

PEO-LiCF₃SO₃-EC/DMC-PAN 혼성 전해질의 이온 전도성

이연진 · 최병구†

단국대학교 과학교육과
(1998년 3월 8일 접수)

Ionic Conductivity in PEO-LiCF₃SO₃-EC/DMC-PAN Hybrid Films

Y. J. Lee and B. K. Choi†

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

†e-mail : bkchoi@ns.dankook.ac.kr

(Received March 8, 1998)

요약: 이온전도도가 높으며 균일하고 또 역학적 강도가 우수한 고체 전해질 막을 얻기 위하여 PEO, LiCF₃SO₃, EC와 DMC의 혼합 용매, PAN으로 이루어진 혼성막을 다양한 조성으로 제조하고 전기 전도도 측정과 열분석을 하였다. 유기용매가 많이 포함될수록 대체로 전도도 값이 크며, 28PEO-7LiCF₃SO₃-55EC/DMC-10PAN 막은 30 °C에서 1.6×10^{-3} S/cm로 가장 높은 전도도를 나타내었다. 유기용매 EC/DMC의 양이 많은 전해질 막은 가소화된 PEO-염 전해질이라기보다는 겔-전해질에 가깝다. 이러한 막에서의 Li⁺ 이온의 이동은 겔-전해질에서와 같이, 우선적으로 용매 영역에서 이루어지는 것으로 보인다. 본 연구의 혼성막은 PAN계의 겔-전해질에 버금가는 전도도 값을 가질 뿐만 아니라 기계적 강도도 우수하므로 리튬 고분자 전지의 전해질 막으로의 응용이 가능할 것으로 사료된다.

ABSTRACT: Hybrid solid electrolyte films consisting of poly(ethylene oxide) (PEO), LiCF₃SO₃, a mixture of ethylene carbonate(EC) and dimethyl carbonate(DMC) and poly(acrylonitrile) (PAN) were examined in order to obtain the best compromise between high conductivity, homogeneity and dimensional stability. Measurements of electrical conductivity and differential scanning calorimetry (DSC) have been carried out. The higher the content of solvent (EC/DMC), the higher the conductivity. The highest conductivity of 1.6×10^{-3} S/cm at 30 °C is found for a film of 28PEO-7LiCF₃SO₃-55EC/DMC-10PAN. The materials having higher EC/DMC content are more likely to be a gel-electrolyte than a plasticized PEO-salt electrolyte. The Li⁺ ions in these films seem to migrate primarily through the solvent domains as in the gel-electrolytes. The PEO-PAN hybrid film exhibits high ionic conductivity comparable to that of PAN-based gel electrolytes, good mechanical strength and, therefore, is a promising candidate for solid electrolytes of lithium polymer batteries.

Keywords: ionic conductivity, hybrid film, polymer electrolyte, gel-electrolyte.

서 론

Poly(ethylene oxide) (PEO)에 리튬 염을 혼합한 고분자 전해질의 이온전도도는 상온에서 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ S/cm 정도이다.¹ 전도도를 향상시키기 위하여 PEO의 변형 및 다양한 가소제의 첨가에 대한 많은 연구가

있었다.² 하지만 PEO계 내에 가소제를 첨가시켜 리튬-고분자 전지로 응용할 수 있는 수준인 10^{-3} S/cm 정도의 전도도를 갖게 하면 역학적 강도가 나빠지는 문제가 발생하게 된다.

