매우 높은 이온전도도 값을 보이는 것으로 알려져 있다[19,21]. 이에 본 연구에서는 NaI 염을 사용한 일전의 연구 방법과 유사한 방법으로 유기/무기 복합소재를 제조한 후 유기/무기 복합소재 내에 KI 및 I₂를 도핑하여 이온전도특성의 극대화를 시도하였다.

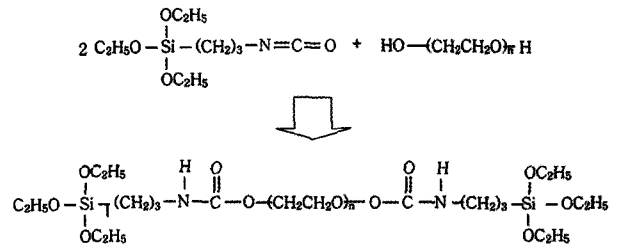


Fig. 1. Formation of precursor for sol-gel composition.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에 사용한 poly(ethylene glycol) (PEG, MW = 600, 1,500, 2,000, 3,400 g/mol), poly(ethylene oxide) (PEO, MW = 1,000,000), Potassium iodide (KI, 99.999%) 및 iodine (I₂, 99.9990%)은 Aldrich Chemical사에서 구입하여 사용하였으며, 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane은 TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD에서 구입, 사용하였고, 용매로서는 (주)덕산이화학에서 (isopropyl alcohol, 95%)를 구입하여 사용하였다. 본 실험에서의 모든 시약은 추가의 정제과정 없이 사용하였다.

2.2. 전해질막 제조

Fig. 1은 본 연구에서의 전해질막을 제조하기 위한 졸-겔 반응의 전구체 합성시의 반응을 나타낸다. PEG 양 말단의 -OH기는 3-isocyanatopropyltriethoxysilane의 -NCO기와의 반응으로 각각 3단위씩 총 여섯 단위의 ethoxysilane기가 결합되면서 전구체가 형성되며, 전구체 양 말단의 ethoxysilane기 간의 졸-겔 반응을 통하여 Fig. 2와 같이 무기 입자와 무기입자 상호간을 연결하는 유기고분자 사슬로 이루어진 유기/무기 복합소재가 합성된다. Fig. 3은 유기/무기 복합소재의 합성과정을 나타낸다. 유기/무기 복합소재를 제조하기 위하여 우선 특정 분자량의 PEG와 3-isocyanatopropyltriethoxysilane 간의 반응을 통하여 전구체를 합성하였으며, 합성된 전구체 용액에 KI 및 I₂를 첨가 용해한 후, 분자간의 졸-겔 반응을 통하여 유기/무기 복합소재를 합성하였다. 이때에 KI의 함량은 [EO] : [KI]의 몰 비가 12, 20, 40이 각각 되도록 조절하였다. 합성이 완료된 용액은 이형지에 캐스팅하여 건조한 후 전해질막을 제조하였다. 본 연구에서는 또한 유기/무기 복합소재의 효과를 비교평가하기 위하여 분자량 1,000,000의 PEO를 isopropyl alcohol에 용해시킨

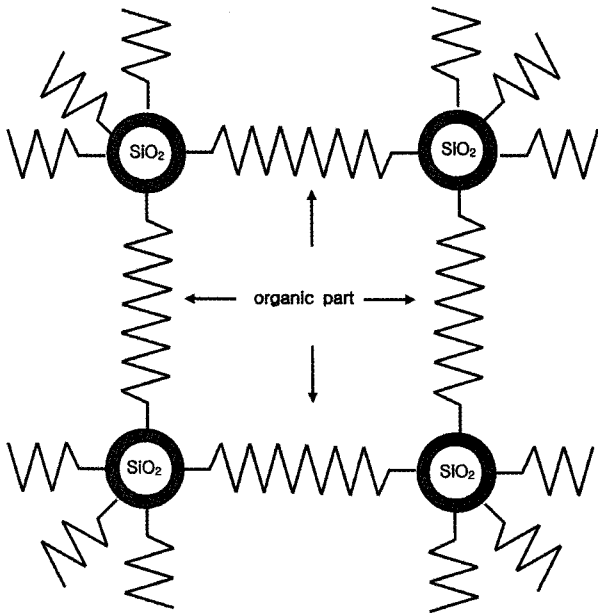


Fig. 2. Schematic representation of organic/inorganic composite material.

