

PEO-LiClO₄ 고분자 전해질의 열적 이력에 따른 이온 전도성 변화

최병구

단국대학교 응용물리학과

(2003년 12월 8일 접수, 2004년 9월 23일 채택)

Ionic Conductivity Change Depending on Thermal History in PEO-LiClO₄ Polymer Electrolytes

Byoung-Koo Choi

Department of Applied Physics, Dankook University,

#8 Hannam-dong, Yongsan-gu, Seoul 140-714, Korea

*e-mail : bkchoi@dankook.ac.kr

(Received December 8, 2003; accepted September 23, 2004)

초록 : 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO)를 기초로 한 전해질의 이온 전도도는 같은 조성인데도 불구하고 보고된 값은 연구자에 따라 수천 배의 차이가 난다. 한편 세라믹 입자를 충전하면 열적 취급에 따라서 이온 전도성이 수천 배 변할 수 있음이 보고되고, 그 원인이 세라믹 입자-PEO 고분자의 상호작용 때문인 것으로 논의되었다. 본 연구에서는 세라믹 입자가 충전되지 않은 PEO₁₀LiClO₄ 고분자 전해질에 대해서 여러 가지 열적 조건에 따른 이온 전도도의 변화 양상을 조사하고, 이온 전도도 값이 열적 이력에 따라 같은 시료에서도 수백 배 정도 차이가 날 수 있음을 보였다. 이는 PEO의 재결정화 과정이 너무 느리기 때문인 것으로 분석하였다. 따라서 본 연구 결과는 세라믹 충전제 효과가 전도도 이완 현상의 주원인이 아니라는 것을 나타낸다.

ABSTRACT : Ionic conductivities of poly(ethylene oxide) (PEO)-based electrolytes are in a considerable inconsistency in many papers, varying more than three orders of magnitude for just same compositions. In PEO-salt-ceramic composite electrolytes, it has been also reported that the conductivity can be variant by almost three orders of magnitude according to thermal treatment and it has been regarded as a consequence of polymer-ceramic particle interaction. In this paper, we present a more systematic study on the change of ionic conductivity for ceramic-free PEO₁₀LiClO₄ polymer electrolytes, and found that the ionic conductivity can be variant more than hundred times according to thermal history. The slow recrystallization kinetics of PEO polymer is discussed to be responsible for the thermal history effect. Present results reveal that the effect of ceramic filler is not a main cause of the conductivity relaxation phenomenon.

Keywords : poly(ethylene oxide)(PEO), PEO₁₀LiClO₄, ionic conductivity, thermal history, conductivity relaxation.

1. 서론

폴리(에틸렌 옥사이드) (PEO)-염 고분자 전해질은 상온에서 결정질 구정 (spherulite)과 비정질이 혼합되어 있는 이중상 (two-phase) 계이며, 또한 결정질 상이 매우 느리게 평형화되기 때문에 물리적인 해석에 많은 어려움이 따른다.¹ 예를 들어 에틸렌 옥사이드와 Li-염 단위의 함량 비율이 8 : 1인 PEO₈LiClO₄의 30 °C에서의 이온 전도

도는 발표자에 따라 5×10^{-9} 부터 2×10^{-5} Scm⁻¹까지 다양하게 보고되고 있다.^{2,9} 그러나 이와 같은 큰 불일치점에 대해서는 논의가 거의 이루어지지 않고 있다. 최근에는, PEO-Li염 전해질에 나노미터 크기의 세라믹 분말을 포함시켜 이온 전도성을 증대시키는 연구가 많은 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다.⁴ 그리고 PEO-세라믹 복합전해질에서 전도도가 저장 시간에 따라 서서히 감소하는 현상이나,^{10,11} 혹은 열적 취급에 따라 이온 전도도의 크기가

수천 배 변화할 수 있음이 동시에 보고되고 있다.^{12,13} 그러나, 이 경우에는 전도도 이완 현상 (주어진 온도에서의 전도도의 시간에 따른 변화)이 PEO 고분자 사슬과 세라믹 입자와의 상호작용에 의한 PEO의 결정화 지연 (retardation)의 결과로 분석되고 있다.

