

## Organic Clay가 첨가된 고분자 복합 전해질의 제조 및 전기화학적 성질

김 석 · 황은주 · 이재락 · 김형일\* · 박수진<sup>†,\*\*</sup>

한국화학연구원 화학소재연구부, \*충남대학교 정밀공업화학과, \*\*인하대학교 화학과  
(2007년 1월 22일 접수, 2007년 5월 10일 채택)

## Preparation and Electrochemical Properties of Polymeric Composite Electrolytes Containing Organic Clay Materials

Seok Kim, Eun-Ju Hwang, Jea-Rock Lee, Hyung-Il Kim\*, and Soo-Jin Park<sup>†,\*\*</sup>

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
Yusong, Daejeon 305–600, Korea

\*Department of Industrial Chemistry, Chungnam National University,  
220, Gung-dong, Yuseong, Daejeon 305–764, Korea

\*\*Department of Chemistry, Inha University,  
253, Nam-gu, Incheon 402–751, Korea

(Received January 22, 2007; Accepted May 10, 2007)

**초록 :** 본 연구에서는 poly(ethylene oxide) (PEO), 가소제인 ethylene carbonate(EC), 리튬염인 LiClO<sub>4</sub> 그리고 Na<sup>+</sup>-MMT/organic MMT를 이용하여 고분자/층상 실리카 나노복합재료(polymer/(layered silicate) nanocomposites, PLSN)를 제조하였으며, organic MMT의 첨가에 따른 고분자 매트릭스에 미치는 영향을 이온전도도를 통하여 관찰하였다. 리튬전지의 전해질로서의 응용을 위해, Na<sup>+</sup>를 양이온으로 갖는 순수한 MMT(Na<sup>+</sup>-MMT)를 유기화한 nanoclay(organic-MMT)를 사용하였다. 그 결과, 층간 거리 및 소수성이 증가하며 이와 같은 특성은 PEO와 나노복합체를 형성할 때 MMT의 박리 거동에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이온전도도에서는 organic MMT가 순수한 Na<sup>+</sup>-MMT보다 우수함을 나타내었으며, methyl dihydrogenated tallow ammonium으로 개질된 MMT(MMT-20A)를 첨가하였을 때 가장 높은 이온전도도를 보였다.

**Abstract :** In this work, polymer/(layered silicate) nanocomposites (PLSN) based on poly(ethylene oxide) (PEO), ethylene carbonate (EC) as a plasticizer, lithium salt (LiClO<sub>4</sub>), and sodium montmorillonite (Na<sup>+</sup>-MMT) or organic montmorillonite (organic MMT) clay were fabricated. And the effects of organic MMT on the polymer matrix were investigated as a function of ionic conductivity. For the application to electrolytes an Li batteries, polymer electrolytes containing the organic nanoclays were used in this work. As a result, the spacing between layers and hydrophobicity of the organic nanoclays were increased, affecting on the exfoliation behaviors of the MMT layers in clay/PEO nanocomposites. From ion-conductivity results, the organic-MMT showed higher values than those of Na<sup>+</sup>-MMT, and the MMT-20A sample that was treated by methyl dihydrogenated tallow ammonium, showed the highest conductivity in this system.

**Keywords :** polymer/(layered silicate) nanocomposites, poly(ethylene oxide), organic montmorillonite, ionic conductivity.

## 서 론

이차전지는 반도체, 디스플레이와 더불어 국내 전자정보기기산업을 이끌어 나갈 3대 핵심 전략제품으로 휴대폰, 노트북, PDA 등의 휴대용 전자기기 등 21세기 인류의 생활과 밀접한 미래형 모바일 IT 제품들의 성능을 좌우함은 물론 전기자동차의 동력원으로 그 중

