

# 이온전도성 Poly(ethylene oxide) 고분자 전해질의 전도특성

논 문
8-4-13

## Conductivity Properties of Ion Conducting Polymer Electrolyte Based on Poly(ethylene oxide)

김종욱\*, 문성인\*, 진봉수\*, 구할본\*\*, 윤문수\*

(Jong-Uk Kim, Seong-In Moon, Bong-Soo Jin, Hal-Bon Gu, Mun-Soo Yun)

### Abstract

The purpose of this study is to research and develop solid polymer electrolyte(SPE) for Li secondary battery. We investigated the effects of lithium salts, plasticizer addition, temperature dependence of conductivity and electrochemical stability window of polyethylene oxide(PEO) electrolytes.

PEO electrolyte complexed with  $\text{LiClO}_4$  shows the better conductivity than the others. PEO- $\text{LiClO}_4$  electrolyte, when EO/ $\text{Li}^+$  ratio is 8, showed adequate conductivity around room temperature.

By adding propylene carbonate and ethylene carbonate to PEO- $\text{LiClO}_4$  electrolyte, its conductivity was higher than that of PEO- $\text{LiClO}_4$  without those. Also PEO<sub>8</sub> $\text{LiClO}_4$  electrolyte remains stable up to 4.5V vs.  $\text{Li/Li}^+$ .

**Key Words(중요 용어)** : Solid polymer electrolyte(고체고분자전해질), Plasticizer(가소제), Ionic conductivity(이온전도도), Electrochemical stability (전기화학적 안정성), Blocking electrode(비활성 전극)

### 1. 서 론

정밀 전자·전기 기기의 고성능화, 소형화에 따라 전지도 고성능화, 소형화 및 박막화가 요구되고 있다. 특히 유연성을 가진 박막 전지는 차세대 첨단제품인 스마트 카드용 메모리 백업 전지로 사용될 수 있을 뿐만 아니라 고체고분자전해질리튬전지(Lithium Polymer Battery: LPB)는 박막으로써 적층에 의한 고전압·대용량의 전지개발이 용이하여 향후 전기자동차용 전원 및 전력평준화용 전원으로 사용이 가능하다.

고체고분자전해질(solid polymer electrolyte ; SPE)은 poly(ethylene oxide)[PEO] 또는 poly(propylene oxide) [PPO] 등과 같은 고분자에 녹아

있는 염(salt)에 의해 형성된 이온전도체(ionic conductor)로 정의된다. 이온전도성 고분자는 1973년 B. E. Fenton이 처음으로 발견하였으며 1975년 영국의 P. V. Wright가 PEO 고분자의 알카리 금속염 복합체가 상온에서 이온전도도가  $10^{-7}$  S/cm를 나타낸다는 것을 발표한 이후에 M. B. Armand 등에 의해서 PEO based polymer electrolyte를 리튬전지에 이용하기 위한 전도도 및 전기화학적 특성 향상 연구가 수행되고 있다. 이런 고분자전해질은 고에너지밀도 전지뿐만 아니라 특별한 이온 센서, 태양전지, 전기변색장치 및 전기화학적 장치 등에도 응용될 수 있어 현재까지 많은 연구해 오고 있는 분야이다<sup>1-3)</sup>.

본 연구에서는 고분자전해질로 PEO에 각종 리튬염( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ) 및 가소제(propylene carbonate ; PC, ethylene carbonate ; EC) 등을 혼합하여 SPE를 제조하고 SPE의 온도, 리튬염의 종류, 리튬염의 혼합비, 가소제의 첨가에 따른 전도도 특성 및 전기화학적 안정성(elect-

\* : 한국전기연구소 전기재료연구부 전지기술연구팀

\*\* : 전남대학교 전기공학과

접수일자 : 1995년 6월 9일

심사완료 : 1995년 7월 10일

rochemical stability) 등을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. PEO Electrolyte 필름의 제조

본 연구에서 사용된 고분자 전해질은 고분자 PEO(MW: 5,000,000 Aldrich Co.)를 각종 리튬염(LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 및 LiAsF<sub>6</sub>)과 8:1의 물비로 혼합하여 acetonitrile(Aldrich Co.)에 용해시킨 후 casting하여 24시간 동안 상온에서 증발시키고 48시간 동안 60°C, 10<sup>-3</sup> torr에서 진공건조하여 박막으로 제조하였다. 또한 리튬염으로 LiClO<sub>4</sub>를 사용하여 EO/Li<sup>+</sup> 혼합비를 6, 8, 10, 14로 각각 혼합하고 가소제로서 PC와 EC를 첨가하여 상기와 동일한 조건으로 제조하였다. 제조된 시편의 두께는 대략 100μm 이었다. 고분자 전해질 필름을 1 cm x 1 cm의 면적으로 cell을 구성하여 전도도 특성 및 전기화학적 안정성 등의 실험에 사용하였다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기 하의 dry box 내에서 행하였다.

