

Poly(ethylene oxide)-Li계 고분자 전해질의 전기화학적 특성 및 물리적 성질

김형선·조병원·윤경석·전해수*

한국과학기술연구원 화공부 · *고려대학교 화학공학과
(1995년 12월 20일 접수, 1996년 3월 19일 채택)

Electrochemical Characteristics and Physical Properties of Poly(ethylene oxide)-Li based Polymer Electrolyte

Hyung-Sun Kim, Byung-Won Cho, Kyung-Suk Yun, and Hai-Soo Chun*

Div. of Chem. Eng., KIST, Seoul 136-791, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

(Received December 20, 1995, Accepted March 19, 1996)

요약: 분자량이 큰 Poly(ethylene oxide)[PEO] 고분자에 LiClO₄, LiCF₃SO₃ 등의 리튬염과 ethylene carbonate (EC), propylene carbonate(PC) 등의 가소제를 고정화시킨 고분자 전해질의 전기화학적 특성 및 물리적 성질을 조사하였다. 가소제가 첨가된 PEO-Li계 고분자 전해질은 상온에서 10⁻⁴ S/cm의 이온 전도도를 보였고 4.5 V(vs. Li⁺/Li)까지 높은 전기화학적 안정성을 나타냄으로써 리튬 2차전지에 적용 가능한 것으로 나타났다. 리튬염 및 가소제의 첨가에 따라 PEO의 결정상이 감소되었고 특히 LiClO₄, PC 등이 LiCF₃SO₃, EC 등에 비하여 더 효과적인 것으로 나타났다. 리튬염의 농도가 증가할수록 고분자 전해질의 유리전이온도(T_g)는 증가되었으며 반면에 용점온도(T_m)는 감소하는 것으로 나타났다. 가소제가 첨가된 고분자 전해질은 6°C에서 결정화 되었다.

Abstract: Electrochemical characteristics and physical properties of polymer electrolyte which immobilized lithium salts such as LiClO₄ and LiCF₃SO₃ and plasticizers such as ethylene carbonate(EC) and propylene carbonate(PC) in high molecular weight poly(ethylene oxide)[PEO] polymer was investigated. PEO-Li based polymer electrolyte with plasticizers showed ionic conductivity of 10⁻⁴ S/cm at room temperature and high electrochemical stability up to 4.5 V(vs. Li⁺/Li), so it can be applied to lithium secondary battery. The crystallinity of PEO decreased with the addition of lithium salts and plasticizers, especially LiClO₄ and PC showed more effective than LiCF₃SO₃ and EC. Glass transition temperature(T_g) of polymer electrolyte increased with increasing lithium salt concentration whereas melting temperature(T_m) decreased. Polymer electrolyte with plasticizers crystallized at 6°C.

1. 서론

전자, 통신 및 컴퓨터 산업이 급속히 발전됨에 따

라 오래 사용할 수 있으며 가볍고 에너지 밀도가 큰 2차 전지 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. 그 중 크게 기대되는 것 중의 하나가 리튬 2차 전지이나 성

능, 안정성 및 제조 방법상에 문제가 있기 때문에 이를 해결하기 위한 많은 연구들이 이루어지고 있다[1-3, 13].

리튬 2차 전지는 전해질의 관점에서 분류하면 크게 비수용성 유기 용매를 사용하는 액체 전해질과 고분자, 리튬 금속산화물등을 사용하는 고체 전해질로 나눌 수 있다.

액체 전해질 즉 비수용성 유기 용매에 리튬염이 용해된 전해질은 전극과 접촉하고 있을 때 유기 분자의 산화-환원반응의 반복으로 인한 전기화학적 불안정성 뿐만 아니라 용매와 리튬 이온의 전극내 확산 반복으로 인하여 전극의 열화를 야기한다. 또한 흔히 사용되는 유기 용매들은 휘발성이고 환경에 유해한 물질들이 대부분이다. 이같은 결점을 보완하기 위해 플라스틱 전해질의 필요성이 인식되었고 1978년에는 Armand 등[4]에 의해 poly(ethylene oxide)(PEO)와 리튬염의 착체로 이루어진 리튬 고분자 전해질이 처음으로 제시되었다. PEO를 근간으로하는 착체는 용매가 전혀 없는 형태의 전해질로써 보고 되었고 특히 그것들의 일반성이 확립된 후에는 많은 주목을 받았다.

그러나 초기의 PEO와 리튬염의 착체로 이루어진 고분자 전해질은 80~100℃의 고온에서는 10^{-4} S/cm 이상의 높은 이온 전도도를 유지하나 상온에서는 너무 낮기 때문에 ($<10^{-6}$ S/cm) 실제로 리튬 2차 전지에 적용하기에는 문제점을 안고 있었다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 PEO의 구조를 변형시키는 방법, 즉 고분자의 주분자 사슬(backbone chain)에 짧은 ethylene oxide 사슬을 붙여서 형성된 comb 형태의 PEO와 리튬 염으로 형성된 착체[5], 작은 분자량의 PEO를 선정하여 리튬염과의 착체를 형성시키고 이를 기계적 성질을 향상시키기 위해 crosslinking하는 방법 등[6]을 이용하여 상온에서 10^{-4} ~ 10^{-5} S/cm의 이온 전도도를 유지하는데 성공하였다. 또한 Yang 등[14]은 PEO를 근간으로 하고 분자량이 작은 poly(ethylene glycol)를 가소제(plasticizer)로 사용하여 상온에서 10^{-5} S/cm의 이온 전도도를 구한바 있다. 최근에는 제 3세대 고분자 전해질로써 새로운 가소제를 첨가하여 상온 및 그 이하의 온도에서도 높은 이온 전도도를 갖는 다양한 젤(gel) 형태의 고분자 전해질이 개발 되고 있다.