요성을 더하고 있으며, 보다 작고 보다 가벼운 에너지 저장장치로서 시장은 전세계적으로 확대되어 있다.<sup>1,2</sup> 이러한 이차전지 산업에서 리튬이차전지는 에너지밀도가 다른 이차전지에 비하여 상당히 높아 같은 무게 또는 체적을 기준으로 더 오래 사용할 수 있다는 장점을 갖고 있기 때문에 이와 같은 관심의 대상이 되고 있으나, 안전상의 문제가 있으므로 이를 해결하기 위한 노력이 기울어져 왔다.<sup>3</sup> 그 문제는 최악의 경우 화재와 폭발을 일으킬 수 있기 때문에 상용화된 리튬이온전지에서 가장 중요시 되고 있는 항목이며 그 해결책의 일환으로 유기용매를 전해액으로 이용하는 대신에 고체 고분자전해질

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sjpark@inha.ac.kr

을 이용함으로써 전극과 전해질간의 향상된 접촉특성과 탁월한 기계적 안정성과 같은 물성의 향상에 큰 기여를 하는<sup>4-6</sup> 동시에 bipolar 형 박막전지의 제조도 가능하기 때문에 더 큰 에너지 밀도를 기대할 수 있게 됐다.<sup>6</sup> 고체 고분자전해질은 1973년 P. V. Wright 등에 의하여 발표된 폴리(에틸렌 옥사이드) (PEO)를 사용하여 고분자전해질로서 처음 이용하기 시작하였다.<sup>7,8</sup> 또한, 고분자량(Mw.  $10^5$ )인 PEO 고분자전해질의 경우는 높은 결정화도 때문에 상온에서  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  S/cm의 낮은 이온전도도와<sup>9</sup> 낮은 lithium transference number로 인해 리튬이차전지의 실용화에 난점으로 제기되고 있다.<sup>5,6,10,11</sup> 이러한 문제점의 해결방안으로 제시되고 있는 것 중의 하나가 고분자/충상 실리케이트 나노복합재료(polymer/layered silicate) nano-composites, PLSN)이다.<sup>12-17</sup> PLSN은 단량체를 중합함으로써 층간 삽입에 유용한 고분자의 합성 또는 용액상에서 고분자의 층간 삽입에 관한 연구가 대부분이었으나, 최근 들어 고분자와 층간 화합물(intercalation compound)을 이용하여 나노복합재료를 제조함으로써, 고분자의 용융에 따른 층간 삽입에 관한 연구가 다양한 방면에서 진행되고 있다.<sup>18</sup>

점토와 같은 층간 화합물은 무기물의 층상 구조의 층간에 층간 관능기가 도입된 복합물을 말한다. 층간 화합물 중 스멕타이트(smectite)는 전형적인 층상 실리케이트로 층상에 양이온을 함유하고 있다. 즉, 사면체와 팔면체 구조에 양이온 치환(cationic substitution)되어 전하의 균형을 이루고 있으며, 이때 층간에 삽입된 양이온을 교환이온(exchangeable ion)이라 한다.<sup>19-21</sup> 본 실험에서 사용한 몬토릴로나이트(montmorillonite, MMT)는 스멕타이트의 일종으로 일반적으로 사용되는 MMT는 높은 종횡비(aspect ratio)와 플레이트상의 모폴로지를 가지고 있다.<sup>22,23</sup> MMT 구조는 2 : 1 실리케이트 층상구조의 점토광물로 실리카 테트라히드랄 시트 사이에 알루미늄 옥타히드랄 시트가 위치하고, 산소원자는 실리카 테트라히드랄 시트와 알루미늄 옥타히드랄 시트 사이에 위치한다. 또한, 층간에 포함된  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ , 또는  $Fe^{2+}$ 와 같은 치환체는 양전하를 띠며, 이는 층간에 삽입되는 양이온,<sup>24-26</sup> 즉  $Na^+$ ,  $Li^+$ , 또는  $Ca^{+}$ 와 같은 교환 이온이 층간에 삽입됨에 따라 전하의 균형을 이루고 있다.<sup>21,27</sup> 이러한 MMT를 충전한 PLSN은 온도상승에 따라 이온전도도의 향상과 기계적 물성의 향상에 기여를 하나, 상온에서 이온전도도가 낮은 문제점이 있다.