세라믹 입자가 포함되지 않은 PEO-Li염 고분자 전해질 계에서도 보고자에 따라 수천 배 이상 전도도가 차이가 난다는 것은 PEO-Li염-세라믹 복합 전해질에서 보고되고 있는 전도도 이완현상이 세라믹 입자 때문만은 아닐 수도 있다는 것을 암시한다. PEO 고분자는 상온에서 평형화되는데 오랜 시간이 걸리기 때문에 열적 이력, 구정의 형태 및 크기, 시료 준비 방법 등의 차이에 따라 물리적 특성이 크게 다를 수 있을 것으로 예상된다. 따라서, 본 연구에서는 PEO₁₀LiClO₄ 고분자 전해질에 대하여 이온 전도도의 열적 이력에 따른 변화 및 등온 조건에서의 시간에 따른 변화 등을 조사하여 이와 같은 문제점이 원래부터 내재하고 있는 것인지 아니면 첨가된 세라믹 입자 때문인지를 밝히고자 한다.

2. 실험

PEO 고분자 (Aldrich, MW 2×10^6)와 LiClO₄를 아세토니트릴 (acetonitrile) 용매에 혼합하여 혼합물이 균일해질 때까지 실온에서 12시간 이상 저온 후 테프론 판에 붓는다. 실온의 아르곤 분위기 속에서 하루 이상 아세토니트릴을 증발 시키고 난 후, 110 °C의 진공 상태에서 48시간 이상 건조시키면 두께가 약 50~200 μm 인 전해질막이 형성된다.

이온 전도도는 임피던스 분석기 (HP model 4192A LF)로 측정하였다. 이온 전도도를 얻기 위하여 스테인레스 스틸 전극을 사용하여 100 Hz에서 1 MHz 범위의 주파수 영역에서 복소 임피던스를 측정하였다. 전해질의 직류 저항은 Z' 에 대한 Z'' 의 그림에 나타나는 높은 주파수 영역의 반원과 낮은 주파수 영역의 직선 부분이 Z' 축과 만나는 점으로 정하였다.

열분석은 Shimadzu사의 시차 주사열량계 (DSC) (TA-50 WSI)를 사용하였다. 밀봉하여 봉해진 10 mg의 열분석용 시료를 헬륨 기체 분위기에서 액체 질소를 사용하여 -110 °C로 냉각시킨 후에 -100에서 200 °C까지 10 °Cmin⁻¹의 비율로 가열하면서 실험을 수행하였다.

구정의 패턴은 디지털 카메라와 가열 스테이지가 장착된 편광 현미경 (삼원 LSP-12)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

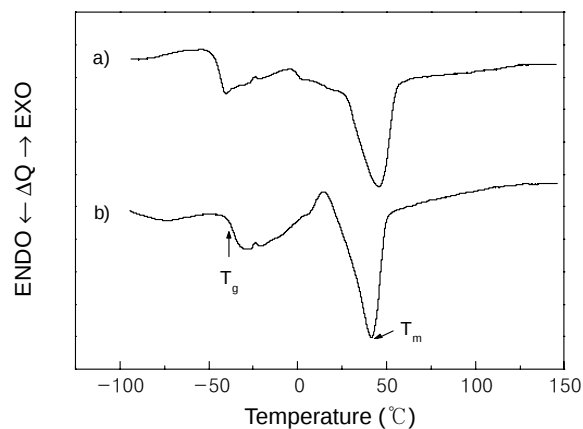


Figure 1. DSC traces of PEO₁₀LiClO₄ polymer electrolytes: (a) an aged sample and (b) a just melt-crystallized sample.