### 2-2. X-ray 회절분석

PEO electrolyte 필름의 결정성을 알아보기 위해 Philips사의 PW-1830 X-ray 회절기를 사용하여 X-ray 회절분석을 하였다. X-ray는 Ni-filter로 단색화시킨 CuKα(1.5405Å)선이었으며 이때 전압은 40kV, 주사속도는 4°/min이었다.

### 2-3. 전도도 특성 실험

PEO 전해질 필름의 이온전도도는 백금전극(blocking electrode)을 사용하여 25°C, 45°C, 60°C, 80°C의 온도로 30분간 유지후 AC 임피던스를 측정하였다. 임피던스 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 임피던스 측정 시스템이었다. 교류 전압의 진폭은 50mVrms였고 주파수를 2MHz ~ 10<sup>3</sup>Hz로 변화시키면서 그에 따른 임피던스의 변화를 측정하였다. 얻어진 임피던스 값, PEO 전해질 필름의 두께와 면적으로부터 이온전도도를 계산하였다.

전자전도도의 측정은 Wagner DC polarization method<sup>13)</sup>를 이용하였다. (-)Li/SPE/Au(+) 와 같은 Wagner cell을 제작하기 위하여 Al foil에 금을 증착시켜 사용하였으며 제작된 Wagner cell에 직류 전압을 2V, 2.5V, 3V로 변화시키면서 시간에 따른 전류의 변화를 측정하였다. 전압인가와 전류 측정은 EG & G PARC의 potentiostat/ galvanostat model 273을 이용하였고 SPE로는 PEO<sub>3</sub>LiClO<sub>4</sub>

PC<sub>3</sub>EC<sub>7</sub> cell의 면적은 1cm × 1cm 이었다. 전압을 인가후 정상상태에 이르기까지 10시간 동안 측정하였으며 온도에 따른 변화를 관찰하기 위하여 25°C와 60°C에서 각각 측정하였다.

### 2-4. Electrochemical Stability 측정

PEO 전해질 필름의 electrochemical stability를 알아보기 위해 SUS전극을 작업전극으로 하고 Li 전극을 대전극 및 기준전극으로 하여 전극면적 1cm<sup>2</sup> (1cm x 1cm)의 cell을 구성하였다. 이 구성된 cell로 EG & G PARC의 potentiostat/galvanostat model 273을 사용하여 5.5V 까지 전위주사를 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 고분자 전해질의 전도 특성

#### 3-1-1. 이온전도 특성

고분자 전해질의 교류 응답의 경우 전하운반체를 공급해 줄 수 없는 비활성 전극(non-active metal electrode : blocking electrode)을 사용한 cell의 등가회로 및 임피던스 특성을 그림 1에 나타내었다. 비활성 전극으로는 백금(Pt) 전극을 사용하였다. 그림 1(a)는 이상적인 blocking electrode cell의 등가회로이다. 계면캐패시턴스 C<sub>b</sub>는 전극과 전해질 계면에서의 캐패시턴스<sup>7)</sup>로써 전해질 내의 이온의 농도가 높으면 현저히 커지게 된다. 고분자 전해질 캐패시턴스 C<sub>b</sub>는 고분자 전해질 내에서의 유전분극에 기인한 것이며, 고분자 전해질 저항 R<sub>b</sub>는 이온들의 이동에 따른 저항값이다. 물리적으로 고분자 전해질의 이온 이동과 분극은 병렬로 존재하며 R<sub>b</sub>와 C<sub>b</sub>는 병렬연결된다. 식 (1)에 C<sub>b</sub>와 R<sub>b</sub>의 관계식을 나타내었다.

$$C_b = \frac{1}{\omega_{\max} \cdot R_b} \quad (1)$$

여기서,  $\omega_{\max}$ 의 값은 반원의 꼭지점에서의 주파수이다. 일반적으로 C<sub>b</sub> 및 C<sub>e</sub>의 값은 cell의 면적이 1cm × 1cm일 경우 각각 ~10<sup>12</sup>F와 ~10<sup>16</sup>F 정도의 값을 갖게 된다. 이 경우 고분자 전해질의 축전기 용량 C<sub>b</sub>는 고분자의 유전율 및 전극의 면적과 거리로 표시할 수 있으며 관계식을 식 (2)에 나타내었다.

