

새로운 poly(acrylonitrile-itaconate) 공중합체를 기초로한 젤-전해질의 특성

최병구[†] · 김소희 · 공명선*

단국대학교 과학교육과, *화학과

(2000년 5월 1일 접수 : 2000년 6월 28일 채택)

Characterization of a New Poly(acrylonitrile-itaconate) based Gel-electrolyte

B.K. Choi[†], S.H. Kim and M.S. Gong*

Department of Science Education, Dankook University, Seoul, 140-714, Korea

*Department of Chemistry, Dankook University, Cheonan, 330-714, Korea

(Received May 1, 2000 : Accepted June 28, 2000)

초 록

Polyacrylonitrile (PAN) 고분자의 유기용매 함유능을 증대시키기 위하여 PAN을 수정한 새로운 polyacrylonitrile-co-bis[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]itaconate (PANI로 약칭) 공중합체를 합성하였다. PAN과 PANI의 혼합 고분자에 ethylene carbonate (EC)와 dimethyl carbonate (DMC)의 혼합유기용매, LiClO₄ 염을 혼합한 젤 고분자 전해질을 제조하였다. 상온에서의 이온전도도는 25PAN + 10PANI + 50EC/DMC + 15LiClO₄ 조성의 전해질에서 $2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 로 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 PANI의 혼합으로 인하여 유기용매 영역의 결정질 성분이 줄어들고, 따라서 전하운반자의 수가 증가하기 때문인 것으로 분석하였다. PANI를 고분자 기질로 적당량 첨가하면, PAN만을 단용으로 사용한 젤-전해질에 비해 기계적 강도가 감소하는 단점이 있기는 하지만, 이온전도성, 열적 특성, 용매와의 혼화성, 전기화학적 안정성, 리튬 전극과의 계면 안정성 등 거의 모든 면에서 성능이 개선되는 것으로 나타났다.

Abstract : A new gel polymer electrolyte based on the modified polyacrylonitrile (PAN), polyacrylonitrile-co-bis[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]itaconate (abbreviated as PANI) copolymer was synthesized in expectation of enhanced trapping ability of liquid electrolytes. PAN and PANI blend was complexed with organic solvents, ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC), and LiClO₄ salt. The highest room temperature conductivity of $2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ was found for a film of 25PAN + 10PANI + 50EC/DMC + 15LiClO₄. The solvent-rich crystalline part decreases due to the blending of PANI and therefore number of charge carriers increases giving higher ionic conductivity. The addition of PANI as a host polymer in the PAN-based gels has beneficial effects such as higher ionic conductivity, better thermal characteristics, better miscibility with solvent, wider electrochemical stability, and better interfacial stability with lithium electrode, though it exhibits slightly less mechanical rigidity.

Key words : Gel polymer electrolyte, Polyacrylonitrile, Ionic conductivity, Electrochemical stability

1. 서 론

고분자 기질에 유기용매와 리튬 염이 함침된 젤 고분자 전해질(gel polymer electrolyte)은 상온에서의 높은 이온전도도와 함께 적당한 기계적 특성을 가지고 있어 리튬고분자전지(lithium polymer battery(LPB))의 분리막으로의 활용에 상당한 관심이 집중되고 있다.¹⁾ 고분자 기질로 사용되는 물질은 PAN(polyacrylonitrile),^{2,3)} PVC(polyvinylchloride),^{4,5)} PVdF(polyvinylidene fluoride),^{6,7)} PMMA(polymethylmethacrylate)^{8,9)} 등이며, 유기용매는 ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC), dimethyl carbonate(DMC) 등의 비

양성자성 carbonate 들이다. EC는 높은 유전상수를 갖기 때문에 EC가 포함된 전해질은 다른 전해질에 비해 이온 전도도가 크게 나타난다. 그러나 EC는 상온 아래에서 결정화되기 때문에 보통 다른 용매와 혼합하여 사용한다. EC-DMC 혼합 용매에 리튬염을 용해시킨 액체 전해질은 리튬이온전지에서 가장 성공적인 전해질로 보고되고 있다.¹⁰⁾

젤 고분자 전해질은 상온에서 10^{-4} ~ 10^{-3} S/cm 정도의 높은 이온전도도를 나타내지만 리튬 전극과의 계면의 불안정성, 용매의 누출 및 높은 가소화에 따른 기계적 강도의 저하 등이 문제가 된다.^{2,5)} 젤 고분자 전해질의 리튬 금속 전극과의 상용성은 전해액 성분의 누출과 관계되어 있다. 즉 EC나 PC와 같은 용매는 고분자 기질로부터 누출되고 리튬 표면으로 확산되어 리튬 금속과 반응하게 된다. 부동태막이 형성됨에 따라 계면 저항은

[†]E-mail : bkchoi@dankook.ac.kr

계속적으로 증가하며, 결과적으로 Li^+ 이온의 수송을 막아 셀을 통한 전류의 흐름을 차단하게 된다.