후 KI 및 I₂를 첨가하고 건조하여 순수한 PEO의 전해질막을 제조하기도 하였다. 전해질막의 자세한 제조과정은 일전에 발표된 연구논문에 기재되어 있다[18].

2.3. 이온전도도 측정

제조된 전해질막의 이온전도도를 평가하기 위하여 총괄저항을 측정하였다 총괄저항은 임피던스 분석 장치 (Autolab version 4.7 AUT 70910)를 이용하여 측정하였다. 전해질막은 테플론 셀 내에 장착된 4개의 전극에 연결된 두 백금전극판 사이에 끼워진 후, 전열 테이프 온도조절, 유지되는 스테인리스 재질의 항온 용기 내에 장착된 상태로 임피던스 분석 장치에 연결되어 측정이 이루어졌다. 전해질막의 총괄저항은 주파수 1 MHz ~ 1 Hz의 구간에서 측정하였으며 총괄저항은 임피던스 측정결과를 통하여 얻은 Nyquist 선도의 반원 중 고주파 영역의 말단부와 임피던스 좌표의 실수축간의 교차점 값을 읽어서 얻었고, 총괄저항의 값을 아래의 식에 대입하여 이온전도도를 평가하였다.

$$\sigma = \frac{t}{R \times A}$$

위의 식에서 σ 는 이온전도도(S/cm), t 는 전해질막의 두께(cm), A 는 전해질막의 단면적(cm²), 그리고 R 은 임피던스 측정을 통하여 얻은 총괄저항(Ohm) 값을 각각

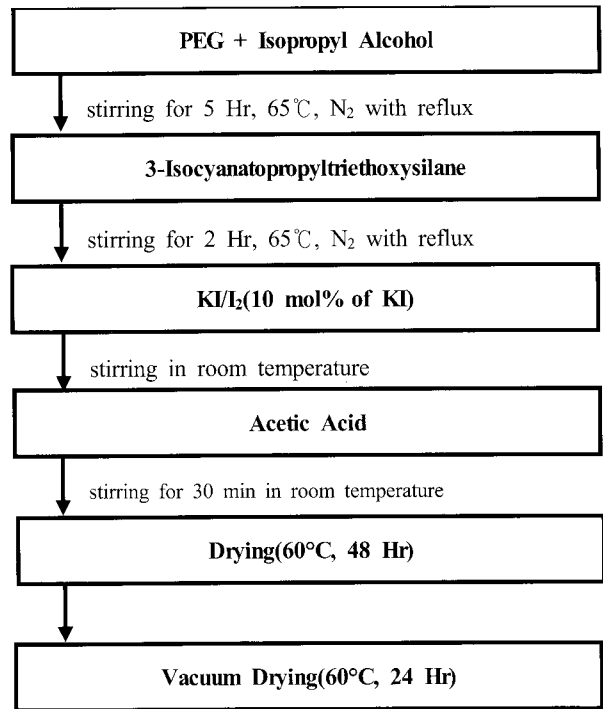


Fig. 3. Synthetic process of composite membranes.

