

리튬 *p*-[메톡시 올리고(에틸렌옥시)]벤젠설포산염으로 제조된 젤형 고분자 전해질의 리튬 이온 운반 특성

허윤정* · 강영구[†] · 한규승* · 이창진

한국화학연구원 화학소재연구부, *충남대학교 공업화학과

(2003년 3월 26일 접수, 2003년 7월 11일 채택)

Lithium Ion Transport Characteristics of Gel-Type Polymer Electrolytes Containing Lithium *p*-[Methoxyoligo(ethyleneoxy)]benzenesulfonates

Yoonjeong Heo*, Yongku Kang[†], Kyooseung Han*, and Changjin Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O.BOX 107, Yusong, Daejeon 305-600 Korea

*Department of Fine Chemicals Engineering and Chemistry, Chungnam National University,

220 Gung-dong, Yusong-gu, Daejeon 305-764 Korea

[†]e-mail : ykang@kRICT.re.kr

(Received March 26, 2003; accepted July 11, 2003)

초록 : 본 연구에서는 에틸렌 옥사이드의 반복 단위 길이 ($n=3, 7.3, 11.8, \text{ 그리고 } 16.3$)가 다른 리튬 *p*-[메톡시 올리고(에틸렌옥시)]벤젠설포산염 (LiEOnBS)을 합성하였다. 이 전해질 염을 이용하여 고분자 전해질을 제조하였으며, 에틸렌 옥사이드의 반복 단위 길이 및 농도에 따른 이온 전도도 그리고 리튬 이온의 운반율에 대해 조사하였다. 고분자 전해질의 이온 전도도는 30 °C에서 4.89×10^{-4} S/cm (LiEO7.3BS, 0.5 M)로 최고 이온 전도도를 보였다. Dc 분극과 ac 임피던스를 혼합하여 측정된 고분자 전해질의 리튬 이온의 운반율은 0.75~0.92 이었으며, 농도가 증가할수록 리튬 이온 운반율은 감소하였다. LiEO3BS의 전해질 염을 0.1 M로 사용한 고분자 전해질인 경우 0.92로 최고의 리튬 이온 운반율을 보였다. 이로부터 벤젠설포네이트에 치환된 에틸렌 옥사이드의 반복 단위가 3이상만 되어도 높은 리튬 이온 운반율을 가지는 단일 이온 전해질 특성을 보임을 알 수 있었다.

ABSTRACT : Lithium *p*-[methoxy oligo(ethyleneoxy)] benzenesulfonates (LiEOnBS) with different repeating unit of ethylene oxide were synthesized and were used for preparing gel-polymer electrolytes. The conductivities and lithium ion transference number were measured as a function of Li-salt concentration and repeating unit of ethylene oxide of the LiEOnBS. The maximum conductivity of the resulting gel-polymer electrolyte was found to be 4.89×10^{-4} S/cm (LiEO7.3BS, 0.5 M) at 30 °C. The lithium ion transference number (t_{Li^+}) measurement were performed by means of the combination dc polarization and ac impedance methods in gel-polymer electrolytes. Lithium ion transference number was measured to be in the range of 0.75 ~ 0.92 for the LiEOnBS containing gel-polymer electrolytes. The maximum t_{Li^+} was obtained to be 0.92 for the 0.1 M LiEO3BS containing polymer electrolytes. The synthesized LiEOnBS showed single ion transport like characteristics when n was large than 3.

Keywords : poly(ethylene oxide), lithium salt, gel-polymer electrolyte, transference number, single ion conductor.

1. 서론

리튬-폴리머 전지 (LPB)는 액체 전해질을 젤형 고분자 전해질로 대체함으로써 전극/전해질 계면의 안정성 향상 및 전지의 안전성이 향상되어 휴대용 전자기기의 전

원으로 널리 사용되고 있다.

고분자 전해질은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 등과 같은 전해질 염을 PEO계 고분자에 용해시키거나, 또는 액체 전해질을 고분자에 젤화시켜 제조된다. 이러한 고분자 전해질은 리튬 이온과 음이온이 각기 다른 전극 방향으로