본 연구에서는 분자량 및 결정화도가 큰 선형 고분자인 PEO를 선정하여 LiClO_4 , LiCF_3SO_3 등의 리튬

염과 착체를 형성시키고 또한 기존의 방법과는 다르게 propylene carbonate(PC), ethylene carbonate(EC) 등의 유기용매를 가소제로 이용하여 가소제 비에 따라 첨가된 전해질들에 대하여 온도에 따른 이온 전도도와 전기화학적 안정성을 살펴 보았다. 또한 고분자 전해질들의 표면조직, 결정화도, 열적성질 등의 물성을 조사하여 이들 물성들이 전기화학적 특성에 미치는 상관 관계를 조사하였다.

2. 실험

2. 1. 고분자 전해질의 제조

본 실험에 사용된 PEO (밀도 : 1.2 g/cm^3 , Wako Chemical사)는 결정상이 다른 고분자에 비해서 상당히 크며 평균 분자량은 5,000,000이다. 사용된 리튬염들은 LiClO_4 (순도 : 99%, Aldrich), LiCF_3SO_3 (순도 : 99%, Aldrich)등 이다.

LiClO_4 리튬염은 진공조건에서 열처리하여 수분을 제거하였다. PEO 및 리튬염을 용해시키기 위하여 사용된 CH_3CN 용매(HPLC grade, Merck)는 molecular sieve 5Å를 이용하여 수분을 제거하였다. 가소제로는 EC(순도 : 98%, Aldrich), PC(순도 : 99%, Aldrich)등을 이용하였으며 가소제 내의 수분을 제거하기 위하여 molecular sieve 5Å를 이용하였다. 이와 같은 방법으로 수분을 제거한 용매 및 가소제에 대하여 Titrimeter (Model 1447, Fisher Scientific)로 수분량을 측정한 결과, 수 ppm 이내로 제거할 수 있었다. 고분자 전해질을 제조하기 위하여 PEO와 리튬염들을 일정량 취하여 CH_3CN 용매상에서 24시간 혼합하였다. 이때 CH_3CN 용매가 증발되지 않도록 하기 위하여 마개가 있는 삼각 플라스크를 이용하였다. 경우에 따라서는 일정량의 가소제를 첨가하였다.

이 용액을 일정량 취하여 Fig. 1과 같은 실험장치에 붓고 24시간 방치하여 CH_3CN 용매를 증발시키는 방법으로 약 80~100 μm 두께의 박막형 고분자 전해질을 제조하였다. 이상의 모든 실험은 수분이 없는 Ar 가스로 충전된 glove box(model : 130-40.20. VAC) 안에서 실시하였다.

2. 2. 실험장치

Fig. 1은 고분자 전해질들의 이온 전도도를 비롯한 전기화학적 특성을 파악하기 위한 실험장치이다. 실린더 형의 이 장치는 위쪽 부분과 아래쪽 부분은

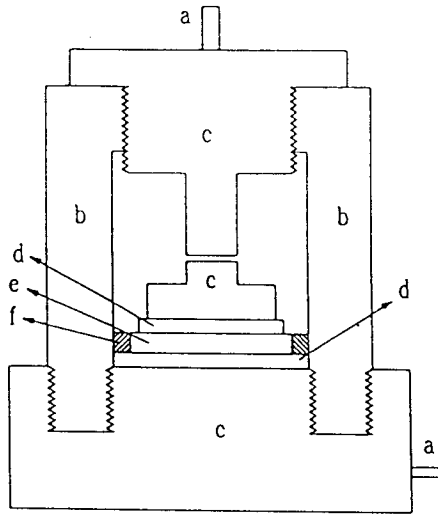


Fig. 1. Apparatus for investigating electrochemical characteristics of polymer electrolyte.

- a : SS terminal d : electrode
 b : teflon body e : polymer electrolyte
 c : SS body f : teflon ring

stainless steel(SS) 재질로 되어있으며 가운데 실리더 부분은 전기적인 절연효과를 주기 위해 테프론 재질로 구성되어 있다. 또한 외부와의 전기적인 연결을 쉽게 하기 위하여 a 부분과 같이 돌출부를 설치하였다.

2. 3. 이온 전도도 측정

PEO계 고분자 전해질의 이온 전도도 측정은 Fig. 1과 같은 실험장치내에 직경이 16mm인 백금(Pt) 전극을 대칭으로 설치하였다. 즉 Pt/polymer electrolyte/Pt 셀로 조립된 상태에서 건조기에 넣고 conductivity bridge(model 31, YSI)를 이용하여 온도 변화에 따른 저항을 측정하였다. 고분자 전해질의 두께는 microgauge를 이용하여 측정하였으며 셀 상수(cell constant)로부터 고분자 전해질의 이온 전도도를 계산하였다.

2. 4. 전위-전류특성 측정

고분자 전해질의 리튬 2차 전지로서의 응용 가능성을 측정하기 위하여 4.5 V ~ -1.2 V(vs. Li⁺/Li) 전위 구간범위에서 Fig. 1과 같은 실험장치를 이용하여 전기화학적 안정성 및 stainless steel(SS) 전극상에서 리튬의 전착-용해 과정을 조사하였다. 작업 전극

으로는 SS 전극을 사용하였으며 기준전극 및 상대전극으로는 두께 125 μ m의 리튬(순도 : 99.9%, Cyprus) 박막 전극이 사용되었다. PAR 173 Potentiostat/Galvanostat와 PAR 175 Universal Programmer를 사용하여 5mV/sec의 주사속도로 전위를 변화시켰으며 기록은 X-Y recorder(type 3036, YEW)를 이용하였다.

2. 5. 고분자 전해질의 물성 분석

고분자 전해질의 표면조직은 전자 주사 현미경(S-2500, Hitachi) 및 편광 현미경(Zeiss, Germany)으로 관찰 하였으며 결정화도는 X-Ray Diffraction(Rint/2000-D-max X-ray Diffractometer) 분석법을 이용하여 peak intensity 크기를 환산하여 결정하였다. 유리전이온도(T_g), 용점온도(T_m), 결정화온도(T_c) 등과 같은 고분자 전해질의 열적 성질은 Differential Scanning Calorimeter(General V4.1C Dupont 2100)를 이용하여 -100 $^{\circ}$ C에서 200 $^{\circ}$ C의 온도범위에서 10 $^{\circ}$ C/min의 승온 속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 이온 전도도

고분자 전해질의 이온 전도도는 액체 전해질의 이온 전도도 측정과 유사한 방법으로 측정 가능하나 측정하고자 하는 전해질이 고체 상태인 관계로 인하여 전도도계에 부착된 전극 대신에 전해질의 크기에 맞도록 구성된 백금 전극을 고분자 전해질의 양쪽면에 대고 측정하였다.