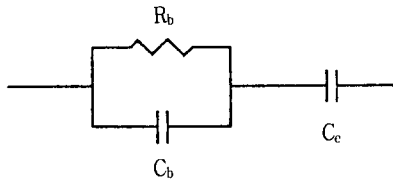
$$C_b = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{l} \quad (2)$$

$\epsilon$ 은 SPE의 유전율, A는 전극의 면적, l은 전극간 거리이며  $\epsilon_0$ 는 진공 유전율(8.854 × 10<sup>-14</sup> F·cm<sup>-1</sup>)

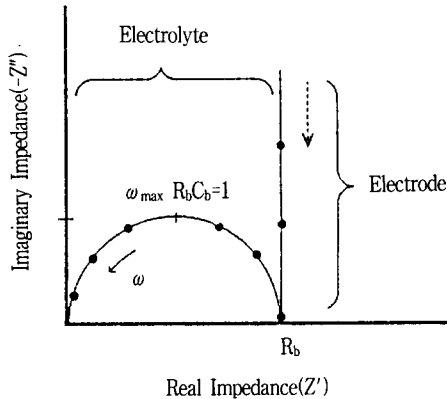
이며  $R_b$ 는 온도에 따라 변화하게 된다. 등가회로의 총 임피던스는 식 (3)과 같다.

$$Z_{total} = R_b \left[ \frac{1}{1 + (\omega_b C_b)^2} \right] - j \left( R_b \left[ \frac{\omega_b C_b}{1 + (\omega_b C_b)^2} \right] + \frac{1}{\omega_e} \right) \quad (3)$$

$R_b$  : SPE 저항  
 $C_b$  : SPE 캐패시턴스  
 $C_e$  : 계면캐패시턴스



(a) Equivalent circuit of blocking electrode cell.



(b) Simulated complex impedance plot of blocking electrode cell

그림 1. Blocking electrode cell의 등가회로 및 복소 임피던스.

Fig. 1. Equivalent circuit and simulated complex impedance plot of a blocking electrode cell.

$R_b$  : SPE resistance  
 $C_b$  : SPE capacitance  
 $C_e$  : Interface capacitance

그림 1(b)의 Nyquist 플롯에서는 등가회로의  $R_b$ 와  $C_b$ 의 병렬로부터 반원이 이루어지며,  $C_e$ 의 효과로 실수축의  $R_b$ 값에서 수직으로 임피던스가 나타

나고 있음을 알 수 있다. 고주파부에서는  $R_b$ 와  $C_b$ 의 임피던스가  $1/\omega C_b \approx R_b$ 로 같게 된다. 등가회로의 병렬연결된  $R_b \cdot C_b$ 는 반원을 그리게 된다. 저주파부에서는  $1/\omega C_b \gg R_b$ 가 되므로  $C_b$ 는 총 임피던스 값에 대해 무시할 수 있게 되어  $R_b$ 와  $C_e$ 로 구성된 직렬회로와 같이 수직적 증가를 보인다. 일반적으로 고분자 전해질의 특성에 대한 정보는 고주파부에서 나타나게 되며 저주파부의 임피던스 해석으로 전해질과 전극과의 계면에서의 현상을 알 수가 있다.

PEO 고분자 전해질과 백금(Pt)전극에 의한 blocking electrode cell의 복소임피던스 플롯을 그림 2에 나타내었다. 그림과 같이 주파수 범위를 2MHz ~ 1Hz로 하였을 경우 임피던스 특성이 고주파부의 곡선과 저주파부의 직선으로 얻어졌다. 고주파부의 반원은 고분자 전해질 내  $Li^+$  이온 전도에 의한 임피던스 성분이고 저주파부의 직선은 백금 전극과 전해질 계면에서의 캐패시턴스에 의한 임피던스 성분이다. 그림 1에서  $R_b$ 를 구하여 식 (1)에 대입하여  $C_b$ 의 값을 계산하면 표 1과 같다.

표 1. PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> 전해질의 저항 및 캐패시턴스.

Table 1. Bulk resistance and capacitance of PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> electrolyte.

