

Poly(ethylene oxide)/Poly(epichlorohydrin)/ LiClO₄ 복합체의 이온전도성

전성민* · 문성인** · 김우식 · 민정은†

*(주) 동성화학, **한국전기연구소, 경북대학교 고분자공학과
(1997년 10월 23일 접수)

Ionic Conductivity of Poly(ethylene oxide)/Poly(epichlorohydrin)/ LiClO₄ Mixtures

S. M. Jun*, S. I. Moon**, W. S. Kim, and K. E. Min†

*Polyol Div., Dongsung Chemical Co., #822, Yecheon-dong, Ulsan, Korea

**Battery Technology Team, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Kyungnam 641-120, Korea

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, Korea

†e-mail : minky@kyungpook.ac.kr

(Received October 23, 1997)

요약: 리튬염을 함유하는 폴리에틸렌옥사이드/폴리에피클로히드린 블렌드의 이온전도도 및 열적 성질을 조사하였다. 20 wt%의 PECH를 함유하는 PEO/PECH 블렌드는 PEO 단독체에 비해 소량의 리튬염을 첨가하더라도 PEO의 결정성이 파괴됨을 확인하였으며, PECH가 첨가됨으로서 이온전도도는 증가하지만 어느 값 이상에서는 더 이상 증가하지 않았다.

ABSTRACT: The ionic conductivity and thermal properties of poly(ethylene oxide)/poly(epichlorohydrin) blends containing lithium perchlorate were studied. The amount of salt required for complete disruption of the PEO crystalline phase in PEO/PECH (80 : 20) blend was much smaller than that in the pure PEO. The ionic conductivities of the PEO-lithium salt mixtures were enhanced by adding PECH, but this was not effective at the higher content of PECH.

Keywords: ionic conductivity, thermal behavior, PEO/PECH blends, solid polymer electrolyte.

서 론

문명의 발달과 함께 인간의 활동범위가 증가되고 휴대용 전자제품이 생활화됨에 따라 에너지원으로서 전지의 중요성이 급격히 증대되고 있다. 특히 무게와 부피가 작으면서도 전력부하가 큰 제품에 무리없이 사용할 수 있으며, 환경적 측면에서도 문제를 야기시키지 않는 차세대 전지개발에 관한 연구는 국내외적으로 관심을 끌고 있다.^{1,2}

그 중에서도 고분자 화합물과 금속염을 복합시켜 제조되는 고체 고분자 전해질 (solid polymer elec-

trolyte : 이하 SPE)은 전해액의 누출이 없고, 박막화가 쉬워 코일화 또는 적층화에 의하여 전력부하가 큰 전기제품의 에너지원으로 용도가 증대될 것으로 보인다. 그러나 전지에 있어서 이온은 전해질층을 통하여 이동하고 전자는 외부도선을 따라 흘러야 하는바, SPE 내에서의 이온이동은 쉽고 전자의 흐름은 억제되어야 한다. 이러한 특성을 나타낼 수 있는 기질 고분자 물질로는 유리전이온도가 낮아 사슬의 유연성이 크고 전해질과 쉽게 배위결합을 형성할 수 있는 것이 바람직하여⁴⁻⁸ 상용 규모의 박막형 SPE에는 주로 폴리에틸렌옥사이드 (이하 PEO)가 기질 고분자

로 이용되고 있다. 그러나 현재 사용되는 PEO계 고분자 전해질의 단점-실온에서의 이온전도도가 낮고, 온도특성이 나빠며, 전해질의 농도 조절의 제한 및 제막특성과 기계적 강도 등 물성적 측면에서 부족한 점-들을 개선하기 위하여, PEO 사슬에 곁가지로써 grafting하는 방법이나,⁹⁻¹² 주쇄에 유연성이 큰 기를 도입하는 방법,¹³⁻¹⁹ 또는 다른 고분자 화합물과의 블렌딩법이²⁰⁻²² 폭넓게 연구되고 있다.

한편 PEO와 상용성을 갖는 것으로 보고된 바 있는 폴리에피클로로하이드린 (PECH)은 유리전이온도가 낮은 고무상 고분자로서, 구조적으로 무기염과 결합을 형성함으로써 전해질의 농도를 높일 수 있을 것이며, 블렌딩 후 PEO의 결정성을 낮추어 이온전도도의 상승 및 박막의 기계적 성질을 증진시킬 것이 기대되었다. 따라서 본 연구에서는 PEO/PECH 블렌드를 기질로 하는 SPE의 이온전도성과 열적 성질 등에 대하여 조사하였다.

실 험

시약. 본 실험에 사용한 PEO는 Aldrich회사의 제품이었으며, PECH는 Goodrich사에서 시판되는 Hydrin 100을 사용하였다. SPE 제조에는 Aldrich사의 특급 lithium perchlorate (이하 LiClO_4)를 molecular sieve (4 Å)로 처리한 Merck사제 특급 THF에 가하여 2.5% LiClO_4 용액으로 만들어 사용하였다. 또한 일본 Junsei사의 propylene carbonate (이하 PC)를 가소제로 사용할 때 이온전도도의 추이를 고찰하였다. 이들의 몇가지 물성과 성질을 Table 1에 정리하였다. PEO는 중량평균 분자량 300000으로 T_m 은 67 °C 부근이고, T_g 가 약 -67 °C인 수용성 고분자로서, 상온에서의 결정화도는 약 80%였다. PECH는 T_g 가 약 -22 °C인 중량평균 분자량 550000 정도의 무결정성 고무상 고분자 화합물이다. PC는 현재 저분자 전해질의 가소제중 가장 흔히 쓰이는 것으로서, 상온에서 액상으로 존재하는데 첨가하기 전 molecular sieve (4 Å)로써 전처리하여 사용하였다.

