

자외선 경화형 고분자 전해질의 제조 및 가교밀도에 따른 이온전도 특성

문성인[†] · 박인주^{*} · 진봉수 · 진창수 · 김우식^{*}

한국전기연구소 전자기술연구팀, *경북대학교 고분자공학과

(1997년 8월 7일 접수)

Preparation of UV-crosslinked Polymer Electrolyte and the Effect of Crosslinking Density on Ion Conductive Properties

Seong-In Moon[†], In-Joo Park^{*}, Bong-Soo Jin, Chang-Soo Jin, and Woo-Sik Kim^{*}

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

^{*}Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

[†]e-mail : simoon@keri.re.kr

(Received August 7, 1997)

요 약: Poly(ethylene glycol) ethyl ether methacrylate, poly(ethylene glycol)diacrylate, lithium salts 및 가소제로서 propylene carbonate와 ethylene carbonate를 사용하여 자외선경화된 고분자 전해질을 제조하였다. 고분자 전해질의 이온전도도는 가소제의 양에 비례하여 증가하였으나 기계적 물성을 고려할 때 고분자에 대해 55 wt% 정도가 최적이었다. 가소제 함량 및 ethylene oxide 반복단위에 대한 리튬이온의 몰비가 10일 때 이온전도도가 가장 높았으며 그 값은 1.9×10^{-3} S/cm이었다. 자외선경화된 고분자 전해질의 이온전도도는 Vogel-Tamman-Fulcher equation에 따르는 온도의존성을 나타내었는데, 이는 고분자의 분절운동이 리튬이온의 이동에 중요한 역할을 한다는 것을 뜻한다. 사용된 리튬염의 종류에 따라 이온전도도는 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ S/cm 범위에서 다소 차이를 보였다. 가교밀도가 낮을수록 이온전도도가 높았으며 낮은 가교밀도의 고분자 전해질이 높은 가교밀도의 고분자 전해질에 비해 보다 상분리된 구조를 나타내었다. Linear sweep voltammetry 실험결과 고분자 전해질은 4.9 V까지 전기화학적으로 안정하였다.

ABSTRACT: UV cured polymer electrolytes were prepared from poly(ethylene glycol) ethyl ether methacrylate, poly(ethylene glycol)diacrylate, lithium salts, and propylene carbonate and ethylene carbonate were used as plasticizers. The ionic conductivity of the polymer electrolytes was increased with the amount of the plasticizers but optimum content of the plasticizers was about 55 wt% based on the weight of the polymer in the consideration of their mechanical property. The highest ionic conductivity was 1.9×10^{-3} S/cm when the mol ratio of ethylene oxide repeating unit to Li^+ was 10. It was found that the temperature dependency of the ionic conductivity followed Vogel-Tamman-Fulcher equation, which indicates that the segmental motion of the polymer chains acts as an important role in transportation of Li ion. The ionic conductivity was varied with the kinds of lithium salts in the range of $10^{-3} \sim 10^{-4}$ S/cm. The polymer electrolyte with lower crosslinking density had more phase-separated structure and showed higher ionic conductivity comparing with the polymer electrolyte with higher crosslinking density. From the result of linear sweep voltammetry, the polymer electrolytes were shown to be electrochemically stable up to 4.9 V.

Keywords: polymer electrolyte, crosslinking density, ionic conductivity, VTF equation, linear sweep voltammetry.

서 론

정밀 전기 전자기기의 소형화, 고성능화 추세에 따라 소형경량의 에너지밀도가 높은 리튬이차전지 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. 현재 비수용성 유기용매를 사용하는 리튬이온이차전지는 안전성 및 누액 등의 문제점이 있으므로 이를 해결하기 위한 많은 연구가 활발히 진행 중이다.¹⁻³ 고분자 전해질을 사용하는 리튬고분자전지 (lithium polymer battery; LPB)는 리튬이온이차전지와 비교해 볼 때 고분자와 리튬의 반응성이 액체 전해질을 사용하는 경우에 비해 낮고 높은 에너지밀도를 갖기 때문에 대면적 박막전지의 제조가 용이하며 전해질이 박막필름의 형태이므로 분리막이 별도로 필요하지 않으며 전지의 모양을 자유롭게 디자인할 수 있으며, 특히 누액문제가 없어 안전성 등의 여러 가지 장점을 지니고 있다.

Fenton이 이온전도성 고분자를 처음 발견한 이후 1975년 Wright가 poly(ethylene oxide)(PEO) 고분자의 알칼리 금속염 복합체가 고분자의 분절운동에 의해서 리튬이온의 이동이 가능하여 상온에서 이온전도성을 나타낸다는 것을 발표하였으며, 1978년 Armand 등은 PEO와 리튬염과의 착체를 리튬전지용 고체고분자 전해질 (solid polymer electrolyte; SPE)로서의 사용을 제안하였다.⁴⁻⁶ 그러나 이러한 고분자 전해질은 PEO의 결정성으로 인하여 상온에서 리튬이온의 이동도가 비교적 낮기 때문에 90 °C 정도의 고온에서야 비로소 10^{-4} S/cm 이상의 이온전도도를 보이나 상온에서는 약 10^{-6} S/cm의 낮은 이온전도도를 나타내기 때문에 리튬이차전지에 적용할 수 없었다. 따라서 PEO-리튬염 복합체의 문제점을 개선 또는 해결하기 위해 결정화도가 낮으면서도 유리전이온도가 낮으며 염의 용해가 용이한 고분자를 합성하기 위한 노력이 활발히 진행되고 있다. 그 대표적 예로서 Cameron 등은 PEO 주쇄에 ethylene oxide 반복단위가 아닌 다른 반복단위를 도입하여 결정화도와 유리전이온도가 낮은 고분자를 LiClO_4 와 복합체로 만들었을 때 이 복합체는 상온에서 약 10^{-5} S/cm의 이온전도도를 나타낸다고 보고하였다.⁷ Xia와 Bannister 등은 ethylene oxide 반복단위를 측쇄로 가진 methacrylate계 고분자를 사용하였는데 측쇄의 길이가 22일 때, LiClO_4 와 혼합하여 3×10^{-5} S/cm의 이