본 연구에서는 PAN-계 젤 고분자 전해질의 단점을 보완하기 위하여 PAN을 기초로 한 새로운 공중합체인 polyacrylonitrile-co-bis[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]itaconate (이하 PANI로 약칭)을 합성하고 전해질막으로서의 특성을 조사하였다. PANI의 itaconate 단위는 이중축쇄 구조를 이루고 있으므로 유기용매를 함유하는 능력이 PAN에 비해 우수할 것으로 예상된다. 즉, 유기용매와 리튬 전극과의 직접적 접촉에 의해 발생하는 계면의 여러 가지 문제점들을 개선시킬 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 PANI를 단용으로 기질로 사용하면 기계적 강도가 있는 막으로 형성되지 않기 때문에, PANI와 PAN의 blend를 기질로 사용하고 EC와 DMC의 혼합 유기용매, LiClO_4 염으로 이루어진 젤 전해질을 제작하였다. PAN-PANI-EC/DMC- LiClO_4 고체 젤 전해질에 대하여 이온전도성, 열적 특성 및 전기화학적 안정성 등에 대하여 조사하였다.

2. 실험

PAN 고분자, EC와 DMC 유기용매 및 LiClO_4 염을 준비하였다 (Aldrich). PANI는 2-(2-methoxyethoxy)ethanol과 itaconic acid의 에스테르화 반응에 의해 합성된 bis(MEE)itaconate 단량체를 사용하여 합성하였다 (acrylonitrile과 bis[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]itaconate의 무게비는 5:1).¹¹⁾ 먼저 적당량의 PANI를 EC/DMC의 혼합 유기용매(1:1 몰비)에 넣고 80°C에서 약 10분간 녹여 완전히 용해시킨 다음 LiClO_4 염을 섞고 다시 10분간 용해하였다. 그 다음 PAN을 섞고 80°C에서 투명한 균질 용액이 될 때까지 젓개로 저은 후, 예열한 테프론 판에 붓고 원하는 시료의 함량이 될 때까지 용매를 증발시킨다. 이 모든 과정은 아르곤 기체가 채워진 glove box 내에서 행해졌다. 그 결과 50~100 μm 정도의 두께를 갖는 필름이 얻어졌다. 혼합유기용매 EC/DMC의 양을 50 wt.%, LiClO_4 의 양을 15 wt.%로 고정하고 PAN과 PANI의 양을 변화시킨 5종류의 시료를 제작하였다. 제조된 모든 시료의 조성비는 wt.% 단위이다.

이온전도도는 임피던스 분석기(HP model 4192A LF)로 측정하였다. 직류 전도도를 얻기 위하여 스테인레스 스틸(SS) 전극을 사용하여 100 Hz에서 1 MHz 범위의 주파수 영역에서 복소 임피던스를 측정하였다. 전해질의 직류 저항은 Z' 에 대한 Z'' 의 그림에 나타나는 높은 주파수 영역의 반원과 낮은 주파수 영역의 직선 부분이 Z' 축과 만나는 점으로 정하였다. 한 종류의 조성에 대하여 적어도 세 개 이상의 시료를 택하여 전도도 측정을 하여 평균값을 취하였다.

열분석은 Shimadzu사의 Differential Scanning Calorimeter (DSC-50)를 사용하여 조사하였다. 밀봉한 10 mg의 열분석용 시료를 헬륨 기체 분위기에서 액체 질소를 사용하여 -130°C로 냉각시킨 후에 -110°C에서 250°C까지 10°C/min⁻¹의 비율로 가열하면서 측정하였다.

리튬 전극과 고분자 전해질 사이의 계면의 안정성을 알아보기 위하여 Eco Chemie사의 Frequency Response Analyzer (FRA)로 임피던스를 분석하였다. Li/전해질/Li 셀을 구성하여 30°C에서 0.01 Hz~1 MHz 범위의 주파수 영역에서 시간의 변화에 따라 계면 저항이 변화하는 양상을 OCV 상태에서 측정하였다.