최근 몇 년간 많은 연구가 이루어진 겔 고분자 전해질은 poly(acrylonitrile) (PAN)과 같은 단단한

기질 속에 액체 전해질을 고정시킴으로써 얻을 수 있는데, 이 전해질은 상온에서 10^{-3} S/cm 정도의 높은 이온 전도도를 갖는다.³⁻⁵ PAN 외에 poly(methylmethacrylate) (PMMA), poly(vinylidene fluoride) (PVdF), poly(vinyl chloride) (PVC)와 같은 고분자들이 겔-전해질의 주된 기질로서 주로 이용되고 있다.⁶⁻⁸ 겔-전해질에 이용되는 액체 전해질은 주로 propylene carbonate (PC)나 PC와 ethylene carbonate (EC)의 혼합 유기용매에 리튬 염을 해리시킨 것이다. 그러나 겔 전해질도 역학적 강도가 우수하지 않고, 또한 유기용매가 서서히 새어나오거나 증발되어 전도도가 계속적으로 감소하는 단점이 있다. 또한 리튬 전극과의 화학 안정성에도 문제가 있다.^{5,9} 최근에는 위에서 언급한 유기용매가 전통적인 PEO를 기초로 한 고체 전해질의 가소제로도 사용된 바 있다.^{10,11} 그러나 전도도가 증대되려면 유기용매의 양을 늘려야 되고, 이 경우에 막의 역학적 강도는 따라서 나빠지므로 도달할 수 있는 목표에는 한계가 있게 된다.

본 연구에서는 가소화된 PEO 전해질과 겔 고분자 전해질이 갖는 문제점을 극복하기 위하여 PEO계와 PAN계의 혼성 (hybrid) 고분자계, 즉 PEO, PAN, LiCF_3SO_3 염, EC와 dimethyl carbonate (DMC)의 혼합 용매로 이루어진 고체 고분자 전해질에 대해서 연구하였다. 전도도를 높이기 위하여 LiCF_3SO_3 를 해리시키는 역할을 수행하는 유기용매를 가능한 한 많이 첨가시켰다. 형성된 막에 대해서는 전기 전도도 측정과 열분석 실험을 수행하였다.

실 험

PEO, LiCF_3SO_3 , EC와 DMC의 혼합 용매 및 PAN을 혼합한 고분자 전해질을 준비하였다. PEO, LiCF_3SO_3 , PAN은 24시간동안 진공 건조하였다. EC와 DMC는 사용하기 전에 4 Å의 molecular sieve에서 습기를 제거하였다. 최종 시료에서 PAN의 함량이 10 mol%로 고정되도록 양을 정하고, PAN 분말을 15 mL의 1:1의 물비의 EC/DMC 혼합 유기용매에 섞고, 100 °C로 약 10분간 가열하여 용해시켰다. 이 혼합물에 PEO와 LiCF_3SO_3 염을 용해시키고 90 °C에서 12시간동안 저어 준 후에 투명한 용액을 테프론 판 위에 부었다. 미리 계산해 놓은

Table 1. Compositions of PEO- LiCF_3SO_3 -EC/DMC-PAN Electrolytes

sample number	PEO	LiCF_3SO_3	EC/DMC	PAN (mol%)
S1	34	2	54	10
S2	42	3	45	10
S3	48	6	36	10
S4	40	5	45	10
S5	32	4	54	10
S6	24	3	63	10
S7	36	6	48	10
S8	37	8	45	10
S9	44	11	35	10
S10	28	7	55	10
S11	34	11	45	10
S12	27	9	54	10
S13	21	7	62	10
S14	37	18	35	10

용매의 양에 도달할 때까지 Ar 분위기 속에서 60 °C로 약 5일 이상 용매를 증발시켰다.

용매의 일부분이 증발되고 나면 두께가 약 50~150 μm 인 전해질 막이 형성된다. 이온전도도 측정을 위하여 지름이 10 mm인 두 개의 스테레스 스틸 전극을 사용하였다. 시료에 2 kgf/cm²의 일정한 압력을 가하여 전도도 측정을 하였으며, 가온 과정을 거친 후에 시료의 두께의 변화가 거의 없는 것으로 보아 통상적인 PAN-형 겔-전해질에 버금갈 정도로 기계적 강도가 우수함을 알 수 있었다. Free-standing 필름으로 역학적 강도가 우수한 14종의 시료들에 대한 성분비를 Table 1에 나타내었다. 용매가 65 mol% 이상으로 많이 포함된 조성에서는 막이 형성되지 않았다.