고분자 전해질 제조. 고분자 블렌드 및 전해질 박막은 solution casting 방법으로 평균 100 μm 내외의 필름형태로 제조하였다. 즉 적정량의 PEO와 PECH

Table 1. Properties of Materials Used

	acronym	M_w	T_g (°C)	T_m (°C)	source
poly(ethylene oxide)	MPEO	3.0×10^5	-62.5	65.8	Aldrich
poly(epichlorohydrin)	PECH	5.55×10^5	-23	-	Goodrich
lithium perchlorate	LiClO_4	106.4	mp 236		Aldrich
propylene carbonate	PC	102.1	mp -55		Junsei

를 THF 용매에 첨가하되 농도 5 wt % 용액이 되도록 한 뒤 50 °C에서 24시간 교반하여 완전히 용해시키고 여기에 LiClO_4 2.5% THF 용액을 첨가하였다. 이 혼합용액을 6~10시간 50 °C에서 교반하여 충분히 혼합시킨 후 상기 고분자/전해질 용액을 실리콘 코팅된 종이위에 도포하여 45 °C에서 24시간 동안 용매를 제거하고 필름상 (100 $\pm$ 20 μm)의 시료를 제조하였으며, 60 °C에서 48시간 진공감압하여 건조시켰다.

분석. 건조된 블렌드 박막의 열적 특성은 DuPont 2000 DSC를 사용하여 조사하였다. 열분석은 질소기류하에서 행하였으며, 시료를 150 °C 또는 250 °C까지 heating한 후 액체질소를 이용하여 -100 °C이하까지 냉각한 뒤 다시 승온속도 20 °C/min으로 150 °C까지 가열하면서 T_m , ΔH_m , T_g 등의 열적 성질을 관찰하였다. 고분자 전해질의 이온전도도는 Zahner Elektrik사에서 제작한 IM6 Impedance 측정장치를 사용하여 1 $\times$ 1 cm 크기의 스테인레스 스틸을 양쪽 전극으로 하고 그 가운데 제조한 고분자 전해질을 삽입한 blocking electrode cell을 만들어 교류 임피던스를 측정하여 구하였다. 이때 교류전압의 진폭은 50 mV·rms였고, 주파수는 1 MHz~1 Hz 범위에서 측정하였다. 얻어진 고분자 전해질의 임피던스 값은 아래식을 사용하여 측정된 고분자 전해질의 두께와 면적을 감안하여 이온전도도를 환산하였다.¹

$$\sigma\left(\frac{S}{\text{cm}}\right) = \frac{t}{R_b \times S}$$

t : 고분자 전해질 두께(cm)

S : 접촉 면적(cm^2)

R_b : 고분자 전해질 저항(Ω)

한편 Philips X-pert system X-ray diffractometer를 사용하여 결정영역의 특성 피크를 관찰하였는 바, 이때 $\text{CuK } \alpha$ 선을 Ni로써 filter한 ra-

diation (1.54 Å) 광원을 사용하되 측정각 $2\theta=10\sim 50^\circ$ 까지 0.02° 간격으로 step당 0.5초간 X선을 조사하여 측정하였다.

제조된 박막의 기계적 물성은 인장시험기 (Shimadzu Autograh AGS-100A)를 써서 인장속도 50 mm/min 하에서 측정하였다. 시편의 크기는 두께 $130\pm 3\ \mu\text{m}$, 길이 22.25 mm, 너비 4.75 mm로 하였으며, 양쪽 지지점에는 테이프를 8 mm로 보강하였다.

결과 및 고찰

PECH/LiClO₄ 혼합물계의 특성. PECH에 LiClO₄를 첨가시킨 고분자 전해질은 단지 낮은 이온전도도를 나타낸다고만 언급되어 있을뿐 열적 성질이나 결정학적 특성에 관하여 자세히 알려져 있지 않다.¹ 따라서 본 연구에서는 PEO/PECH/LiClO₄계 고분자 전해질의 열적 성질을 관찰하기에 앞서 PECH/LiClO₄ 혼합물계 고분자 전해질의 열적 성질과 X-ray에 의한 결정 특성을 알아보았다.

Fig. 1은 PECH에 LiClO₄를 첨가하였을 때의 DSC thermogram이며, 상온에서 150 °C까지 승온시킨 후 액체질소를 이용하여 냉각시켜 관찰한 열적 특성은 Table 2에 나타내었다. PECH는 T_g 가 약 -22 °C인 무정형 고무상 고분자 화합물로 알려져 있으나 LiClO₄를 함유한 경우에는 96 °C 부근에서 melting 피크를 관찰할 수 있었다. 이때 흡열 피크의 크기는 첨가한 LiClO₄의 양에 비례하여 커지고 있음을 볼 수 있으므로 이는 PECH와 리튬염간의 complex에 의한 것이거나 혹은 천연고무 등에서 관찰되는 strain 유발 결정화에 기인한 것으로 예측되었다. 따라서 연신된 PECH 필름을 조사해 보았으나 별다른 결정성 피크를 관찰할 수 없었기에 흡열 피크는 전자에 의한 것으로 판단하였다. 한편 T_g 는 -22 °C에서 -10 °C 부근으로 모든 계에서 상승되는 것이 관찰되었으며 LiClO₄량에 따른 변화폭은 ΔH_m 에 비해 작게 나타나고 거의 -10 °C 부근에서 T_g 가 관찰되었다. 이것은 무결정 영역에서 PECH의 분절운동을 리튬염이 부분적으로 방해하는 것으로 이해된다. 한편 PECH/LiClO₄계의 T_m 은 96 °C 부근에 나타나며 이는 첨가한 LiClO₄의 양에 무관하게 일정함을 보이는

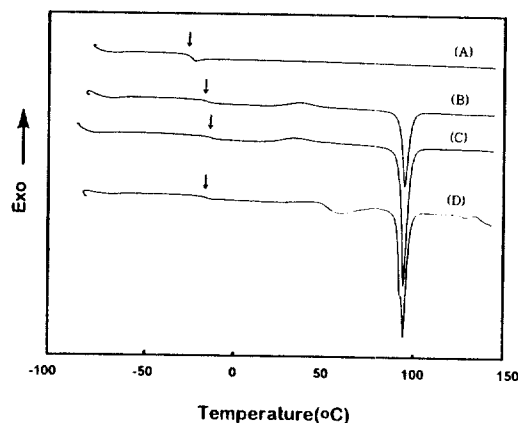


Figure 1. DSC diagram of PECH/LiClO₄. (A) Homo PECH, (B) PECH/LiClO₄ (12 wt%), (C) PECH/LiClO₄ (20 wt%), (D) PECH/LiClO₄ (30 wt%).