이동하는 소위 쌍이온 (bi-ionic) 전해질이다. 쌍이온 고분자 전해질에서의 리튬 이온의 운반율 (transference number)은 보통 음이온의 운반율에 비해 상대적으로 작아 0.1~0.4 정도인 것으로 보고되었다.¹ 이와 같이 양이온의 운반율이 상대적으로 낮은 전해질을 전지에 사용할 경우, 충전전시 음이온이 전극 근처에 편재화되는 농도 분극 (concentration polarization) 현상이 생기게 된다.²⁴ 이러한 농도 분극은 전지의 충전전시 시간에 따른 겉보기 이온 전도도의 감소를 유발하게 되므로 전류 밀도 저하 및 전지의 출력을 감소시키는 원인이 된다. 반면 리튬 이온의 운반율이 1에 가까운 단일 이온 전해질 (single-ionic conductors)은 음이온의 이동 없이 양이온인 리튬 이온만 이동하므로, 이러한 농도 분극 문제를 개선할 수 있다. 일반적으로 고분자 주쇄 또는 측쇄에 음이온 작용기를 도입하여 음이온의 이동 또는 확산을 제한함으로써 리튬 이온만이 이동 가능한 단일 이온 고분자 전해질을 제조할 수 있다. 측쇄에 sulfopropyl oligo(ethyleneoxy) 작용기가 도입된 폴리포스파젠이나³ trifluorobutane sulfonate가 도입된 아크릴계 고분자 등이⁵ 보고되어 있으며, sulfonylimide 작용기가 폴리에테르 고분자 주쇄에 도입되어⁶ 40 °C에서 10^{-7} S/cm의 이온 전도도를 가지는 단일 이온 고분자 전해질의 합성에 대해서도 보고되어 있다. 최근에는 고분자 주쇄에 무기계 음이온을 도입하여 단일 이온 전해질을 제조하는 방법도 발표되었다. Fujinami 등은 올리고(에틸렌옥시) 결합을 가지는 aluminate 고분자 또는 siloxyaluminate 고분자를 합성하고 poly(ethylene oxide) (PEO)와 혼합시킨 후 전해질 염을 혼합하는 방법으로 단일 이온 전해질을 제조하였다. 이와 같이 제조된 고분자 전해질의 경우 상온에서 10^{-8} ~ 10^{-5} S/cm의 이온 전도도를 보이고 있다.^{7,9} PEO 고분자 말단에 음이온기를 도입하여 폴리에테르/염이 복합화된 단일 이온 전해질을 제조하는 방법도 발표되었다. Ohno 등은 2-sulfobenzoic anhydride와 poly(ethylene glycol) monomethyl ether를 반응시켜 PEO 말단에 벤젠설포네이트 작용기를 갖는 전해질을 합성하였다.¹⁰ Angell 등은 음이온 receptor로 작용하여 전해질 염 해리를 도울 수 있는 orthoborate 작용기가 말단에 도입된 PEO 고분자 전해질을 제조하는 방법에 대해서도 발표한 바 있다.¹¹ 그러나 이러한 고분자 전해질의 경우 상온에서 이온 전도도가 매우 낮아 상온 작동형 리튬 고분자 전지에 적용하기 어렵다.

본 연구에서는 반복 단위의 길이가 다른 올리고(에틸렌옥사이드)가 치환된 벤젠설포네이트를 합성하였으며, 이를 이용하여 고분자 액체 전해질이 가소제로 도입된 젤형 고분자 전해질을 제조하여 전도도 향상을 도모하

였다. 또한 제조된 고분자 전해질의 전도도 및 리튬이온의 이동도 특성을 에틸렌 옥사이드의 반복 단위 길이에 따라 조사하여 보았다.

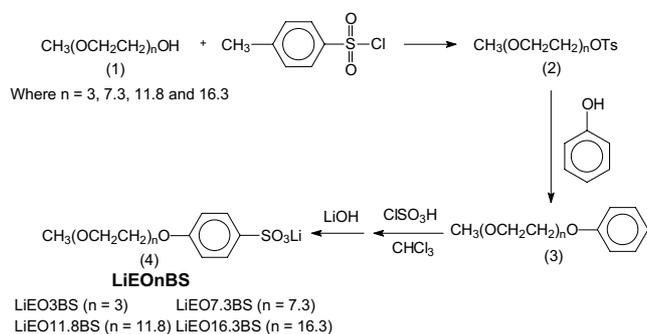
2. 실험

시약. Lithium *p*-[methoxy oligo(ethyleneoxy)]benzenesulfonate의 합성을 위한 poly(ethylene glycol) monomethyl ether, *p*-toluene sulfonyl chloride, phenol, chlorosulfonic acid, 그리고 lithium hydroxide는 모두 Aldrich사에서 구입하였다. Poly(ethylene glycol) monomethyl ether는 실험 전 진공 건조 (80 °C, 24시간)하여 수분을 제거한 후 사용하였고 다른 시약들은 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다. 기타 합성에 사용된 용매들은 일반적인 정제과정을 거쳐 사용하였다.

전기화학적 실험을 위해 사용된 ethylene carbonate (EC) 및 propylene carbonate (PC)는 Merk사에서 전지용 제품을, THF (99.9%, 무수)는 Aldrich사의 제품을 구입하여 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다.

Lithium *p*-[methoxy oligo(ethyleneoxy)]benzenesulfonate (LiEOnBS)의 합성. Scheme 1에 나타낸 바와 같이 poly(ethylene glycol) monomethyl ether (1)를 *p*-toluene sulfonyl chloride와 반응하여 PEG-Ts (2)를 합성한다. PEG-Ts를 염기 하에서 phenol과 반응하여 *p*-[methoxy oligo(ethyleneoxy)]benzene (3)을 합성한 후, 이를 chlorosulfuric acid로 sulfonation하고 LiOH로 중화하여 lithium *p*-[methoxy oligo(ethyleneoxy)]benzenesulfonate (4)을 합성하였다. 자세한 합성 방법은 다음과 같다.