따라서, 본 실험에서는 상온에서 보다 향상된 이온전도도를 위하여 가소제인 에틸렌카보네이트(EC, ethylene carbonate)를 첨가하였으며,  $LiClO_4$ 를 첨가하여 PEO-Li염 고분자전해질을 형성하였다. 또한,  $Na^+$ 를 양이온으로 갖는 순수 MMT를 유기화한 nanoclay를 사용하여 PEO : EC/ $LiClO_4$ /organic MMT의 PLSN을 제조하였다. 그리고 제조된 PLSN은 충전제인 organic MMT의 종류별 변화에 따른 전기 화학적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 실 험

**시료.** 분자량  $2.0 \times 10^5$ 인 폴리(에틸렌 옥사이드) (PEO), 가소제인 에틸렌 카보네이트(EC), 그리고 리튬염인  $LiClO_4$ 는 Aldrich사에서 구입하였으며, 용매로 사용된 아세토니트릴은 Junsei Chemical (Japan)에서 구입하여 사용하였다. 또한, 충전제로 사용되는 MMT

**Table 1. Various Organic MMTs Used in This Work**

|                                | Organic Modifier                                                       | Modifier concentration |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Cloisite $Na^+$ ( $Na^+$ -MMT) | None                                                                   | —                      |
| Cloisite 20A (MMT-20A)         | 2M2HT: dimethyl, dihydrogenatedtallow, quaternary ammonium             | 95 meq/100g clay       |
| Cloisite 25A (MMT-25A)         | 2MHTL8: dimethyl, hydrogenatedtallow, 2-ethylhexyl quaternary ammonium | 95 meq/100g clay       |
| Cloisite 30B (MMT-30B)         | MT2EtOH: methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium       | 90 meq/100g clay       |

는 Southern Clay Products(U.S.A)사에서 순수한 MMT Cloisite- $Na^+$ (이하  $Na^+$ -MMT로 표기)와 유기화한 nanoclay(organic MMT) Cloisite-20A(이하 MMT-20A로 표기), Cloisite-25A(이하 MMT-25A로 표기), Cloisite-30B(이하 MMT-30B로 표기)를 구입하여 사용하였다.

**층간 실리케이트 나노복합재료(PLSN)의 제조.** PEO를 아세토니트릴로 용해한 후 여기에 EC를 첨가하여 PEO와 EC가 완전히 혼합될 수 있도록 3시간 동안 교반을 시행하였으며, 이때 사용된 EC와 PEO는 0.5 : 1의 비율로 가하여 사용하였다. EC와 PEO가 완전히 혼합된 용액에  $LiClO_4$ 를 가하여 1시간 동안 교반을 시행한 후 organic MMT 10 wt%를 가하여 24시간 동안 교반한 후 이를 40 °C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하여 PLSN을 제조하였다. 본 실험에서 사용한 organic MMT의 종류는 Table 1에 나타내었다.

**층간 실리케이트 나노복합재료(PLSN)의 구조 및 표면 결정화도.** PEO에 EC,  $LiClO_4$ , 그리고 organic MMT를 첨가에 따른 PLSN의 구조 분석은 X-선 회절분석(XRD Rigaku, D/MAX-III B)을 통하여 시행하였다. 또한, PLSN의 모폴로지는 투과전자현미경(TEM : JEOL JEM 3010)을 이용하여 관찰하였다. EC와 organic MMT의 첨가가 PEO의 결정화도에 미치는 영향을 살펴보기 위해 시차주사열량계(DSC, Perkin Elmer DSC6)를 통해 상온에서 125 °C까지  $N_2$  분위기하에서 5 °C/min의 승온속도로 시행하였다. DSC결과는 고분자 전해질의 용융점 변화를 나타낸 것이며, 이러한 용융점의 변화는 곧 PEO의 결정화 영역의 감소를 의미한다. PEO의 결정화 영역의 감소는 결정화도( $\chi$ )를 통해 확인할 수 있으며 다음 식(1) 같이 계산된다.

$$\chi = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (1)$$

여기서, PEO의  $\Delta H_f^0$ 와  $T_m$ 은 각각 189.93 J/g과 65.43 °C이며  $\Delta H_f$ 는 DSC 측정을 통해 구하였다.