Table 2. Thermal Property of PECH/LiClO₄

LiClO ₄ property	0 wt%	12 wt%	20 wt%	30 wt%
T_m (°C)	-	95.3	95.3	95.4
ΔH_m (J/g)	-	31.0	57.6	68.5
T_g (°C)	-21.7	-13.5	-10.5	-13.7

데 이는 PECH와 LiClO₄의 리튬이온간의 강한 결합력을 갖는 complex가 형성되기 때문인 것으로 보인다. 이를 보다 명확히 확인하기 위하여 X-선 회절실험을 행하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 (A)는 LiClO₄, (B)는 PECH에 LiClO₄를 첨가하였을 때의 X-ray diagram이다. Fig. 2-(A)에서는 28°, 33° 부근에서 날카로운 LiClO₄ 결정에 의한 피크를 관찰할 수 있는 반면, 2-(B)의 순수한 PECH 필름(a)이나 연신시킨 PECH 필름(b)에서는 이 위치에서 피크가 사라지고, Fig. 2-(B)의 (c), (d), (e)에서와 같이 LiClO₄가 첨가됨에 따라 Fig. 2-(A)에서는 보이지 않던 새로운 피크들이 나타나고 있다. 이것은 PECH와 LiClO₄가 complex를 형성하여 새로운 결정면을 형성하기 때문인 것으로 생각하였다.

한편 PECH/LiClO₄ 혼합물은 심한 fluctuation으로 인하여 정량적인 이온전도도를 측정하기는 어려웠으나 약 $10^{-8}\sim 10^{-10}$ (S/cm) 정도의 낮은 이온전도도를 갖는 것이 관찰되었다. 이것은 무기염이 첨가되

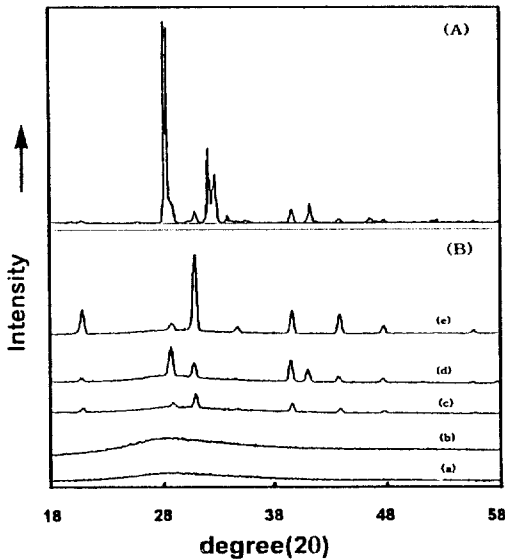


Figure 2. Wide angle X-ray diffraction pattern of LiClO_4 (A), wide angle X-ray diffraction pattern of PECH/ LiClO_4 (B). (a) homo PEO, (b) stretched PECH, (c) PECH/ LiClO_4 (12 wt%), (d) PECH/ LiClO_4 (20 wt%), (e) PECH/ LiClO_4 (30 wt%).

지 않은 대부분의 고분자 물질의 이온전도도가 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ (S/cm)임을 감안하면, 비록 작은 값이기는 하지만 PECH/ LiClO_4 혼합물 역시 SPE로서의 역할을 함을 의미한다. PEO/ LiClO_4 계의 이온전도도가 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ (S/cm)인데 비하여 PECH계가 PEO계보다 낮은 것은 PECH/리튬염간의 결합력이 PEO/리튬염간의 결합력보다 강하기 때문인 것으로 생각된다. 즉 이온전도성은 염(또는 이온)과 고분자간의 complex 형성도 중요하지만 이온이 쉽게 해리됨으로써 이온이 쉽게 이동될 수 있어야 하나 PECH/리튬염 착체에서는 상호작용이 강하여 이온을 강하게 잡아 이온전도를 저하시키는 것으로 생각되었다. 또한 PECH의 T_g 는 PEO보다 높기 때문에 사슬의 mobility가 작아 상대적으로 이온의 이동을 방해함으로써 낮은 이온전도도를 나타내는 원인으로 생각되었다.

PEO/PECH/ LiClO_4 계의 열적 특성. Fig. 3은 PEO/ LiClO_4 계 고분자 전해질의 DSC thermogram이다. LiClO_4 가 첨가되지 않은 순수한 PEO의 DSC thermogram (A)에 의하면, 약 67 °C 부근에 나타나는 PEO의 endotherm에서 ΔH_m 은 150 J/g 가량

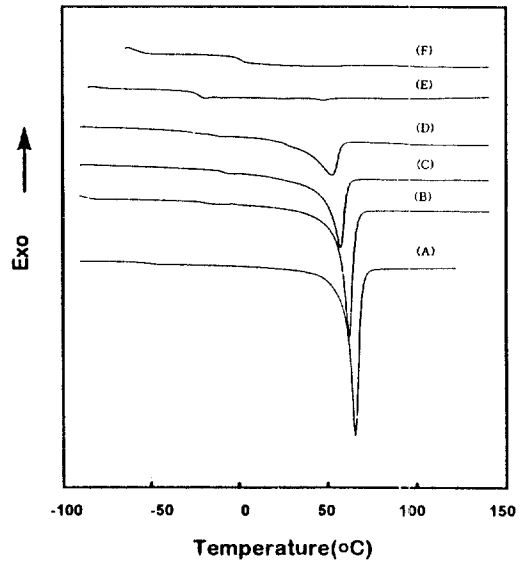


Figure 3. DSC diagram of PEO with LiClO_4 (after 250 °C heating). (A) Homo PEO, (B) PEO/ LiClO_4 (12 wt%), (C) PEO/ LiClO_4 (16 wt%), (D) PEO/ LiClO_4 (20 wt%), (E) PEO/ LiClO_4 (26 wt%), (F) PEO/ LiClO_4 (30 wt%).