Area of Pt Electrode(cm <sup>2</sup> )	$R_b(\Omega)$	$\omega_{max}(Hz)$	$C_b(F)$
1	42.54	39,690	$7.2 \times 10^{-10}$

그림 3은 PEO와 각종 리튬염(LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 및 LiAsF<sub>6</sub>)을 EO : Li<sup>+</sup> = 8 : 1로 혼합한 PEO 고분자 전해질에 대한 이온전도도의 온도의존성을 나타낸 것이다. 온도에 따라 LiAsF<sub>6</sub>가 가장 낮은 변화 폭을 보이나 이온전도도 값이 낮았으며, 리튬염으로는 LiClO<sub>4</sub>가 상온 및 고온에서 높은 이온전도도를 보였다. 333K에서의 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> 전해질의 전도도는  $3 \times 10^{-5}$  S/cm 정도이었다. 종합적으로 온도 상승과 함께 이온전도도가 증가함을 알 수가 있었다. 이는 온도 상승에 따라 이온이동도의 증가로 인해 이온전도도가 증가함을 보여준다. 또한 333K 부근에서는 순수 PEO 및 부분적인 착체를 형성한 PEO가 녹게 되어 전하이동도가 증가하게 되어 이온전도도가 상승하는 것으로 사료된다. SPE의 이온전도는 고분자 중의 분절운동과 고분자와 Li<sup>+</sup> 간의 상호작용에 영향을 받는다<sup>2)</sup>. 높은 전도도를 갖기 위하여서는 Li염이 고분자와 착체를 형성하여 SPE의 결정화를 일으키

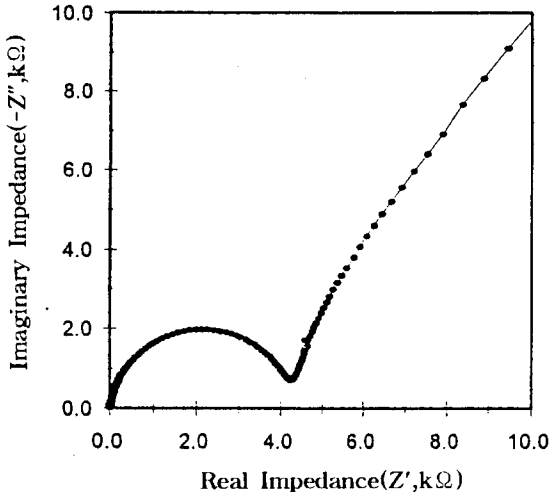


그림 2. Pt/PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>/Pt cell의 복소임피던스.  
 Fig. 2. Complex impedance plot of the Pt/PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>/Pt cell.  
 Frequency : 2MHz ~ 1Hz  
 Amplitude : 50mVrms  
 D. C. voltage : 0.01V  
 Temperature : 60°C

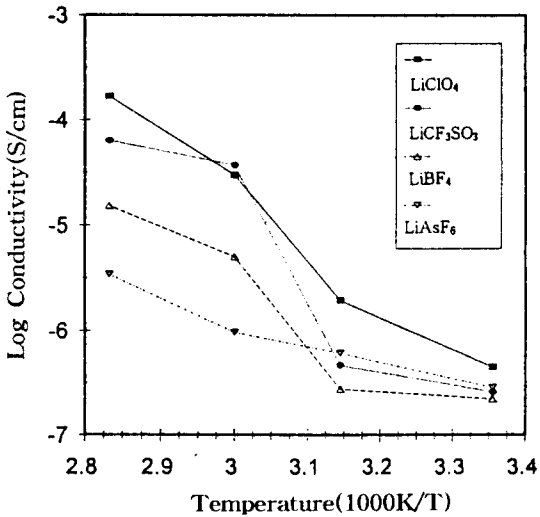


그림 3. 각종 리튬염과 PEO 복합체의 전도도의 온도의존성.  
 Fig. 3. Temperature dependance of conductivity of PEO complexed with various Li salts.

지 말아야 한다. 결국, PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> 전해질 필름이 다른 리튬염으로 착체 형성된 PEO 고분자전해질

에 비해 Li<sup>+</sup> 이온의 이동도가 증가함으로써 높은 전도도를 보이는 것으로 판단된다.

그림 4는 리튬염으로 LiClO<sub>4</sub>를 사용하여 각종 혼합 몰비의 온도에 따른 이온전도도를 나타낸 것이다. 그림 5는 PEO-LiClO<sub>4</sub> 고체고분자전해질의 혼합 몰비에 따른 상온에서의 X-ray 분석 결과이다. 대체로 EO/Li<sup>+</sup>의 비가 8 까지는 Li 염의 양이 증가할수록 전도도가 상승하였으나, 그 이상인 EO/Li<sup>+</sup>의 비가 6인 경우에는 전도도가 오히려 낮아졌다.