PEO₁₀LiClO₄ 전해질의 열적 이력에 따른 기본적인 열적 특성의 변화를 조사하기 위하여 열적 이력이 다른 두 종류의 시료에 대한 DSC 결과를 비교하였다. Figure 1은 6개월 이상 상온에서 보관한 시료 (a)와 150 °C에서 1시간 동안 열처리한 후 0 °C에서 다시 1시간 정도 유지시킨 후 측정된 시료 (b)의 비교 그림이다. 오래 보관한 시료는 용융 피크가 더 넓게 나타나며 피크의 온도 T_m 은 46 °C로 측정이 된다. 결정화 시간이 짧은 시료 (b)의 결정질의 용융온도는 41 °C로 5 °C 정도 낮게 나타난다. 이는 충분한 결정화가 일어나지 않았기 때문에 보다 낮은 온도에서 결정질이 녹는다는 것을 나타낸다. 또한 용융열은 크게 차이가 나지 않는 것으로 보아 결정화도(crystallinity)가 비슷하다는 것을 나타낸다. 즉, 결정질의 부피는 비슷하지만, 결정화 시간이 길수록 결정질 자체가 경화된다는 것을 나타낸다. 반면에 유리 전이 온도 T_g 는 (a)시료의 경우 -45 °C, (b)시료는 -37 °C로 측정이 된다. 즉, 오래 보관된 시료일수록 유리 전이 온도가 상대적으로 낮다는 것을 보여준다. 순수한 PEO의 경우 T_g 는 -65 °C 이지만 Li-염이 첨가되면 비정질 영역에서의 PEO 골격의 산소와 Li⁺ 이온의 배위결합 때문에 PEO 사슬이 경화되어 T_g 가 증가한다.¹ PEO₁₀LiClO₄ 전해질에서 오래 보관한 시료의 T_g 가 더 낮게 측정된 것은 오래 될수록 비정질 상의 PEO 사슬 자체가 더 유연하다는 것을 나타낸다. 여하튼, 열적 이력에 따라 열적 특성이 상당히 변한다는 것은 다른 물리적 특성도 심하게 변할 수 있음을 암시한다.

PEO₁₀LiClO₄ 전해질의 임피던스를 측정하기 전에 시료를 100 °C에서 열처리한 다음 서서히 0 °C로 온도를 떨어뜨린 후에 평형 상태가 되도록 1시간 이상 유지하였다. Figure 2는 PEO₁₀LiClO₄ 전해질의 0~100 °C 까지 0.2 °C min⁻¹로 가열했을 때의 전형적인 이온 전도도 그래프이다.

가온 과정 (1과 3)에서 용융 전이가 시작되는 점은 잘 나타나지 않지만 대략 62 °C 근처에서 완전히 녹아 비정질 상태가 되는 것을 볼 수가 있다. 즉 전이 과정이 매우 느리게 일어남을 알 수 있다. 감온 과정 (2)은 가온과정에 비해 전도도가 높게 나타나며, 용융 온도도 상당히 낮게 나타나는 것을 볼 수 있다. 0.2 °Cmin⁻¹ 정도의 비교적 느린 가온율에서 이 정도의 전도도 및 용융 온도의 차이는 열적 이력 현상이 매우 심하다는 것을 의미한다. 이는 용융 온도 아래에서의 재결정화 과정이 매우 느리다는 것을 의미한다. 그러나 비정질 상에서의 전도도의 크기는 가온, 감온 과정에 관계없이 유사하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 비정질상이 균질한 상태이며 빠른 시간 내에 평형 상태가 된다는 것을 의미한다.