임을 볼 수 있다. 100% 결정화도를 갖는 PEO의 이론상 ΔH_m 은 197 J/g (8.67 kJ/mol)이므로 순수한 PEO는 약 76%의 결정화도를 가짐을 알 수 있었다. 이러한 결정영역은 LiClO_4 가 첨가됨에 따라 점차 감소하기 시작하여 26 wt%의 LiClO_4 가 첨가되면 PEO의 결정영역은 거의 사라져 무정형 PEO가 됨을 알 수 있다. T_m 또한 LiClO_4 첨가량이 많아질수록 조금씩 감소되는 것으로 미루어 LiClO_4 가 PEO 결정 성장을 방해하는 것을 알 수 있다. 이는 결합시에 리튬이온이 PEO 사슬중의 산소원자 여러 개와 결합함으로써 PEO 사슬간의 충진을 방해하기 때문인 것으로 풀이된다.¹

이것은 Fig. 4에 나타난 PEO/ LiClO_4 계의 X-ray 결과로써 잘 알 수 있다. Fig. 4에서 LiClO_4 가 첨가됨에 따라 PEO 자체의 결정피크의 크기가 작아짐을 볼 수 있다. 이는 DSC에 의한 열분석 결과와 동일한 경향을 보이는데, LiClO_4 가 첨가됨에 따라 PEO와 LiClO_4 간의 결합에 의해 PEO의 결정이 파괴됨을 의미한다.

Fig. 5는 LiClO_4 농도변화에 따른 PEO/PECH/

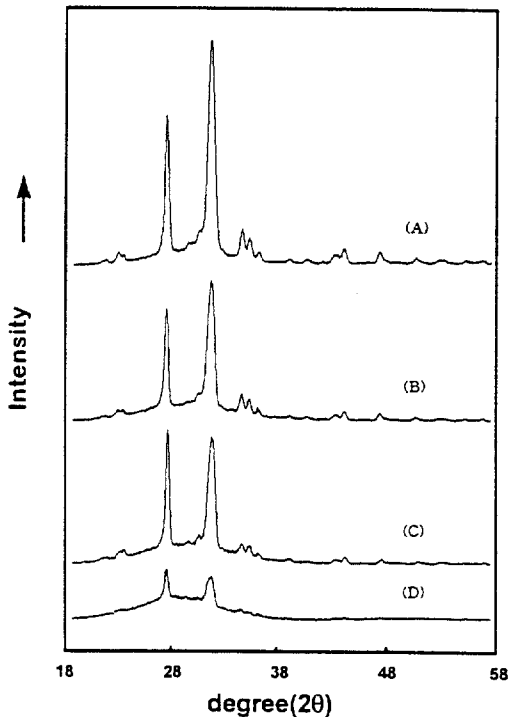


Figure 4. Wide angle X-ray diffraction patterns of PEO/LiClO₄. (A) Homo PEO, (B) PEO/LiClO₄ (7 wt%), (C) PEO/LiClO₄ (12 wt%), (D) PEO/LiClO₄ (20 wt%).

LiClO₄ 고분자 전해질체의 ΔH_m 변화추이를 나타낸 것이다. 순수한 PEO에 LiClO₄가 첨가되면 26 wt% 정도에서 PEO 자체의 결정성이 사라지는 반면, PEO/PECH (90 : 10) 블렌딩 시스템에서는 LiClO₄가 20 wt% 첨가되면 PEO의 결정성영역이 사라진다. 이러한 현상은 PECH의 함량이 늘어남에 따라 점차 현저해져서, PEO/PECH (80 : 20) 블렌드계에서는 16 wt% 정도의 LiClO₄가 첨가되면 PEO의 결정성은 관찰되지 않는다. Min 등의 연구에 의하면 PEO/PECH 블렌드의 경우 PEO와 PECH는 완전한 상용성을 보이며, PECH가 90% 이상 첨가되면 PEO의 결정성은 완전히 파괴된다.²⁴ 본 실험결과에서 PEO의 결정성이 LiClO₄ 26 wt% 첨가물에서는 거의 사라짐을 볼 때, PEO는 PECH보다 LiClO₄와 더 큰 친화력을 보이며 PEO/PECH/LiClO₄계에 있어서는 첨가된 PECH와 LiClO₄는 서로 상승작용을 일으킴으로서 보다 적은 양의 LiClO₄를 첨가하더라도

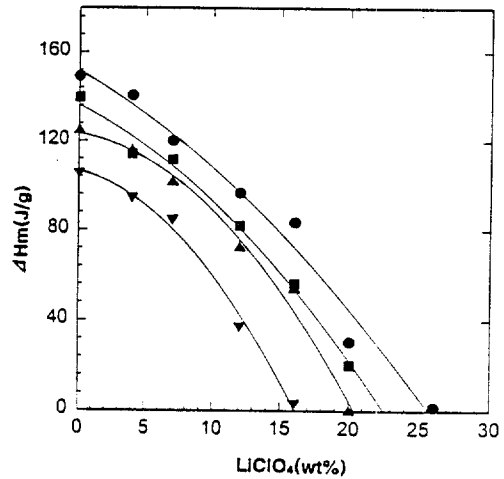


Figure 5. Variation of ΔH_m (J/g) in PEO/PECH with LiClO₄. (●) Homo PEO, (■) PEO/PECH (95 : 5), (▲) PEO/PECH (90 : 10), (▼) PEO/PECH (80 : 20).

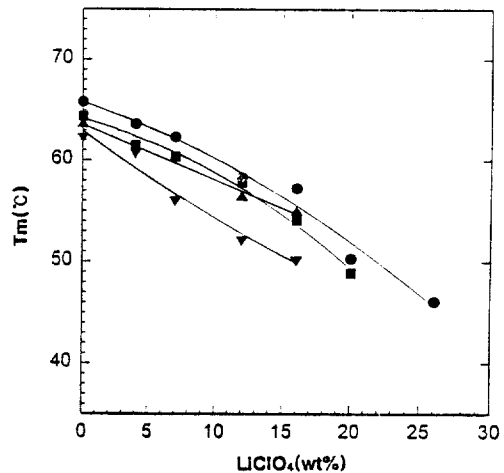


Figure 6. Variation of T_m (°C) in PEO/PECH with LiClO₄. (●) homo PEO, (■) PEO/PECH (95:5), (▲) PEO/PECH (90:10), (▼) PEO/PECH (80:20).