온전도도를 나타낸다고 보고하였다.^{8,9} Poly(siloxane) 또는 poly(phosphazene)과 같은 매우 유연한 무기고분자를 주쇄로 하여 ethylene oxide 반복단위를 측쇄 또는 주쇄에 도입한 고분자 전해질도 보고되었는데, 이러한 예로서는 poly(dimethyl siloxane-co-ethylene oxide)와 poly(ω -methoxy poly(oxy-ethylene) ethoxy] methyl silane)을 들 수 있으며 이들의 이온전도도는 상온에서 약 10^{-4} S/cm로 보고되었다.^{10,11}

한편 사슬의 규칙성을 방해하여 무정형화하는 방법 이외에도 가교구조를 만들어 결정화도를 낮추고 기계적 물성을 높이려는 연구도 많이 진행되고 있다. Morita 등은 methoxy (poly ethylene glycol) methacrylate 및 poly(ethylene glycol) dimethacrylate를 혼합하여 자외선을 이용한 광경화 반응을 통해 고분자 전해질을 제조하였으며, 약 10^{-4} S/cm의 이온전도도를 나타낸다고 보고하였다.¹² 또한 poly(ethylene glycol)에 electron beam을 조사하여 만든 가교구조의 고분자 전해질은 2×10^{-3} S/cm의 이온전도도를 가진다고 보고되었다.¹³ 다른 고분자와의 블렌딩에 의해 이온전도도 및 기계적 물성을 개선하기 위한 연구도 많이 진행되고 있다. W. T. Whang 등은 PEO와 poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 블렌딩체가 PEO계 고분자 전해질보다 높은 이온전도성을 나타낸다고 보고한 바 있고,¹⁴ K. M. Abraham 등은 poly(phosphazene)과 poly(olefin oxide)계 블렌딩시스템이 PEO계 고분자 전해질보다 높은 이온전도성을 나타낼 뿐만 아니라, 기계적 물성도 향상되었다고 보고하였다.¹⁵

자외선 (ultraviolet : UV)을 이용하여 가교된 구조의 고분자를 가소화시켜 고분자 전해질을 제조할 경우 제조공정이 보다 간단해질 수 있으며, 에너지가 비교적 적게 소모되고 또한 용매를 별도로 사용하지 않기 때문에 용매에 의한 환경오염을 최소화시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나 현재까지 전기화학적 특성 및 리튬이차전지로의 적용에 관한 연구는 많이 보고되지 않았으며, 최근에는 비로소 활발히 연구되고 있는데 UV 경화형 고분자 전해질의 가교밀도에 따른 이온전도도에 관한 연구는 알려진 것이 거의 없다.¹⁶⁻¹⁸ 따라서 본 연구에서는 측쇄에 ethylene oxide 반복단위를 가지는 poly(ethylene glycol) ethyl ether

methacrylate (PEGEEM), 2개의 탄소-탄소 이중결합을 가진 poly(ethylene glycol)diacrylate (PEGDA), 가소제인 propylene carbonate (PC)와 ethylene carbonate (EC), 그리고 각종 리튬염을 혼합한 후 자외선을 이용하여 광경화반응시켜 가교밀도를 달리하는 고분자전해질 필름을 제조하고 이의 모폴로지를 SEM을 이용하여 분석하였으며, stainless steel (SUS) 및 lithium (Li)을 이용하여 SUS/SPE/SUS, Li/SPE/SUS cell을 구성하였다. 이 cell을 이용하여 리튬염 함량 및 종류, 가소제 함량에 따른 이온전도도 및 전기화학적 안정성을 연구하였으며, 특히 가교밀도에 따른 이온전도도를 모폴로지와 연관하여 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 사용한 PEGEEM (MW=246, Aldrich Co.) 및 PEGDA (MW=302, Polyscience Co.)는 시약급을 정제없이 그대로 사용하였다. 리튬염으로 LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 및 LiCF_3SO_3 (순도: 99%, Aldrich Co.), 광개시제로는 methylbenzoylformate (Aldrich Co.), 고분자전해질의 기계적 물성개선을 위해 소량 첨가한 고분자량의 PEO (MW=2000000, Aldrich Co.)를 정제없이 그대로 사용하였다. 가소제로 사용한 EC (순도: 98%, Aldrich Co.)와 PC (순도: 99% Aldrich Co.)는 activated molecular seive (5 Å)를 이용하여 수분을 제거하여 사용하였다.