의미한다. 제조된 각각의 전해질막에 대한 이온전도도는 35°C의 온도에서 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 전해질막의 형태

Fig. 4는 본 연구과정에서 제조된 전해질막 시료의 사진이다. 본 연구를 통하여 전해질염으로 KI를 사용한 경우 일전의 NaI를 사용한 경우에 비하여 반응성이 다소 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 전해질염으로서 NaI를 사용한 경우 제조된 막은 사용한 PEG의 분자량이 3,400까지 증가하도록 자체적인 형태를 유지하는(self supporting) 완벽한 고체 고분자막이 형성되었으나, 전해질염으로서 KI를 사용한 경우에는 사용된 PEG의 분자량이 1,500 이상이 되는 경우 자체적인 형태를 유지하지 못하는, 고분자 전해질이 되기보다는 겔 전해질에 가까운 성상의 물질이 형성되었다. 이러한 이유로 자체적인 형태를 유지하는 전해질막을 제조하기 위하여서는 일정분율 PEG 600과 혼합한 상태로 전해질막을 합성하여야 했으며, 본 연구에서는 PEG 600을 15% 혼합하여 전해질막을 합성하였다.

제조된 전해질막은 요오드의 첨가로 갈색의 투명한

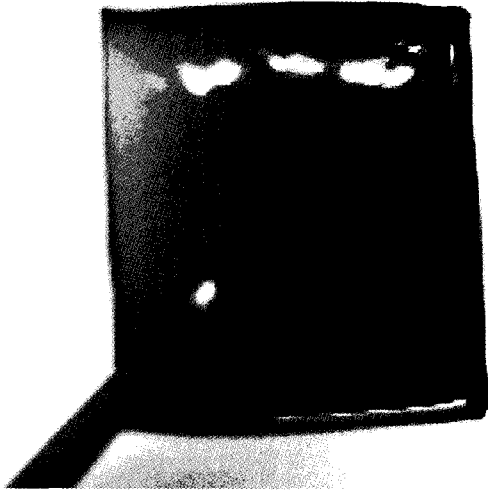


Fig. 4. PEO 2000 electrolyte membrane doped with KI and I₂.

형태를 띠는 것을 볼 수 있다. 졸-겔 반응을 통하여 제조된 유기/무기 복합소재의 전해질막은 순수 PEO의 전해질막에 비하여 그 투명성과 광택이 뛰어난 반면, 유연성이 다소 떨어졌으며, 합성에 사용한 PEG의 분자량이 증가하여 무기입자의 함량이 상대적으로 감소하고 무기입자 사이를 연결하는 PEG 사슬의 길이 및 함량이 증가하면서 유연성은 증가함을 볼 수 있었고, 분자량이 낮은 PEG 600을 이용하여 합성한 전해질막의 경우 매우 경직된 형태의 전해질막이 만들어짐을 볼 수 있었다.

3.2. DSC 열분석법

PEG 유기/무기 복합소재로 제조한 전해질막의 유리전이 및 결정화 특성을 측정하기 위하여 DSC 열분석법을 사용하였으며, 복합소재화가 이들 특성에 미치는 효과를 평가하기 위하여 분자량 1,000,000의 PEO로 제조한 전해질막에 대한 DSC 열분석 측정 결과와 비교하였다. Table 1은 이러한 효과의 기준인 순수 PEO를 사용하여 제조한 전해질막과 여러 조건에서 합성한 유기/무기 복합소재를 사용하여 제조한 전해질막의 T_g, T_m 및 결정화도를 요약한 결과이다. Table 1에서의 모든 전해질막은 [EO] : [K] 비가 12 : 1로, 그리고 KI : I₂의 몰비는 10 : 1로 각각 조절하여 제조하였다. 유기/무기 복합소재로 제조한 전해질막은 순수 PEO로 제조한 전해질막에 비하여 높은 T_g 값을 보임을 알 수 있다. 이는 졸-겔 반응이 이루어지면서 복합소재 내의 PEG 분자량 말단에는 무기입자가 결합되며, 결과적으로 고분자 사슬은 그 움직임에 제약을 갖게 되어 그 구조가 경직

Table 1. Comparison of T_g, T_m and Crystallinity of PEO and Composite Materials

	T _g (°C)	T _m (°C)	X _c (%)
PEO	-32.15	59.62	6.98
PEG 600	-13.27	-	-
PEG 1500	-19.25	18.74	0.20
PEG 2000	-21.08	21.05	0.57
PEG 3400	-23.78	26.08	0.62