PEO의 결정화가 방해 받는 것으로 해석되었다.

Fig. 6에는 PEO/PECH/LiClO₄ 고분자 전해질의 용점거동을 나타내었다. PEO에 LiClO₄가 첨가됨에 따라 65 °C 부근에서 관찰되던 PEO의 T_m 는 45 °C 부근으로 이동하여 약 20 °C가량 낮아짐을 볼 수 있으며, PEO/PECH계에서도 T_m 이 감소되는 것을 감안하면, PECH와 LiClO₄ 각각은 PEO 결정형성을

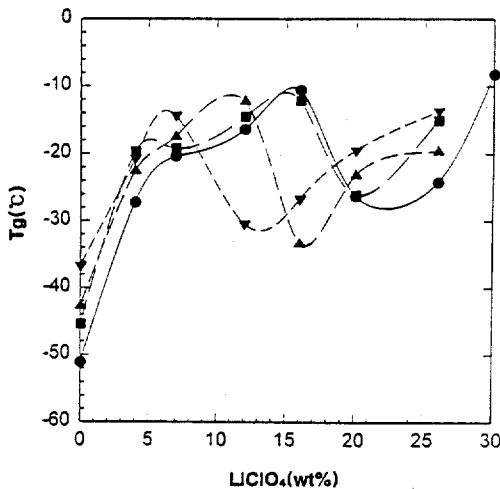


Figure 7. Variation of T_g (°C) in PEO/PECH with LiClO_4 . (●) Homo PEO, (■) PEO/PECH (95:5), (▲) PEO/PECH (90:10), (▼) PEO/PECH (80:20).

방해한다는 것을 알 수 있다.

한편 Fig. 7에는 PEO/PECH/ LiClO_4 계 고분자 전해질의 T_g 를 나타내었다. 모든 블렌드계에서 LiClO_4 가 첨가됨에 따라 T_g 는 부분적으로 상승하다가 감소한 후 다시 상승하는 거동을 보이며, 또한 PECH가 첨가됨에 따라 T_g 의 일차상승에 소요되는 LiClO_4 의 함량은 점차 감소함을 보이고 있다. 이러한 거동은 리튬이온의 농도가 증가됨에 따라 매트릭스 고분자의 mobility가 감소됨으로서 T_g 가 증가할 것이라는 예측과는 다른 거동이다. 이것은 리튬이온의 함량변화에 따라 PEO와의 complex 형성시 배위수가 달라지기 때문인 것으로 보이는데, 즉 해리된 리튬이온이 적을 때는 많은 PEO 사슬과 리튬이온이 결합을 하고 리튬이온이 많아지면 적은 수의 PEO 사슬과 결합하는 것으로 생각된다. 그러므로 배위수가 바뀔에 따라 고분자 사슬은 보다 자유로워져서 쉽게 세그멘탈 운동을 일으킬 수 있게 됨으로써 T_g 가 낮아지고, 더 많은 리튬이온이 첨가되면 가해진 염은 다시 PEO 사슬과 결합을 형성하여 PEO 사슬의 분절운동을 방해하여 다시 T_g 가 증가하는 것으로 생각하였다. 한편 첨가된 PECH는 일종의 희석제 역할을 함으로서 PEO/ LiClO_4 complex에서의 배위수 변화를 촉진하는 것으로 생각되었다.

DSC 분석에 있어서 순수한 LiClO_4 의 T_m 은 236 °C

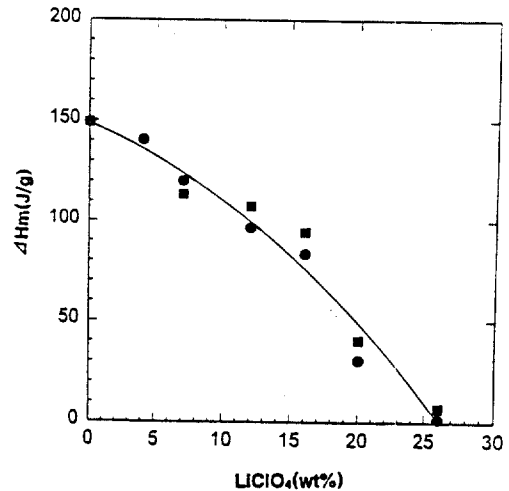


Figure 8. Heating temperature effect on ΔH_m (J/g) in PEO/ LiClO_4 mixture. (●) After 250 °C first heating, (■) after 150 °C first heating

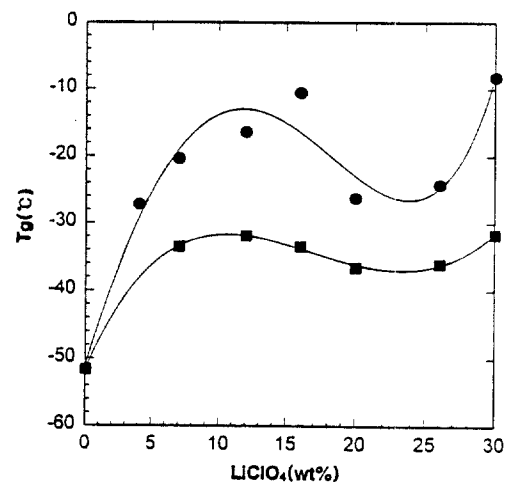


Figure 9. Heating temperature effect on T_g (°C) in PEO/ LiClO_4 mixture. (●) after 250 °C first heating, (■) after 150 °C first heating.