이때 사용한 전도도계는 conductivity bridge에 1kHz의 교류를 전원으로하여 백금 전극과 연결한 다음 셀내의 고분자 전해질의 저항을 측정하였다. 고분자 전해질의 저항 R은 식(1)과 같이 표현할 수 있다

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1)$$

여기서 ρ 는 고유저항(resistivity : Ω cm)이며 이 고유저항의 역수를 전도도(conductivity : Ω^{-1} cm⁻¹, S cm^{-1})로 표시한다. l 은 고분자 전해질의 두께이며 A는 전극면적이다.

Fig. 2는 PEO-LiClO₄계 고분자 전해질의 온도에 따른 이온 전도도를 나타낸 것이다. EC, PC등의 가소제가 사용되지 않은 고분자 전해질은 상온에서는

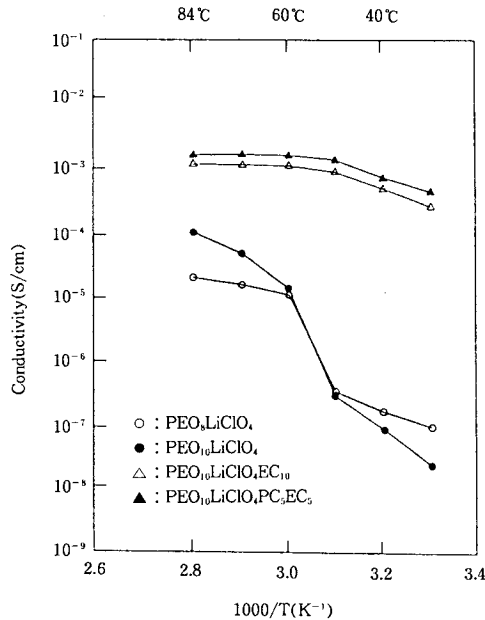


Fig. 2. Conductivity vs. temperature of PEO-LiClO₄ based polymer electrolyte.

상당히 낮은 값을 나타내나 60°C 이상의 온도에서는 급격히 증가되어 10⁻⁴ S/cm 이상의 값을 나타내고 있다. 이것은 PEO의 용점이 약 65°C인 점을 감안하면 이 온도에서부터 고분자 전해질에 존재하는 순수한 PEO의 결정상이 소멸하게 되고 또한 분자사슬 운동이 활발히 전개되어 상대적으로 리튬 이온의 이동성이 증가하였기 때문인 것으로 사료된다. 이같은 사실은 PEO계 고분자 전해질에서의 리튬 이온의 거동은 NMR 분석에 의하여 비정질상에서 이루어 진다고 보고한 결과를 뒷받침하고 있다[7].

첨가된 리튬염의 양에 따른 고분자 전해질의 이온 전도도를 비교해 볼 때 PEO와 LiClO₄의 몰비가 8:1인 PEO₈LiClO₄ 전해질은 PEO₁₀LiClO₄ 전해질보다 상온에서는 높게 나타나나 고온으로 갈수록 PEO₁₀LiClO₄ 전해질의 이온 전도도가 더 증가됨을 알 수 있다. 따라서 고온에서의 이온 전도도는 고분자 전해질에 용매화 되어 있는 리튬 이온의 수보다는 앞에서 언급된 바와 같이 고분자의 분자사슬 운동에 크게 좌우됨을 알 수 있다. 일반적으로 PEO₈LiClO₄ 고분자 전해질은 공비조성(eutectic composition)이 되는 것으로 알려져 있으며 [8] 결정상이 존재하지 않을 것으로 추측되나 분자사슬 운동의 부족함으로 인하여

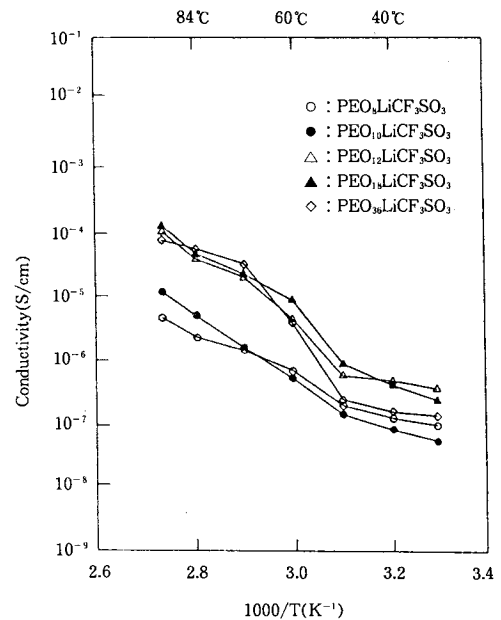


Fig. 3. Conductivity vs. temperature of PEO-LiCF₃SO₃ based polymer electrolyte.