되고 T_g가 상승하는 것으로 보인다. 이러한 현상은 사용된 PEG의 분자량이 감소하여 소재 내의 무기입자 함량이 증가하고 무기입자 간을 연결하는 PEG 사슬의 길이가 감소하면서 더 크게 작용하여, 더 높은 T_g의 값을 보였다. Table 1을 통하여서는 또한, PEG가 유기/무기 복합소재로 제조되면서 PEO에 비하여 결정화도는 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 분자량이 낮은 PEG 600을 이용하여 합성된 복합소재의 전해질막에서는 뚜렷한 T_m이 관찰되지 않았으며, 이들 복합소재는 그 구조 내에서 결정이 형성되지 않는 것으로 볼 수 있었다. 이는 복합소재를 제조하는 과정에서 PEG 양 말단에 결합된 상태로 생성되는 무기입자로 인하여 분자의 움직임이 제약되고, 규칙적으로 배열하기가 어렵게 되며 결과적으로 결정을 형성하지 않게 되기 때문이다. 그러나 PEG 1500, PEG 2000 및 PEG 3400 등 사용하는 PEG의 분자량이 증가하면서 순수 PEO에 비하여 낮은 온도에서 T_m이 관찰되었고, 순수 PEO로 제조된 전해질에 비하여 매우 낮은 값이지만 어느 정도의 결정화도를 나타내는 것을 볼 수 있었다. 이는 사용된 PEG의 분자량이 증가함에 따라 무기입자 사이의 고분자의 길이가 증가하고 분자가 규칙적으로 배열할 수 있는 기회가 부여되어 결정이 형성되기 때문인 것으로 볼 수 있다. 이러한 추론은 사용한 PEG의 분자량이 2,000 및 3,400으로 증가하면서 PEG 1500의 경우에 비하여 약간씩이나마 그 결정화도가 상승하는 결과를 통하여서도 증명될 수 있을 것이다. Tables 2~4는 각각 PEG 1500, PEG 2000 및 PEG 3400으로 제조한 복합전해질막에서의 KI 함량 변화에 따른 T_g, T_m 및 결정화도의 변화를 나타낸다. 이들 표를 통하여 전해질막에서의 KI 함량의 증가에 따라 T_g는 증가하고, T_m은 감소하며 결정화도는 감소함을 알 수 있었다. T_g의 증가에 대해서는 전해질막 내에서의 KI 중 전해된 상태의 이온으로서 존재하는 K⁺는 PEO 분자 내에서 비공유 전자쌍을 함유하는 산소원자들을 끌어당기는 이른바

Table 2. Tg, Tm and Crystallinity of Composite Membranes Prepared with PEG 1500 with Various [EO] : [K] Ratio

[EO] : [K]	Tg (°C)	Tm (°C)	Xc (%)
12 : 1	-19.25	18.74	0.20
20 : 1	-23.97	26.25	11.42
40 : 1	-27.72	36.67	17.13

Table 3. Tg, Tm and Crystallinity of Composite Membranes Prepared with PEG 2000 with Various [EO] : [K] Ratio

[EO] : [K]	Tg (°C)	Tm (°C)	Xc (%)
12 : 1	-21.08	21.05	0.57
20 : 1	-24.86	35.78	14.71
40 : 1	-29.33	41.19	20.62

Table 4. Tg, Tm and Crystallinity of Composite Membranes Prepared with PEG 2000 with Various [EO] : [K] Ratio

[EO] : [K]	Tg (°C)	Tm (°C)	Xc (%)
12 : 1	-23.78	26.08	0.62
20 : 1	-26.86	42.81	16.60
40 : 1	-31.51	52.75	23.36

정전기적 인력이 작용 하고, 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 바 있으며 이는 주로 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 이온전도도 등의 물성을 조절할 수 있을 것이라는 결론을 얻을 수 있었다.