PEG-Ts (2) : 삼구 플라스크에 NaOH (9.6 g, 0.24 mol)를 정제된 THF (100 mL)용매에 첨가한 후 상온에서 질소분위기 하에 교반하면서 poly(ethylene glycol) monomethyl ether ($n = 3$, $M_w = 164.20$, 32.84 g, 0.2 mol)을 정제



Scheme 1. Synthetic scheme of lithium *p*-[methoxy oligo(ethyleneoxy)]benzenesulfonates.

된 THF 150 mL에 용해 한 후 적하한다. 약 30분 정도 교반한 후 *p*-톨루엔설퍼닐 클로라이드 (41.94 g, 0.22 mol)를 정제된 THF 200 mL에 용해한 후 적하시킨다. 상온에서 36시간 정도 반응시킨 후 여과지를 이용하여 잔유물을 걸러내고 반응 용매인 THF를 감압 증발하여 제거한다. 남은 생성물은 클로로포름에 녹여 NaHCO₃ 수용액으로 추출한 후 클로로포름층을 다시 감압 증발한다. 감압 증발 후 남은 용액은 에틸 아세테이트, 노말-헥산 (1 : 5, v/v)을 전개용매로 하여 실리카 컬럼으로 정제하여 투명한 상태의 PEG-Ts (2)을 얻었다 (49.75 g, 수율 78.1%).

¹H-NMR(CDCl₃) δ (ppm) : 7.3~7.7 (m, 4H) ; 3.3~4.2 (m, 12H); 3.35(s, 3H); 2.4(s, 3H)

¹³C-NMR(CDCl₃) δ (ppm) : 144.7; 132.9 ; 129.7 ; 127.9; 77.3 ; 76.9 ; 76.6 ; 71.8 ; 70.6 ; 69.1 ; 68.6 ; 58.9 ; 21.5

p-[Methoxy oligo(ethyleneoxy)]benzene (3) : 삼구 플라스크에 NaOH (5.04 g, 0.126 mol)를 증류수 250 mL에 녹인 후 페놀 (8.89 g, 0.0945 mol)과 상전이 촉매인 테트라부틸 암모늄 브로마이드 (0.35 g)를 첨가하여 30분~1시간 동안 교반한 후 합성된 PEG-Ts (*n*=3, 20 g, 0.063 mol)를 천천히 적하한다. 반응 온도는 약 100 °C로 20시간 정도 반응시킨 후 상온으로 냉각하여 메틸렌클로라이드와 1 M의 NaOH 수용액으로 추출한 후 메틸렌클로라이드 층을 감압 증발하여 얻은 노란색의 투명한 액체 상태인 *p*-[methoxy oligo(ethyleneoxy)]benzene (3)을 얻었다 (11.19 g, 수율 74.2%).

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 7.28 r~7.32 (d, 2H) ; 6.92~6.98 (d, 3H) ; 3.56~4.16 (m, 12H) ; 3.4 (s, 3H)

¹³C-NMR(CDCl₃) δ (ppm) : 158.8 ; 129.1 ; 120.1 ; 114.2; 73.1 ; 73.0 ; 70.9 ; 70.6 ; 70.5 ; 53.9

Lithium *p*-[methoxy oligo(ethyleneoxy)]benzenesulfonates (4) : 삼구 플라스크에 합성된 *p*-[methoxy oligo(ethyleneoxy)]benzene (*n* = 3, 6 g, 0.025 mol)을 정제된 클로로포름 150 mL에 용해한 후 질소분위기 하에서 0 °C이하의 온도로 낮춘 후 정제된 클로로포름 6 mL에 용해된 클로로설포산 (3.49 g, 0.03 mol)을 천천히 적하한다. 천천히 상온으로 올린 후 12시간 정도 교반하고 LiOH (1.33 g, 0.0325)를 증류수 30 mL에 녹여 0 °C이하의 온도에서 천천히 적하한다. 이때 반응물의 pH는 8로 맞춘다. 물층과 유기층을 분리하고 물층을 감압 증발시킨다. 남은 잔류물을 에탄올 15 mL에 녹여 생성되는 침전물을 여과지를 이용하여 걸러낸다. 여과된 에탄올 용액을 감압 증발한 후 에틸 에테르를 첨가하여 생성되는 lithium *p*-[methoxy oligo(ethyleneoxy)]benzenesulfonates (4)를 얻었다 (5.05 g, 수율 62%).

¹H-NMR (D₂O) δ (ppm) : 7.43~7.46 (d, 2H) ; 6.77~6.80 (d, 2H) ; 3.27~3.97 (m, 12H) ; 3.04 (s, 3H)

¹³C-NMR (D₂O) δ (ppm) : 160.0 ; 133.3 ; 127.1 ; 114.5 ; 70.7 ; 69.7 ; 69.4 ; 69.3 ; 69.2 ; 68.9 ; 68.6 ; 68.0 ; 66.9 ; 57.8

상기와 같은 방법으로 *n*=7.3, 11.8 그리고 16.3인 lithium *p*-[methoxy oligo(ethyleneoxy)]benzenesulfonate를 합성하였다. 합성된 LiEOnBS의 반복 단위 길이에 따른 NMR spectrum data는 다음과 같다.