상온에서의 이온 전도도는 10⁻⁷ S/cm로 나타나고 있다. 따라서 PEO계 고분자 전해질의 이온 전도도를 향상시키기 위해서는 분자사슬 운동을 원활하게 가해 줄 수 있는 가소제의 첨가가 필수 불가결한 요소가 되고 있다. PEO₁₀LiClO₄ 전해질에 대하여 EC 혹은 EC와 PC의 혼합물을 첨가한 결과, 상온에서는 10⁻⁴ S/cm를 보였으며 온도가 증가할수록 완만히 증가하여 84°C 부근에서는 10⁻³ S/cm의 안정된 전도도값을 나타냈다. PEO₁₀LiClO₄PC₅EC₅ 전해질은 순수한 EC 가소제만이 첨가된 PEO₁₀LiClO₄EC₁₀ 전해질보다 다소 이온 전도도가 높게 나타나고 있는데 이는 PC가 EC에 비하여 PEO에 대해서 좋은 가소제 역할을 하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 PC와 EC가 함께 있을 경우에 EC의 결정화 억제에 의한 이온 전도도 증가효과를 기대할 수 있겠으나 40°C이상의 고온에서도 EC만을 가소제로 사용한 전해질의 이온 전도도 작게 나타나는 것으로 미루어 PC가 EC에 비해 고분자의 분자사슬 운동을 더 원활하게 하게 하는 것을 확인해 주고 있다. 그러나 순수한 PC만을 가소제로 이용할 경우에는 고분자 전해질의 기계적인 안정성이 감소되어 이온 전도도를 정확히 측정할 수 없었으나 제조된 고분자 전해질의 투명성은 다른 어떤 전

해질 보다도 높게 육안으로 관측되었다.

Fig. 3은 PEO-LiCF₃SO₃계 고분자 전해질의 온도에 따른 이온 전도도를 나타낸 것이다. PEO와 LiCF₃SO₃의 몰비가 클수록, 즉 리튬염의 농도가 작을수록 전 온도범위에 걸쳐 이온 전도도가 크게 나타나고 있는데 이같은 이유는 리튬염의 농도가 증가함에 따라 이온 전도도에 직접 기여하는 자유이온의 비중이 상대적으로 적어지기 때문이다[9]. 상온 부근에서 PEO₃₆LiCF₃SO₃ 고분자 전해질이 PEO₁₈LiCF₃SO₃와 PEO₁₂LiCF₃SO₃ 전해질들 보다 이온 전도도가 작은 것은 리튬염의 농도 그 자체가 절대적으로 부족하였기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 60°C 이상의 온도 범위에서는 분자사슬 운동이 활발하게 전개되어 PEO₁₂LiCF₃SO₃, PEO₁₈LiCF₃SO₃ 전해질과 유사한 이온 전도도를 나타내고 있다. PEO₃₆LiCF₃SO₃와 PEO₁₀LiCF₃SO₃ 전해질들은 같은 몰비로 구성된 PEO-LiClO₄계 전해질과 같은 온도에 따른 이온 전도도 현상이 나타나지 않고 있으며 PEO₁₂LiCF₃SO₃ 전해질부터 PEO-LiClO₄계 전해질과 유사하게 온도에 따른 이온 전도도 특성을 보이고 있다. 리튬염의 음이온에 따른 고분자 전해질의 이같은 거동의 차이는 음이온의 크기와 전하 분포의 균일성등이 그 이유가 되고 있는데 아직까지 분명하게 설명되지 못하고 있는 부분이다. PEO계 고분자 전해질의 상온에서의 이온 전도도는 최고 $\sim 10^{-4}$ S/cm 값을 나타냄으로써 리튬 고분자 전지에 적용 가능한 것으로 기대된다.

3. 2. 전위-전류 특성

PEO계 고분자 전해질의 전기화학적 안정성 및 SS 전극상에 리튬의 전착-용해 거동을 살펴보기 위하여 순환 전위-전류법을 이용하였다.

Fig. 4는 PEO₁₀LiClO₄PC₅EC₆ 고분자 전해질의 전위-전류 특성곡선을 나타낸 것이다. 처음에 조립된 상태에서 셀전압의 open circuit voltage(OCV)는 2.8 V였으며 이는 리튬 전극과 SS 전극이 고분자 전해질에 의하여 이온 접촉을 하고 있다는 것을 나타내고 있다. OCV로부터 음(-)의 방향으로 -1.2 V 까지 5mV/sec로 주사한 다음 방향을 바꾸어 양(+)의 방향으로 4.5 V까지 주사하였다. 약 1.5 V 부근에서부터 환원전류가 나타나기 시작했는데 이는 물 혹은 다른 불순물의 분해반응으로 추측되며 -0.2 V에서부터 리튬 이온의 환원이 시작되어 1.8mA/cm²까지 전류가 발생하였다. 방향을 바꾸어 역으로 주사한 결과,

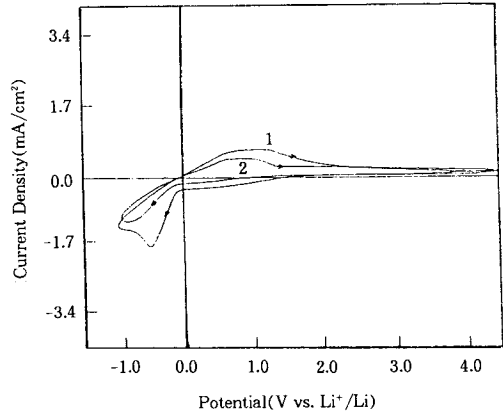


Fig. 4. Cyclic voltammogram of PEO₁₀LiClO₄EC₅PC₅ polymer electrolyte.

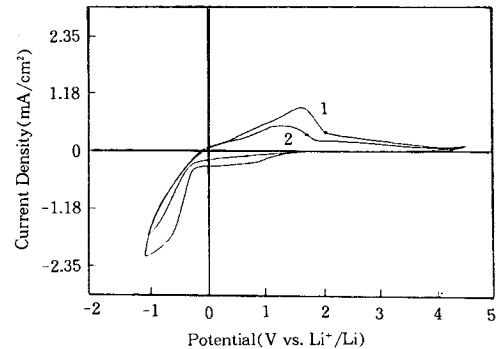


Fig. 5. Cyclic voltammogram of PEO₁₂LiCF₃SO₃EC₆PC₆ polymer electrolyte.

리튬이 다시 용해되기 시작하여 최대 1.08mA/cm²의 전류가 발생하였다. 또한 4.5 V까지 주사한 결과 다른 산화반응을 나타내지 않음으로써 PEO-LiClO₄계 고분자 전해질의 전기화학적 안정성은 양호하다고 볼 수 있다.