3.3. 이온전도도

Table 5는 순수 PEO 및 각종 복합소재에 [EO] : [KI] 비가 12 : 1이 되도록 제조한 전해질막이 보이는 이온 전도도를 나타낸다. Table 5에서 보듯이 PEG 600을 이용하여 합성된 복합소재를 이용한 전해 질 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

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

	Ionic Conductivity, σ (S/cm)
PEO	4.181×10^{-5}
PEG 600 Composite	3.944×10^{-6}
PEG 1500 Composite	3.313×10^{-5}
PEG 2000 Composite	1.336×10^{-4}
PEG 3400 Composite	7.790×10^{-5}

경직되며 이로 인해 경직된 고분자 사슬 구조를 통한 이온의 이동에 제약이 가해지기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 판단은 복합소재의 Tg가 순수 PEO의 Tg에 비하여 높은 값을 보였던 앞서의 결과를 통하여 반증할 수 있었다. 반면, 사용한 PEG의 분자량이 1,500으로 증가 하면서 이온전도도는 크게 증가하였으며, 사용한 PEG의 분자량이 2,000으로 증가하면서 이온전도도는 순수한 PEO의 이온전도도를 값을 넘어서 3배 이상의 값을 보이는 것을 확인하였다. PEG 3400을 사용하여 합성한 복합소재의 전해질막 역시 순수 PEO의 전해질막에 비하여 높은 전도도를 보였지만, PEG 2000을 사용한 경우에 비하여 낮은 전도도를 보였다. 이러한 현상은 복합소재의 제조에 비교적 낮은 분자량의 PEG 600을 사용하였던 결과에 비하여 PEG 1500 및 PEG 3400 등 사용하여 PEG의 분자량이 증가한 경우에 있어서는 무기 입자 사이를 연결하는 PEG 분자 사슬의 길이가 증가하며 그 움직임이 자유로워지면서 고분자의 구조는 유연해 지고 이러한 유연한 구조의 고분자를 통한 전해질의 이동이 용이해지기 때문인 것으로 그 원인을 추론할 수 있다. 또한, PEG 2000 및 PEG 3400를 사용한 복합 소재는 순수 PEO를 사용한 경우에 비하여 매우 낮은 결정화도를 갖는 것을 이미 관찰하였으며 이러한 낮은 결정화도로 인하여 이들 복합소재를 이용한 전해질막이 순수 PEO를 사용한 경우에 비하여 높은 전도도를 보이는 것으로 판단된다. 더 나아가 복합소재의 합성에 사용되는 PEG 3400을 사용하는 경우 무기입자 사이를 연결하는 고분자 사슬의 길이는 PEG 2000의 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. 이상 설명한 바와 같은 유기/무기 복합소재의 제조에 사용된 PEG 분자량에 따른 Tg, 결정화도 및 이온전도도의 경향을

Table 6. Comparison of Ionic Conductivities of PEO and Composite Materials Prepared with PEG 2000 with Various [EO] : [K] Ratio

[EO] : [K]	Ionic conductivity, σ (S/cm), 35°C	
	PEO	PEG 2000 Composite
12 : 1	4.181×10^{-5}	1.336×10^{-4}
20 : 1	1.265×10^{-5}	5.501×10^{-5}
40 : 1	4.871×10^{-6}	8.012×10^{-6}

종합하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5를 통하여 PEG의 분자량의 증가에 따라 Tg가 감소하여 이온전도도가 높아지는 방향으로 작용하고, 결정화도는 증가하여 이온 전도도가 낮아지는 방향으로 작용하며, 이와 같이 이온 전도도의 증감에 대하여 반대로 작용하는 두 요인 간의 복합작용의 결과로 PEG 분자량이 600으로부터 분자량의 증가에 따라 이온전도도가 증가하며 분자량 2,000에서 최대치를 보인 이후 분자량의 증가에 따라 이온전도도가 다시 감소하는 성향을 볼 수 있다.