**전기화학적 특성.** 제조된 PLSN의 이온전도도를 측정하기 위하여 교류 임피던스를 측정하였다. 임피던스 측정은 두 개의 스테인레스 스틸 전극에 전해질 필름을 샌드위치 형태로 제조하여 10 Hz~10 kHz의 주파수 범위, 20~70 °C의 온도범위에서 주파수반응분석

(frequency response analyzer, FRA)이 연결된 AUTOLAB 30 (potentiostat/galvanostat) (Eco Chemie, Netherlands)를 이용하여 측정하였다.

벌크상의 저항( $R_b$ )은 FRA 소프트웨어를 이용하여 equivalent circuit analysis를 통해 측정하였으며, 전도도( $\sigma$ )는 다음 식 (2)와 같다.

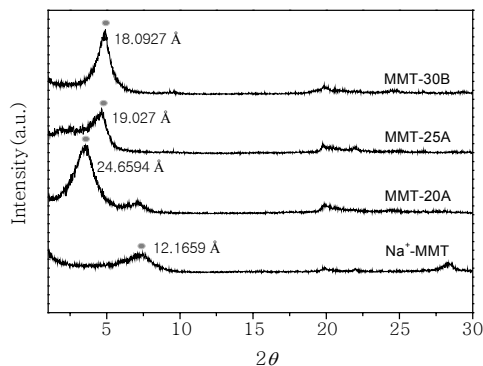
$$\frac{1}{\sigma} = \frac{R_b A}{t} \quad (2)$$

여기서,  $t$ 는 고분자전해질의 두께 그리고  $A$ 는 고분자전해질의 면적을 의미한다.

## 결과 및 토론

EC와  $\text{LiClO}_4$  그리고 Organic MMT의 첨가에 따른 PLSN의 구조 변화. XRD는 [001]면의  $d$ -spacing을 측정함으로써, intercalated hybrid의 층간간격(interlayer spacing)을 관찰할 수 있다.<sup>28</sup> 따라서, Figure 1은 천연 층상 화합물인  $\text{Na}^+$ -MMT와 유기물로 치환한 organic MMT의 층간간격을 알아보기 위해 clay의 구조적인 변화를 XRD를 측정하여 관찰한 결과이다. 순수한 몬모릴로나이트인  $\text{Na}^+$ -MMT는  $2\theta=7.260^\circ$  ( $d=12.1659 \text{ \AA}$ )에서 특성 피크 값을 보이지만 이를 유기물로 치환하면 일반적으로  $18\sim 25 \text{ \AA}$  이상 층간간격을 증대시킬 수 있다. Figure 1에서 나타낸 바와 같이 methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium으로 개질한 MMT-30B의 층간간격  $2\theta=4.880^\circ$  ( $d=18.0927 \text{ \AA}$ )에서 개질하는 물질에 따라 dimethyl, dihydrogenatedtallow, quaternary ammonium으로 개질한 MMT-20A의 층간간격  $2\theta=3.580^\circ$  ( $d=24.6594 \text{ \AA}$ )로 증가하여 강한 특성 피크 값을 보여준다. 이는 MMT를 유기화 처리함으로써 층간거리가 상당히 벌려진 것을 확인할 수 있었다.

또한, Figures 2와 3은 XRD를 통해 관찰한 PEO에 EC와  $\text{LiClO}_4$  그리고 organic MMT의 첨가에 따른 PLSN의 구조 변화를 나타낸 것이다. Figure 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 충전제인 organic MMT를 첨가하였을 경우 순수  $\text{Na}^+$ -MMT( $17.6587 \text{ \AA}$ )에 비해 층간간