2 번째 사이클 부터는 고분자 전해질과 전극간의 피막 형성으로 인하여 산화-환원 전류가 모두 감소하는 경향을 나타내고 있다. 전극과 전해질 계면에서의 피막의 형성은 정도의 차이는 있지만 반드시 발생하게 된다[15]. 이 피막은 전극의 활성화 면적(active surface area)을 감소시키게 되고 또한 유용하지 못한 리튬을 피막내에 존재하게 함으로써 전류를 감소시키게 된다. Fig. 5는 똑같은 실험조건으로 하여 PEO₁₂LiCF₃SO₃EC₆PC₆ 고분자 전해질의 전위-전류

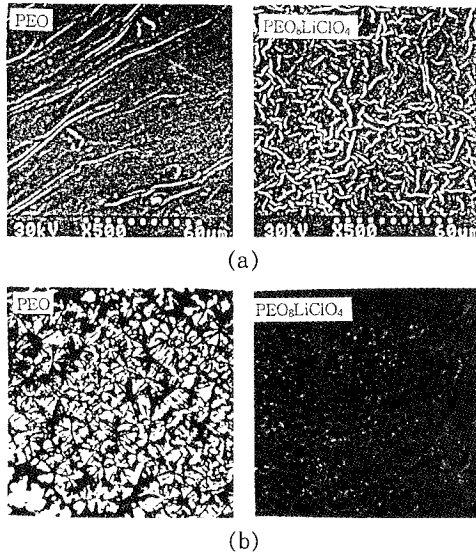


Fig. 6. (a) Scanning electron micrographs and (b) polarizable micrographs of PEO and $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ polymer electrolyte.

특성곡선을 나타낸 것이다. 처음 조립된 상태의 OCV는 2.9 V로 나타났으며 환원전류는 -0.3 V에서 시작하여 $2.35\text{mA}/\text{cm}^2$ 까지 발생하였다. 산화전류는 $1.18\text{mA}/\text{cm}^2$ 까지 발생하였으나 최대전류가 흐르는 전위는 양의 방향으로 500mV 옮겨진 지점에서 나타나고 있다. 이같은 리튬염의 음이온에 따른 전위의 이동은 전극표면에 생성된 피막에 기인되는 것으로 추측되는데 이 피막은 음이온의 종류에 따라 성분, 조성, 구조 등이 다르게 생성될 것으로 사료된다.

3. 3. PEO계 전해질의 물성

3. 3. 1. 표면조직

Fig. 6의 (a)와 (b)는 PEO와 $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ 고분자 전해질의 표면조직을 전자 주사 현미경(scanning electron microscope)과 편광 현미경(polarizable microscope)으로 각각 관찰한 것이다. 순수한 PEO만 CH_3CN 용매에 녹여서 박막을 만든 경우에는 분자 사슬들이 규칙적으로 충전되어 있으며 구정형(spherulite)의 결정상이 잘 발달 되어있다. 반면에 $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ 전해질에서는 이같은 규칙적인 구조가 거의 사라지게 되고 또한 구정형의 모습이 나타나지 않고 있다. 이같은 이유는 리튬 이온과 고분자내의 산소 원자간의 상호작용으로 인해 규칙적인 고분자의

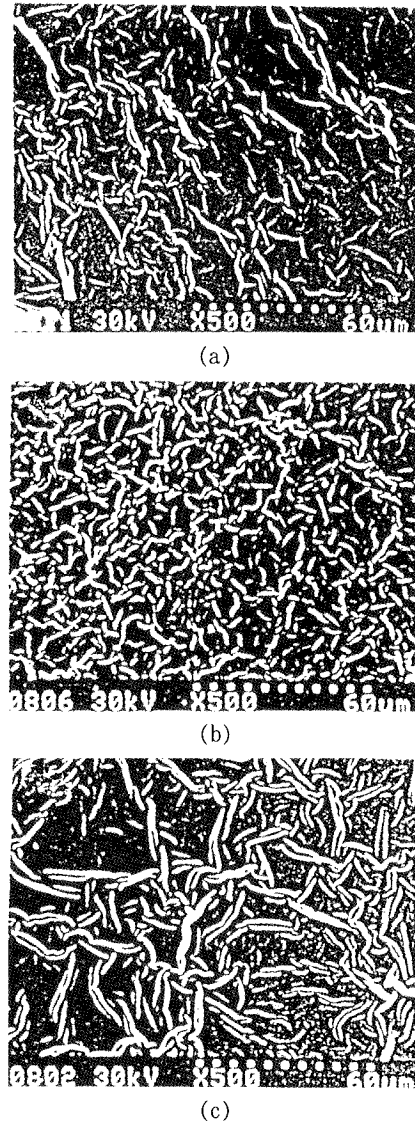


Fig. 7. Scanning electron micrographs of PEO- LiClO_4 based polymer electrolyte.

(a) : $\text{PEO}_{10}\text{LiClO}_4$, (b) : $\text{PEO}_{10}\text{LiClO}_4\text{EC}_{10}$
(c) : $\text{PEO}_{10}\text{LiClO}_4\text{EC}_5\text{PC}_5$

분자구조 배열을 방해 함으로써 일어나게 된다. Fig. 7은 $\text{PEO}_{10}\text{LiClO}_4$ 고분자 전해질 상에 EC, PC 등의 가소제를 첨가한 경우인데 순수한 EC를 첨가한 경우보다 PC가 첨가된 가소제를 사용했을 때 결정상이 더 소멸되어 더욱 더 투명성이 향상되는 것을 육안으로 관측할 수 있었다. 따라서 PEO 고분자는 리튬염

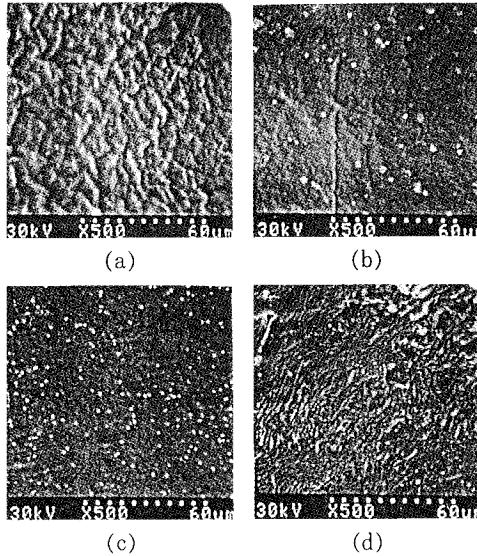


Fig. 8. (a) Scanning electron micrographs of PEO-LiCF₃SO₃ based polymer electrolyte.