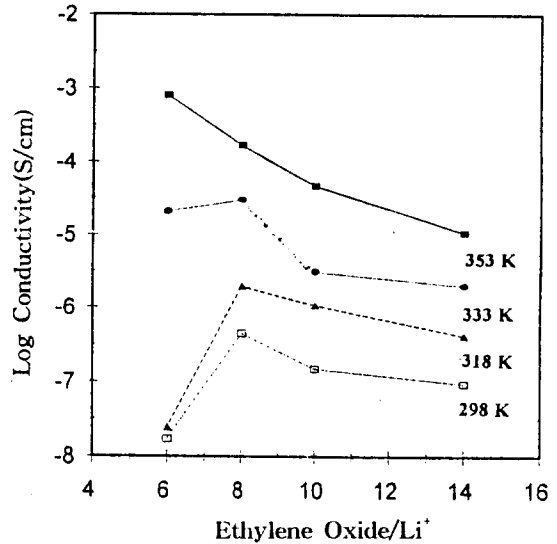
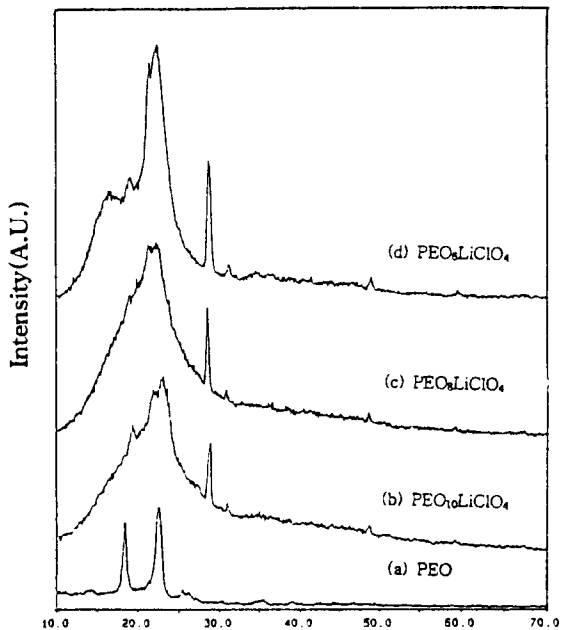


그림 4. 리튬염의 혼합비에 따른 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> 전해질 필름의 전도도 변화.  
 Fig. 4. Variation of conductivity of PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> electrolyte film as a function of Li salt concentration.

20° 부근의 PEO 결정성 피크와 30° 부근의 PEO-LiClO<sub>4</sub> complex에 의한 것으로 보이는 새로운 결정성의 피크가 나타났다. PEO<sub>10</sub>LiClO<sub>4</sub>과 Li 염의 농도가 큰 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>은 결정성이 미소의 차이를 보였으나 Li 염의 농도가 더 높아진 PEO<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>에서는 결정성이 증가되었다. 결국 EO/Li<sup>+</sup>의 혼합비가 8일 때 결정화도가 가장 낮게 나타났다. 이로써 혼합 몰비 8:1인 SPE가 무정형상이 가장 많이 존재하는 것으로 판단된다. EO/Li<sup>+</sup>의 비가 6인 경우 PEO와 Li<sup>+</sup> 이온간의 착체가 균일하지 못하게 되고 그로 인한 고분자와 Li<sup>+</sup> 이온간의 상호작용 감소로 인해 이온전도가 낮아지는 것으로 생각된다. 결국, 그림 4에서 보듯이 PEO와 LiClO<sub>4</sub>의 경우 최적 혼합 몰비는 8:1로 판단된다.



2 θ

그림 5. PEO<sub>x</sub>LiClO<sub>4</sub> 전해질 필름의 X-선 회절 패턴.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of PEO<sub>x</sub>LiClO<sub>4</sub> electrolyte film as a function of Li salt concentration.