LiEO7.3BS. ¹H-NMR (D₂O) δ (ppm) : 7.69~7.72 (d, 2H) ; 7.03~7.06 (d, 2H) ; 3.55~4.22 (m, 29H) ; 3.31 (s, 3H)

¹³C-NMR(D₂O) δ (ppm) : 159.780 ; 134.665 ; 126.891 ; 114.207 ; 70.436 ; 69.207 ; 69.027 ; 68.895 ; 68.408; 66.728 ; 57.509

LiEO11.8BS. ¹H-NMR (D₂O) δ (ppm) : 7.67~7.70 (d, 2H) ; 7.02~7.04 (d, 2H) ; 3.55~4.21 (m, 49H) ; 3.30 (s, 3H)

¹³C-NMR(D₂O) δ (ppm) : 160.23 ; 135.2 ; 127.3 ; 114.69; 70.92 ; 69.68 ; 69.60 ; 69.51 ; 69.37 ; 68.88 ; 68.76 ; 67.60 ; 67.23 ; 64.20 ; 57.98

LiEO16.3BS. ¹H-NMR (D₂O) δ (ppm) : 7.63~7.66 (d, 2H) ; 6.97~7.00 (d, 2H) ; 3.26~4.15 (m, 63H) ; 3.26 (s, 3H)

¹³C-NMR (D₂O) δ (ppm) : 160.135 ; 135.052 ; 127.256; 114.557 ; 70.809 ; 69.576 ; 69.410 ; 69.279 ; 68.779 ; 68.653 ; 67.493 ; 67.083 ; 57.879

고분자 전해질 제조. 유기용매인 EC/PC (중량비 1 : 1)와 THF에 합성한 전해질 염을 용해하여 액체 전해질을 제조한다. 이 액체 전해질에 다공성 Kynar®2801 박막 (SKC)을 약 15분 동안 함침하여 젤형 고분자 전해질로 제조한다. 이때 분리막 두께는 약 40 μm 이었다. 제조한 고분자 전해질의 액체 전해질 함량은 고분자 박막 대비 중량비로 약 220% 정도이었다. 모든 전해질의 제조는 아르곤 분위기 하의 glove box에서 실시하였다.

전기화학적 측정. 제조된 고분자 전해질의 이온 전도도는 상온에서 측정하였다. 액체 전해질은 1×1 cm² ITO 전극 사이에 액체 전해질을 주입하여 전도도를 측정하였다. ITO전극 사이의 간격은 폴리이미드 테이프를 100 μm가 되게 유지하였다. 젤형 고분자 전해질의 경우 1×1 cm² 너비의 스테인레스 스틸 전극 사이에 고분자 전해질 막을 끼워 넣어 측정하였다. 이온 전도도 측정은 Zahner Elektrik사의 model IM6e impedance analyzer를 이용하여 1 Hz에서 1 MHz의 주파수 범위에서 임피던스 스펙트럼을 측정한 후 본 연구실에서 발표한 논문에 의한 계산법과 동일한 방법으로 계산하였다.¹²

리튬 이온의 이동도는 전해질 용액이 함침된 고분자 전해질을 1×1 cm² 너비의 두 장의 리튬금속 foil 사이에 샌드위치 형태로 조립한 셀 (Li/GPE/Li)을 이용하여

dc 분극과 ac 임피던스를 혼합한 방법으로 측정하였다.¹³⁻¹⁵ Dc 분극은 EG&G Model 273 A potentiostat을 사용하여 50 mV의 전압을 가해 주며 시간에 따른 전류의 변화를 실온에서 측정하였다. Ac 임피던스에 의한 계면 저항 측정은 EG&G사의 Model 1025 impedance analyzer를 사용하였으며 주파수 범위는 100 mHz~500 KHz 이었다.

안정창 영역 실험은 BAS사의 BAS100/W potentiostat 또는 EG&G사의 Model 273A potentiostat을 사용하여 순환전압-전류법 (cyclic voltammogram)으로 측정하였다. 이때의 작업 전극은 니켈을, 대전극 및 기준 전극은 리튬 포일을 사용한 2-전극 셀을 사용하였다. 전압 주사 속도 (sweep rate)는 10 mV/sec 이었다.

3. 결과 및 토론

합성. 본 실험에서 합성한 전해질 염은 에틸렌 옥사이드의 반복 단위를 갖는 전해질 염으로서 에틸렌 옥사이드의 반복 단위가 3인 경우의 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectroscopy를 Figure 1에 나타내었다. 합성한 전해질 염은 물이나 알코올류 그리고 THF에 대해서는 큰 용해도를 보이지만, propylene carbonate (PC), dimethyl carbonate (DMC) 및 diethyl carbonate (DEC)와 같은 카보네이트계 극성 용매에 대해서는 약 0.1 M 정도까지만 용해 가능하였다. 그리고 비극성 유기용매나 에틸 에테르에는 불용성을 나타내었다. 따라서 전해질 염의 농도를 증가시키기 위하여 THF를 일정 비율로 첨가하여 전해질 용액을 제조하였다.