고분자전해질의 제조. UV경화된 고분자전해질을 제조하기 위해 PC와 EC의 1:1 mol비의 혼합가소제를 만들고 이 용액에 각종 리튬염 (LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 및 LiCF_3SO_3)을 별도로 용해시켰다. 이때 LiClO_4 의 경우 리튬염 1 mol당 ethylene oxide 반복단위의 몰비를 각각 6, 8, 10, 및 18로 변화시켰으며 기타 리튬염의 경우에는 10으로만 고정시켰다. 리튬염을 완전히 용해시킨 후, ethylene oxide 반복단위를 가지고 있어서 리튬염의 해리능력을 지닌 PEGEEM과 리튬염의 해리와 가교가 모두 가능한 PEGDA를 각종 몰비로 이 용액에 혼합하였다. 이때 PEGEEM:PEGDA의 몰비를 변화시켜 가면서 가교도가 다른 고분자전해질 필름을 다음과 같이 제조

하였다. 혼합물을 20분간 교반시킨 후 다시 물성개량의 목적으로 고분자량의 PEO를 PEGEEM과 PEGDA를 합한 질량의 7 wt% 첨가한 뒤 이 용액을 6시간동안 충분히 교반시켜 녹인 후 PEGEEM과 PEGDA를 합한 질량의 1.5 wt%에 해당하는 광개시제 methylbenzoylformate를 넣은 뒤 이 용액을 유리판에 캐스팅한 후 UV광원으로 20 cm 거리에서 5분간 노광시켰다. 사용한 UV광원은 고압수은 등이었으며 λ_{max} 는 365 nm이었다. UV 노광이외의 모든 과정의 실험은 아르곤으로 충전된 dry box내에서 행하였다.

이온전도도 및 전기화학적 안정성을 조사하기 위하여 상기의 방법으로 제조한 고분자전해질을 2×2 cm 또는 1×1 cm 크기로 잘라 SUS/SPE/SUS 및 Li/SPE/SUS의 cell을 구성하였다. 각각 다른 성분的高분자전해질의 조성표시는 UV-SPE (X, Y, LiZ)로 나타내었는데 X는 EO/Li의 몰비, Y는 PEGEEM과 PEGDA의 고분자성분과 가소제를 합한 전체질량에 대한 가소제의 wt%를 그리고 LiZ는 각각의 리튬염의 종류를 의미한다.

이온전도도 측정. UV경화된 고분자전해질의 이온전도도를 알아보기 위하여 AC impedance를 측정하였다. 먼저 이온전도도의 측정은 SUS를 electrode로 사용하여 SUS/SPE/SUS cell을 구성한 후, 외부수분과의 부반응을 억제하기 위해 blue bag을 이용하여 진공밀폐를 시킨 다음 AC impedance 분석법을 이용하여 분석하였다. 고분자전해질의 AC impedance spectrum은 Zahner Electric사의 IM6 impedance measurement system을 사용하여 교류전압의 진폭을 5 mV로 2 MHz~100 mHz의 주파수범위내에서 측정하여 얻었다. 이렇게 측정한 임피던스 값을 고분자전해질의 두께와 면적으로부터 아래식을 이용하여 이온전도도를 계산하였다.

$$\sigma (\text{S/cm}) = \frac{t}{R_b \cdot S} \quad (1)$$

σ : 이온전도도

t : 고분자전해질 두께 (cm)

S : 접촉면적 (cm^2)

R_b : 고분자전해질 저항 (Ω)

전기화학적 안정성 조사. UV경화된 고분자 전해질의 전기화학적 특성 및 안정성을 알아보기 위하여 SUS전극을 작업전극 (working electrode)으로, Li 전극을 상대전극 (counter electrode) 및 기준전극 (reference electrode)으로 하는 Li/SPE/SUS의 1 × 1 cm의 cell을 구성한 다음 IM6 impedance measurement system을 이용하여 리튬염의 종류에 따른 고분자 전해질의 LSV (linear sweep voltammetry)를 상온에서 개로전압 (open circuit voltage) ~5.5 V영역에서 1 mV/sec의 scan rate로 측정하였다.

SEM 측정. 고분자 전해질 표면의 모폴로지를 알아보기 위해 진공에서 금도금한 시편의 표면사진을 scanning electron microscopy (SEM, hitachi사, S-2700)을 사용하여 1000배의 배율로 측정하였다.

결과 및 고찰

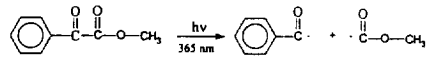
고분자 전해질의 제조. 광개시제로 사용한 methylbenzoylformate는 UV에 의해 광분해되어 광개시반응을 일으킬 수 있는 라디칼이 된다. 이렇게 생성된 라디칼에 의해 PEGEEM과 PEGDA의 탄소-탄소 이중결합과 반응하여 중합이 진행되며, PEGDA가 2개의 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있으므로 가교반응이 일어난다. Scheme 1에 이때의 예상되는 반응을 나타내었다. 이러한 방법으로 제조된 고분자 전해질내에서 리튬염은 가소제분자 또는 ethylene oxide 반복단위에 의해 해리되어 자유이온 (free ion)으로 존재하여 이온전도를 나타내게 된다.