HP model 4192A LF impedance analyzer로 100 Hz에서 1 MHz 범위의 주파수 영역에서 복소 임피던스를 측정하였다. 직류 전도도는 임피던스 분석을 통하여 구하였다. 즉, 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.

Shimadzu사의 differential scanning calorime-

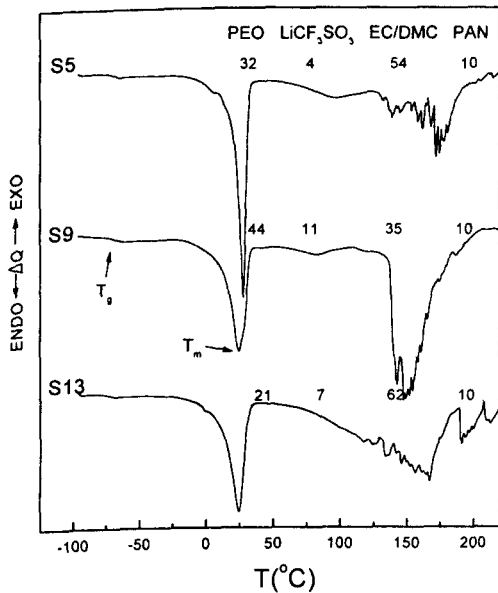


Figure 1. DSC thermograms of several PEO-LiCF₃SO₃-EC/DMC-PAN electrolytes.

ter (TA-50 WSI)로 열분석을 하여 유리전이온도 (T_g), 용점 (T_m) 및 용해열 (H_m)을 구하였다. 10 mg의 열분석용 시료를 He 기체 분위기에서 액체 질소를 사용하여 -120 °C로 냉각시킨 후에 -110 °C에서 250 °C까지 10 °C/min의 비율로 가열하면서 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 몇 가지 조성의 PEO-LiCF₃SO₃-EC/DMC-PAN 혼합물에 대한 가온 과정 중의 DSC 열분석 결과를 나타낸 것이다. 유리상에서 고무와 같은 비정질상으로 전이되는 온도인 T_g 가 모든 시료에 뚜렷하게 나타난다. PEO-PAN 혼성막에서 S1 시료부터 S13 시료까지의 (Li/EO 비는 0.059부터 0.333) T_g 는 모두 -60 ± 5 °C 범위 내에서 측정되었다. PEO-LiCF₃SO₃ 전해질의 경우에는 T_g 가 Li/EO = 0.059에서 대략 -50 °C이고 Li/EO = 0.333일 때는 5 °C로 체계적으로 증가할 뿐만 아니라, 또한 T_g 가 상대적으로 높다.¹² 본 시료에서는 Li/EO의 비율이 크게 바뀌더라도 T_g 값이 거의 변화가 없는 것으로 보아 전형적인 PEO-염계와는 달리 고분자 사슬의

동역학이 염의 농도에 거의 영향을 받지 않음을 의미한다. 즉 염에 대한 용해도가 유기용매인 EC/DMC에서 매우 높으므로 LiCF₃SO₃ 염이 PEO 사슬에 교차결합되어 있지 않고 주로 용매에 용해되어 있는 것을 의미한다. PEO-염계에 가소제가 첨가된 경우에도 T_g 가 낮아지는 것이 잘 알려져 있다.¹³ 이는 가소제가 PEO 사슬 사이의 거리를 증가시켜서 각각의 PEO 사슬 내에서 염의 교차결합 효과를 감소시키기 때문이다. S14 시료의 경우만 특이하게 T_g 가 -44 °C로 높게 측정이 되었다. S14의 경우는 Li/EO의 비가 0.486으로 매우 클 뿐만 아니라 유기용매의 양도 상대적으로 적기 때문에 리튬 염과 PEO 사슬의 배위 결합이 강하게 나타날 것이 예상되며, 따라서 유리전이온도가 높게 나오는 것으로 볼 수 있다.