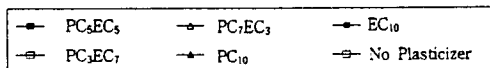
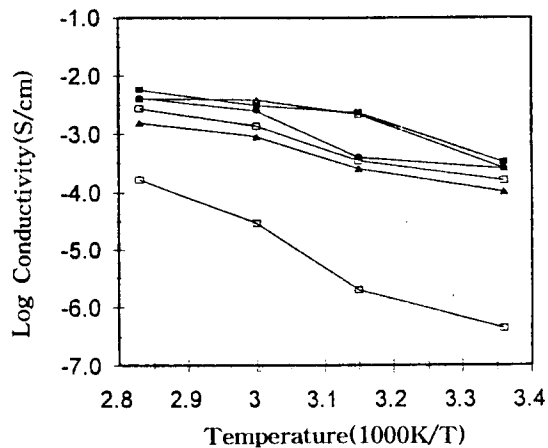
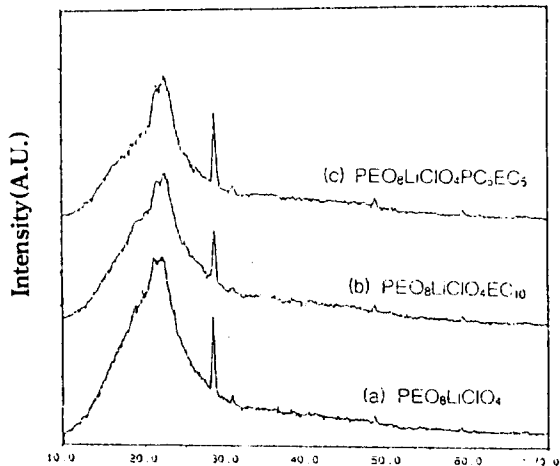


그림 6. 가소제 첨가에 따른 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> 전해질 필름의 전도도 변화.

Fig. 6. Variation of conductivity of PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> electrolyte film by plasticizer addition.

그림 6은 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>에 가소제로서 PC와 EC를 사용한 이온전도도의 온도의존성을 나타낸 것이다. PEO에 대해 PC만을 사용한 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>10</sub> 보다는 EC만을 사용한 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>EC<sub>10</sub> 전해질 필름이 상온에서 높은 전도도를 보였으며, PC와 EC를 혼합하여 만든 PEO 고분자 전해질이 더 높은 전도도 향상을 보였다. 또 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>에 PC와 EC의 혼합비를 PC<sub>7</sub>EC<sub>3</sub>, PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>, PC<sub>3</sub>EC<sub>7</sub>로 하여 제조한 결과 PC와 EC의 혼합비에 따라 미소의 차이를 보였으나 모두 다 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>에 비해 상온 및 고온에서 높은 이온전도도를 보였다.

그림 7은 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>에 가소제로서 EC<sub>5</sub>PC<sub>5</sub> 및 EC<sub>10</sub>을 첨가한 경우의 상온에서의 x-ray 분석 결과이다. PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>에 가소제로서 EC<sub>5</sub>PC<sub>5</sub> 및 EC<sub>10</sub>을 첨가한 경우에는, PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>EC<sub>10</sub> 보다는 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>가 더 낮은 결정성을 보였다. 상기의 가소제를 첨가한 상태에서의 상온과 고온에서의 높은 이온전도도의 향상을 보일 만큼의 결정성 감소는 그다지 보이지 않았다. 따라서 가소제



2 θ

그림 7. 가소제 첨가에 따른 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> 전해질 필름의 X-선 회절 패턴의 변화.

Fig. 7. Change of X-ray diffraction patterns of PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> electrolyte film by plasticizer addition.

를 첨가함으로써 전해질의 해리를 촉진하여 상온에서도 이온전도도가 대폭 향상된 것으로 판단된다. 결국 고분자 PEO에 대해서는 가소제로서 EC와 PC를 혼합 사용한 경우(PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>)가 상온에서 보다 높은(10<sup>-4</sup> S/cm) 이온전도도를 보임을 알 수가 있었으며, 따라서 상온형 고체고분자

전해질 리튬2차전지용 고분자전해질로서 사용이 가능하리라 판단된다. PEO를 기본으로 하는 고체 고분자전해질에서는 가소제로써 EC보다는 EC와 PC를 혼합한 것이 더욱 효과적인 것으로 판단된다.

### 3-1-2 전자전도 특성

Wagner cell에 직류전압을 인가하여 장시간 유지시 이온에 의한 전도는 억제되고 대부분이 전자에 의해 전하가 전도된다. 그림 8은 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>의 25°C와 60°C에서 전압을 인가하여 10시간 유지한 후에 전류를 측정된 결과이다.

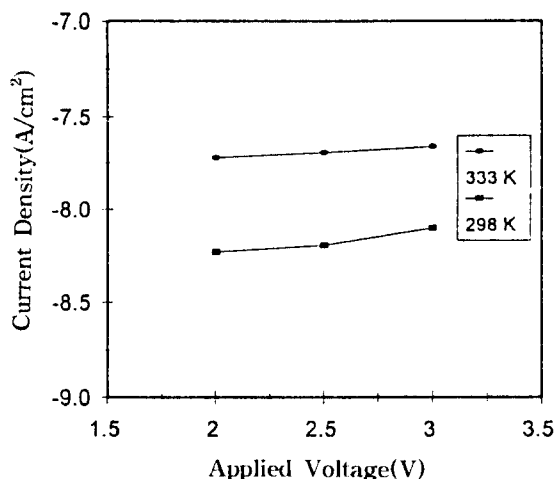


그림 8. Li/PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>/Au cell의 Wagner DC polarization에 의한 I-V 특성.