한편 제조된 고분자 전해질 필름은 매우 투명하였기 때문에 이것으로부터 비결정성 고분자임을 알 수 있었으며 기계적 물성은 가교밀도가 증가할수록 brittle하였고 감소할수록 soft하였다.

가소제 함량에 따른 이온전도도. 전극이 고분자 전해질내의 전하운반체에 대한 공급원의 역할을 할 수 없는 경우의 전극을 비활성전극 (nonactive electrode ; blocking electrode)이라 하며 전하운반체에 대한 공급원의 역할을 할 수 있는 경우를 활성전극 (active electrode ; non blocking electrode)이라고 한다.

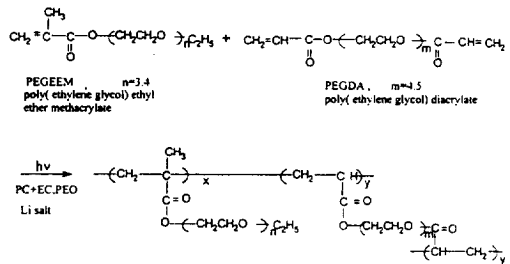
Fig. 1에 비활성전극인 SUS전극으로 구성된 SUS/SPE/SUS cell에서의 고분자 전해질의 bulk저항을

Initiation



methylbenzoylformate

Crosslinking



Scheme 1. Synthetic scheme of polymer electrolyte by UV curing.

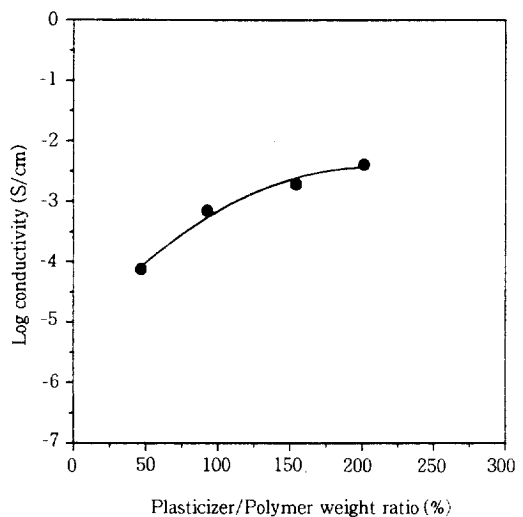


Figure 1. Ionic conductivities as a function of plasticizer content: Cell configuration, SUS/UV-SPE (10, Y, LiClO₄)/SUS; temperature, 298K.

교류임피던스법을 이용하여 구하여 혼합가소제의 함량에 따라 나타내었다. 가소제의 함량을 달리한 동일 조성의 고분자 전해질에서는 첨가한 가소제의 양에 비례하여 이온전도도가 증가하였다. 본 실험에서 제조한 UV경화된 고분자 전해질의 경우 광가교된 구조 내에 들어있는 가소제는 가교구조로 인해 가교 site에

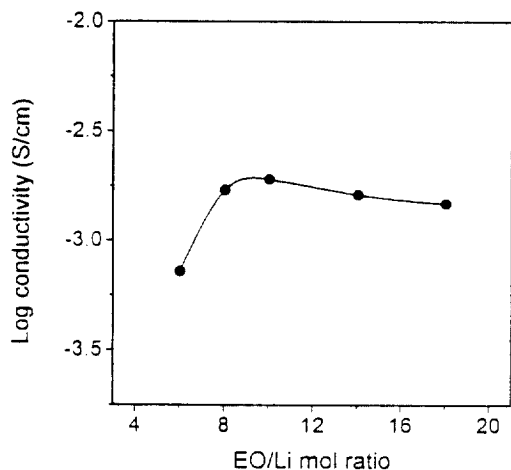


Figure 2. Ionic conductivities as a function of EO/Li⁺ mol ratio: Cell configuration, SUS/UV-SPE (X,55, LiClO₄)/SUS; temperature, 298K.

잡혀있는 상태이다. 리튬염을 해리하여 리튬이온으로 만들어주는 역할을 하는 것은 고분자사슬의 ethylene oxide 반복단위 뿐만 아니라, 가소제 또한 그 역할을 하게 된다. 그러므로 가소제의 함량에 비례하여 이온전도도가 증가하게 된다. 그러나 한편으로는 가소제의 양이 지나치게 많아지게 되면 고분자전해질은 기계적 물성이 매우 떨어져서 free standing film이 형성되지 않았다. 본 실험의 경우 고분자총중량에 대해 가소제가 약 55 wt%를 초과할 경우 충분한 기계적 물성을 유지할 수 없었다. 따라서 이후의 실험은 이온 전도도와 기계적 물성을 동시에 고려하여 55 wt% 정도로 제조하였다.