이므로 150 °C 까지 일차 가열하면 LiClO_4 는 용융되지 않고, 단지 PEO 결정만이 용융되므로 박막내에 존재할 수 있는 불균일상의 LiClO_4 를 완전히 제거시키기 위해서는 순수한 LiClO_4 의 용점 이상의 온도인 250 °C 까지 가열해 주는 것이 바람직하다. 따라서 본 실험에서는 DSC 분석시 first run에서의 최종온도를 각각 150 °C와 250 °C로 변화시키며 ΔH_m 과 T_g

Table 3. Mechanical Properties of PEO/PECH Blends

sample	experiment elongation at break (%)	total energy (kg _f -mm)
PEO/PECH (100:0)	116	11.5
PEO/PECH (90:10)	492	37.5
PEO/PECH (80:20)	775	74.7

의 변화 추이를 비교하여 Fig. 8과 9에 나타내었다. Fig. 8에서 PEO의 결정화도를 나타내는 ΔH_m 값은 150 °C 까지 가열하였을 때는 250 °C 까지 가열하였을 때에 비하여 약간 크기는 하지만 PEO의 결정화도는 가열 상한온도에는 거의 영향을 받지 않는 것으로 보인다. 그러나 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 상한온도에 따른 T_g 의 변화추이는 현저하다. 즉 T_g 는 250 °C 까지 가열하였을 때 150 °C 까지 가열한 경우보다 대체로 높아진 것을 볼 수 있다. 이것은 PEO 기질 고분자내에 분산되지 않고 응집되어 있던 LiClO₄가 용접 이상으로 가열됨에 따라 용융되고 이들이 다시 PEO에 균일하게 분산되어 PEO 사슬의 운동을 방해함으로써 T_g 가 상승되는 것으로 보인다. Fig. 7 및 8의 결과에서 살펴본 바와 같이, 분산되지 않은 LiClO₄는 주로 PEO의 무결정영역에 존재하고 있으며, PEO의 결정영역과 무기염은 250 °C 까지 가열될 때 모두 용융되어 고르게 분산됨으로써 T_g 의 상승을 이루는 반면, PEO의 결정영역에는 비결정영역에 비하여 상대적으로 응집된 LiClO₄가 거의 없음으로써 ΔH_m 의 변화가 나타나지 않는 것으로 보인다.

기계적 성질. PECH가 함유된 PEO필름의 기계적 강도를 조사하기 위하여 Shimadzu사의 Autograph AGS-100A 인장시험기를 이용하여 물성을 측정하고, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 PECH가 섞임에 따라 소재의 항복강도는 감소하지만 신율이 증가되고 보다 강인한 성질을 보임을 알 수 있다.

PEO/PECH/LiClO₄계의 이온전도도. Fig. 10은 PEO/PECH/LiClO₄계 SPE의 이온전도도 측정값으로서, 이때 PEO는 분자량 300000일 때의 것을 사용한 것이다. LiClO₄가 12 wt% 첨가되었을 때 PEO/PECH (80 : 20) 블렌드계에서 급격한 이온전도도의 상승이 관찰되며, LiClO₄ 16 wt% 첨가시도 PEO/PECH (80 : 20)계가 가장 높은 이온전도도를

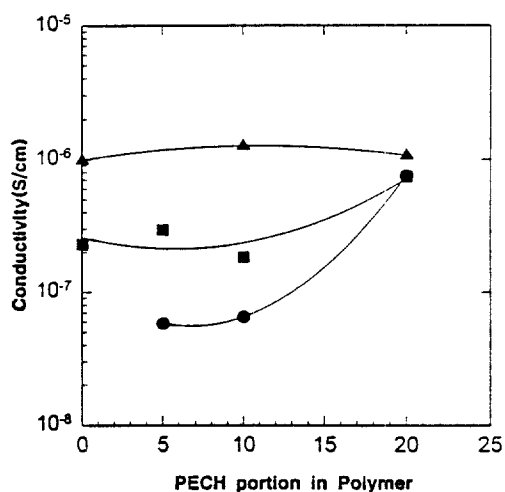


Figure 10. Ionic conductivity of PEO/PECH/LiClO₄ (at 25 °C). (●) LiClO₄ (12 wt%), (■) LiClO₄ (16 wt%), (▲) LiClO₄ (20 wt%).

보여주고 있다. 이는 PEO/PECH (80 : 20)계는 다른 계보다도 PEO 자체의 결정성이 가장 작기 때문에 이온전도도가 높아진 것으로 보인다. 즉 이온전도도가 일어날 수 있는 무결정영역은 PEO/PECH (80 : 20)계가 가장 크기 때문에 상대적으로 결정부분이 많은 다른 블렌드계 보다 이온전도도의 상승이 나타나는 것으로 보여진다. 하지만 LiClO₄가 20 wt% 이상 첨가되면 이온전도도는 모든 블렌드계에서 거의 유사하게 되며, 그보다 낮은 함량의 SPE에 비해 이온전도도는 커지는 것으로 나타났는데 이것 역시 PEO 결정영역의 감소에 기인한 것으로 해석되었다.

온도의 영향: 온도변화에 따른 이온전도도 변화를 알아보기 위하여, Fig. 10에 나타낸 LiClO₄ 20 wt%를 함유한 시료를 온도를 바꾸면서 이온전도도를 측정하고 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 순수한 PEO와 PEO/PECH (90 : 10) 블렌드를 매트릭스로 하는 고분자 전해질은 45~50 °C 사이에서 이온전도도가 현저하게 상승된 결과를 보여주고 있다. 전자의 경우에는 잔존하는 PEO의 결정영역이 용융되어 무정형으로 바뀜으로써 이온의 이동이 용이해져서 이온전도도가 상승되는 것으로 보이며, 무결정성인 PEO/PECH (80 : 20) 블렌드계에는 PEO 결정영역이 존재하지 않으므로 PEO 결정의 용융거동과는 상관없이 완전한 이온전도도의 상승을 보이는 것으로 생각

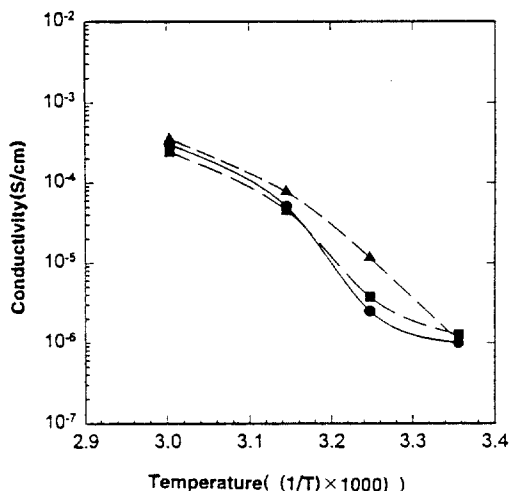


Figure 11. Temperature effect on ionic conductivity of PEO/PECH/LiClO₄ (20 wt%). (●) PEO/PECH (100:0), (■) PEO/PECH (90:10), (▲) PEO/PECH (80:20).

