

폴리(아크릴로니트릴-메틸 메타크릴레이트-(올리고옥시에틸렌)
에틸에테르 메타크릴레이트) 삼원 공중합체를 이용한
고분자 전해질의 전기적 특성에 관한 연구

김동원[†] · 김영록 · 선양국 · 오부근 · 문성인* · 진봉수*

삼성종합기술원 고분자 재료 Lab., *한국전기연구소 전지기술연구팀

(1997년 5월 19일 접수)

Electrical Properties of the Plasticized Polymer Electrolytes Based on
Acrylonitrile-Methyl Methacrylate-(Oligo oxyethylene)
Ethyl Ether Methacrylate Terpolymers

Dong-Won Kim[†], Young-Roak Kim, Yang-Kook Sun, Boo-Keun Oh,
Seong-In Moon*, and Bong-Su Jin*

Polymer Materials Laboratory, Samsung Advanced Institute of Technology,

103-12, Moonji-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-380, Korea

*Battery Technology Team, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-600, Korea

(Received May 19, 1997)

요약: 폴리(아크릴로니트릴-메틸 메타크릴레이트-(올리고옥시에틸렌) 에틸에테르 메타크릴레이트) 삼원 공중합체와 액체 전해액으로 구성된 가소화된 고분자 전해질을 제조하여 이들의 전기적 특성을 조사하였다. 고분자 전해질에 사용되는 매트릭스 고분자와 액체 전해액과의 친화성을 향상 시킴으로써 전해액의 누출 현상을 개선하였으며, 전해액을 고분자 매트릭스에 효과적으로 encapsulation 시킴에 따라 전해액에 의한 리튬 전극의 passivation 현상을 크게 줄일 수 있었다. 상온에서 이온 전도도를 측정한 결과, 액체 전해액 함량이 증가함에 따라 이온 전도도는 증가하였으며, 70 wt%의 전해액을 포함하는 경우, 이온 전도도는 $8.7 \times 10^{-4} \sim 9.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 범위이었다. 제조된 고분자 전해질은 리튬 전극을 기준으로 하여 5.0 V까지 전기화학적으로 안정한 것으로 확인되었다.

ABSTRACT: The electrochemical characteristics of the plasticized polymer electrolytes composed of acrylonitrile-methyl methacrylate-(oligo oxyethylene) ethyl ether methacrylate terpolymer and liquid electrolyte solution were investigated. The encapsulation of liquid electrolyte in the matrix polymer was found to diminish the passivation of lithium electrode. The ionic conductivities of these systems reached a range of $8.7 \times 10^{-4} \sim 9.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ in the presence of 70 wt% of liquid electrolyte solution at room temperature. The polymer electrolytes studied in this work were electrochemically stable up to 5.0 V vs Li.

Keywords: ionic conductivity, lithium polymer battery, polymer electrolyte.

서 론

1978년 프랑스의 Armand에 의해 고체 고분자 전해질의 리튬 이차전지에의 응용이 제안된 이후,¹ 고분자 전해질의 합성 및 특성에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다.^{2,3} 리튬 고분자 이차전지의 전해질 물질로 사용되는 고분자 전해질은 이온 전도체로서 전자 전도도는 무시할 정도로 작고, 이로 인한 자기방전이 거의 없으며, 전극과 전해질간의 접촉성이 우수하고, 큰 면적의 박막 도포가 가능한 특성을 갖고 있다. 지금까지 연구되어 온 대표적인 고분자에는 poly(ethylene oxide) (PEO), poly(propylene oxide) (PPO) 등이 있는데, 상온에서의 이온 전도도 향상을 위해 이들을 기본 단위로 포함하는 새로운 분자 구조의 고분자를 합성하여 고분자 전해질의 매트릭스로 사용하고자 하는 많은 시도가 있었다.⁴⁻⁸ 이들 연구들은 고분자의 결정을 파괴하여 무정형 구조를 유지하면서, 동시에 유연한 사슬 구조를 갖는 고분자 합성에 그 초점이 맞추어졌다. 그러나 위의 고분자와 리튬염을 이용하여 제조된 고분자 전해질의 경우 상온에서 얻을 수 있는 전도도가 10^{-4} S/cm 이하이며, 저온에서의 전도 특성이 만족하지 못한 실정이다. 위의 문제점을 해결하기 위해 많은 양의 액체 가소제를 고분자 매트릭스에 첨가하여 제조된 가소화된 고분자 전해질에 대한 연구가 최근들어 활발히 진행되고 있다. 가소화된 고분자 전해질의 매트릭스로 사용되어 온 대표적인 고분자에는 poly(acrylonitrile) (PAN),⁹⁻¹¹ poly(vinylidene fluoride) (PVdF),^{12,13} poly(vinyl chloride) (PVC)^{14,15} 등이 있는데, 그 중에서도 PAN계 고분자 전해질은 높은 이온 전도도와 우수한 기계적 물성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 그러나 PAN을 매트릭스로 하여 고분자 전해질을 제조하는 경우, PAN과 전해액을 함께 용해시킬 수 있는 휘발성이 좋은 유기 용매가 극히 제한되어 있을 뿐 아니라, 고분자 전해질 제조시 100 °C 이상의 높은 온도에서 용해시켜야만 한다. 이와 같이 고온에서 고분자를 용해시키는 경우, 용해 과정 중에 PAN의 열분해 또는 고리화 반응이 진행되어 고분자가 변질될 수 있으며, 필름 캐스팅 후에도 용매를 제거하는데 많은 시간을 요구할 뿐 아니라, 액체 전해액의 함량을 원하는 수준으로 조절하기 매우 어렵다. 또한

이들 성분으로 제조된 고분자 전해질은 매트릭스 고분자와 액체 전해액과의 상용성이 없어 상온에서 상분리 현상이 발생됨으로써 액체 전해액이 외부로 스며나와 안정성의 문제가 제기되고 있다.¹⁰ 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 전해액과의 상용성이 우수하고 상온에서 유기 용매에 쉽게 용해될 수 있는 고분자 매트릭스의 개발이 선행되어야 하는데, 이는 고분자 매트릭스의 분자설계를 통해 가능하다. 특히 다성분계 고분자 매트릭스의 합성을 통한 고분자 전해질의 제조는 이온 전도도, 기계적 물성, 전극과의 친화성 (compatibility) 등과 같은 물리화학적 성질을 최적화할 수 있는 좋은 접근 방법이다. 그러나 이와 같은 다성분계 고분자를 가소화된 고분자 전해질의 매트릭스로 사용한 연구는 거의 보고되고 있지 않은 실정이다.