Fig. 8. I-V characteristics of Li/PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>/Au cell by Wagner DC polarization.

그림에서 보듯이 동일 인가 전압에서 25°C에서의 전류보다 60°C에서의 전류가 증가됨을 알 수가 있으며 또한 일정 온도에서 흐르는 전류는 인가전압보다는 온도의 영향을 보다 더 많이 받는다는 것을 알 수가 있다. Wagner 식은 다음식 (4)와 같이 표현할 수가 있다.

$$I^s \cong \left( \frac{RTS}{tF} \right) \sigma_{(e)} \quad (4)$$

여기서  $I^s$ 는 cell의 정상상태전류,  $T$ 는 절대온도,  $S$ 는 단면적,  $R$ 은 기체 상수,  $t$ 는 고분자전해질의 두께,  $F$ 는 Faraday 상수이며  $\sigma_{(e)}$ 는 전자전도도이다.

전압을 3V 인가할 때 전자전도도  $\sigma_{(e)}$ 는 25°C에서  $2.8 \times 10^{-11}$  S/cm이었고 60°C에서는  $6.4 \times 10^{-11}$  S/cm 이었다. 이 결과로부터 25°C와 60°C 사이의 온도 범위에서는 그림 6에 나타난 이온전도도보다 전자전도도가 5 order 정도 작게 나타남을 알 수가 있었다. 결국, 본 실험에서 제조한 PEO 고분자전해질의 전자전도도가 이온전도도보다 5 order 정도 작게 나타나므로 이온전도성 고분자전해질로 사용이 가능함을 확인하였다.

### 3-2. 전기화학적 안정성

PEO 고분자전해질을 고전압의 리튬2차전지에 사용하기 위하여는 4V까지의 전압에서 산화, 환원 반응에 의해 열화되지 않고 전기화학적으로 안정성이 있어야 한다. 이러한 전기화학적 안정성을 측정하기 위하여 가소제를 첨가한 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub> 고분자전해질을 사용하여 (-)Li/SPE/SUS(+) cell을 구성한 후에 전압을 1mV/sec의 scan rate로 5.5V까지 상승시키면서 측정된 결과를 그림 9에 나타내었다. 그림에서 보듯이 4.5V 부근에서 전류의 미소 증가 현상을 보인 후에 5V에서부터 전류가 급증하는 것을 알 수 있었으며, 5V 이상에서 장시간 유지시 SPE가 갈색으로 변색된다. 이것은 열화현상이 일어남을 시사하는 것으로 생각된다. 측정에서 얻어진 SPE의 분해전압은 5V 이상이다. 이러한 결과는 본 실험에서 제조한 PEO 고분자전해질이 4.5V까지는 전기화학적으로 안정하며 고전압(4V급)의 고체 Li 2차전지에 사용이 가능하다고 판단된다.

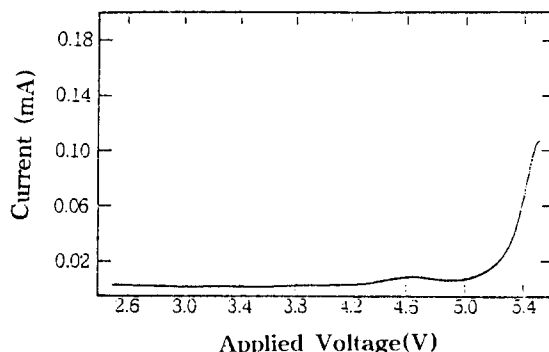


그림 9. Li/PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>/Li cell의 전위주사 전류-전압 곡선.

Fig. 9. Linear sweep voltammogram of Li/PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>/Li cell.

Scan rate : 1mV/sec

Voltage range : 2.4 ~ 5.5V

Temperature : 60°C

#### 4. 결 론

본 실험에서 제조된 poly(ethylene oxide) 고분자 전해질의 온도, Li염의 종류, PEO와 리튬염의 혼합 몰비 및 가소제 첨가에 따른 전도도 특성 및 전기화학적 안정성 등을 연구한 결과는 다음과 같다.