이온 전도도. 합성된 LiEO_nBS 염의 농도와 에틸렌 옥사이드의 반복 단위에 따른 액체 전해질과 고분자 전해질의 전도도 변화를 측정하였다. 이러한 연구에 앞서 유기 용매인 EC/PC와 THF의 비율에 대한 전도도 특성을 실험하였다. 액체 전해질의 이온 전도도는 THF가 50% 이상인 경우 급격히 감소하고 그 이하인 경우는 전도도가 거의 일정하였다. THF함량이 20%로 LiEO7.3BS의 농도가 0.5 M 일 때의 이온 전도도는 2.60×10^{-3} S/cm로 가장 높게 관측되었다. THF가 20% 함유된 전해질은 합성된 리튬염을 사용하여 1 M 이상의 농도를 가지는 액체 전해질 제조가 가능하였으므로 이 이후의 모든 실험은 EC/PC (중량비 1 : 1) 이 80%, THF를 20%의 중량비로 혼합한 전해액을 이용하였다.

상기와 같이 전해질 용액의 비율을 결정한 후에 전해질 염의 농도에 따른 전도도 변화와 에틸렌 옥사이드의 반복 단위 길이에 따른 전도도 변화를 측정하여 Figure 2에 보였다. 전해질 염이 LiEO7.3BS일 경우, 전해질 염의 농도가 0.25 M일 때 가장 높은 이온 전도도를 나타

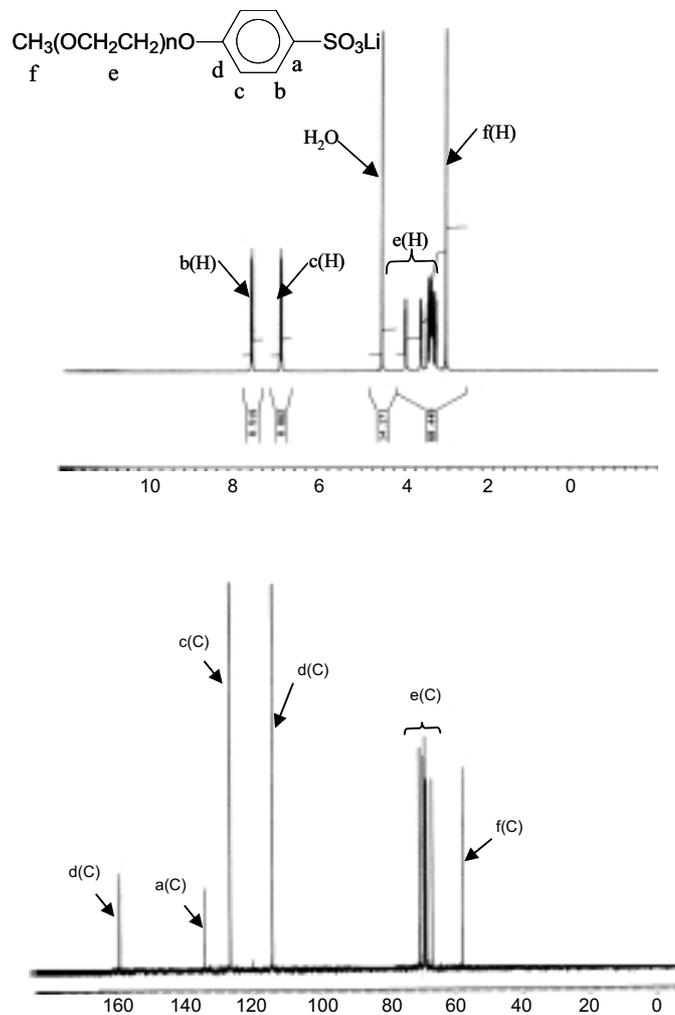


Figure 1. ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra of LiEO3BS.

내었다. 즉 전해질의 농도가 0.25 M일 때까지는 농도가 증가함에 따라 이온 전도도가 증가하게 되나 이 이상에서는 이온 전도도가 감소하는 현상이 나타난다. 이는 전해질 내에 전해질 염 농도가 증가함에 따라 전하 이동에 기여하지 못하는 이온 쌍이 증가하기 때문에 이온 전도도가 감소하는 것으로 생각된다.¹⁶

0.1 M과 0.5 M의 전해질 농도에 대해서 액체 전해질과 이로부터 제조된 젤형 고분자 전해질의 에틸렌 옥사이드의 반복 단위 길이에 따른 전도도를 측정하여 그 결과를 Figure 3에 도시하였다. Figure 2에서와 같이 0.5 M이 0.1 M보다 액체 전해질과 젤형 고분자 전해질 모두에서 전도도가 높다는 것을 보여주고 있다. 에틸렌 옥사이드의 반복 단위 길이에 따른 이온 전도도의 변화를 측정 한 결과 액체 전해질과 젤형 고분자 전해질의 경우 약간의 차이는 있지만 반복 단위 길이의 변화에