본 연구에서는 위에서 지정한 PAN의 용해 특성을 향상시키기 위하여, 유기용매에 잘 녹고, 액체 전해액과의 친화력이 우수한 새로운 고분자로 poly(acrylonitrile-co-methyl methacrylate-co-(oligo oxyethylene) ethyl ether methacrylate) 삼원 공중합체를 합성하여, 이들과 액체 전해액을 이용한 고분자 전해질을 제조, 전기적 특성을 조사하여 리튬 이차전지에 대한 적용 가능성을 조사하였다.

실 험

삼원 공중합체의 합성. 자유 라디칼 용액 중합으로 삼원 공중합체를 합성하기 위하여, 교반기, 냉각기, 질소 주입구, 원료 투입구가 구비된 반응기를 설치한 후, 반응기 내부에 존재하는 산소, 수분 등의 불순물을 제거하기 위하여 고순도 질소를 사용하여 60 °C에서 1시간 동안 flushing 하였다. 얻고자 하는 삼원 공중합체의 조성에 상응하는 AN (acrylonitrile), MMA (methyl methacrylate), PEGEEM (poly(ethylene glycol) ethyl ether methacrylate) 단량체를 정량하여 500 mL의 DMF (dimethyl formamide)에 녹인 후 반응기에 주입하였다. 개시제인 AIBN (azobisisobutyronitrile) 5 mmole을 10 mL의 DMF에 녹여 균일하게 혼합한 후, 반응기에 투입하였다. 반응물의 주입이 완료되면 교반기의 속도를 500 rpm으로 고정시키고, 냉각기의 온도는 10 °C로

유지시킨다. 반응이 진행되면서 고분자의 분자량이 증가하여 반응물의 점도는 점차 상승함을 관찰할 수 있다. 60 °C에서 5시간 반응을 진행시킨 후, 생성된 용액을 과량의 메탄올에 한방울씩 적하하여 고분자를 침전시킨다. 침전된 고분자를 여과지를 이용하여 여과하고, 다시 메탄올 용액으로 세척하여 미반응 단량체, 개시제, 잔여 용매 등을 완전히 제거한 후, 재 여과한다. 걸러진 시료를 60 °C의 진공 오븐에서 24시간 이상 건조하면 최종 product를 얻을 수 있다. 편의를 위해, 본 논문에서는 합성된 삼원 공중합체를 표기함에 있어 AME (X/Y/Z)와 같은 약어를 사용하기로 한다. 여기서 A, M, E는 각각 acrylonitrile, methyl methacrylate, poly(oligo oxyethylene ethyl ether methacrylate)를 나타내는 약어이며, X, Y, Z는 삼원 공중합체 내에서 각 단량체의 조성율로 표기한 것이다.

고분자의 특성화. 합성하여 얻어진 공중합체의 화학구조 및 조성을 분석하기 위하여 ¹H NMR 스펙트럼을 분석하였다. 자기장의 주파수가 400 MHz인 Bruker-DRX-400 spectrometer를 사용하였으며, 분석하고자 하는 고분자를 chloroform-d (CDCl₃) 용매에 약 1~10 wt% 농도로 녹여 5 mm NMR tube에 넣어 16~64회 scanning 함으로써 NMR 스펙트럼을 얻었다. 모든 시료에 대해서 TMS (tetramethylsilane)를 기준으로 하여 chemical shift를 얻었고, 각 피크의 면적 적분을 통하여 intensity를 구함으로써 AN, MMA, PEGEEM 단량체의 조성을 분석하였다. 합성된 삼원 공중합체의 평균 분자량 및 분자량 분포는 Waters CV-150 GPC 기기를 사용하여 측정하였다. 시료를 THF (tetrahydrofuran) 용매에 녹여 100 μL 주입하였으며, 40 °C에서 분석하였다. 이 때 표준물질로는 단분산성 (monodisperse) 폴리스티렌을 사용하였으며, 사용된 컬럼은 기공크기가 각각 10³, 10⁴, 10⁵ Å인 μ-Styragel 컬럼이었다. 고분자의 유리전이온도 (T_g)는 DuPont 210 model의 열분석 기기를 사용하여 측정하였다. 시편은 알루미늄 crimp pan을 이용하여 만들었고, 헬륨 가스를 흘려보내면서 10 °C/min의 속도로 승온시켜 DSC thermogram을 얻었다. 이 때 T_g 는 두 base line의 변곡점으로 그 값을 정하였다.