대부분의 혼성막은 20~30 °C 사이에서 용융 endotherm을 나타내며, 이는 T_m 아래의 온도에서 부분적으로 PEO가 풍부한 결정질 영역을 포함하고 있음을 의미한다. Fig. 1에 나타난 조성에 대해서 PAN을 포함시키지 않은 시료를 제작하고 열분석을 한 결과 100 °C 아래에서는 DSC 피크의 변화가 관찰되지 않았다. 이는 PAN의 용점이 320 °C로 상대적으로 매우 높기 때문에 PAN은 PEO나 EC/DMC 용매와 공융을 일으키지 않는 것을 나타낸다. 용융열 H_m 은 10~35 J/g 사이에 분포한다. 이 값은 100% 결정질의 PEO가 가지는 용융열이 203 J/g인¹⁴ 것에 비교해 보았을 때 상당히 낮은 값이다. 즉 시료 내의 작은 부분만이 결정질임을 알 수 있다. 본 연구의 혼성막의 T_m 값은 순수한 PEO나 PEO-염 혼합물의 T_m 보다 약 30 °C~40 °C 정도 낮다. 이와 같이 낮은 온도에서 나타나는 용융점은 교차결합된 PEO-염 전해질이나¹⁵ 변조된 말단기를 갖는 PEO-염 전해질계에서^{16,17} 비슷하게 나타난다. 대부분의 시료에서 재결정화 열은 거의 나타나지 않는다. 이는 quenching 과정동안에 결정화가 매우 빠르게 일어난다는 것을 나타낸다.

Fig. 2는 S13 시료의 여러 온도에서의 복소 임피던스 스펙트럼이다. 직류 저항은 직선형 임피던스가 실수 축과 만나는 점으로부터 구하였다. Fig. 3에 두 종류의 PEO-LiCF₃SO₃-EC/DMC-PAN 혼성막의 온도에 따른 이온전도도의 변화 양상을 나타내었다. 복소평면 임피던스로부터 결정된 직류 이온전도도의 값을 아래 식과 같은 이온의 이동에 관한 고전적

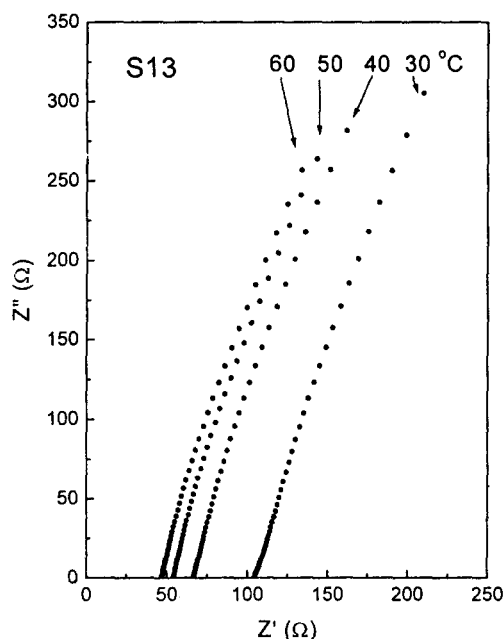


Figure 2. Complex impedance spectrum of 21PEO-7LiCF₃SO₃-62EC/DMC-10PAN electrolyte.

Arrhenius 식으로 분석하였다.

$$\sigma = A \exp(-E_a/kT)$$

여기서 A 는 상수이고, E_a 는 이온의 이동에 대한 활성화 에너지이다. 열분석 결과에서 T_m (S5 시료의 경우는 28 °C, S13 시료는 25 °C) 아래에서는 결정질이 부분적으로 존재하지만 이 온도 위에서는 시료가 거의 비정질이 됨을 보였다. 전도도 측정 결과도 이를 잘 반영하여 나타난다. T_m 아래에서 전도도가 급격히 변하는 것은 결정질 영역이 비정질로 변하는 과정을 나타낸다. T_m 위에서는 이온전도도가 고전적 Arrhenius 식을 잘 따름을 보여준다.