고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 알아보기 위하여 Eco Chemie사의 PGSTAT 20 Potentiostat/Galvanostat을 사용하여 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry (LSV))으로 전압-전류 반응을 측정하였다. Li/전해질/SS 셀에 대하여 리튬 상대전극, SS 작업전극, 리튬 기준전극의 3전극계를 구성하고, 30°C에

서 1 mVs⁻¹의 scan rate로 리튬 기준 전극에 대하여 0 V에서 6 V 까지 전위를 변화시키면서 측정하였다. 또한 LPB로의 응용 가능성을 파악하기 위해 전도성이 높은 시료에 대하여 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry (CV))을 사용하여 SS 전극 상에서 나타나는 리튬의 전착-용해(deposition-stripping) 과정을 알아 보았다. Li/전해질/SS의 3전극계에 대하여 30°C에서 1 mVs⁻¹의 scan rate로 0.7 V~-0.4 V(vs Li^+/Li)의 전위 영역에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 PAN과 PANI의 혼합 고분자 계에 LiClO_4 염과 EC/DMC의 혼합 용매가 포함된 젤 전해질의 DSC 분석 결과이다. PAN만 포함된 시료에서는 20°C 근처에 약한 흡열 피크가 나타나며, 이는 염이 용해된 유기용매 EC와 DMC의 공용 피크로 볼 수 있다. 일반적으로 염이 용해되지 않은 경우에는 공용 피크가 강하게 나타나지만,¹²⁾ 염이 혼합된 경우에는 용매화합물의 피크가 약하게 나타난다. 즉, 비록 적은 양이기는 하지만 유기용매 EC/DMC가 풍부한 부분적 영역이 존재하고, 이들이 결정상으로 존재하는 것을 나타낸다. PANI의 양이 증가하면 20°C에서의 흡열 피크가 사라지거나 매우 작게 나타나는 것을 볼 수 있으며, 이는 유기용매/염으로만 이루어진 부분적 영역이 줄어들기 때문이다. 즉 PANI가 포함됨으로써 유기용매의 함유능이 커져서 전해액을 기질 고분자 내에 안전하게 들 수 있을 뿐 아니라 유기용매와의 혼화성(miscibility)이 증대되기 때문인 것으로 볼 수 있다. 즉, PANI에 포함된 itaconate 단위의 이온 그룹과 유기용매의 극성 분자들과의 강한 이온-쌍극자 상호작용이 있고,¹³⁾ 아울러 PANI는 이중 축쇄 구조를 가지므로 유기용매를 효과적으로 포획하기 때문인 것으로 볼 수 있다.

30°C부터 140°C 사이에 나타나는 넓은 영역의 흡열 피크는 PAN 비정질의 유리전이에 의한 것으로 보인다. PANI의 양이

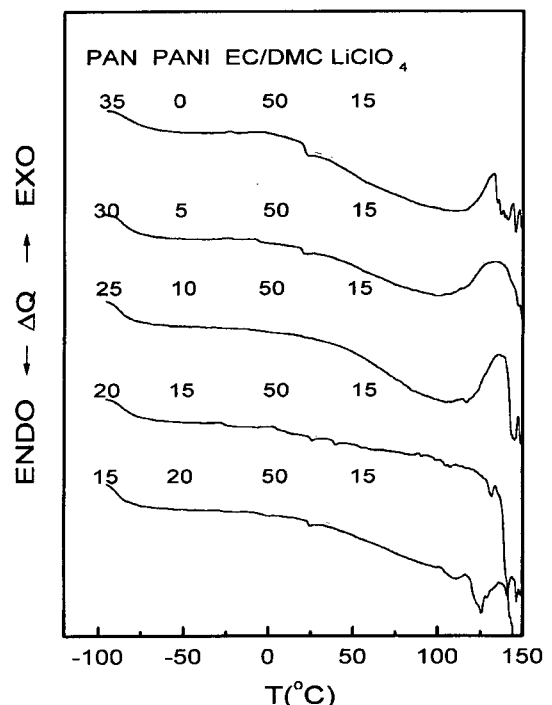


Fig. 1. DSC thermograms of (35-x)PAN + xPANI + 50EC/DMC + 15LiClO₄ gel polymer electrolytes (x = 0, 5, 10, 15, 20 wt.%)