고분자 전해질의 제조. 합성된 삼원 공중합체와 유

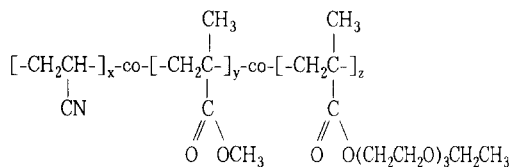
기용매인 ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC) 및 LiClO₄를 사용하여 고분자 전해질을 제조하였다. 깨끗한 플라스크에 THF와 고분자를 넣고 뚜껑을 닫은 후, magnetic stirrer로 휘저어 주어 고분자를 녹인다. 고분자의 미세한 입자 덩어리가 보이지 않을 정도로 완전히 녹인 후에, 미리 준비한 액체 전해액을 첨가한다. 이 때 액체 전해액은 50 : 50 부피비의 EC/PC 혼합물에 LiClO₄를 1 M의 농도로 녹여 제조된 용액으로 Mitsubishi Chemical Co. (Battery Grade)에서 구입하여 사용하였다. 고분자, 전해액, 공용매 등의 혼합이 완전히 이루어지면 점성이 높은 고분자 전해질 용액이 만들어지는데, 이 용액을 유지위에 부어 doctor blade를 이용하여 casting 하였다. 코팅된 고분자 전해질 필름을 3시간 이상 상온에서 건조하면 THF 공용매가 제거된 두께 50~300 μm의 필름을 얻을 수 있는데, 이들 고분자 전해질 필름의 ¹H NMR 스펙트럼에서 1.9, 3.8 ppm에 나타나는 THF의 특성 피크가 나타나지 않아 THF 용매가 완전히 제거되었음을 확인할 수 있었다. 제조된 고분자 전해질의 dimensional stability가 좋지 못한 경우에는, 기계적 강도를 부여하기 위하여 Cabot사에서 구입한 미세한 분말의 실리카를 필러로 첨가하였다. 첨가되는 필러의 함량은 전체 고분자 전해질 중량 100에 대해서 0~30 wt% 범위로 하였고, 전해질 제조시 필러가 투입되는 시기는 전해액이 혼합된 후로 하였다.

전기화학적 특성 분석. 위에서 제조한 고분자 전해질을 두 개의 스테인레스 (stainless steel, SS) 전극 (크기 : 2×2 cm)에 sandwich시킨다. 이 시편들의 이온 전도도는 Zahner Elektrik사의 IM6를 사용하여 a.c.impedance를 얻음으로써 구하였다. 이 때 교류 전압의 진폭은 10 mV로 하였고, 주파수 영역은 10 Hz~1 MHz이었다. 임피던스 스펙트럼에서 구한 전해질의 벌크 저항으로부터 고분자 전해질의 이온전도도를 구하였다. 제조된 고분자 전해질 필름의 두께는 분해능이 1 μm인 마이크로미터를 사용하여 측정하였다. 리튬전극/고분자 전해질의 계면 저항을 측정하기 위하여 고분자 전해질 필름을 2×2 cm의 리튬 foil (Cyprus Foote Mineral Co., 두께 : 50 μm) 사이에 sandwich시킨 후 (Li | SPE | Li), 진공 포장기를 사용하여 알루미늄 블루백에 밀폐시킨다. Zahner

Electrik사의 IM6를 사용하여 0.1 Hz~1 MHz 범위에서 a.c. impedance를 얻어냄으로써 벌크저항 및 계면저항을 측정하였다. 고분자 전해질의 전기화학적 안정성 범위를 측정하기 위하여 선형주사전위 (linear sweep voltammetry, LSV) 실험을 하였다. 작업 전극으로는 스테인레스 전극을, 기준 전극과 상대 전극으로는 리튬 전극을 사용하여 일정한 속도로 전압을 인가하여 전류를 측정하였다. 전압은 제조된 셀의 개회로 전압 (open circuit voltage)에서 시작하여 양의 방향으로 1 mV/sec의 속도로 5.5 V까지 증가시켰으며 전압 변화에 따른 전류 변화로부터 분해 전압을 구하였다. 또한 고분자 전해질의 스테인레스 전극상에서 리튬의 전착-용해 특성을 조사하기 위하여 cyclic voltammetry 실험을 수행하였다. LSV 실험과 마찬가지로 작업 전극으로는 스테인레스 전극을, 기준 전극과 상대 전극으로는 리튬 전극을 사용하였다. 전위는 제조된 셀의 개회로 전압에서 시작하여 음의 방향으로 (cathodic scan) -0.5 V까지 낮춘 후, 다시 양의 방향으로 (anodic scan) 4.5 V까지 증가시켜, -0.5~4.5 V 영역에서의 산화·환원 거동을 조사하였다. 위의 모든 실험에 있어 고분자 전해질 및 리튬 전극은 대기 중의 산소 및 수분에 민감하므로 고분자 전해질 및 셀의 제조 실험은 비활성 아르곤 분위기가 유지되는 glove box 내에서 실시되었다.

결과 및 고찰

고분자 전해질의 매트릭스로 사용할 고분자는 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 올리고옥시에틸렌 에틸에테르 메타크릴레이트로 구성되는 삼원 랜덤 공중합체로 화학구조는 다음과 같다.



각 반응에서 얻어진 삼원 공중합체의 구조 및 단량체 조성을 조사하기 위하여 ^1H NMR 스펙트럼을 분석하였는데, 대표적인 AME 삼원 공중합체의 ^1H

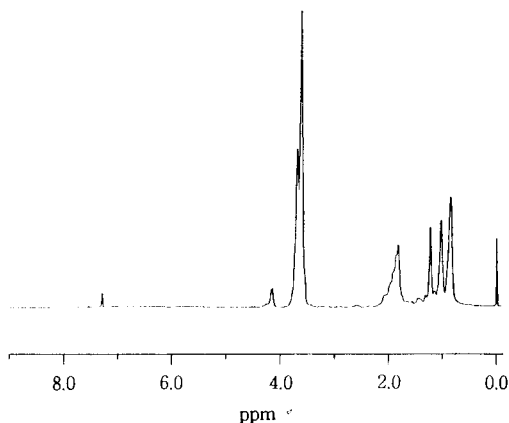


Figure 1. ^1H NMR spectrum of poly(acrylonitrile-co-methyl methacrylate-co-(oligo oxyethylene) ethyl ether methacrylate) in CDCl_3 .

NMR 스펙트럼을 Fig. 1에 실었고, 각 특성피크의 chemical shift를 분석하여 지정한 결과를 아래에 정리하였다.