Fig. 4는 14종의 모든 시료의 30 °C에서의 이온 전도도를 나타낸 것이다. EC/DMC 혼합 유기용매는 높은 유전 상수를 가지므로 염의 해리를 증가시키고, 또한 점도가 낮으므로 이온의 이동도를 증대시킨다. PEO는 유기용매보다 높은 점도와 매우 낮은 유전 상수를 갖는다. 따라서 Li⁺ 이온은 액체 전해질에서처럼 EC/DMC에 의해서 대부분 용매화된다. 가장 높은 이온전도도는 28PEO-7LiCF₃SO₃-55EC/DMC-

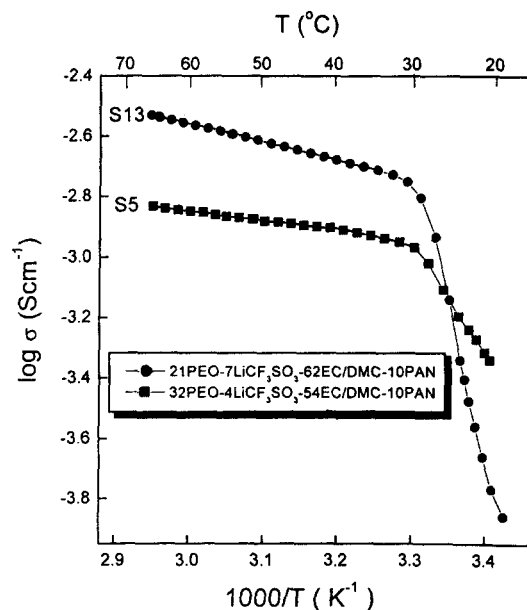


Figure 3. Arrhenius plot of PEO-LiCF₃SO₃-EC/DMC-PAN electrolytes.

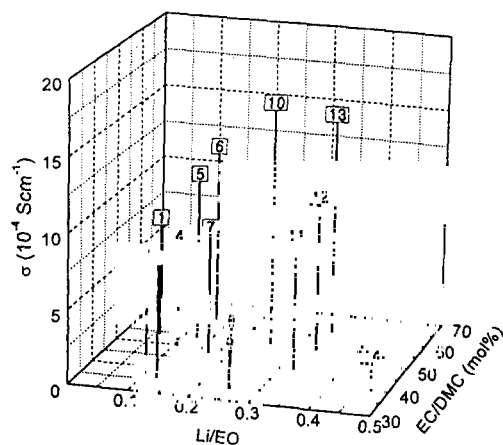


Figure 4. Ionic conductivities of PEO-LiCF₃SO₃-EC/DMC-PAN electrolytes at 30 °C. The numerals cited in the symbols correspond to the compositions of the Table 1.

10PAN 막 (S10)에서 1.6×10^{-3} S/cm를 나타내었다. 이는 다른 조성에 비해 용매의 양이 많으므로 Li⁺ 이온의 수가 충분하여 용매 영역을 통하여 빠른 이동이 일어나기 때문인 것으로 사료된다. EC/DMC의

양이 상대적으로 적은 시료는 전도도가 낮게 나타나는데 이는 용매에 용해된 이온의 수가 적은 데에 첫 번째의 원인이 있다. 용매의 양이 적은 조성 중에서 Li/EO의 비가 큰 시료들 (S8, S9, S14)의 전도도가 가장 낮게 나타나는데, 이는 이온들이 PEO 고분자에 교차 결합되고, 또한 염들의 이온 회합에 의하여 전도 이온의 수가 줄어들기 때문이다.