된다. 한편 DSC 결과에 의하면 PEO/PECH (90:10) 블렌드계는 결정성이 관찰되지 않았으나 (Fig. 5 참조), 이온전도도가 50 °C 이상에서 증가된다는 점은 DSC의 측정범위 밖에서의 결정성 또는 사슬의 mobility 제한이 원인이 아닌가 생각되었다.

PECH의 영향: PEO에 PECH가 첨가됨에 따른 이온전도도의 변화를 조사하고 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. LiClO₄는 30 wt%를 첨가하였는 바, 이때 블렌드계가 순수한 PEO보다 약간 낮은 이온전도도를 보여주고 있다. 이는 LiClO₄를 30 wt% 첨가하면 PEO는 모두 무정형 상태가 됨으로서 PECH와의 블렌딩에 의한 결정 파괴효과가 더 이상 존재하지 않고 오히려 PECH가 이온전도를 방해하는 것으로 해석된다. PECH를 함유한 SPE의 온도변화에 따른 이온전도도 변화추이는 Fig. 13과 같은데, PEO계 전해질이 모든 온도에서 블렌드계 SPE보다 조금 높은 이온전도도를 보이며 온도의존성은 순수한 PEO계 SPE보다 크다. 또한 LiClO₄ 함량이 낮을 때 (20wt%)와는 달리 PEO의 T_m 부근에서의 급격한 이온전도도의 변화는 관찰되지 않는다. 이는 LiClO₄ 30 wt% 첨가 시에는 PEO의 결정부분이 완전히 사라지기 때문인 것으로 보인다.

가소제 효과: Fig. 14는 propylene carbonate (PC)를 가소제로서 30 wt% 첨가하였을 때의 이온

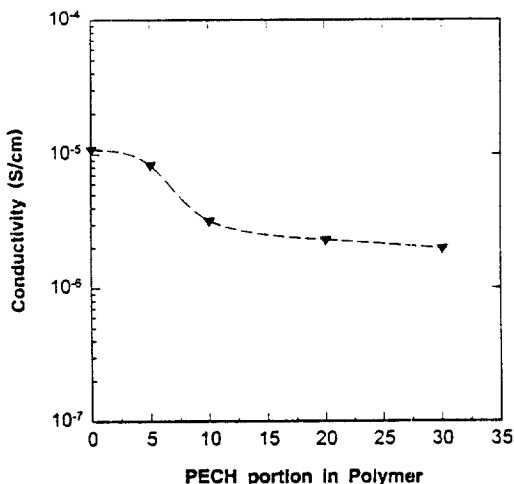


Figure 12. Ionic conductivity of PEO/PECH/LiClO₄ (at 25 °C) (▼) LiClO₄ 30 wt%.

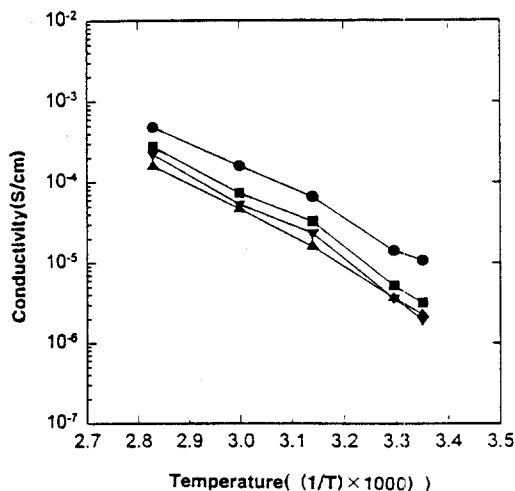


Figure 13. Temperature effect on ionic conductivity in PEO/PECH/LiClO₄ (LiClO₄ 30 wt%). (●) PEO/PECH (100:0), (■) PEO/PECH (90:10), (▲) PEO/PECH (80:20), (▼) PEO/PECH (70:30).

전도도 결과이다. PC가 30 wt% 첨가되어도 매트릭스로 작용하는 것은 고분자이기 때문에 PC는 단지 고분자의 T_g 를 낮추는 가소제 역할을 하게 된다. 온도변화에 따라 PEO/PECH (100:0)에 LiClO₄ (30 wt%) 및 PC (30 wt%) 첨가시 가장 높은 이온전도도를 보여주며, PECH가 첨가된 계는 그보다 낮은 이온전도도를 나타낸다. 이때 PC가 함유됨에

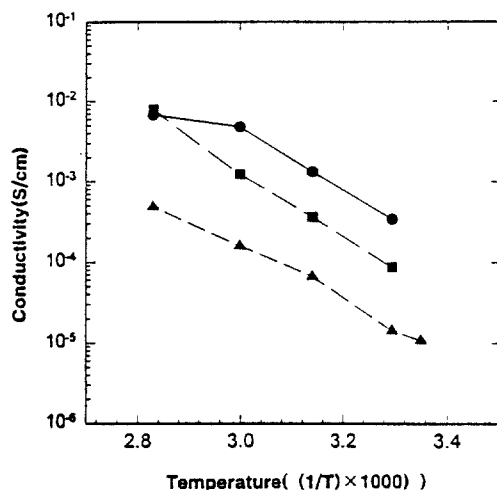


Figure 14. Plasticizer effect on ionic conductivity of PEO/PECH/LiClO₄ SPE. (●) PEO/PECH (100:0)/LiClO₄ (30 wt%)/PC (30 wt%), (■) PEO/PECH (90:10)/LiClO₄ (30 wt%)/PC (30 wt%), (▲) PEO/PECH (100:0)/LiClO₄ (30 wt%).