시료의 열적 이력이 다를 경우에 이온 전도도의 크기가 변하는지를 알아보기 위하여 첫 번째 가온 과정에 대하여 몇 가지 다른 조건에서 실험을 수행하였다. Figure 3은 열적 이력이 다를 때 이온 전도도의 크기가 크게 다를 수 있다는 것을 잘 보여준다. (a)는 Figure 2에 나타난 0 °C에서 1시간 동안 열처리한 시료의 전도도이고, (b)는 같은 시료를 0 °C의 온도에서 6개월간 보관한 후 전도도를 측정된 결과이다. (c)는 다른 시료를 60 °C에서 3시간 동안 열처리한 후 바로 측정된 결과이다. (a)와 (b)를 비교해 보면 저온에서 오랫동안 보관할수록 전도도의 크기가 크게 감소하고 용융 온도도 증가한다는 것을 보여준다. PEO-염 전해질은 상온상에서 결정질 구정과 이를 둘러싸고 있는 비정질로 이루어져 있다. 저분자량을 갖는 PEO의 결정 성향은 결정화 시킬 때의 온도뿐만 아니라 시간에도 크게 의존하는 것으로 알려져 있다.^{14,15} 즉, 열적 이력에 따라 구정의 형태, 크기 및 완성도가 크게 다를 수 있음을 의미한다. 또한 PEO 전해질의 재결정화 동력학이 너무 느리기 때문에 측정된 전도도 값은 항상 비평형 값

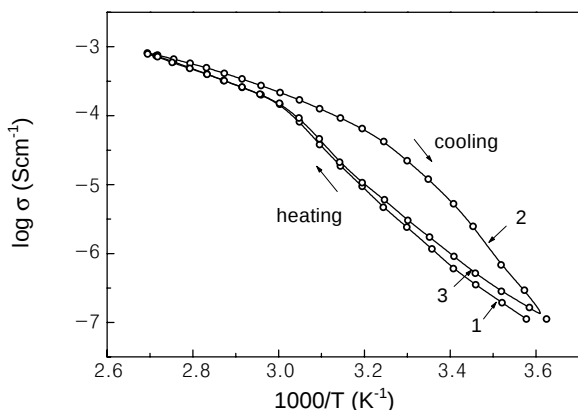


Figure 2. Temperature dependence of the ionic conductivity of PEO₁₀LiClO₄ polymer electrolytes with heating rate of 0.2 °Cmin⁻¹.

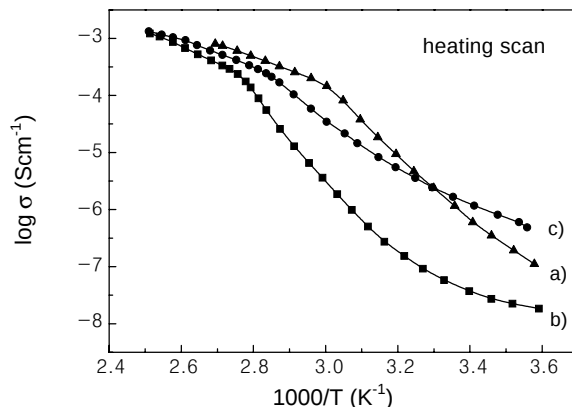


Figure 3. Ionic conductivity of PEO₁₀LiClO₄ polymer electrolyte for several different heat treatment schedule: (a) annealed at 100 °C and then stabilized at 0 °C for 1 hour; (b) annealed at 0 °C for 6 months after the measurement of (a); (c) annealed at 60 °C for 3 hours for a different specimen.

일 수밖에 없다. 오래 보관한 시료에서 전도도 값이 작게 나타나는 이유는 시간이 지날수록 구정 자체의 완성도가 서서히 증가하게 되므로 구정의 구조가 더욱 견고해지기 때문인 것으로 볼 수 있다. 용융 전이 온도도 오래 보관한 시료가 대략 15 °C 정도나 높게 나타난다. 노화 시간에 따라 용융 온도가 증가하는 것은 PEO-Li염-유리 복합 전해질에서 보고된 바 있다.¹¹ 본 연구 결과는 세라믹이나 유리 분말이 포함되지 않은 순수한 계에서도 같은 정도로 열적 이력에 따른 현상이 존재한다는 것을 확실하게 보여준다.

그러나 60 °C 이상에서는, 즉 비정질 상태에서는 초기의 열적 이력과 상관없이 이온 전도도 값이 거의 같게 나타난다. 즉, 결정질과 비정질의 혼합계로 이루어진 상온상에서 전도도 값에 큰 차이가 나는 이유는 앞에서 논의한 바와 같이 첫째, 열적 이력에 따라 구정의 크기와 형태가 다르고, 둘째, PEO의 재결정화 과정이 매우 느리므로 보관 기간에 따라 구정의 완성도가 다르기 때문이다.