PEGEEM : $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
(4.11 ppm),

$-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
(3.37~3.83 ppm)

PMMA : $-\text{OCH}_3$ (3.37~3.83 ppm)

AME 삼원 공중합체에서 PAN, PMMA, PEGEEM의 α -methyl, methylene, methine 피크들은 서로 중첩이 되는 관계로 각각의 특성 피크를 완전히 분리할 수 없었다. 그러나 완전 분리가 가능한 PEGEEM의 카보닐기에 이웃한 methylene 피크 (4.11 ppm)를 이용하여 각 단량체의 구성비를 계산할 수 있다. 먼저 PEGEEM methylene 피크 ($-\text{OCO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{CH}_3$)의 intensity로부터 PEGEEM에 해당하는 methylene ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$) 피크의 intensity를 계산하여 3.51~3.66 ppm에서 나타나는 피크의 intensity로부터 빼면 PMMA methoxy 피크의 intensity를 구할 수 있다. 이들 결과로부터 PEGEEM의 α -methyl, methylene, methyl 및 PMMA의 α -methyl, methylene 피크의 intensity를 구할 수 있고, 0.85~2.80 ppm에 걸쳐 나타나는 전체 피크의 intensity로부터 이들 값을 빼면

Table 1. Molar Composition and Molecular Weight of Terpolymers Synthesized

polymer	molar composition (AN:MMA:PEGEEM)		MW		T_g (°C)
	feed	product	M_n	M_w	
AME(11/79/10)	10:80:10	11:79:10	91,000	450,000	67.5
AME(15/72/13)	20:70:10	15:72:13	139,000	626,000	55.5
AME(23/69/8)	25:70:5	23:69:8	73,000	162,000	68.5

PAN의 methine 및 methylene 피크의 intensity를 구할 수 있으며, 이로부터 각 단량체의 조성을 계산할 수 있다. Fig. 1로부터 구한 공중합체의 조성비는 AN : MMA : PEGEEM 몰비가 11:79:10으로, 중합시 feed로 첨가된 10 : 80 : 10에 거의 근사함을 알 수 있다. 합성된 모든 삼원 공중합체에 대하여 동일한 방법으로 각 단량체의 조성을 구하였는데, 그 결과가 Table 1에 실려있다. 아울러 각 삼원 공중합체에 대해서 GPC를 이용하여 측정한 평균 분자량이 함께 실려있는데, 합성된 고분자의 수평균 분자량은 70000~140000, 중량평균 분자량은 160000~630000 범위에 있는 것으로 확인되었다. 삼원 공중합체의 조성에 따른 DSC 결과를 Table 1에 함께 정리하였다. 전체적으로 삼원 공중합체의 유리전이온도 (T_g)는 55~70 °C 범위에서 관찰되었고, 삼원 공중합체 내에서 PEGEEM의 함량이 증가함에 따라 공중합체의 유리전이온도는 감소함을 알 수 있다. 이는 PEGEEM의 경우 유연한 에틸렌옥사이드 단위가 결사슬에 그래프트되어 전체적인 고분자의 유연성을 증가시키기 때문이다.

전해액 함량에 따른 a.c. impedance 스펙트럼으로부터 각 고분자 전해질의 이온 전도도를 구하였다. 대표적으로 AME (11/79/10) 삼원 공중합체를 매트릭스로 하여 제조한 고분자 전해질의 a.c. impedance diagram이 Fig. 2의 (a)에 실려있다. 두 개의 스테인레스 전극을 사용하여 얻은 전해질의 a.c. impedance 결과는 Fig. 2의 (b)와 같이 전해질 저항과 전극 캐패시턴스의 직렬 조합에 의해 나타낼 수 있다. Fig. 2의 (a)에서 X 절편에 해당하는 저항의 실수값이 구하고자 하는 고분자 전해질의 저항 (R_b)이며, 낮은 주파수 영역에서 나타나는 직선은 전극의 전기 이중층(double layer) 캐패시턴스 (C_e)에 의해 나타나는 현상이다. 이 때 임피던스 거동이 Z' 축 상

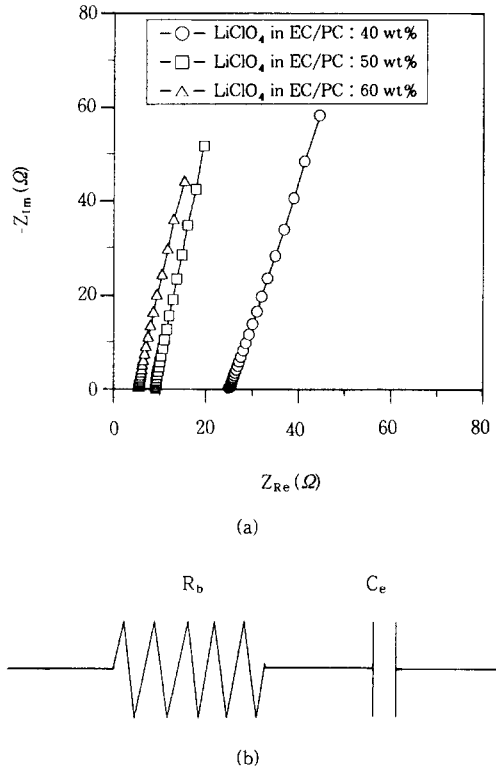


Figure 2. (a) A. C. impedance diagrams of AME (11/79/10) based polymer electrolytes as a change of content of liquid electrolyte solution. (b) Equivalent circuit for the cell of SS | polymer electrolyte | SS. (R_b : electrolyte resistance, C_e : electrode capacitance).