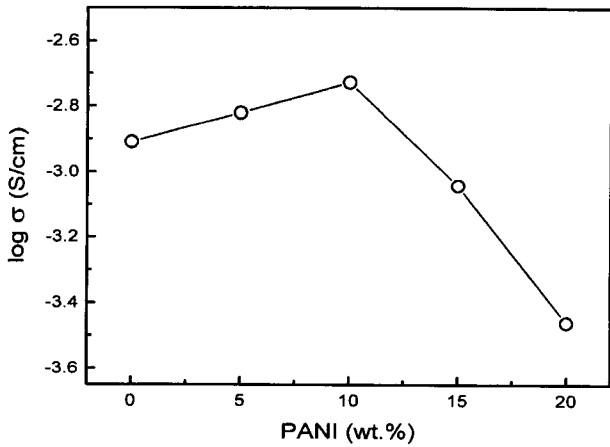


Fig. 2. Ionic conductivities at 30°C of PAN-PANI-EC/DMC-LiClO₄ gel polymer electrolytes.

15 wt.% 이상 포함된 시료에서는 흡열 피크의 크기가 감소하는 경향을 나타내며, 이는 비정질 PANI가 혼합됨으로서 PAN이 풍부한 영역이 사라지고 PAN-PANI 혼합 비정질이 형성되어 상온에서도 유연한 구조를 갖는 것을 나타낸다.

PAN-PANI-EC/DMC-LiClO₄ 전해질의 이온전도도는 모두 고전적인 Arrhenius 법칙을 잘 따르고 있는 것으로 나타났으며, 그림 2에 PANI의 함량에 따라 30°C에서의 이온전도도의 크기가 변하는 경향을 나타내었다. PANI가 10 wt.% 첨가된 시료의 전도도는 상온에서 약 2×10⁻³ Scm⁻¹로 제조된 전해질 중 가장 높은 값을 보였다. 열분석 결과에서 논의한 바와 같이 PANI가 기질로서 혼합되면 EC/DMC-염의 결정질 성분이 줄어들고, 따라서 전하운반자의 수가 증가하기 때문에 이온 전도도가 증가할 것으로 기대된다. 그러나 PANI의 양이 어느 이상 증가하면 itaconate 단위의 이온 그룹과 유기용매의 극성 분자들과의 상호작용으로 인해 미시적 점도가 증대되어 전하의 이동도(mobility)가 감소할 것으로 예상된다. 따라서 그림 2에서 PANI의 양이 15 wt.% 이상일 때 전도도가 감소하는 이유는 점도의 증대에 의한 이동도의 감소 때문인 것으로 분석된다.

그림 3은 PANI가 포함되지 않은 전해질과 PANI가 각각 5와 10 wt.% 포함된 젤-전해질에 대해 Li/전해질/Li 셀을 조립하고 30°C에서 FRA 측정을 통하여 한달 여에 걸친 계면 저항 R_i

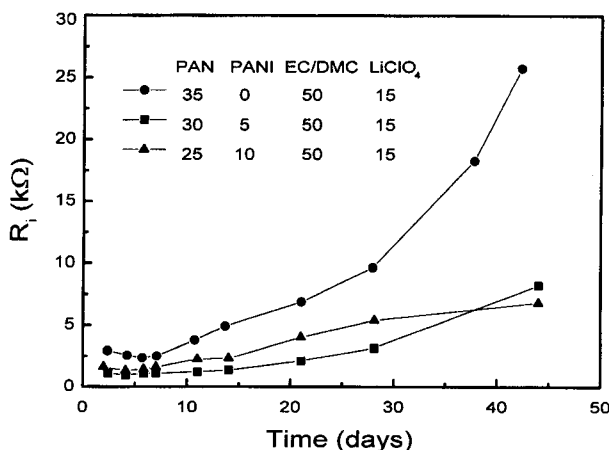


Fig. 3. Time evolution of interfacial resistance of Li/electrolyte/Li cell (electrode area : 1 cm²)

의 지속적인 변화를 나타낸 그림이다. 리튬 금속 전극은 젤 전해질과의 접촉시 passivation을 일으킨다.^{2,14} 따라서 계면저항의 지속적인 증가는 리튬 전극이 PAN-계 젤 전해질과의 접촉으로 형성된 부동태막이 지속적으로 성장한다는 것을 뜻한다. 그림에서 PAN-PANI의 혼합 전해질이 PAN만을 사용한 전해질에 비해 계면 저항의 성장이 약간 둔화되는 것으로 나타났다. 이는 PANI의 혼합으로 인하여 고분자 기질과 유기용매와의 혼화성이 증대되기 때문에 고분자 기질에 포획된 액체 전해질과 리튬 전극과의 직접적 접촉이 줄어드는 것과 관련이 있다. 즉 PANI는 유기 용매를 효과적으로 함유할 수 있어 계면으로의 전해액의 누출을 막아 부동태막의 성장을 제어하여 세라믹 분말을 혼합한 경우에서와 같이¹⁵ 계면 특성을 효과적으로 개선하는 것으로 추측된다. 포획된 유기 용매의 손실이 적다는 것은 계면 저항에 영향을 주지 않고 상당 기간 높은 전도도를 유지할 수 있다는 것을 의미한다.