따라 모두 1~2 order 가량 높은 이온전도도를 보여 주고 있다. 이는 첨가된 PC에 의해 T_g 가 -50 °C 부근으로 저하됨으로서 이온의 이동성이 증가되었기 때문인 것으로 보인다.

결론

고분자 전해질로 가장 잘 알려져 있는 PEO/LiClO₄ 계 고분자 전해질에 PECH를 블렌딩하고 이온전도도와 열적 성질을 조사하여 다음의 결론을 얻었다.

1) PEO계에서는 26 wt% LiClO₄ 첨가시 결정영역은 거의 사라지는데 비해 PEO/PECH계에서는 적은 량의 리튬염이 첨가되어 PEO의 결정성장이 파괴됨을 확인하였으며, PEO의 결정성장은 LiClO₄는 물론 PECH에 의하여 방해받으며 이때 상승작용이 나타남을 알았다.

2) PEO/PECH/LiClO₄계의 이온전도도는 LiClO₄가 20 wt% 이하로 첨가되었을 때는 PEO/PECH (80 : 20) 블렌드계가 가장 높은 값을 가지나, 30 wt% 이상에 PECH가 첨가될수록 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이것은 PEO의 결정영역의 유무와 직접적인 관계가 있는 것으로 해석되며, PEO는 무정형

의 구조를 가질수록 이온전도도를 증가시킴을 확인하였다.

3) PECH가 첨가됨에 따라 PEO 박막의 기계적 강도는 증가하는 반면, PECH와 염과의 친화력은 PEO와 염과의 그것보다 커서 이온의 이동을 방해하는 것으로 보인다. 따라서 PECH는 제막특성의 보완 효과를 갖는데 비해 이온전도도의 저해를 초래한다.

4) SPE의 T_g 를 감소시키는 경우 이온전도도는 현저하게 증가될 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 전기연구소의 에너지기술개발 위탁사업의 일환으로 수행된 바 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, "Polymer Electrolyte Reviews I and II", Elsevier, New York, 1987 and 1989.
2. T. Gotoh, *Kobunshi*, **44**, 56 (1995).
3. M. Morita and Y. Matsuda, *Kobunshi*, **44**, 60 (1995).
4. J. M. Parker and P. V. Wright, *Polymer*, **14**, 589 (1973).
5. M. B. Armand and M. Duclot, Eur. Pat. 0013109, prior. Fr 7832976 (1978).
6. M. B. Armand and T. Jacobsen, *Electrochim. Acta*, **27**, 1671 (1982).
7. R. D. Armstrong and M. D. Clarke, *Electrochim. Acta*, **29**, 1443 (1984).
8. C. S. Harris, D. F. Shriver, and M. A. Ratner, *Macromolecules*, **19**, 987 (1986).
9. D. W. Xia and J. Smid, *Solid States Ionics*, **14**, 221 (1984).
10. A. Revillon and T. Hamaide, *Polym. Bull.*, **6**, 235 (1982).
11. J. M. G. Cowie, A. C. S. Martin, and A. M. Firth, *Br. Polym. J.*, **20**, 247 (1988).
12. J. R. Caraven and J. R. M. Gilles, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 81 (1986).
13. A. Bouridah, H. Cheradam, and J. F. Lenest, *Solid States Ionics*, **15**, 233 (1985).
14. M. Watanabe, M. Kanba, and I. Shinohara, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **2**, 741 (1981).
15. E. Tsuchida and K. Tsunemi, *Electrochim. Acta*, **28**, 591 (1983).
16. R. Spindler and D. F. Shriver, *Macromolecules*, **19**, 347

- (1986).
17. I. E. Kelly, J. R. Owen, and B. C. H. Steele, *J. Power Source*, **14**, 13 (1985).
 18. I. E. Kelly, J. R. Owen, and B. C. H. Steele, *J. Electroanal. Chem.*, **168**, 467 (1984).
 19. L. C. Hardy and D. F. Shriver, *Macromolecules*, **17**, 975 (1984).
 20. K. M. Abraham, M. Alamgir, and R. K. Reynolds, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3576 (1989).
 21. W. Wieczorek, K. Such, Z. Florjanczyk, and J. Przyluski, *Electrochim. Acta*, **37**, 1565 (1992).
 22. W-T. Whang, L-H. Yang, and Y-W. Fan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 923 (1994).
 24. K. E. Min, J. S. Chiou, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **28**, 1721, (1987).
 25. K. Nagaoka, H. Naruse, and I. Shinohara, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **22**, 659 (1984).
 26. R. Spindler and D. F. Shriver, *Macromolecules*, **19**, 347 (1986).
 27. L. C. Hardy and D. F. Shriver, *Macromolecules*, **17**, 975 (1984).
 28. M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, F. Inoue, and T. Kobayashi, *Polym. J.*, **17**, 549 (1985).
 29. J. M. G. Cowie and Agnes C. S. Martin, *Polymer*, **28**, 627 (1987).
 30. M. Z. A. Munshi and B. B. Owens, *Polym. J.*, **20**, 577 (1988).
 31. M. Z. A. Munshi, B. B. Owens, and S. Nguyen, *Polymer J.*, **20**, 597 (1988).
 32. M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, and N. Ogata, *Polymer J.*, **18**, 809 (1986).
 33. M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, F. Inoue, T. Kobayashi, and Z. Ohtaki, *Polymer J.*, **16**, 711 (1984).
 34. M. L. Kaplan, E. A. Reitman, and R. J. Cava, *Polymer*, **30**, 504 (1989).
 35. C. C. Lee and P. V. Wright, *Polymer*, **23**, 681 (1982).
 36. D. R. Payne and P. V. Wright, *Polymer*, **23**, 690 (1982).
 37. J. A. Siddiqui and P. V. Wright, *Polymer Commun.*, **28**, 5 (1987).
 38. H. Yang and G. C. Farrington, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **31**, 157 (1993).