리튬염 함량에 따른 이온전도도. 혼합가소제의 양이 일정할 때의 ethylene oxide/Li⁺의 몰비에 따른 이온전도도의 변화를 알아보았다. Fig. 3은 PC와 EC의 혼합가소제를 고분자중량에 대해 55 wt%로 혼합하였을 때 EO/Li⁺의 몰비에 따른 이온전도도를 나타낸 것이다. EO/Li⁺의 몰비가 10인 경우가 상온에서 가장 높은 이온전도도를 나타내 보이고 있는데, 이러한 이유는 이온전도도는 전하운반체의 수에 비례하여 증가하지만 일정농도 이상의 염이 첨가되면 그 이동도가 감소하기 때문이다. 따라서 LiClO₄를 리튬염으로 사용한 경우 최적의 EO/Li⁺는 10으로 확인되었으며 이때 상온에서의 이온전도도는 1.9×10^{-3} S/cm

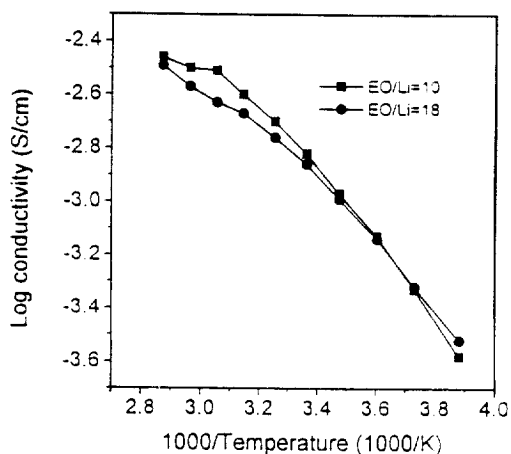


Figure 3. Temperature dependency of ionic conductivity of SPEs according to the EO/Li⁺ = 10 and 18: Cell configuration, SUS/UV-SPE (X,55,LiClO₄)/SUS.

였다.

온도에 따른 이온전도도. 이온전도도의 온도의존성은 전하운반기구에 대한 정보를 제공해 준다. 대부분의 고분자전해질은 Arrhenius equation이나 two Arrhenius equation 및 VTF (Vogel-Tamman-Fulcher) equation의 온도의존성을 나타낸다고 보고되어 있다. 일반적으로 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)의 겔형 고분자전해질은 Arrhenius 형태를 따르고¹⁹ PMMA의 겔형 전해질은 VTF 형태를 따른다고 알려져 있다.²⁰ VTF 식은 아래의 식 (2)로 나타낼 수 있다.

$$\sigma = AT_2^{-1/2} \exp[-E_0(T-T_0)] \quad (2)$$

여기서 σ 는 이온전도도, A 는 전하운반체의 이동도²¹ 또는 그 갯수와 비례하는²² pre-exponential factor, E_0 는 Arrhenius equation으로부터 얻을 수 있는 apparent activation energy, 그리고 T_0 는 T_g 와 관련된 온도로서 T_g 보다 약 30~50 °C 정도 낮은 값을 지닌다고 알려져 있다.^{21,23}

EO/Li⁺가 각각 10과 18인 고분자전해질의 이온전도도를 온도에 대하여 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 경우 이온전도도는 concave-down 형태의 VTF 곡선을 나타내었다. 이 그림에서 곡선의

결보기 기울기는 전하운반체의 activation energy에 관계되며 $EO/Li^+ = 10$ 이 $EO/Li^+ = 18$ 인 경우보다 높았다. 두가지 고분자전해질의 이온전도도가 5°C 보다 높은 온도구간에서 리튬의 함량이 높은 $EO/Li^+ = 10$ 인 경우가 $EO/Li^+ = 18$ 인 경우보다 이온전도도가 높고, 또한 기울기에 관계하는 apparent activation energy가 큰 이유는 저온에서 ion cluster로 존재하는 자유이온들이 고온에서는 해리되어 이온전도에 참여하기 때문으로 해석된다. 또한 각각의 parameter를 VTF equation으로 fitting하여 계산이 가능하며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 이 Table에서 알 수 있듯이 pre-exponential factor는 $EO/Li^+ = 10$ 인 경우가 $1.65 \text{ Scm}^{-1}\text{K}^{1/2}$ 으로서 $EO/Li^+ = 18$ 인 경우보다 큰 값을 가지는 것으로 계산되었으며, apparent activation energy 또한 544 J/mol 로서 $EO/Li^+ = 18$ 인 경우보다 높게 나타났으며, 유리전이온도와 관계되는 T_0 또한 리튬염의 함량이 상대적으로 많은 $EO/Li^+ = 10$ 인 경우가 보다 큰 값을 가지는 것으로 계산되었다. 이 계산치들의 대소관계는 온도에 대해서 이온전도도를 log플롯한 Fig. 3에서 예상했던 값과 잘 부합되었다.

가교밀도에 따른 이온전도도를 알아보기 위하여 PEGEEM과 PEGDA의 물비를 달리하여 제조한 고분자전해질의 온도에 따른 이온전도도를 Fig. 4에 나타내었다. 이러한 경우 PEGDA의 물비가 증가할수록 즉 가교밀도가 증가할수록 이온전도도는 감소하였다. 이러한 이유는 가교밀도가 증가할수록 고분자전해질의 분절운동이 어렵기 때문이다.

또한 고온에서 저온영역으로 갈수록 그 차이가 증가하고 있다. 그 이유는 고온에서는 가교밀도가 커더라도 고분자분절운동이 일어날 수 있지만 이에 비해 저온에서는 가교밀도가 크면 고분자분절운동이 일어나기 어렵기 때문이라 생각된다.