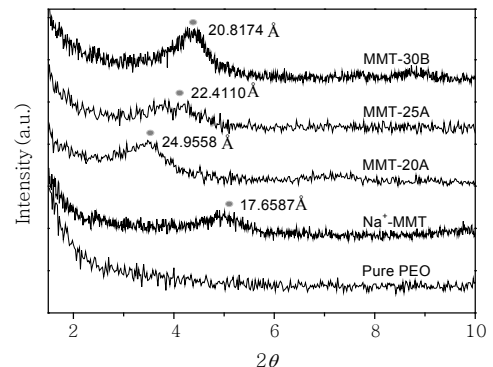


**Figure 1.** X-ray diffraction patterns of  $\text{Na}^+$ -MMT and organic MMT.

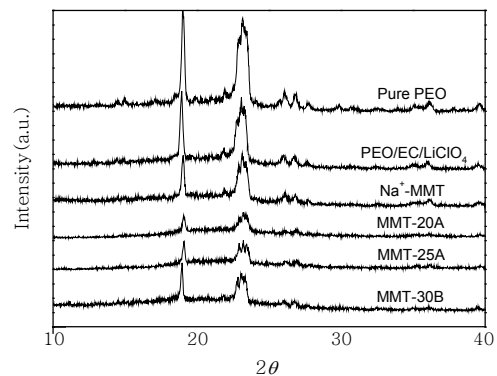
격이 개질하는 물질에 따른 organoclay의 종류에 따라  $24.9558 \text{ \AA}$ 로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 Figure 1의 결과와 일치하는 것으로 organic MMT를 첨가함에 따라 층간간격이 증가하여 삽입되는 PEO/EC/ $\text{LiClO}_4$  전해질의 양이 증가하는 것에 기인하는 것으로 관찰된다. 즉, PEO/EC/ $\text{LiClO}_4$  전해질이 충분히 삽입되지 못한 MMT가 수적으로 적어짐을 예시한다. 또한, Figure 2를 통하여 PEO와 MMT를 블렌딩함에 따라 나노복합재료를 형성할 수 있음을 확인할 수 있었다.

Figure 3은 XRD 측정을 통하여 PEO에 의한 피크가 주로 나타나는 영역에서의 PLSN의 구조 변화의 결정성을 나타낸 것이다. 일반적으로 PEO의 결정화 영역은  $2\theta$ 의  $15\sim 30^\circ$  영역에서 관찰할 수 있었으며,<sup>29,30</sup>  $\text{LiClO}_4$ 와 organic MMT를 첨가함에 따라 결정성이 감소함을 확인할 수 있었다. 또한, Figures 1과 2의 결과에서 확인한 바와 같이 층간간격이 가장 큰 MMT-20A에서 가장 큰 결정성의 감소를 관찰할 수 있었으며 개질하지 않은  $\text{Na}^+$ -MMT<sup>31</sup>와 큰 차이를 보였다. 이는 PEO는 결정성 영역과 비결정성 영역이 공존하는 반결정 고분자로, 클레이의 층간으로 PEO 사슬이 함입됨에 따라 PEO의 결정성 영역의 성장을 억제하며,<sup>28</sup> 이로 인해 intensity의 감소, 즉 결정화도의 감소를 야기하는 것으로 판단된다.

PLSN의 모폴로지. XRD는 나노복합재료들의 MMT 층간거리인  $d$ -spacing을 측정하는 가장 좋은 장치이지만, TEM 분석법은 XRD



**Figure 2.** X-ray diffraction patterns of pure PEO and PEO/EC/ $\text{LiClO}_4$  with  $\text{Na}^+$ -MMT or organic MMTs.

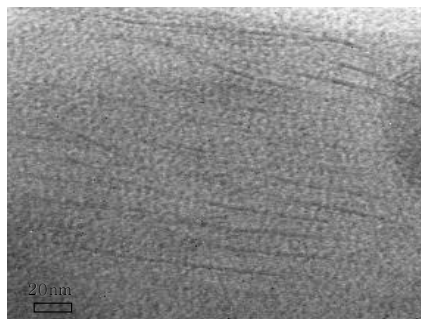


**Figure 3.** Wide-angle X-ray diffraction patterns of pure PEO, PEO/EC/ $\text{LiClO}_4$ , and PEO/EC/ $\text{LiClO}_4$  with  $\text{Na}^+$ -MMT or organic MMTs.