그림 4는 35PAN + 50EC/DMC + 15LiClO₄와 25PAN + 10PANI + 50EC/DMC + 15LiClO₄ 젤-전해질의 전기화학적 안정성을 알아보기 위하여 Li/전해질/SS 셀에 대한 3전극 LSV를 실시하여 30°C에서의 anodic stability limit를 측정된 결과이다. 참고로 γ-butyrolactone(BL) 유기용매를 혼합한 35PAN + 50EC/BL + 15LiClO₄ 전해질에 대한 결과를 함께 나타내었다. 모든 전해질은 대체로 4.5 V 정도까지 측정전류가 안정하며 4.5 V 이상에서는 약간씩 전류가 증가하기 시작하여 5 V 이상에서 전류가 급증하기 시작하였다. Anodic limit는 전류가 급격히 증가하는 전위이며 이는 전해질의 분해 때문에 일어난다. 모든 전해질에서 anodic stability limit는 모두 비슷한 것으로 나타난다. PAN만 포함된 전해질에서는 4.5 V에서 5 V 사이에 약한 피크가 나타나며 이는 유기용매 내의 불순물의 산화 반응 때문에 생기는 것으로 보인다. 결과적으로 PANI의 첨가가 전기화학적 안정성에 기여하였음을 알 수 있다. 앞에서 논의한 바와 같이 PANI의 액체전해질 함유능이 크기 때문에 유기용매 뿐만 아니라 불순물이나 다른 불순물들도 포획하는 능력이 개선되어 전극에서의 산화 반응이 감소하는 것으로 사료된다.

고분자 전해질이 리튬 2차 전지에 상용되기 위해서는 전지의 충방전 과정에서 산화, 환원 반응에 의해 열화되지 않고 전기화학적으로 안정해야 한다. PAN-PANI 혼합 젤 전해질의 SS 작업 전극 상에서의 리튬의 전차-용해 과정을 알아보기 위해 Li/전해질/SS로 구성된 3전극계 셀에 대하여 기준 전극으로 Li를 사용하여 순환 전위 전류를 측정하였다. 그림 5는 25PAN +

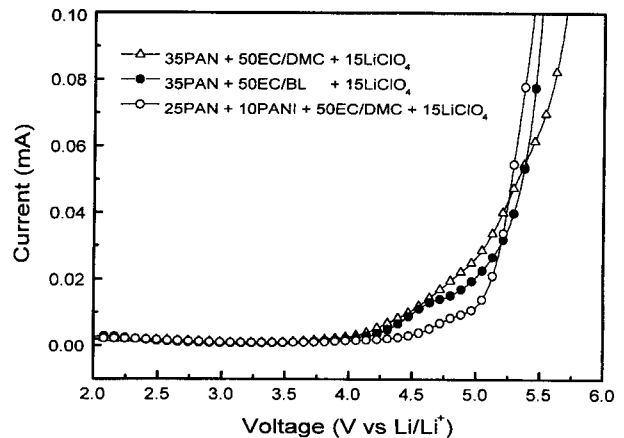


Fig. 4. Current-Voltage response of PAN-EC/BL-LiClO₄, PAN-EC/DMC-LiClO₄ and PAN-PANI-EC/DMC-LiClO₄ gel polymer electrolytes of Li/electrolyte/SS cell.

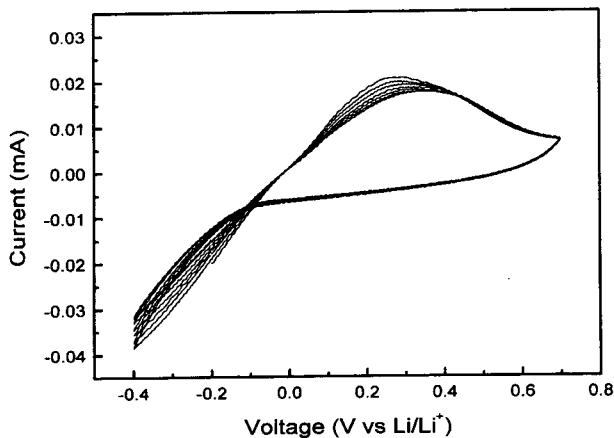


Fig. 5. Cyclic voltammograms of 25PAN + 10PANI + 50EC/DMC + 15LiClO₄ gel polymer electrolyte (12th~18th scans).