가교밀도에 따른 이온전도도와 고분자전해질의 표면구조와의 관계를 알아보기 위해 SEM을 이용하여 표면분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 가교밀도가 가장 높은 (a)의 경우 가교속도가 고분자와 가소제의 상분리 속도보다 빠르기 때문에 상분리가 일어나기 전에 가교반응이 진행된다고 가정할 수 있다. 따라서 가소제와 고분자는 상분리없이 연속상으로 존재하며 리튬이온은 대부분 이러한 연속상을

Table 1. VTF Parameter Values of Figure 4

EO/Li	A $\text{Scm}^{-1}\text{K}^{1/2}$	E_0	T_0
10	1.65	544	173
18	0.72	426	167

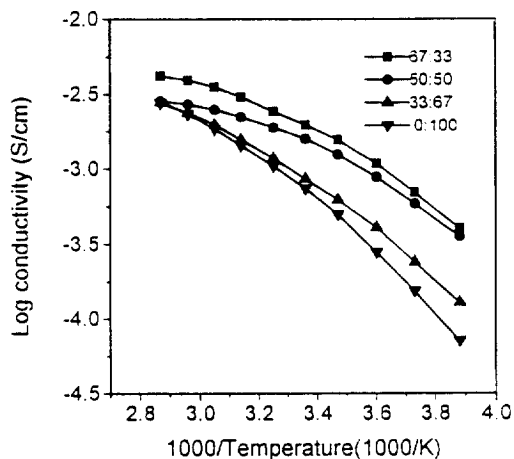


Figure 4. Temperature dependency of ionic conductivity of SPE according to the different mol ratio of PEGEEM to PEGDA: Cell configuration, SUS/UV-SPE (10,55, LiX)/SUS; temperature, 298K.

통해서 이동이 가능하지만 이 경우 리튬이온의 이동은 가교점에 의해서 방해받을 것으로 생각된다. 그러나 (d)와 같이 PEGDA에 비해서 PEGEEM의 양이 상대적으로 많을 경우 이와는 반대로 가교반응의 속도가 상분리속도보다 낮기 때문에 가교반응이 진행될 동안 상분리가 어느 정도 진행될 수 있고 그 결과 SEM사진에서 보이듯이 상분리된 모폴로지를 가지는 것으로 해석된다. 이 경우 리튬이온은 가소제 phase에서 매우 빠른 속도로 이동 가능하므로 이온전도도가 (a)에 비해 상대적으로 높은 것으로 생각된다. 상온에서의 이온전도도는 (a)가 $7.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, (b)가 $8.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, (c)가 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, (d)가 $1.9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 로서 위에서 설명한 바와 같이 가교밀도가 감소할수록 이온전도도가 증가하였다.

Fig. 6은 리튬염의 종류에 따른 이온전도도의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 것처럼 이온전도도는 concave-down 형태의 VTF 곡선을 나타내었다. 리튬염으로서 LiClO_4 를 사용한 경우가