에 수직으로 나타나지 않고 기울기가 있는 사선으로 나타나는 것은 문헌에 잘 인용되고 있는 바와 같이,² 전극/전해질 계면이 이상적으로 매끄럽지 않고 어느 정도 거친상태(roughness)를 갖고 있기 때문이다. 저항값과 전해질 필름의 두께 및 표면적을 이용하면 고분자 전해질의 이온 전도도를 구할 수 있다. AME (11/79/10) 삼원 공중합체와 액체 전해액으로 구성된 고분자 전해질에서 온도 변화에 따른 이온 전도도를 Fig. 3에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 이온 전도도는 증가함을 알 수 있는데, 이는 온도 증가에 따라 고분자의 세그먼트 움직임이 활발해지고, 이로 인해 고분자 매트릭스 내부에 존재하는 이온들의 이동도가 증가하기 때문이다. 또한 액체 전해액의 함량이 증가할수록 이온 전도도는 증가함을 알 수 있

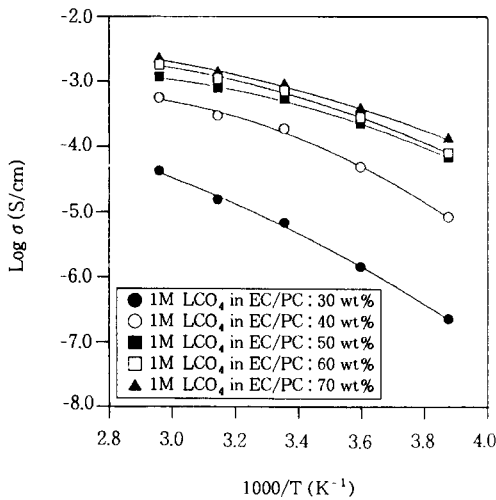


Figure 3. Temperature dependence of the ionic conductivity for the AME (11/79/10) based polymer electrolytes containing different amount of liquid electrolyte solution.

다. 이는 전해액의 도입으로 고분자 전해질이 유연성이 증가되어 전하 운반체인 이온의 이동도가 증가하기 때문이며, 아울러 유전율이 높은 전해액이 많이 첨가됨에 따라 해리된 자유 이온의 농도가 증가하기 때문이다. 상기 시스템에서 70%의 액체 전해액을 함유하는 고분자 전해질의 이온 전도도는 상온에서 9.0×10^{-4} S/cm이었다.

각기 다른 조성을 갖는 삼원 공중합체에서 전해액 함량에 따른 이온 전도도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 전해액의 함량이 낮은 경우에는 PEGEEM의 함량이 높은 매트릭스를 사용하여 제조된 고분자 전해질의 이온 전도도가 높았지만, 전해액의 함량이 50%를 초과하게 되면 이온 전도도 값은 고분자 조성에 무관함을 발견할 수 있다. 이는 다음과 같이 해석할 수 있다. 전해액 함량이 낮은 영역에서는 이온 전도는 주로 전해액에 의해 감소화된 매트릭스 고분자의 자유부피 (free volume)를 통해 운반된다. 이 때 PEGEEM 결사슬에 그래프트된 에틸렌옥사이드는 관능기 자체가 이온 해리능을 갖고 있을 뿐 아니라, 사슬의 유연성이 우수하여 동일한 전해액 함량에서 PEGEEM의 함량이 높은 경우, 이온의 농도와 이동도가 상대적으로 높게 되어 이온 전도도가 높게 나타난다. 이와 동시에 삼원 공중합체 내에서 PEGEEM

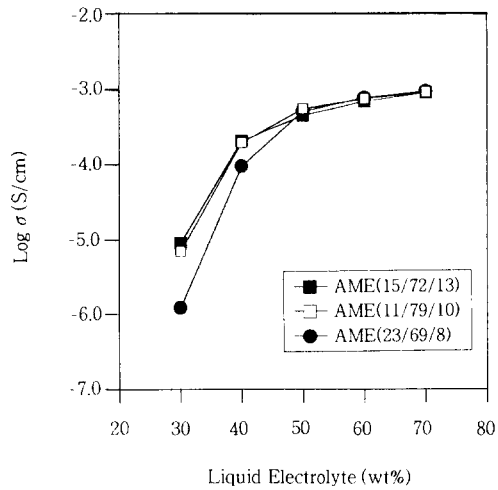


Figure 4. Ionic conductivities of AME terpolymer based polymer electrolytes as a change of composition in terpolymer at 25 °C.

의 함량이 낮게 되면 상대적으로 AN의 함량이 증가하여, 이에 따른 매트릭스의 rigidity 증가도 이온 전도도 감소의 원인이 될 수 있다. 반면 전해액의 함량이 증가하면 고분자 뿐만 아니라, 고분자 매트릭스에 존재하는 액체 전해액도 이온 운반에 실질적으로 참여하게 된다. 이 경우에는 고분자 매트릭스를 통한 이온 운반보다는 전해액에 의한 이온 운반이 전도도에 더욱 크게 기여할 것이다. 따라서 이 영역에서는 고분자의 조성보다는 액체 전해액의 함량에 더 영향을 받게 되는 것이다.

제조된 고분자 전해질의 치수 안정성 (dimensional stability)을 관찰해 보면 액체 전해액이 증가할수록 기계적 특성의 저하가 관찰되는데, 전해액 60%까지는 고분자 전해질이 유연한 고무 필름 (rubbery film)이었고, 그 이상에서는 점착성의 고체로 얻어져 핸들링하기가 어려웠다. 따라서 전해액 함량이 높은 고분자 전해질 시스템에 대해서 높은 이온 전도도를 유지하면서 동시에 이들의 기계적 물성을 향상시키기 위하여 보강제로 미세한 실리카 분말을 5~30 wt% 첨가하였다. 지금까지 고분자 전해질의 기계적 물성을 향상시키기 위하여 주로 알루미늄 (Al_2O_3)나 리튬 알루미늄에이트 ($LiAlO_2$)가 사용되어 왔지만,^{16,17} 입자가 커서 필름형성 후 큰 덩어리가 생겨 본 연구에서는 입자 크기가 작은 실리카를 필러로 사용하였다.

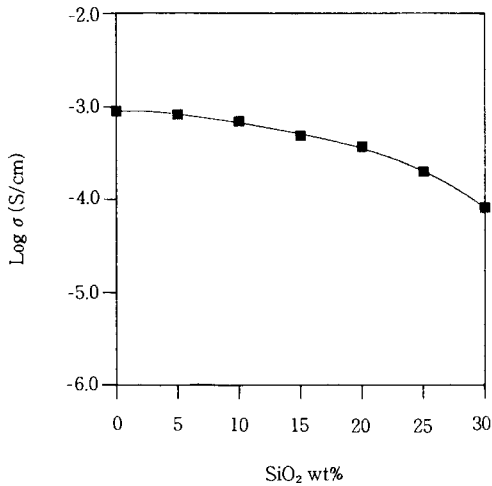


Figure 5. Ionic conductivities with silica content for AME (11/79/10) terpolymer based polymer electrolyte.