의 결과를 확인시킬 수 있을 뿐 아니라 삽입, 박리, 혹은 MMT의 분산 정도를 직접 알 수 있고, XRD를 상호 보완할 수 있는 장점이 있다. Figure 4는 층간간격이 가장 큰 MMT-20A 10 wt%를 분산시킨 PLSN의 TEM 사진을 나타낸 것이다. 1 nm의 두께를 보이는 머리카락 모양의 검게 보이는 선이 MMT인데, 그림에서 보듯이 MMT의 층간이 유기화합물 이온의 삽입으로 층간이 넓어져서 일부는 층상구조이나, 상당수는 박리 및 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

**PLSN의 결정화도.** DSC는 polyether 사슬의 유연성(flexibility)과 관련되는 결정화 정도를 측정할 수 있는 방법 중의 하나로, EC와 organic MMT의 첨가가 PLSN에 미치는 영향을 DSC를 통해 관찰하였다. PEO는 열을 가함에 따라 PEO의 결정성 영역의 용융에 의해 흡열 피크를 생성하며, EC와  $\text{Na}^+$ -MMT에 비해 organic MMT를 첨가함에 따라 낮은 온도쪽으로 이동됨을 확인할 수 있었다. 또한, PEO의 결정화 영역의 감소는 결정화도를 통해 확인할 수 있으며 결정성 PEO의 용융점( $T_m$ )과 결정성( $\chi$ )은 Table 2를 통하여 관찰할 수 있었다. 즉, PEO의 용융점( $T_m$ )은 EC와  $\text{Na}^+$ -MMT/organic MMT의 첨가에 따라 44~51 °C의 영역에서 분포함을 확인할 수 있었으나, 뚜렷한 변화는 관찰할 수 없었다. EC와 organic MMT의 첨가에 따른 PLSN의 결정성( $\chi$ )의 변화는 Figure 3에 나타난 PEO 영역에서 XRD 결과와 일치하는 것으로, 즉 EC와 organic MMT를 첨가함에 따라 PLSN의 intensity 감소와 마찬가지로 PLSN의 결정성( $\chi$ )이 감소하며, MMT-20A를 첨가한 경우가 가장 낮은 결정화도인 32.88%를 가짐을 확인할 수 있었다.

**PLSN의 이온전도도.** 충전제의 첨가에 따른 PLSN의 이온전도



**Figure 4.** TEM micrograph of the PEO/EC/LiClO<sub>4</sub>/MMT-20A nanocomposites with a organoclay content of 10 wt%.

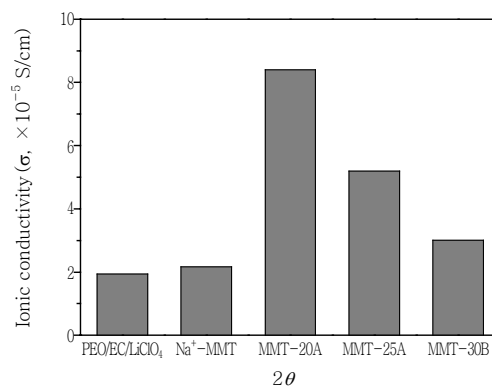
**Table 2. DSC Data for PEO/EC/LiClO<sub>4</sub> with Organic MMT Composite Polymer Electrolyte**

| MMTs               | Melting temperature, $T_m$ (°C) | Heat of fusion, $\Delta H_f$ (J/g) | Crystallinity, $\chi$ (%) |
|--------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| 0 <sup>a</sup>     | 65.43                           | 189.93                             | —                         |
| 0 <sup>b</sup>     | 53.15                           | 99.94                              | 52.62                     |
| $\text{Na}^+$ -MMT | 50.57                           | 82.36                              | 43.36                     |
| MMT-20A            | 44.05                           | 62.45                              | 32.88                     |
| MMT-25A            | 47.19                           | 70.96                              | 37.36                     |
| MMT-30B            | 48.57                           | 73.72                              | 38.81                     |