Table 6은 분자량 1,000,000의 PEO 전해질막과 PEG 2000을 사용하여 합성된 복합소재의 전해질막에서 KI 함량에 따른 전도도의 변화를 보인다. 이 두 가지 전해질막 모두에서 KI 함량이 증가함에 따라 이온전도도는 증가 하는 것을 볼 수 있다. 이는 앞서 보았듯이 전해질막 내에서 KI 함량이 증가하면서 막 내의 결정화도는 저하되므로 막 내에서의 이온의 이동이 자유로워지기 때문인 것으로 보이며, 막 내의 KI 함량이 증가함에 따라 하전입자인 I⁻의 함량이 증가하기 때문이기도 할 것이다. 이상의 결과를 통하여 PEG 전해질막은 유기/무기복합소재로 합성하고 사용하는 PEG의 분자량과 소재 내의 전해질의 함량을 조절함으로써 분자구조 및 물성을 조절할 수 있고, 이를 통하여 결과적으로 전해질막의 이온 전도도를 최적화할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

염료감응형 태양전지의 고체전해질을 제조하기 위한 목적으로 PEG를 이용한 유기/무기 복합소재를 합성하였으며, 합성된 복합소재에 KI 및 I₂를 첨가하여 전해질막을 제조하였다. 제조된 복합소재의 물성과 전기전도 특성을 측정하기 위하여 DSC 분석과 이온전도도 측정을 수행하였다. 복합소재를 이용한 전해질막은 순수한 PEO를 사용한 경우에 비하여 높은 Tg와 낮은 결정화도를

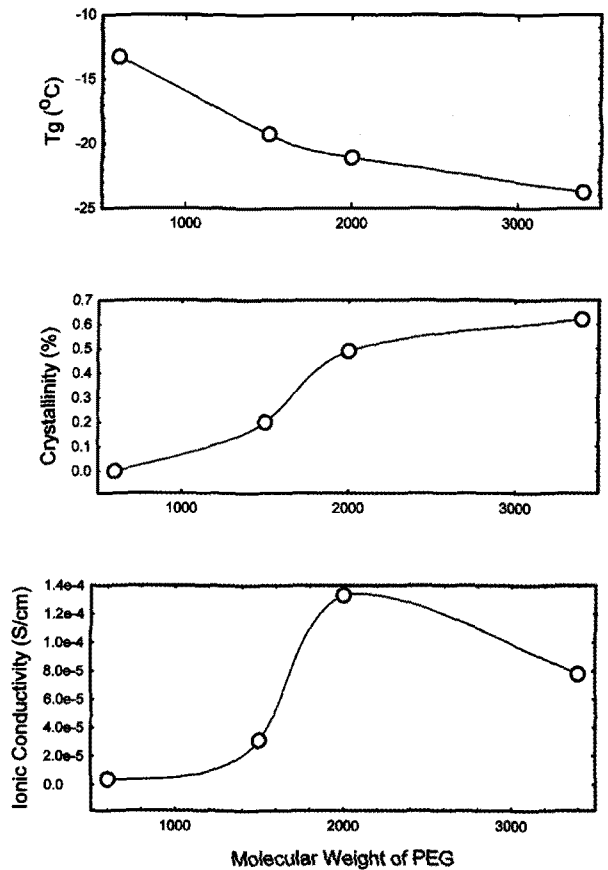


Fig. 5. Effect of PEG molecular weight on Tg, crystallinity and ionic conductivity of organic/inorganic composite electrolyte membrane.

보였다. 복합소재 상호간의 비교에 있어서는 원료로서 높은 분자량의 PEG를 사용한 경우에서 낮은 분자량의 경우에 비해 상대적으로 낮은 Tg를 보였다. 결정화도의 경우에는 합성에 사용되는 PEG의 분자량이 증가함에 따라 복합소재의 결정화도가 증가함을 알 수 있었다. 분자량이 낮은 PEG 600을 사용하여 합성한 전해질막에서는 결정이 전혀 형성되지 않았음을 볼 수 있었으며 그 분자량이 1,500으로 증가하면서 복합소재는 결정성을 띄기 시작함을 볼 수 있었고, 사용하는 PEG의 분자량이 더욱 증가하여 PEG 2000 및 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(Tg의 감소)와 감소시키는 요소(결정화도의 증가)가 동시에 작용할 것으로 예측할 수 있었다.