실리카 입자의 크기는 약 $0.25 \mu\text{m}$ 이며, 밀도는 2.2 g/cm^3 인 흰색의 미세 분말이다. 사용된 실리카는 hexamethyldisilazane으로 화학 처리한 제품으로, 이 처리에 의해 표면의 수산화기를 trimethylsilyl기로 치환시켜 hydrophobic하게 만든 것이다. 이 때 사용된 매트릭스 고분자는 AME (11/79/10)이었고, 전해액 함량은 70 wt%로 고정하였다. 실리카 함량에 따른 이온 전도도 변화가 Fig. 5에 나타나 있는데, 실리카 함량의 증가에 따른 고분자 전해질의 rigidity 증가로 인하여 전도도는 감소하였지만, free standing film의 제조가 가능하여 핸들링할 수 있을 정도의 우수한 기계적 특성을 나타내었다. 그러나 실리카 함량이 20 wt%를 초과하게 되면 이온 전도도가 급격히 감소할 뿐 아니라, 접착력과 필름 특성이 열화되는 것으로 관찰되었다.

상온에서 $\text{Li} \mid \text{AME}(11/79/10)\text{-}70\text{-}20 \mid \text{Li}$ cell (AME(11/79/10)-70-20에서 70은 고분자 전해질 내에서 액체 전해액의 wt%, 20은 전체 중량(고분자+액체 전해액) 대비 실리카의 wt%를 나타냄)의 시간에 따른 a.c. impedance spectra의 변화가 Fig. 6의 (a)에 나타나 있고, 이들 cell의 전기화학적 반응을 나타내는 등가회로가 Fig. 6의 (b)에 실려있다. 이 때 낮은 주파수 영역에서 관찰되는 반원은 리튬전극/고분자 전해질의 계면 저항에 관계되는 것으로, 시간이 지남에 따라 반원의 크기가 증가함을 알 수

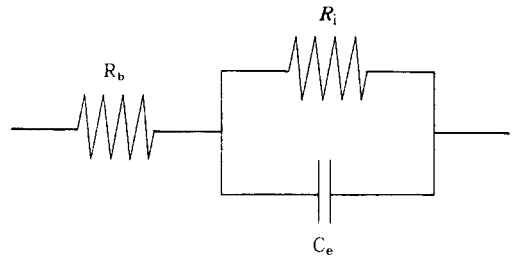
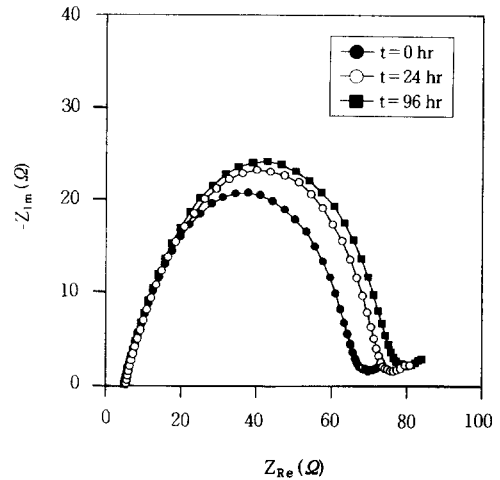


Figure 6. (a) A. c. impedance spectra of $\text{Li} \mid \text{SPE} \mid \text{Li}$ cell as a change of storage time at 25°C , where SPE is AME (11/79/10)-70-20. (b) Equivalent circuit for the cell of $\text{Li} \mid \text{polymer electrolyte} \mid \text{Li}$ (R_b : electrolyte resistance, R_i : interfacial resistance, C_e : electrode capacitance).

있다. 이러한 현상은 고분자 전해질 내에 존재하는 유기용매, 염, 고분자 등과 리튬 전극과의 반응에 의해서 생성된 부동태 피막 (passivation layer)의 생성과 밀접한 관련이 있는데,^{18,19} 리튬 전극 표면에 생성된 passivation layer가 리튬 표면에서 리튬의 산화·환원 반응을 방해하여 계면 저항이 증가하게 되는 것이다. 시간에 따른 a.c. impedance의 변화로부터 고분자 전해질의 벌크저항 (R_b) 및 전극/전해질 계면저항 (R_i)을 구하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7로부터 관찰되는 현상은 전해질의 저항은 시간에 관계없이 일정한 반면, 계면 저항은 초기부터 어느 특정값에 도달할 때까지 계속 증가하다가 특정 시간 이후부터는 일정한 값을 나타내고 있다는 사실이다. 고

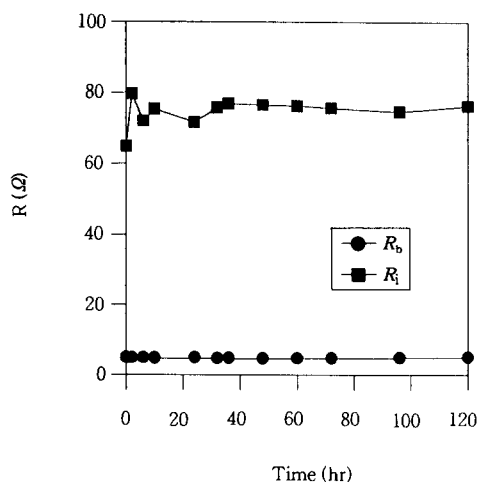


Figure 7. Variation of R_b and R_i with storage time in the Li | SPE | Li cell at 25 °C, where SPE is AME (11/79/10)-70-20.