Figure 2에서는 연속적으로 가온-감온을 할 경우 전도도의 크기가 거의 7배 까지 차이가 날 수 있음을 보았다. Figure 3에서는 같은 가온 과정이라 하더라도 시료의 열적 이력에 따라 거의 60배 정도 까지 전도도의 차이가 남을 보았다. 예를 들어 30 °C에서 그림들을 비교해 보면 최대 300배 까지 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 이는 이미 발표된 논문들에서 발표자에 따라 전도도의 크기가 왜 그렇게 크게 차이가 나는가에 대한 답을 준다. 본 논문의 결과는 이에 대한 주 원인이 시료의 열적 이력의 차이 때문이라는 것을 나타낸다. 즉, 시료의 결정화도, 각각의 구정의 크기, 형태 및 완성도의 차이 때문에 수백 배 이상

의 큰 편차를 보이는 것으로 볼 수 있다.

PEO-Li염-세라믹 복합 전해질에서는 이온 전도도의 크기가 시간에 따라 서서히 변한다는 것이 보고된 바 있다.^{5,10-12,16} 그러나 세라믹 분말이 첨가되지 않은 시료에 대해서는 전도도 이완 현상에 대한 논의가 거의 없는 실정이다. 세라믹 복합체의 경우에 보고된 심각한 전도도 이완 현상이 과연 세라믹 입자의 영향 때문인지 알아보기 위하여 PEO₁₀LiClO₄ 전해질에 대하여 이온 전도도의 시간에 따른 변화를 조사하였다. 먼저 시료를 100 °C에서 열처리한 후에 미리 정한 낮은 온도로 급랭하고, 이온 전도도의 변화를 추적하였다. Figure 4는 40 °C에서의 이온 전도도 변화 양상을 70시간 동안 추적한 그림이다. 이온 전도도는 대략 처음 10시간 동안 기하급수적으로 급격히 떨어지지만 이 후로는 서서히 감소하는 것을 나타낸다. 비슷한 결과가 PEO₈LiClO₄-BaTiO₃ 복합전해질과⁵ PEO₂₀LiCF₃SO₃-γLiAlO₂ 복합전해질에서도¹⁰ 보고된 바 있다. PEO-LiClO₄-유리 복합전해질에서는 2달 이상까지 서서히 감소하는 것이 보고되기도 하였다.¹¹ 이와 같은 노화 시간에 따른 전도도 이완 현상에 대해서는 B. Kumar 등이 PEO-LiBF₄를 기초로한 세라믹 복합전해질에 대해서 자세한 연구를 한 바 있다.^{12,13} 그러나 대부분의 연구에서 전도도 이완 현상을 첨가된 세라믹 입자의 영향 때문인 것으로 간주하고 있다. 본 연구의 결과는 세라믹 입자가 첨가되지 않은 순수한 PEO 고분자 전해질에서도 전도도 이완현상이 근본적으로 심각한 수준으로 나타난다는 것을 보여준다. 즉, 전도도 이완 현상의 주 원인은 PEO의 재결정화 동력학이 근본적으로 느리기 때문이다. 세라믹 입자가 첨가됨으로써 재결정화 동력학이 변하여 이완 현상이 증대될 수 있기는 하지만, 많은 연구자들이 주장하는 것처럼 세라믹 입자-PEO 고분자의 상호작용이 전도도 이완 현상의 근본적인 이유라는 논의는 잘못된 것이라

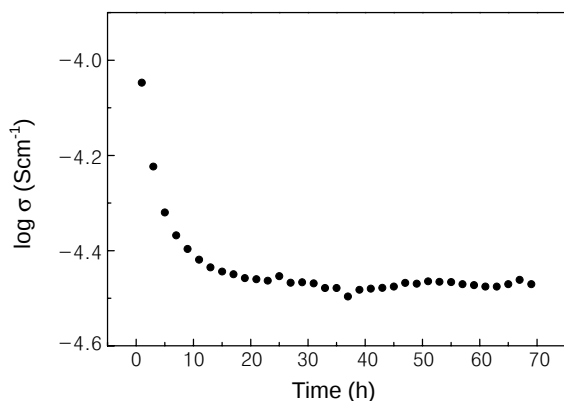


Figure 4. Time evolution of the ionic conductivity of PEO₁₀LiClO₄ polymer electrolyte at 40 °C.