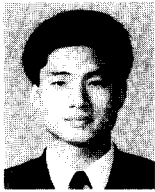
1. PEO 고분자 전해질에 대하여 Li염의 종류로는  $\text{LiClO}_4$ 가 가장 우수하였으며  $60^\circ\text{C}$  이하에서는 EO-Li에 대한 비가 8일 때 최적이었다.
2.  $\text{PEO}_x\text{LiClO}_4$  고분자 전해질에 가소제로써  $\text{PC}_3$ ,  $\text{EC}_5$ 를 첨가함으로써 상온에서 이온전도도가  $3.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  정도로 증가하였으며 첨가하지 않은  $\text{PEO}_x\text{LiClO}_4$  고분자 전해질에 비해 3 order 크기의 전도도 향상을 시킬 수 있었다.
3. 제조한  $\text{PEO}_x\text{LiClO}_4\text{PC}_3\text{EC}_5$  고분자 전해질의 전자전도도는 상온에서  $2.8 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$  이었고 이는 상기의 이온전도도보다 5 order 작았다. 이로써 본 실험에서 제조한 PEO 고분자 전해질이 이온전도성 고분자 전해질로 사용 가능성을 확인하였다.
4. 제조된 PEO 고분자 전해질은 4.5V까지 전기화학적으로 안정하였다.

#### 참 고 문 헌

[1] J. R. MacCallum and C. A. Vincent : Polymer Electrolyte Reviews I, Elsevier Applied Science, New York, pp. 1-15, 1987  
 [2] K. Murata and K. Takeuch, "Development of Solid Polymer Electrolyte

and Its Applications", Yuasa-Jiho, No. 71, pp. 4-12, 1991  
 [3] T. Takahashi, "고체 이온익스", 應用 物理, 49卷, 10號, pp. 956-974, 1980.  
 [4] K. M. Abraham and M. Alamgir, "Ambient Temperature Rechargeable Polymer-electrolyte Batteries", J. Power Source, Vol. 43-44, pp. 195-208, 1993.  
 [5] A. Hooper and J. M. North, "The Fabrication and Performance of All Solid State Polymer-based Rechargeable Li Cells", Solid State Ionics, Vol. 9-10, pp. 1161-1166, 1983.  
 [6] C. Wagner "Int. Comm. Electrochem. Thermodynamics and Kinetics" Proc. 7th Meeting, 1955.  
 [7] M. Hiratani, K. Miyauchi and Y. Kudo, "Electrode Reaction at the Interface between a Li Anode and a Solid Electrolyte", Solid State Ionics, Vol. 28-30, pp. 1431-1435, 1988.  
 [8] 김종욱, 진봉수, 문성인, 구할분, 윤문수, "Poly(ethylene oxide) 고분자 전해질의 온도, Li염의 종류 및 가소제 첨가에 따른 전도도 특성", 대한전기학회 하계학술대회 논문집, Vol. C, pp. 1229-1232, 1994.  
 [9] 문성인, 진봉수, 김종욱, 윤문수, 구할분, "이온전도성 poly(ethylene oxide) 고분자 전해질의 전도도에 미치는 가소제 첨가효과", 한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, pp. 82-85, 1994.

**저자소개**



**김 종옥**

1966년 5월 26일생. 1993년 2월 전남대 공대 전기공학과 졸업. 1995년 2월 전남대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 한국전기연구소 전기재료연구부 전자기술연구팀 위촉연구원.



**문성인**

1956년 2월 28일생. 1983년 8월 경북대 공대 공업화학과 졸업. 1986년 2월 경북대 대학원 공업화학과 졸업(석사). 현재 한국전기연구소 전기재료연구부 전자기술연구팀 팀장.



**전봉수**

1965년 12월 20일생. 1988년 2월 경북대 공대 공업화학과 졸업. 1990년 2월 경북대 대학원 공업화학과 졸업(석사). 현재 한국전기연구소 전기재료연구부 전자기술연구팀 연구원.



**구할본**

1951년 10월 24일생. 1974년 2월 영남대 공대 전기공학과 졸업. 1976년 2월 영남대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1988년 3월 일본 Osaka대 대학원 전기공학과 졸업(공학). 1993년 6월 - 8월 일본 Osaka대 파견교수. 현재 전남대학교 전기공학과 부교수.



**윤문수**

1950년 6월 24일생. 1973년 경북대 물리학 과 졸업. 1977년 경북대 대학원 졸업(석사). 1985년 일본 Osaka대 대학원 전기공학과 졸업(공학). 1985년 한국전기연구소 전기재료연구실장. 전기재료연구부 부장. 현재 한국전기연구소 선임연구부장.