분자 전해질의 벌크저항이 일정한 값을 나타내는 것은 고분자 매트릭스에 encapsulation된 액체 전해액이 고분자 매트릭스로부터 상분리되지 않고 균일하게 분포되어 전해액의 loss가 없기 때문이다. 반면 계면 저항의 증가는 위에서 언급한 바와 같이 리튬의 passivation에 기인하는데, 리튬 전극과 접촉하고 있는 고분자 전해질에서 전해액으로 사용된 EC, PC 등의 유기 용매가 리튬 전극을 부식시키기 때문이다. 특히 전해액으로 사용된 PC 용매는 리튬 전극을 쉽게 부식시키는 것으로 알려져 있다.²⁰⁻²² 그러나 특정한 시간 이후부터는 계면 저항이 일정한 값을 나타내고 있는데, 이는 더 이상 passivation layer의 성장이 없다는 것을 의미한다. Fig. 8은 20 wt%의 PAN과 80 wt%의 액체 전해액 (1 M LiClO₄ in EC/PC)으로 구성되는 고분자 전해질과 리튬 전극간의 계면 저항을 시간에 따라 측정한 결과를 보여주고 있다. PAN계 고분자 전해질에서는 리튬/고분자 전해질의 계면 저항이 일정한 값을 보이지 않고 계속 증가하는 것으로 관찰되었는데, 이는 매트릭스 고분자로 사용된 PAN 고분자가 전해액과의 친화성이 적어 매트릭스로부터 전해액이 스며나와 리튬 전극으로 확산하여 리튬 전극을 계속적으로 부식시키기 때문이다. 이 시스템에서 측정된 고분자 전해질의 벌크저항의 변화도 Fig. 8에 함께 나타나 있는데, 리튬 전극의 passivation이

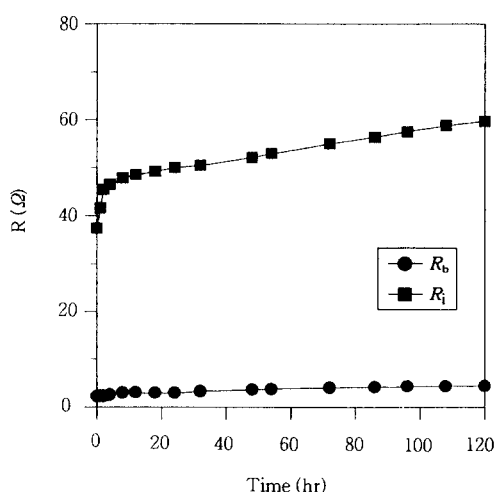


Figure 8. Variation of R_b and R_i with storage time in the Li | SPE | Li cell at 25 °C, where SPE consists of PAN(20 wt%) and 1 M LiClO₄ in EC/PC (80 wt%).

진행되면서 전해질 저항도 함께 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 고분자 전해질 제조시 첨가된 비양자성 용매가 리튬의 passivation 반응에 계속적으로 소모되어 점차 그 함량이 감소하기 때문이다. 따라서 본 연구 시스템인 AME계 고분자 전해질에서는 PAN계 고분자 전해질에서 문제시되었던 전해액의 누액 현상을 개선함으로써 리튬 전극과의 계면 특성을 크게 향상시킬 수 있었다.

상온에서 (-)Li | AME(11/79/10)-70-20 | SS(+) 셀에 1 mV/sec의 속도로 전압을 인가한 결과 Fig. 9와 같은 전압-전류 곡선을 얻었다. 전압이 증가함에 따라 전류가 급격히 증가하는 지점을 분해 전압 (decomposition voltage)이라 하는데, 측정된 전류 곡선에서 연장하여 X축과 교차하는 지점의 전압을 읽어 분해 전압을 구하였다. 이 시스템에 대해서 얻어진 분해 전압은 약 5.04 V이었다. 다른 시스템에 대해서도 동일한 방법으로 분해 전압을 측정한 결과 최소한 분해 전압이 5.0 V 이상인 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 지금 활발히 연구가 진행되고 있는 4 V급 리튬 고분자 이차전지의 cathode 활물질로 사용되는 금속산화물 전극을 위의 고분자 전해질에 적용하여 안전하게 사용할 수 있음을 시사해 주는 결과이다. 위의 시스템에 대해 스테인레스 전극상에서 리튬의 전착-용해 과정 및 전기화학적 안정성을 조사하

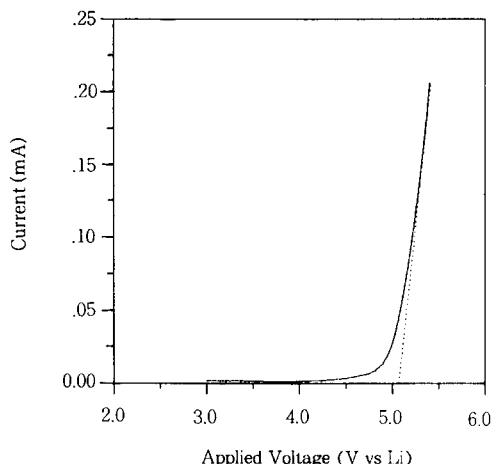


Figure 9. Electrochemical stability window measured by the response of sweep voltammetry of a stainless steel electrode in AME (11 / 79 / 10)-70-20 (scan rate = 1 mV/s).

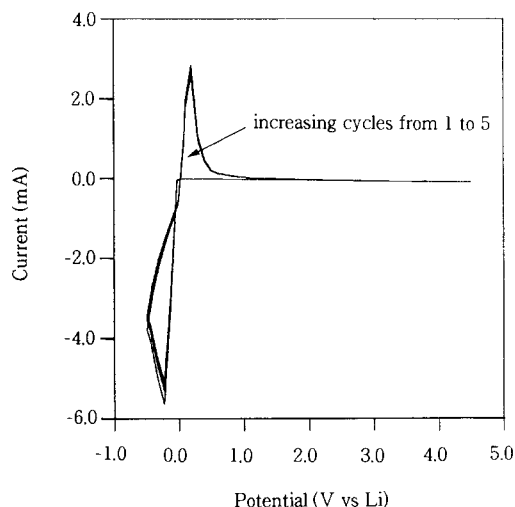


Figure 10. Cyclic voltammograms of the Li | SPE | SS cell at 25 °C, where SPE is AME (11/79/10)-70-20 (scan rate = 5 mV/s).