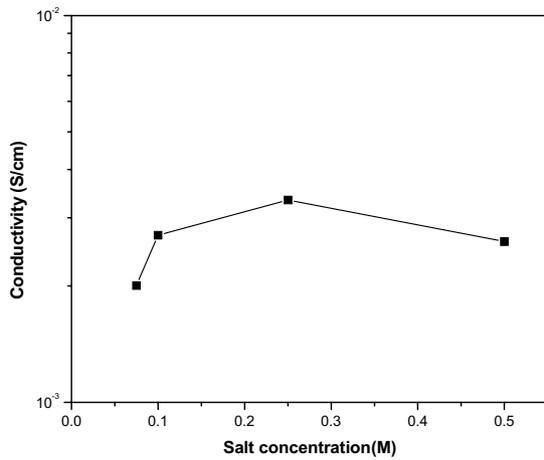


Figure 2. Ionic conductivity of the liquid electrolytes for different concentration of LiEO7.3BS at 30 °C.

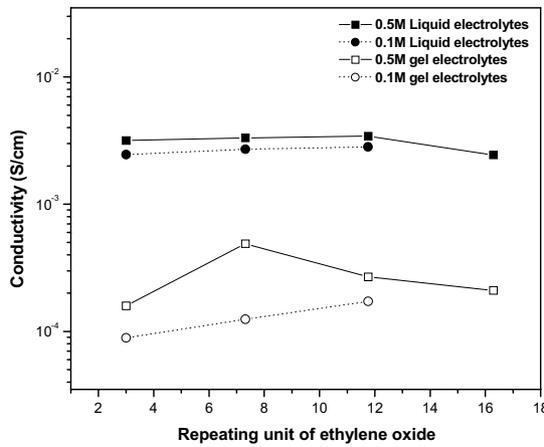


Figure 3. Ionic conductivity of the liquid electrolytes and gel-type polymer electrolytes for LiEOnBS with various ethylene oxide repeating unit.

따른 전도도의 변화는 거의 없어 보인다. 액체 전해질의 경우는 $n = 11.8$ 이, 그리고 젤형 고분자 전해질의 경우 $n = 7.3$ 인 경우 가장 높은 이온 전도도를 보인다.

리튬 이온 운반율. 이온 운반율 (t_+)을 Vincent 등이^{17,18} 제안한 dc 분극과 ac 임피던스를 혼합한 방법으로 측정하였다. 운반율은 식 (1)과 같이 표현된다.

$$t_+ = \frac{I^s(\Delta V - I^0 R_1^0)}{I^0(\Delta V - I^s R_1^s)} \quad (1)$$

여기서 ΔV 는 셀을 가로지르는 직류전압이며, I^s 와 I^0 는 dc 분극에서 측정된 초기 전류와 정상상태에서의

전류이며, R_1^0 과 R_1^s 는 ac 임피던스 방법으로 측정된 초기의 계면 저항과 정상 상태 도달 후의 계면 저항이다.

Figure 4에 LiEO7.3BS의 리튬염으로 제조된 젤형 고분자 전해질의 전해질 농도에 따른 리튬 이온 운반율 (t_{Li^+})을 도시하였다. 전해질 염이 0.1 M일 때 t_{Li^+} 는 0.92의 가장 높은 값을 나타내었다. 전해질 염의 농도가 증가함에 따라 t_{Li^+} 의 감소함을 보여주고 있다. $Li(CF_3SO_2)_2N$ 염 및 $LiCF_3SO_3$ 염이 함유된 젤형 고분자 전해질에서도 전해질의 농도가 증가함에 따라 t_{Li^+} 가 감소하는 보고가 발표되었다.^{19,20} 전해질 염의 농도 증가에 따른 t_{Li^+} 의 감소 현상은 Debye-Hückel-Onsager 이론^{19,21} 즉, 전해질 염의 농도가 증가할수록 이온-이온간의 상호작용 증가로 이온의 이동 속도가 감소하는 전기영동 (electrophoretic) 효과로 설명되어진다. 또한 전해질 염의 농도가 낮은 경우 이온들의 움직임이 자유로우나 전해질 염이 증가할수록 이온 쌍 혹은 세쌍 (triple) 형성이 증가하게 되고 이로 인한 이온들의 이동 공간이 줄어들게 된다. 이러한 영향은 전해질 염의 농도가 증가함에 따라 t_{Li^+} 가 감소하는 또 다른 이유로 생각된다.^{15,19} 이와 같은 원인으로 본 연구에서도 전해질 염의 농도가 증가함에 따라 t_{Li^+} 가 감소하는 것으로 사료된다. 에틸렌 옥사이드 반복 단위 길이의 길이에 따른 t_{Li^+} 을 Figure 5에 도시하였다. 에틸렌 옥사이드가 포함되어 있지 않는 lithium-*p*-toluene sulfonate (LiTs)를 전해질 염으로 사용한 경우 0.5 M의 농도에 대해서는 용해가 되지 않아 실험 할 수 없었지만 0.1 M의 농도일 때 t_{Li^+} 가 0.38이었다. 반면 LiEO3BS를 전해질 염으로 사용한 젤형 고분자 전해질의 리튬염 농도가 0.1 M과 0.5 M일 경우 t_{Li^+} 는 각각 0.92와 0.85이었다. LiEO3BS을 전해질 염으로 사용하였을 때 t_{Li^+} 가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 이로부터 에틸렌 옥사이드의