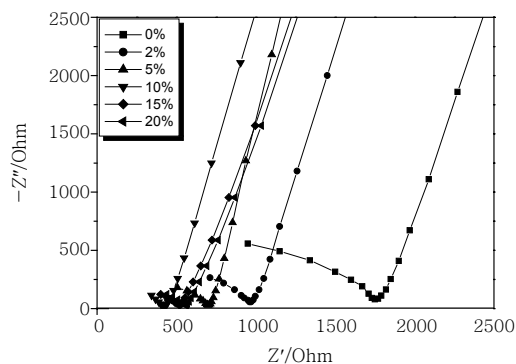
<sup>a</sup>Pure PEO sample. <sup>b</sup>PEO/EC/LiClO<sub>4</sub>.

도의 변화를 관찰하기 위해 임피던스 저항을 측정하였으며, Figure 5는 상온에서의 이온전도도의 변화를 나타내며, EC와 organic MMT를 PEO에 첨가함에 따라 이온전도도가 향상하는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서, 벌크상의 저항( $R_b$ )은 natural한  $\text{Na}^+$ -MMT 보다 유기물로 치환한 organic MMT가 감소하고, MMT-20A를 첨가하였을 때 가장 큰 감소를 보였다. 이러한  $R_b$ 는 충전제로 리튬이온의 운반 통로 역할을 하는 클레이를 유기물로 치환하면서 층간간격을 증대시켜 전반적인 고분자 구조에 영향을 미쳐 PLSN의 결정화도가 감소하였기 때문으로 판단된다.

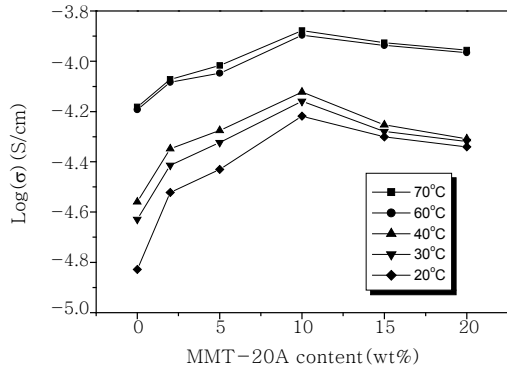
Figure 6은 Figure 5에서 확인한 바와 같이 가장 높은 이온전도도를 가진 MMT-20A의 첨가량에 따라 PLSN의 이온전도도의 경향에 차이를 보임을 관찰한 결과이다. 즉, Figure 6은 0~20 wt%의 MMT-20A의 저장 스펙트럼을 나타내는 것으로 10 wt%의 MMT-20A를 PEO/EC/LiClO<sub>4</sub>에 첨가하였을 경우 가장 높은 이온전도도를 가지며, 10 wt% 이상의 MMT-20A 첨가는 이온전도도의 감소를 가져옴을 확인할 수 있었다. 이러한 이온전도도의 변화는 EC와 organic MMT를 첨가함에 따라, 비정질 영역과 결정성 영역이 공존하는 PEO의 결정성 영역의 감소를 가져와 비정질 영역의 확대를 가져옴으로 리튬 이온의 이동성이 증가했기 때문으로 판단된다. 또한, 충전제의 양이 증가함에 따라 매트릭스에 클레이가 균일하게 분산되기 어려운 점과 결국 두 상이 분리된 모폴로지를 갖기 때문이다.<sup>32</sup> 이로 인해 클레이의 첨가량이 15 wt%인 경우



**Figure 5.** Dependence of the ionic conductivity of PEO/EC/LiClO<sub>4</sub> with  $\text{Na}^+$ -MMT or organic MMTs polymer electrolytes.



**Figure 6.** Complex impedance plots of PEO/EC/LiClO<sub>4</sub> with MMT-20A of different weight ratios.



**Figure 7.** Ionic conductivity versus MMT-20A concentration (wt%) for PEO/EC/LiClO<sub>4</sub>/MMT-20A composites electrolytes at different temperatures.

에 10 wt%인 경우보다 약간 이온전도도가 감소하는 이유는 클레이가 리튬 이온의 운반통로가 아닌 물리적 장벽의 역할을 하는 것으로 추정할 수 있다.