기 위하여 cyclic voltammogram을 얻었다. (-) Li | AME(11/79/10)-70-20 | SS(+)로 구성된 cell에 5 mV/sec의 속도로 전압을 인가하여 얻은 cyclic voltammogram이 Fig. 10에 나타나 있다. 작업 전극을 환원 전위 방향으로 주사함에 따라 리튬의 환원 반응과 관련된 cathodic peak가 -0.23 V에서 나타

나고 있는데, 이는 리튬 이온이 환원되면서 스테인레스 전극 표면에 리튬 금속이 plating되는 현상에 기인하는 것이다. 반면 역전위를 걸어줌에 따라 리튬의 산화 반응과 관련된 0.20 V에서 나타나고 있다. 작업 전극의 전위를 4.5 V까지 계속 증가시켰을 때 고분자 전해질의 분해와 관련된 산화 피크가 관찰되지 않아, 위의 LSV 실험 결과를 검증해 주고 있다. 사이클을 반복함에 따라 리튬의 산화·환원 반응과 관련된 피크가 점차로 감소하였지만 일정 사이클 후에는 전류의 감소없이 거의 일정함을 관찰할 수 있다. 초기에 피크 전류가 감소하는 현상은, 주사과정 동안 고분자 전해질과 리튬 금속과의 passivation 반응에 의해 생성된 부산물이 리튬 표면에 정제되어 리튬의 전기화학적 반응을 억제하기 때문이며, 이후에 안정된 전류 값을 보이는 것은 더 이상의 passivation 반응이 진행되지 않아 리튬/고분자 전해질 전극간 계면이 안정화되었기 때문인 것으로, 이는 앞서 서술하였듯이 고분자 매트릭스 내부에 효과적인 전해액의 encapsulation에 기인하는 결과로 판단된다.

결론

리튬 고분자 이차전지용 고분자 전해질의 매트릭스로서 PAN, PMMA, PEGEEM으로 구성되는 랜덤 삼원 공중합체를 합성하여 이들의 기본 특성을 분석하였다. 모든 고분자들은 아세톤, 테트라히드로퓨란, 클로로포름 등 휘발점이 낮은 용매에 쉽게 녹았으며, 필름 성형성도 우수하여 쉽게 고분자 전해질을 제조할 수 있었다. 합성한 삼원 공중합체와 전해액으로 구성되는 고분자 전해질을 제조하여 상온에서 이온 전도도를 측정된 결과, 70 wt%의 전해액을 포함하는 경우 이온 전도도는 $8.7 \times 10^{-4} \sim 9.1 \times 10^{-4}$ S/cm 범위이었고, 전도도 값이 고분자 조성에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 고분자 전해질에 사용되는 매트릭스 고분자에 PEGEEM을 도입하여 액체 전해액과의 친화성을 향상시킴으로써 전해액의 누출 현상을 개선하였으며, 전해액을 고분자 매트릭스에 효과적으로 encapsulation 시킴에 따라 전해액에 의한 리튬 전극의 passivation을 크게 줄일 수 있었다. 제조된 고분자 전해질은 리튬 전극을 기준으로 하여 5.0 V까지 전기화학적으로 안정하였으며, 위의

결과로부터 지금 활발히 연구가 진행되고 있는 4 V 급 cathode 활물질의 위의 고분자 전해질에 적용하여 안전하게 사용할 수 있을 것으로 기대되었다.

참 고 문 헌

1. M. B. Armand, J. M. Chabagno, and M. Duclot, *Extended Abstract of Second International Meeting on Solid Electrolytes*, St Andrews, Scotland, 20-22 Sept., 1978.
2. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, Eds., "Polymer Electrolyte Reviews", vol. 1 and 2, Elsevier Applied Science, London, 1987 and 1989.
3. J. S. Tonge and D. F. Shriver, in "Polymers for Electronic Application", J. H. Lai Ed., chap. 5, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1989.
4. P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. Austin, and H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6854 (1984).
5. M. Watanabe, K. Sauni, N. Ogata, T. Kobayashi, and Z. Othaki, *J. Appl. Phys.*, **57**, 123 (1985).
6. D. W. Kim, J. K. Park, M. S. Gong, and H. Y. Song, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1305 (1994).
7. D. W. Kim, J. K. Park, H. W. Rhee, and H. D. Kim, *Polym. J.*, **26**, 993 (1994).
8. D. W. Kim, J. K. Park, and M. S. Gong, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **33**, 1323 (1995).
9. M. Watanabe, M. Kanba, K. Nagaoka, and I. Shinohara, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 939 (1983).
10. F. Croce, F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G. B. Appetecchi, and B. Scrosati, *Electrochimica Acta*, **39**, 2187 (1994).
11. D. Peramunage, D. M. Pasquariello, and K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1789 (1995).
12. K. Tsunemi, H. Ohno, and E. Tsuchida, *Electrochimica Acta*, **28**, 591 (1983).
13. K. Tsunemi, H. Ohno, and E. Tsuchida, *Electrochimica Acta*, **28**, 833 (1983).
14. M. Alamgir and K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L96 (1993).
15. S. Passerini, J. M. Rosolen, and B. Scrosati, *J. Power Source*, **45**, 333 (1993).
16. J. E. Weston and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **7**, 75 (1982).
17. D. W. Kim, J. K. Park, C. J. Kim, and K. S. No, *Korean J. Materials Research*, **3**, 237 (1993).
18. D. Fauteux, *Solid State Ionics*, **17**, 133 (1985).
19. D. W. Kim, J. K. Park, J. S. Bae, and S. I. Pyun, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **34**, 2127 (1996).
20. J. G. Thevenin and R. H. Muller, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 273 (1987).
21. S. Morzilli, F. Bonini, and B. Scrosati, *Electrochimica Acta*, **32**, 961 (1987).
22. D. Aurbach, I. Weissman, A. Zaban, and O. Chusid, *Electrochimica Acta*, **39**, 51 (1994).