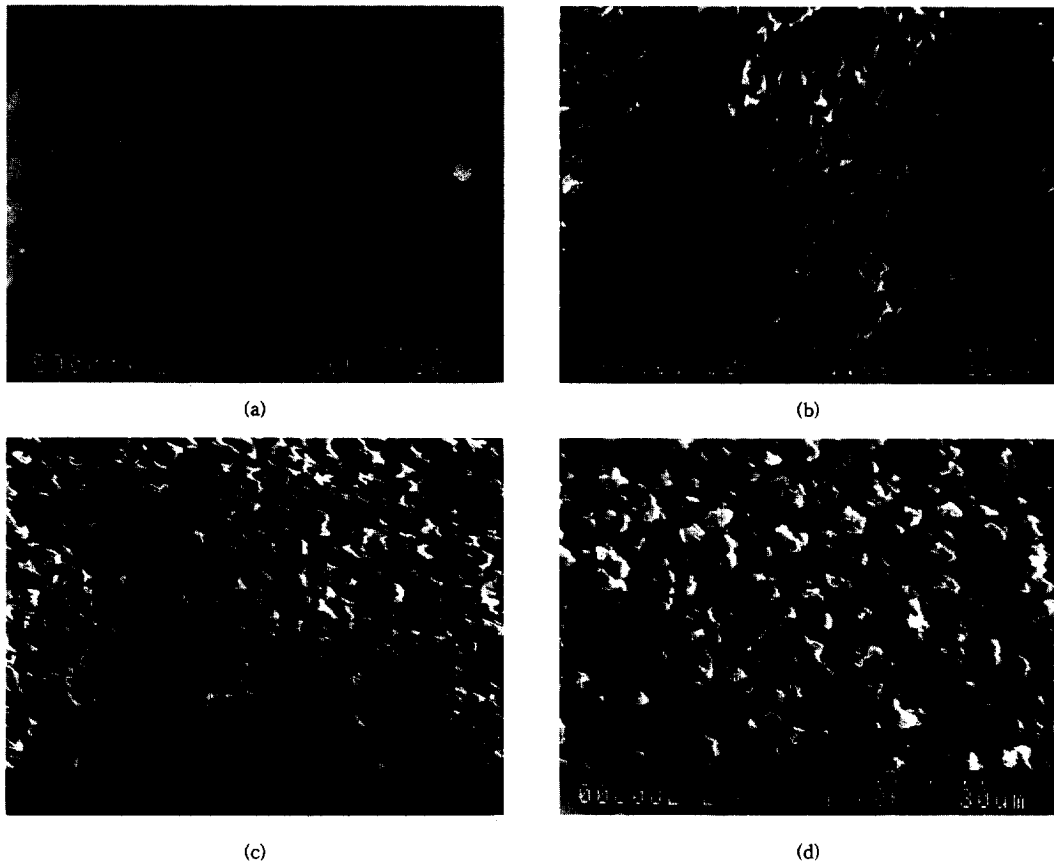


Figure 5. Scanning electron micrograph of UV-SPE(10,55,LiClO₄) with different mol ratio of PEGEEM to PEGDA: (a) 0:100, (b) 33:67, (c) 50:50, and (d) 67:33.

전 온도영역에서 가장 높은 이온전도도를 보였다. 그러나 이 값은 EO/Li⁺이 10인 경우만을 실험한 것이므로 각각의 리튬염이 서로 다른 최적의 EO/Li⁺ 값을 갖게 되면, 리튬염의 종류에 따라 최적의 이온전도도가 변화할 수 있다. 상온에서의 이온전도도는 염의 종류에 따라 10⁻³~10⁻⁴ S/cm 범위를 나타내었다.

전기화학적 안정성. 고분자 전해질을 고전압의 리튬이차전지에 응용하기 위해서는 전지의 작동전압범위 내에서 충방전이 진행되는 동안 산화 또는 환원반응에 의해 열화되지 않아야 하므로, 고분자 전해질의 전기화학적 안정성은 중요하다. 따라서 리튬이차전지의 응용에 필요한 전기화학적 안정성을 알아보기 위하여 리튬염의 종류를 달리하여 제조한 고분자 전해질을 사

용하여 Li/SPE/SUS cell을 구성하고 이 cell의 electrochemical stability window를 측정하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

이 그림에서 볼 수 있듯이 측정전류밀도에서 X축에 수직인 성분을 연장하여 교차점으로부터 얻은 고분자 전해질의 분해전위는 LiClO₄인 경우 약 5 V 부근에서 전류밀도의 급격한 증가현상이 나타나고 있으며, 리튬염의 종류에 따라 분해전위가 4.9~5.1 V까지로 관찰되었다. 고분자 전해질의 전기화학적 안정성은 주로 사용된 리튬염의 격자에너지에 달려있으나 이외에도 고분자와 리튬염과의 상호작용, 사용 전극과의 반응여부에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다.²⁴ 그리고 고분자 전해질에 높은 전압이 인가될 때 리튬염이 LiClO₄인 경우 고분자 전해질 내부에서 생

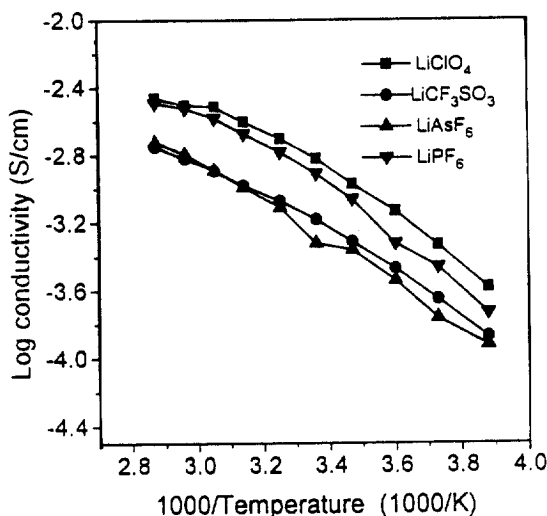


Figure 6. Temperature dependency of ionic conductivities of SPEs with various lithium salts: Cell configuration, SUS/UV-SPE (10,55,LiX)/SUS.

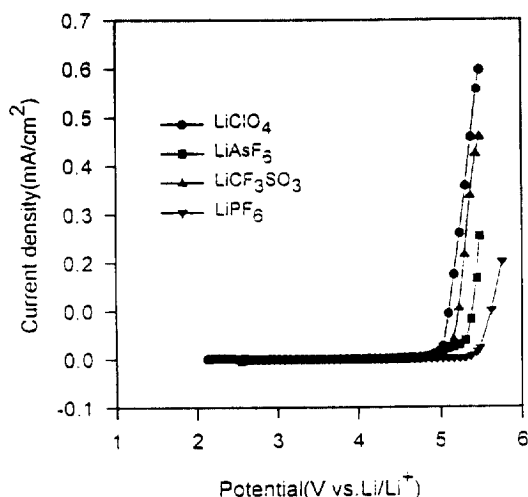
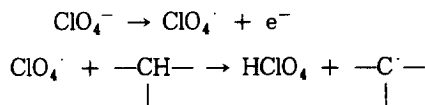


Figure 7. Electrochemical stability measured by linear sweep voltammetry of Li/UV-SPE (10, 55, LiX)/SUS cell at 298K: (a) ClO_4^- , (b) CFS_3O_3^- , (C) AsF_6^- , and (d) PF_6^- .

성되는 음이온이 다음과 같은 반응기구에 의해 고분자사슬을 열화시키는 것으로 생각된다.³

Li/SPE/SUS의 cell의 리튬이 존재하지 않는 SUS전극에서는 다음과 같은 반응이 일어난다.