(a) : PEO₅LiCF₃SO₃ (b) : PEO₁₀LiCF₃SO₃
 (c) : PEO₁₂LiCF₃SO₃ (d) : PEO₃₀LiCF₃SO₃

뿐만 아니라 가소제와 분자사슬간의 상호작용 효과도 같이 공존하는 것으로 사료된다.

Fig. 8은 PEO-LiCF₃SO₃계 고분자 전해질에 대한 표면조직을 나타낸 것이다. PEO-LiClO₄ 시스템과는 달리, LiCF₃SO₃ 농도변화에 따른 뚜렷한 차이점은 관찰할 수 없었으며 전체적으로 육안으로 관측된 바에 의하면 같은 몰비에서 LiClO₄계 고분자 전해질 보다 더 불투명하였다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 고분자와 상호작용할 수 있는 리튬 자유이온의 수가 상대적으로 LiCF₃SO₃계에서 적기 때문에 나타나는 현상으로 설명될 수 있다. Fig. 9는 PEO-LiCF₃SO₃계 고분자 전해질상의 EC, PC 등의 가소제를 첨가한 결과, 투명성, 기계적 안정성 등의 특성으로 미루어 LiClO₄의 경우와 같이 PC가 EC에 비하여 PEO에 더 효과적인 가소제로서 나타났다.

3. 3. 2. XRD 분석 결과

PEO계 고분자 전해질의 결정화도를 정량적으로 조사하기 위해 XRD 분석을 실시하였다. Fig. 10은 PEO-LiClO₄계 고분자 전해질들에 대한 결정화도를 나타낸 것이다. 순수한 PEO 박막의 경우에 결정화도는 식(2)와 같이 peak의 intensity의 비로써 계산한

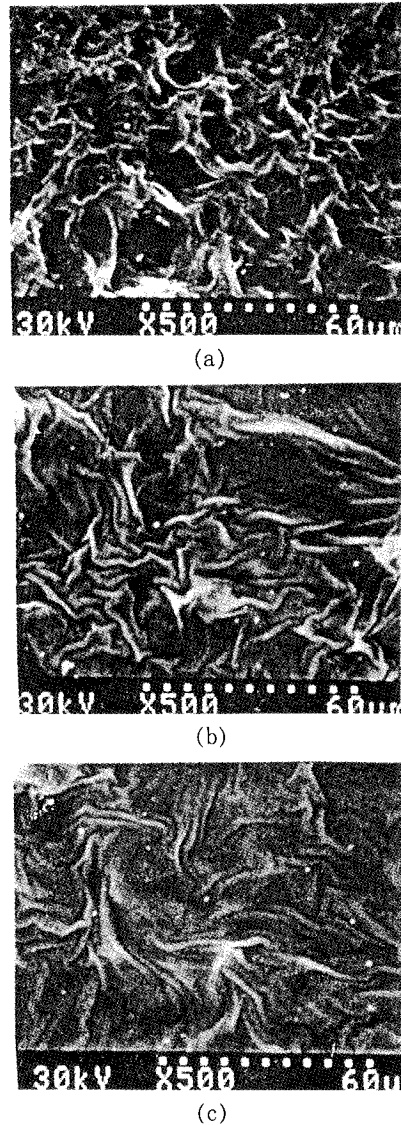


Fig. 9. Scanning electron micrographs of PEO-LiCF₃SO₃ based polymer electrolyte with plasticizer composition.

(a) : PEO₁₂LiCF₃SO₃EC₁₂
 (b) : PEO₁₂LiCF₃SO₃EC₆PC₆
 (c) : PEO₁₂LiCF₃SO₃PC₁₂

결과 87.1%로 나타났다. 이값은 PEO가 규칙적인 선형 분자구조를 갖고 있으며 분자량이 5,000,000으로 크기 때문에 분자간의 상호작용으로 인해 나타난 결과로 사료된다. 일반적으로 PEO의 결정화도는 70~

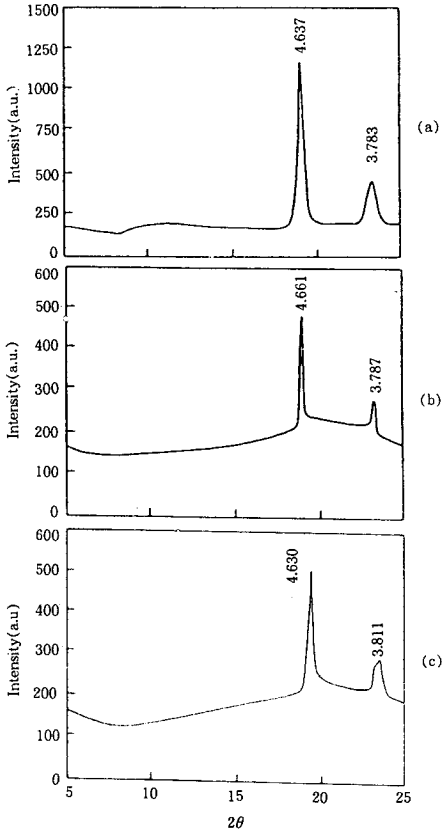


Fig. 10. XRD patterns of PEO-LiClO₄ based polymer electrolyte.

- (a) : PEO (b) : PEO₁₀LiClO₄
- (c) : PEO₁₀LiClO₄EC₃PC₅

85% 알려져 있다[8].