PEO-PAN 혼성막의 T_g 는 순수한 PEO-염의 T_g 보다 매우 낮다. 보통의 PEO-염 전해질에서 T_g 가 낮을수록 PEO 사슬의 분절운동이 증대되어 이온전도도가 증가한다는 것은 잘 알려진 사실이다.¹ 따라서 혼성막 내의 PEO의 분절운동의 증대에 의한 전도도의 기여 부분도 상당히 있을 것으로 생각된다. 그러나 가소화된 PEO-염 전해질에서 전도도의 크기가 상온에서 1×10^{-5} S/cm 이상으로 커지기는 어려우므로 PEO-PAN 혼성막에서의 PEO의 분절운동에 의한 전도는 용매 영역에서의 전도에 비해서는 무시할 수 있을 정도로 작을 것으로 유추된다. 즉 EC/DMC는 고분자에 대한 가소제일 뿐만 아니라, 염에 대한 용매이기 때문에 PEO-PAN 혼성막에서 Li⁺ 이온들은 겔-전해질에서처럼 주로 용매 영역을 통하여 이동하는 것으로 보인다. 혼성막의 전도도 값이 겔-전해질의 전도도 값에 버금가는 것으로 보아 EC/DMC가 많이 포함되어 있는 물질은 가소제가 첨가된 PEO-염 전해질이기보다는 겔 전해질에 가깝다고 사료된다. 특히 본 연구에서의 PEO-PAN 혼성막은 이온전도도가 높을 뿐만 아니라 역학적 강도가 PAN계의 겔-전해질에 버금가기 때문에 최근에 많은 연구가 수행되고 있는 리튬 고분자 전지의 전해질 막으로 응용이 가능하리라 생각된다.

결 론

PEO-LiCF₃SO₃-EC/DMC-PAN 혼성막에서 유기 용매 EC/DMC가 많이 포함된 시료들의 30 °C에서의 전도도 값은 PEO가 포함되지 않은 통상적인 겔-전해질의 전도도와 비슷한 10^{-3} S/cm 정도의 값을 나타내며, 기계적 강도도 우수하였다. 28PEO-7LiCF₃SO₃-55EC/DMC-10PAN의 조성이 상온에서 1.6×10^{-3} S/cm로 가장 높은 전도도를 나타내었다. PEO-PAN 혼성막에서 Li⁺ 이온은 겔-전해질에서

처럼 용매 영역을 통하여 우선적으로 이동하는 것으로 분석하였다.

감사의 글: 본 연구는 단국대학교 대학연구비에 의한 연구입니다.

참 고 문 헌

1. J. R. MacCallum and C.A. Vincent, eds., "Polymer Electrolyte Reviews", Elsevier, London, 1987.
2. A. Alamgir and K.M. Abraham, in "Lithium Batteries", ed. G. Pistoia, ch. 3, Elsevier, Amsterdam, 1994 and references therein.
3. M. Watanabe, M. Kanba, K. Nagaoka, and I. Shinohara, *J. Polymer Sci.*, **21**, 939 (1983).
4. K. M. Abraham and M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1657 (1990).
5. F. Croce, F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G. B. Appetecchi, and B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **39**, 2187 (1994).
6. O. Bohnke, G. Fraud, M. Rezrazi, C. Rousselot, and C. Truche, *Solid State Ionics*, **66**, 9 (1993).
7. E. Tsuchida, H. Ohno, and K. Tsunemi, *Electrochim. Acta*, **28**, 833 (1983).
8. M. Alamgir and K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L96 (1993).
9. G. Pistoia, A. Antonini, and G. Wang, *J. Power Sources*, **58**, 139 (1996).
10. C. W. Walker, Jr. and M. Salomon, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3409 (1993).
11. J. S. Do, C. P. Chang, and T. J. Lee, *Solid State Ionics*, **89**, 291 (1996).
12. A. Vallee, S. Besner, and J. Prudhomme, *Electrochim. Acta*, **37**, 1579 (1992).
13. C. Wang, Q. Liu, Q. Cao, Q. Meng, and L. Yang, *Solid State Ionics*, **53-56**, 1106 (1992).
14. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", vol. 3, p. 67, Academic, New York, 1980.
15. M. Watanabe, M. Itoh, K. Sanui, and N. Ogata, *Macromolecules*, **20**, 569 (1987).
16. W. Wieczorek, K. Such, Z. Florjanczyk, and J. R. Stevens, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6840 (1994).
17. Y. Tominaga, K. Ito, and H. Ohno, *Polymer*, **38**, 1949 (1997).