이온전도도 측정의 결과에서 복합소재의 합성에 사용

된 PEG의 분자량이 낮은 경우 복합소재를 이용한 전해질막의 이온전도도는 순수 PEG를 사용한 전해질막의 이온전도도 보다 낮은 값을 보였다. 이는 PEG의 양 끝단에 결합된 triethoxysilane기 상호간의 줄-겔 반응을 통하여 PEG 분자의 양 말단의 PEG 분자 사슬은 무기입자가 결합된 상태로 생성되어 PEG 사슬의 움직임에 제약이 가하여지고, 결과적으로 소재가 경직되기 때문인 것으로 판단되었다. 그러나, 합성에 사용된 PEG의 분자량이 1,500 및 2,000으로 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 물성을 띄게 되기 때문인 것으로 보인다. 또한 여기에서 주목할 만한 점은 분자량 PEG 2000을 사용하여 합성한 복합소재의 전해질막은 순수 PEO를 사용하여 제조한 전해질막 보다도 월등히 높은 전도도를 보였다는 것이다. 이는 복합소재 내의 무기입자와 이를 중심으로 형성된 PEG 방사구조로 인하여 PEG 구조 특유의 결정 형성이 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 얻을 수 있었다.

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. Schumidt-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 & Isqb (4,7,10,13-tetraoxatetradecyl) methylsilane & rsqb; and Lithitun Percholrate", *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, "Effectof plasticizers on ionic association and conductivity in the (PEO)₉-LiCF₃SO₃ 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 (2006).
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. S. 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. J.-J. Jeong, K.-S. Yoon, J.-K. Choi, and Y.-J. Kim, Y.-T. Hong, "Preparation and characterization of the H₃PO₄-doped sulfonated poly (acryl ether benzimidazole) membranes for polymer electrolyte membrane fuel cell", *Membrane Journal*, **16**, 276 (2006).
14. J.-J. Woo, R.-Q. Fu, S.-J. Seo, S.-H. Yum, and S.-H. Moon, "Improvement of oxidative stability for non-fluorinated membranes prepared by substituted styrene monomers", *Membrane Journal*, **17**, 294 (2007).
15. G. Tongzhai and S.-J. Oh, "PVA/SSA/HPA Composite membranes on the application to polymer electrolyte membrane fuel cell", *Membrane Journal*, **16**, 9 (2006).
16. S. W. Cheon, J. H. Jun, J. W. Rhim, and S. Y. Nam, "Studies on the preparation of the poly(vinyl alcohol)ion exchange membranes for direct methanol fuel cell", *Membrane Journal*, **13**, 191 (2003).
17. J. H. Kim, M. S. Kang, Y. J. Kim, J. Won, and Y. S. Kang, "Poly(butyl acrylate)/ NaI/I₂ electrolytes for dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ Solar cells", *Solid State Ionics*, **147**, 579 (2005).
18. 최미정, 신춘화, 강태윤, 구자경, 조남준, "염료감응형 태양전지를 위한 유기/무기 복합 전해질막에 대한 연구", *멤브레인*, **18**, 345 (2008)
19. X. Shen, W. Xu, J. Xu, G. Liang, H. Yang, and M. Yao, "Quasi-solid-state dye sensitized solar cells based on gel electrolytes containing different alkali metal iodide salts", *Solid State Ionics*, **179**, 2027 (2008).
20. J. H. Park, J. H. Yum, S.-Y. Kim, M.-S. Kang, Y.-G. Lee, S.-S. Lee, and Y. S. Kang, "Influence of salts on ionic diffusion in oligomer electrolytes and its implication in dye-sensitized solar cells", *J. Photchem. Photobiol*, **194**, 148 (2008).
21. B. Bhattacharya, J. Y. Lee, J. Geng, H.-T. Jung, and J.-K. Park, "Effect of cation size on solid polymer electrolyte based on dye sensitized solar cells", *Langmuir*, **25**, 3276 (2009).