즉 perchlorate 음이온은 전자를 잃고서 perchlorate라디칼이 되고 이 라디칼은 다시 고분자의 수소와 결합하게 되는 과정을 통하여 고분자전해질의 분해가 진행된다. 다시 설명하면 리튬염으로서 LiClO_4 를 사용한 고분자전해질에서 어떤 전압이상에서 전류밀도가 급격히 높아지는 것은 perchlorate 음이온의 비가역적인 산화반응 또는 고분자중의 수소의 추출에 의한 고분자사슬의 분해로 해석할 수 있을 것이다.

결론

UV경화반응을 이용하여 고분자전해질을 제조하고 가소제의 함량, 리튬염의 종류, 리튬염의 농도 및 온도에 따른 이온전도도와 LSV를 통한 전기화학적 안정성 등의 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PEGEEM과 2개의 탄소-탄소 이중결합을 가진 PEGDA, 가소제로서 PC와 EC, 그리고 각종 리튬염을 혼합한 뒤 이를 광경화반응시켜 투명한 고분자전해질 필름을 제조하였다.

2. 리튬염으로서 LiClO_4 를 사용하여 $\text{EO/Li}^+ = 10$ 인 경우 최적의 가소제의 함량은 고분자전해질 총중량에 대하여 약 55 wt% 정도였으며 이 조성의 고분자전해질은 상온에서 $1.9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 의 이온전도도를 나타내었다.

3. 가교밀도가 감소할수록 이온전도도는 증가하였고 표면분석 결과 고분자와 가소제사이의 상분리된 구조를 보다 더 잘 나타내었다.

4. UV경화된 고분자전해질은 $\text{EO/Li}^+ = 10$ 인 경우 리튬염의 종류와 무관하게 VTF equation의 온도 의존성을 보였고, 상온에서의 이온전도도는 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ 범위에서 리튬염의 종류에 따라 다소 차이가 있었다.

5. 제조된 고분자전해질은 리튬염의 종류에 따라 4.9~5.1 V까지는 전기화학적으로 안정하였다.

감사의 글: 이 연구는 1996~97년도 에너지개발기술 지원센터의 고체고분자전해질 리튬전지개발 연구

비에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Koksang, I. I. Olsen, P. E. Tonder, N. K. Knuden, J. S. Lundsgaard, and Yde-Anderson, *J. Power Sources*, **32**, 175 (1990).
2. C. Arbizzani, M. Mastragostino, T. Hamaide, and A. Guyot, *Electrochimica Acta*, **35**, 1781 (1990).
3. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, "Polymer Electrolyte Reviews I", Elsevier Applied Science, New York, 1987, 1989.
4. P. V. Wright, *Brit. Polymer J.*, **7**, 319 (1975).
5. M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, and N. Ogata, *Polymer Journal*, **18**, 809 (1986).
6. Denis Fauteux, *Electrochemical Science and Technology*, 135, **9**, 2231 (1988).
7. G. G. Cameron, J. L. Harvie, M. D. Ingram, and G. A. Sorrie, *Brit. Polymer. J.*, **20**, 199 (1988).
8. D. W. Xia, D. Soltz, and J. Smid, *Solid State Ionics*, **14**, 221 (1984).
9. D. J. Bannister, G. R. Davies, I. M. Ward, and J. E. McIntyre, *Polymer*, **25**, 1600 (1984).
10. K. Nagaoka, H. Naruse, I. Shinohara, and M. Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 659 (1984).
11. D. Fish, I. M. Khan, E. Wur, and J. Smid, *Brit. Polym. J.*, **20**, 281 (1988).
12. M. morita, T. Fukumasa, M. Motoda, H. Tsutsumi, and Y. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3401 (1990).
13. M. T. Lee, D. R. Shackle, and G. Schwab, U. S. Patent 4,830,939 (1989).
14. W. T. Whang, L. H. Yang, and Y. M. Fan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 923 (1994).
15. K. M. Abraham, M. Alamgir, and R. K. Reynolds, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3576 (1989).
16. I. Olsen and R. Koksang, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 570 (1996).
17. T. Kabata, T. Samura, Y. Matsuda, and M. Watanabe, *Polymers for Advanced Technologies*, **4**, 205 (1993).
18. H. S. ChPE, J. Giaccai, M. Alamgir, and K. M. Abraham, *Electrochimica Acta*, **40**, 2289 (1995).
19. K. Tsunemi, H. Ohno, and E. Tsuchida, *Electrochimica Acta*, **28**, 833 (1983).
20. O. Bohnke, G. Frand, M. Rezrazi, C. Rousselt, and C. Truche, *Solid State Ionics*, **66**, 1106 (1993).
21. F. M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes*, **69**, 320 (1994).
22. I. Albinsson, B. E. Mellander, and J. R. Stevens, *J. Chem. Phys.*, **96**, 681 (1992).
23. J. Owen, in "Comprehensive Polymer Science, 2, Polymer Properties", G. Allen, J. C. Bevington, C. Booth, and C. Price, Eds., Pergamon Press, New York, 1989.
24. J. M. Tarascen and D. Guyomard, *Solid State Ionics*, **69**, 293 (1994).