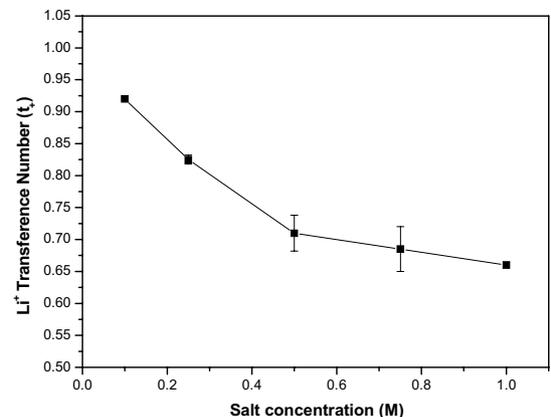


Figure 4. Li^+ ionic transference number of LiEO7.3BS at different concentration.

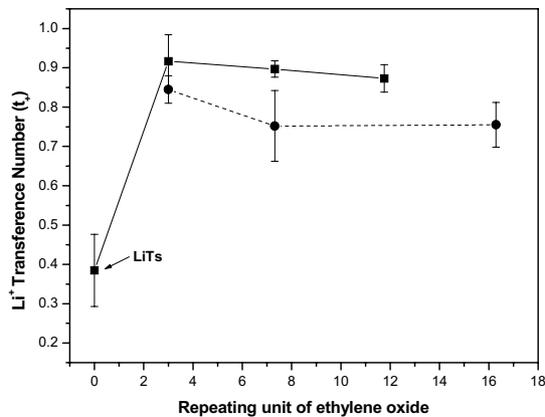


Figure 5. Li^+ ionic transference number of LiEOnBS having different ethylene oxide repeating units at 30 °C. Concentration of LiEOnBS is 0.1 M (—■—) and 0.5 M (---●---).

반복 단위가 3정도만 되어도 충분히 높은 t_{Li^+} 을 가짐을 알 수 있었다. PEO의 반복 단위 길이가 길어짐에 따라 t_{Li^+} 가 다소 감소하는 경향이 있으나, 실험 에러 범위 안에서 비슷한 값을 보이고 있다. 일반적으로 사용되는 쌍이온성 전해질 염을 사용하여 제조된 고분자 전해질의 경우 농도에 따라 차이가 있지만 대부분 0.1~0.4의 t_{Li^+} 의 값을^{1,22} 보이고 있는 것과 비교하여 본 실험에서 합성된 LiEOnBS 전해질 염의 t_{Li^+} 는 매우 높은 값을 갖고 있는 것으로 나타났다. 고분자의 측쇄에 카르복실기를 도입하여 제조된 단이온성 고분자 전해질²³ 및 PEO가 함유된 siloxaluminat 고분자 전해질의⁹ t_{Li^+} 가 각각 0.9 및 0.71인 것과 비교하면 본 실험에서 합성된 LiEOnBS는 t_{Li^+} 가 0.75~0.92의 값을 가지는 우수한 단이온성 고분자 전해질임을 알 수 있었다.

전기화학적 안정성. 전기 화학적 안정성은 linear sweep voltammography (LSV) 방법으로 측정하였다. Figure 6에는 0.1 M LiEO3BS와 LiEO7.3BS를 사용한 고분자 전해질의 cyclic voltammogram을 도시하였다. 니켈 작업전극에서의 고분자 전해질의 산화 분해 반응이 리튬 기준 전극에 대해 약 4.5 V 정도에서 시작함을 알 수 있었다. 또한 -0.5 V~0.5 V사이에서 가역적인 리튬의 산화/환원 반응을 관찰할 수 있었다. 이로부터 LiEOnBS로 제조된 고분자 전해질의 전기화학적 안정창 (electrochemical stability window)이 4.5 V 이상으로 리튬 전지에 사용 가능한 범위임을 알 수 있었다.