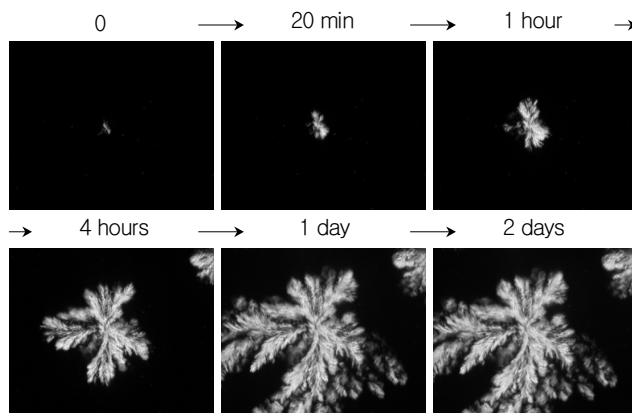


Figure 5. Time evolution of melt-crystallized spherulitic pattern of PEO₁₀LiClO₄ polymer electrolyte after quenching to 40 °C.

는 것을 나타낸다.

재결정화가 어떻게 이루어지는가를 직접 보기 위하여 PEO₁₀LiClO₄ 고분자 전해질을 슬라이드 글라스 위에 얇게 코팅한 후에 편광현미경으로 구정의 생성 과정을 관찰하였다. 전도도 이완 결과와 비교하기 위하여 같은 조건으로 시료를 열처리 하였다. 즉, 시료를 100 °C로 열처리하여 비정질 상으로 만든 후 40 °C로 급냉하였다. Figure 5는 초기의 핵 생성 이후 구정이 서서히 자라는 것을 보여준다. 순수한 PEO 구정은 Maltese cross extinction 패턴을 나타내며 매우 미세한 직물 구조를 갖는다.¹⁷ PEO_nLiClO₄ 고분자 전해질에서 $n > 10$ 인 경우에는 순수한 PEO처럼 구정들이 시료 전체에 꽤 차게 배치되는 패턴을 나타낸다. 본 연구와 같이 염이 다량 포함된 경우에는 구정이 부분적으로 형성되고, 나머지 부분은 비정질 상태로 유지되는 형상을 나타낸다. 처음 10시간 정도 까지는 구정의 성장하는 모습이 확연하게 구별되어 보이지만 그 이후로는 매우 서서히 자라는 것을 볼 수 있다. 이는 전도도 이완 결과와 유사하다. 편광 현미경으로 관찰해보면 2일 후의 구정의 형태와 몇 개월이 지난 후의 구정 형태가 크기만 약간 다르고 거의 비슷한 것을 알 수 있다. 하지만 수개월 이상 보관한 시료는 전도도 측정시 Figure 3의 결과처럼 이온 전도도와 용융 온도가 크게 변한다. 구정이 어느 정도 자란 후에는 편광 현미경으로는 잘 관찰이 되지 않지만, 시간이 지남에 따라 점점 완벽한 형태로 변한다고 볼 수 있다. 즉, 시간이 지남에 따라 주된 라멜라 결정 사이의 공간을 채우는 보조 라멜라가 형성되면서 구정이 점점 완벽해지는 두 번째 결정화 과정이 일어나는 것으로 볼 수 있다.^{18,19} 즉 이 두 번째 결정화 과정을 통해서 구정이 더욱 견고해지기 때문에 리튬 이온 전도도 경로가 더욱 복잡해져서 전도도가 감소하며, 또한 용

용 온도가 높아지는 것으로 볼 수 있다. 나아가서 PEO의 결정화도가 높아질수록 남아 있는 비정질 상에는 리튬의 전도를 돕는 에테르 산소의 수가 감소하는 결과를 낳게 되는 것도 전도도 감소의 한 요인이 될 수 있다.