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100(\%) \quad (2)$$

여기에서

X_c=crystallinity

I_c=intensity peak of crystalline reflections

I_a=intensity peak of amorphous reflections

또한 PEO는 2개의 intensity peak가 나타나는 것으로 미루어 다결정 고분자인 것으로 나타났다. PEO₁₀LiClO₄ 고분자 전해질의 결정화도는 56.1%로 나타났다. 가소제가 첨가된 PEO₁₀LiClO₄PC₅EC₃ 고분자 전해질의 결정화도는 53.2%로 나타났다. 이같은 사실로 미루어 리튬염은 PEO의 결정화도 감소에

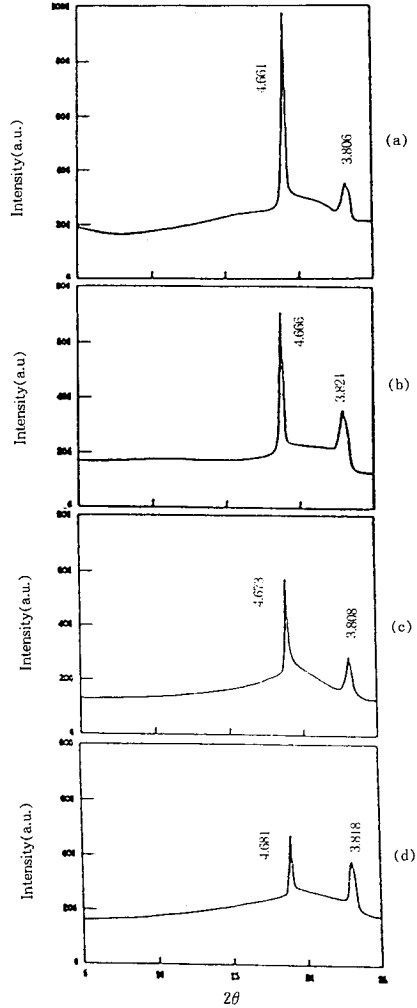


Fig. 11. XRD patterns of PEO-LiCF₃SO₃ based polymer electrolyte.

- (a) : PEO₁₂LiCF₃SO₃ (b) : PEO₁₀LiSF₃SO₃
- (c) : PEO₁₂LiCF₃SO₃EC₆PC₆
- (d) : PEO₁₂LiCF₃SO₃PC₁₂

결정적인 역할을 하여 리튬 이온이 전도될 수 있는 근본적인 상, 즉 비정질상의 발판을 마련하는 것으로 보이며 가소제는 결정화 감소효과 보다는 고분자의 분자사슬 운동을 원활히 추진시켜 리튬 이온이 잘 전도될 수 있도록 보조 역할을 하는 것으로 사료된다. Fig. 11은 PEO-LiCF₃SO₃계 고분자 전해질에 대한 XRD 분석을 나타낸 것이다. PEO₁₂LiCF₃SO₃, PEO₁₀LiCF₃SO₄의 결정화도는 각각 73.8%, 72.5%로 나타나 PEO-LiClO₄계 고분자 전해질과 비교해 볼 때 상

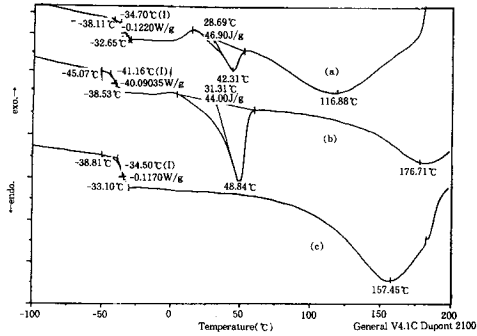


Fig. 12. DSC curves of PEO-LiClO₄ based polymer electrolyte.

- (a) : PEO₁₀LiClO₄ (b) : PEO₁₂LiClO₄
 (c) : PEO₃₆LiClO₄

당한 차이가 남을 알 수 있다. 이것은 이미 앞에서 언급한 바와 같이 리튬염의 종류에 따른 리튬 자유이온수와 잘 결합될 수 있는 결과를 제시하고 있다. 가소제를 첨가한 PEO₁₀LiCF₃SO₃EC₆PC₆와 PEO₁₂LiCF₃SO₃PC₁₂의 경우에 결정화도는 각각 57.5%, 46.1%로 나타나 PC 첨가에 의한 결정화도 감소효과가 큰 것으로 나타났다. 따라서 PEO-LiCF₃SO₃계 고분자 전해질에서는 리튬염 뿐만 아니라 가소제도 고분자의 분자사슬 운동을 유연하게 해줄 뿐만 아니라 결정화 감소에도 크게 기여하는 것으로 사료된다.

3. 3. 3. 열적 성질

Fig. 12는 PEO-LiClO₄계 고분자 전해질의 DSC (Differential Scanning Calorimeter) 결과를 나타낸 것이다. PEO₃₆LiClO₄ 고분자 전해질의 T_g는 -34.50°C 이고 T_m은 공비조성으로 인하여 나타나지 않고 있다. PEO₁₀LiClO₄의 T_g는 -34.70°C 이고 T_m은 42.31°C을 각각 나타내고 있다. PEO₁₂LiClO₄ 전해질의 T_g는 -41.16°C이고 T_m은 48.84°C로 나타났다. 리튬염이 증가할수록 T_g는 증가하는 효과를 나타내고 있는데 이는 리튬 이온이 증가할수록 폴리머내의 산소 원자와의 상호작용이 증가하여 고분자 분자간의 ionic crosslinking을 유발시키기 때문에 T_g가 증가하는 것으로 설명되고 있다[10-12]. T_m의 경우에는 반대로 리튬염이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고 있으며 이는 Table 1에서 보는 바와 같이 엔탈피의 감소 (ΔH_m)에서도 찾아볼 수 있다. PEO-LiClO₄계 고분자와 리튬염으로 형성된 결정상 착체의 용점온도로 판단되는 T_m'은 약 120~170°C 범위로 측정되었다.