4. 결론

단일 이온 전해질과 유사한 특성을 갖는 전해질 염인

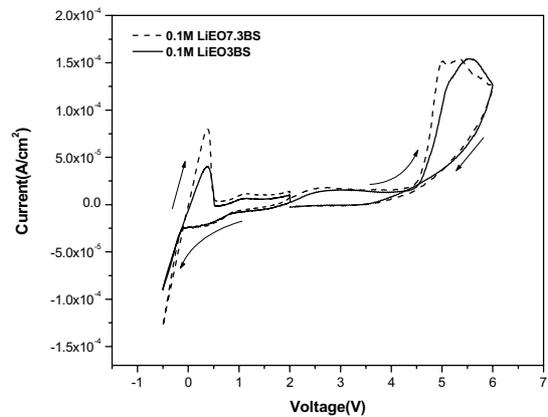


Figure 6. Linear sweep voltammography of Li|gel polymer electrolytes|Ni sandwich cell at 30 °C. Sweep rate = 10 mV/s.

LiEOnBS의 합성과 이를 이용한 젤형 고분자 전해질의 제조에 대하여 보고하였다. 제조된 고분자 전해질은 리튬 염의 함량이 0.5 M ($n = 7.3$)일 때 4.89×10^{-4} S/cm의 가장 높은 이온 전도도를 보였다. 에틸렌 옥사이드가 포함되어 있지 않는 LiTs를 전해질 염으로 사용한 경우 0.1 M의 농도일 때 t_{Li^+} 는 0.38이었다. 반면 본 연구에서 합성한 LiEOnBS로 제조된 고분자 전해질의 경우 리튬 염의 농도와 에틸렌 옥사이드의 반복 단위에 따라 0.75~0.92의 높은 t_{Li^+} 를 보이고 있다. LiEO3BS를 전해질 염의 농도가 0.1 M일 때 t_{Li^+} 는 0.92로 가장 높은 값을 나타내었다. 이로부터 에틸렌 옥사이드의 반복 단위가 3정도만 되어도 충분한 높은 t_{Li^+} 를 가짐을 알 수 있다. LiEOnBS를 전해질 염으로 사용한 고분자 전해질에서 리튬은 가역적인 산화/환원 반응을 나타내었으며 4.5 V 이상의 산화전위에 대해서도 열화 없이 안정함을 나타내었다.

감사의 글 : 본 연구는 정보통신부의 선도기반기술개발사업 (과제 번호 2002-S-13) 연구기금으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

Reference

1. D. Baril, C. Michot, and M. Armand, *Solid State Ionics*, **94**, 35 (1997).
2. M. B. Armand, "Current state of PEO-Based Electrolyte", in *Polymer Electrolyte Review*, J. R. MacCallum and C. A. Vincent, Editors, Elsevier Applied Science, London, Vol **1**, p 2 (1987).
3. Y. Tada, M. Sato, N. Takeno, Y. Nakacho, and K. Shigehara, *Chem. Mater.*, **6**, 27 (1994).

4. E. Tsuchida and K. Shigehara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **106**, 361 (1984).
5. J. M. G. Cowei and G. H. Spence, *Solid State Ionics*, **123**, 233 (1999).
6. M. Watanabe, Y. Suzuki, and A. Nishimoto, *Electrochim. Acta*, **45**, 1187 (2000).
7. K. Matsushita, Y. Shimazaki, M. A. Mehta, and T. Fujinami, *Solid State Ionics*, **133**, 295 (2000).
8. K. Onishi, M. Matsumoto, and K. Shigehara, *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 539 (2000).
9. T. Fujinami, A. Tokimune, M. A. Mehta, D. F. Shriver, and G. C. Rawsy, *Chem. Mater.*, **9**, 2236 (1997).
10. K. Ito, Y. Tominaga, and H. Ohno, *Electrochim. Acta*, **42**, 1561 (1997).
11. W. Xu, M. D. Williams, and C. A. Angell, *Chem. Mater.*, **14**, 401 (2002).
12. S. K. Kim, Y. Kang, H. W. Rhee, and C. Lee, *Korea Polym. J.*, **25**, 568 (2001).
13. M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, and N. Ogata, *Solid State Ionics*, **28-30**, 911 (1988).
14. J. Evans, C. A. Vincent, and P. G. Bruce, *Polymer*, **28**, 2324 (1989).
15. F. M. Gray, *Polymer Electrolytes*, The Royal Society of Chemistry, London, p104 (1997).
16. F. M. Gary, *Polymer Electrolytes*, The Royal Society of Chemistry, London, p 82 (1997).
17. P. G. Bruce and C. A. Vincent, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **225**, 1 (1987).
18. J. Evans, C. A. Vincent, and P. G. Bruce, *Polymer*, **28**, 2324 (1987).
19. H. Dai and T. A. Zawodzinski, *J. Electroanal. Chem.*, **459**, 111 (1998).
20. A. Reiche, T. Steurich, B. Sandner, P. Lobitz, and G. Fleischer, *Electrochim. Acta*, **40**, 2153 (1995).
21. A. Robinson and H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Chapter 5 and 7, Butterworths, London (1959).
22. K. Onishi, M. Matsumoto, and K. Shigehara, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2039 (2000).
23. D. R. Sadoway, B. Huang, P. E. Trapa, P. P. Soo, P. Bannerjee, and A. M. Mayes, *J. Power Sources*, **97-98**, 621 (2001).