4. 결론

PEO₁₀LiClO₄ 고분자 전해질의 이온 전도도는 열적 조건을 달리하였을 때 적어도 수백 배 이상 다를 수 있다는 것을 측정하였다. 노화 시간이 증가함에 따라 전도도 값이 작아지며, 용융온도가 증가한다. 이는 PEO 고분자의 재결정화 동력학이 너무 느리기 때문에 시간이 지날수록 구정 자체의 완성도가 서서히 증가하게 되므로 구정의 구조가 더욱 견고해지기 때문인 것으로 볼 수 있다. 따라서 본 연구 결과는 지금까지 발표된 이온 전도도의 크기에 있어서 수천 배 까지 차이가 나는 원인이 각 시료들의 열적 이력이 달랐기 때문이라는 것을 증명한다. 또한 세라믹 충전제가 포함된 계에서 열적 이력에 따른 전도도의 심각한 변화가 세라믹-고분자 상호작용 때문이라는 논의는 무리가 있음을 증명한다. 왜냐하면 세라믹이나 유리 분말이 포함되지 않은 순수한 계에서도 거의 같은 정도로 열적 이력에 따른 현상이 존재한다는 것을 잘 보여주기 때문이다.

감사의 글 : 이 연구는 2003학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

References

1. F. M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes*, VCH, New York, Ch. 4 (1991).
2. J. E. Weston and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **7**, 75 (1982).
3. F. Capuano, F. Croce, and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1918 (1991).
4. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nature*, **394**, 456 (1998).
5. H. Y. Sun, H. J. Sohn, O. Yamamoto, Y. Takeda, and N. Imanishi, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1672 (1999).
6. H. Y. Sun, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, and H. J. Sohn, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2462 (2000).
7. F. Croce, L. Persi, F. Ronci, and B. Scrosati, *Solid State Ionics*, **135**, 47 (2000).
8. S. H. Chung, Y. Wang, L. Persi, F. Croce, S. G. Greenbaum, B. Scrosati, and E. Plichta, *J. Power Sources*, **97-98**, 644 (2001).
9. C. C. Tambelli, A. C. Bloise, A. V. Rosario, E. C. Pereira, C. J. Magon, and J. P. Donoso, *Electrochim. Acta*, **47**, 1677 (2002).
10. M. Mastragostino, F. Soavi, and A. Zanelli, *J. Power Sources*, **81-82**, 729 (1999).
11. E. Quartarone, C. Tomasi, P. Mustarelli, and A. Magistris, *Electrochim. Acta*, **43**, 1321 (1998).
12. B. Kumar and L. G. Scanlon, *Solid State Ionics*, **124**, 239 (1999).
13. B. Kumar, L. Scanlon, R. Marsh, R. Mason, R. Higgins, and R. Baldwin, *Electrochim. Acta*, **46**, 1515 (2001).
14. A. J. Kovacs, C. Straupe, and A. Gonthier, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **59**, 31 (1977).
15. A. J. Kovacs and C. Straupe, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **68**, 225 (1979).
16. B. Kumar, S. Rodrigues, and L. G. Scanlon, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1191 (2001).
17. P. V. Wright, in *Polymer Electrolyte Review*, J. R. MacCallum and C. A. Vincent, Editors, Elsevier Applied Science, London, Vol 2, Ch. 3 (1989).
18. A. S. Vaughan and D. C. Basset, in *Comprehensive Polymer Science*, C. Booth and C. Price, Editors, Pergamon, Oxford, Vol 2, Ch.12 (1989).
19. L. G. M. Beekmans, D. W. van der Meer, and G. J. Vancso, *Polymer*, **43**, 1887 (2002).