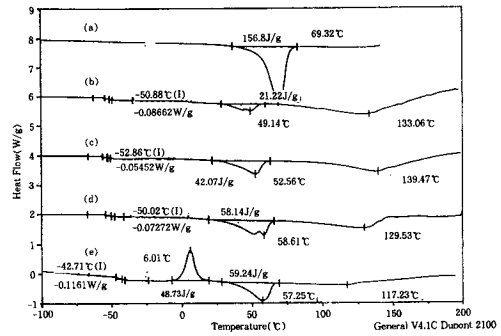


Fig. 13. DSC curves of PEO-LiCF₃SO₃ based polymer electrolyte.

- (a) : PEO (b) : PEO₁₀LiCF₃SO₃
 (c) : PEO₁₂LiCF₃SO₃ (d) : PEO₁₈LiCF₃SO₃
 (e) : PEO₁₂LiCF₃SO₃EC₆PC₆

Fig. 13은 PEO-LiCF₃SO₃계 고분자 전해질들에 대한 DSC 결과를 나타낸 것으로서 리튬염의 몰비에 따른 T_g는 LiClO₄와 같은 큰 변화를 나타내지 않았으며 약 -50~-55°C 부근으로 측정되었다. T_m의 변화도 큰 변화를 나타내지 않고 50~58°C로 측정되었으며 T_m'은 130~150°C로 측정되었다.

가소제가 첨가된 PEO₁₂LiCF₃SO₃PC₆EC₆ 전해질의 T_g는 -42.71°C, T_m은 57.25°C로 나타났으며 6.01°C 부근에서 T_g가 관찰되었다. 이는 가소제에 의해 비정질상으로 전이된 결정상이 다시 결정화되는 것으로 사료된다. 방출된 엔탈피(ΔH_c)는 48.73(J/g)이었으며 T_m'은 117°C로 나타나 다른 어떤 고분자 전해질보다 낮게 나타났다. PEO₃₆LiCF₃SO₃ 전해질의 DSC 결과는 Table 1에서 보는 바와 같이 T_g는 다른 PEO-LiCF₃SO₃계 전해질과 유사하나 높은 몰비로 인하여 소요된 엔탈피 (ΔH_m)는 84.47 J/g으로써 전체 PEO계 고분자 전해질에서 가장 크게 나타났다.

4. 결 론

PEO-Li계 고분자 전해질은 60°C 이상의 고온에서는 높은 이온 전도도를 보였으며 EC, PC 등의 가소제를 첨가한 경우에는 상온에서도 10⁻⁴ S/cm 이상의 이온 전도도를 나타냈다. 또한 4.5V(vs. Li⁺/Li)까지 전기화학적인 안정성을 보임으로써 리튬 2차전지에 적용 가능한 것으로 나타났다.

리튬염의 첨가에 따라 PEO의 결정상이 감소되고 특히 LiClO₄ 리튬염이 LiCF₃SO₃ 리튬염보다 결정화

Table 1. DSC Results of PEO-LiClO₄ and PEO-LiCF₃SO₃ Polymer Electrolytes

Sample	T _g (°C)	T _m (°C)	T _m ¹ (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _c (J/g)
PEO	-56.58	69.32	-	-	165.6	-
PEO ₁₂ LiClO ₄	-41.16	48.84	176.71	-	44.00	-
PEO ₁₀ LiClO ₄	-34.70	42.31	116.88	-	16.90	-
PEO ₈ LiClO ₄	-34.50	-	157.45	-	-	-
PEO ₃₆ LiCF ₃ SO ₃	-55.39	58.23	150.54	-	84.47	-
PEO ₁₈ LiCF ₃ SO ₃	-50.02	58.61	129.53	-	58.14	-
PEO ₁₂ LiCF ₃ SO ₃	-52.86	52.56	139.47	-	42.07	-
PEO ₁₀ LiCF ₃ SO ₃	-50.99	49.14	133.06	-	21.92	-
PEO ₁₂ LiCF ₃ SO ₃ PC ₆ EC ₆	-42.71	57.25	117.23	6.01	59.24	48.73

감소에 더 효과적인 것으로 나타났다. 가소제 첨가에 따른 PEO의 결정화 감소효과는 PC가 EC보다 더 크게 작용하였다. 리튬염의 농도가 증가하면 고분자 전해질의 T_g는 증가되었으며 T_m은 감소되는 경향을 보였다. 이 경향은 LiClO₄ 리튬염이 LiCF₃SO₃ 리튬염에 비하여 더 크게 작용하는 것으로 나타났다. 가소제가 첨가된 고분자 전해질은 6°C 부근에서 결정화되는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2776 (1992).
2. R. Koksang et al., *J. Power Sources*, **32**, 175 (1990).
3. F. M. Gray, *Solid State Ionics*, **40/41**, 637 (1990).
4. M. B. Armand, J. M. Chabagno, and M. Duchot, "Second International Meeting on Solid Electrolyte," 20-22, St Andrews, Scotland(1978).
5. M. Andrei, L. Marchese, A. Roggero, S. Passerini, and B. Scrosati, "Second International Symposium on Polymer Electrolyte, ed. B. Scrosati, 119, Elsevier Applied Science," Barking, UK(1990).
6. Yoshiki Koto et al., *Solid State Ionics*, **40/41**, 632(1990).
7. C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno, and P. Rigaud, *Solid State Ionics*, **11**, 91(1983).
8. M. B. Armand, "Polymer Electrolyte Review", ed. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, 1, 2, Elsevier Applied Science, London(1987).
9. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, *ibid*, 1, 23 (1987).
10. C. A. Vincent, "Electrochemical Science and Technology of Polymers", ed. R. G. Linford 2, Elsevier Applied Science, London(1988).
11. M. Watanabe, J. Ikeda, and I. Shinoraha, *Polymer, J. (Japan)*, **15**, 65(1983).
12. G. G. Cameron, J. L. Harvie, M. D. Ingram and G. A. Sorrie, *Brit. Polym. J.*, **20**, 199(1988).
13. H. S. Kim, B. W. Cho, J. T. Kim, K. S. Yun, and H. S. Chun, *J. Power Sources*, accepted (1996).
14. L. Yang et al., *Solid State Ionics*, **40/41**, 616 (1990).
15. E. Peled, "Lithium Batteries", ed. J. P. Gabano, Academic Press, London(1983).