10PANI + 50EC/DMC + 15LiClO₄ 전해질에 대하여 CV scan을 실시한 결과를 나타낸 전압-전류 특성 곡선이다. 리튬의 전착은 대략 -0.1 V에서 시작되고, anodic stripping peak는 대략 0.3 V에 나타난다. 전압-전류 특성 곡선에 나타나는 리튬의 전착 및 용해 과정은 가역적이기는 하나 산화-환원 전류가 조금씩 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 사이클이 진행됨에 따라 리튬 전극의 계면에 형성된 부동태 막이 서서히 성장하며, 이로 인하여 완전한 가역 반응이 일어나지 않는 것을 나타내며, 이를 개선하는 것이 앞으로의 과제라 하겠다.

4. 결 론

PAN-PANI-EC/DMC-LiClO₄ 젤 전해질에서 PANI가 포함됨으로서 유기 용매의 함유능이 커져서 전해액을 기질 고분자 내에 안전하게 포획할 수 있을 뿐 아니라 유기용매와의 혼화성이 증대된다. PANI가 소량 포함되면 유기용매 EC/DMC가 풍부한 부분적 결정 영역이 줄어들며, 따라서 전하운반자의 수가 증가하기 때문에 이온 전도도가 증가한다. 그러나 PANI의 양이 어느 이상 증가하면 전도도가 감소하며, 이는 itaconate단위의 이중 축쇄 그룹의 이온들과 유기용매의 극성 분자들과의 상호작용으로 인해 미시적 접점이 증대되어 전하의 이동도가 감소하기 때문인 것으로 분석된다. 또한 PANI를 혼합합으로서 전기화학적

안정성과 리튬 전극과의 계면 안정성도 개선된다. 이는 PANI의 유기용매 함유능이 우수하기 때문에 유기용매 뿐아니라 물분자나 다른 불순물들을 포획하는 능력이 개선되어 전극에서의 산화 반응이 감소하기 때문인 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 연구되었음 (신소재 분야).

참고문헌

1. F. Gray and M. Armand, "Handbook of battery materials" eds. J. O. Besenhard, Wiley-VCH, New York, Part III, Ch. 8 (1999) and references therein.
2. F. Croce, F. Gerace, G. Dautzenberg, S. Passerini, G. B. Appetecchi and B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **39**, 2187 (1994).
3. K. M. Abraham, H. S. Choe and D. M. Pasquariello, *Electrochim. Acta*, **43**, 2399 (1998).
4. M. Alamgir and K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L96 (1993).
5. H. J. Rhoo, H. T. Kim, J. K. Park and T. S. Hwang, *Electrochim. Acta*, **42**, 1571 (1997).
6. K. Tsunemi, H. Ohno and E. Tsuchida, *Electrochim. Acta*, **28**, 833 (1982).
7. J. M. Tarascon, S. Schmutz, A.S. Gozdz, P. C. Warren and F.K. Shokoohi, *Mater.Res. Soc. Symp. Proc.*, **369**, 595 (1995).
8. Y. Matsuda, M. Morita and H. Tsutsumi, *J. Power Sources*, **43/44**, 439 (1993).
9. I. Selvaraj, S. Chakanois and Y. Chandrasekhar, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 366(1995).
10. "Lithium and Lithium Ion Batteries, 1996", R. A. Powers and D. M. MacArthur, Powers Associates, Ohio, (1996)
11. 이화우, 박정기, 공명선, *Polymer(Korea)*, **22**, 872 (1998).
12. B. K. Choi, Y. W. Kim and H. K. Shin, *Electrochim. Acta*, **45**, 1371 (2000).
13. C. H. Kim, H. T. Kim, J. K. Park, S. I. Moon and M. S. Yoon, *J. Polymer Science, B: Polymer Phys.*, **34**, 2709 (1996).
14. M. Munichandraiah, L.G. Scanlon and R.A. Marsh, *J. Power Sources*, **72**, 203(1998).
15. G.B. Appetecchi, G. Dautzenberg and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 6 (1996).