한편, 온도변화에 따른 PLSN의 이온전도도의 변화를 Figure 7을 통하여 확인할 수 있었다. 즉, 온도가 상승함에 따라 이온전도도의 향상을 관찰할 수 있었으며, 70~80 °C 영역에서 이온전도도가 급격히 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 반결정인 고분자전해질의 경우, PEO의 용융점( $T_m$ ) 부근에서 온도가 상승함에 따라 비정질 영역이 확대되며, 이로 인해 PEO 사슬의 유연성이 향상되어 리튬 이온의 이동이 좀더 용이해지기<sup>28,31</sup> 때문에 이온전도도가 향상된 것으로 판단된다.

## 결론

본 연구에서는 폴리(에틸렌 옥사이드) (PEO), 가소제인 에틸렌카보네이트(EC), 리튬염(LiClO<sub>4</sub>) 그리고 organic MMT를 이용하여 고분자 충전 실리카 나노복합재료(PLSN)를 제조하여, EC와 organic MMT의 첨가에 따른 복합재료의 구조적 특성과 전기화학적 물성을 관찰하였다. 클레이는 무기물의 층상구조 층간에 충전 관능기가 도입된 충전 화합물의 일종으로 순수한 MMT를 유기처리하여 고분자 전해질의 충전제로 사용하였다. PEO/EC/LiClO<sub>4</sub>에 유기화한 organic MMT를 첨가함에 따라 PEO의 결정성 영역이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결정성 영역의 감소는 클레이 층간에 고분자 사슬이 함입됨에 따른 것으로 판단된다. 또한, 클레이의 첨가량이 증가할수록 PLSN의 이온전도도가 증가되는 것을 관찰할 수 있었으며, MMT-20A를 첨가하였을 때 가장 높은 이온전도도를 보였다. Organic MMT 첨가에 따른 이온전도도의 변화는 PEO의 결정성 영역의 감소함에 따라 리튬 이온의 이동이 증대함에 따른 것으로 판단된다.

## 참고 문헌

- W. A. van Schalkwijk and B. Scrosati, *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Kluwer Academic, New York, 2002.
- G. A. Nazri and G. Pistoia, *Lithium Batteries*, Kluwer Academic, New York, 2004.

- T. Moon, C. J. Kim, and B. W. Park, *J. Power Sources*, **155**, 381 (2006).
- F. B. Dias, L. Plomp, and B. J. Veldhuis Jakobert, *J. Power Sources*, **88**, 169 (2000).
- W. H. Meyer, *Adv. Mater.*, **10**, 439 (1998).
- J. Y. Song, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, *J. Power Sources*, **77**, 183 (1999).
- D. E. Fenton, J. M. Parker, and P. V. Wright, *Polymer*, **14**, 589 (1973).
- G. B. Appetecchi, J. H. Shin, F. Alessandrini, and S. Passerini, *J. Power Sources*, **143**, 236 (2005).
- D. W. Kim, *J. Power Sources*, **87**, 78 (2000).
- J. M. Tarascon and M. B. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001).
- F. M. Gray, *Polymer Electrolytes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.
- P. Aranda and E. R. Hitzky, *Acta Polym.*, **45**, 59 (1994).
- J. H. Wu and M. M. Lerner, *Chem. Mater.*, **5**, 835 (1990).
- E. R. Hitzky, P. Aranda, B. Casal, and J. C. Galvan, *Adv. Mater.*, **7**, 180 (1995).
- W. Chen, Q. Xu, and R. Z. Yuan, *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 711 (1999).
- S. Kim, J. Y. Kang, S. G. Lee, J. R. Lee, and S. J. Park, *Polymer(Korea)*, **29**, 403 (2005).
- S. Kim, E. J. Hwang, Y. Jung, M. Han, and S. J. Park, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, in press.
- R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1601 (1993).
- S. H. Sheffield, *Mat. Res. Bull.*, **4**, 929 (1979).
- B. Zhu, L. Xue, D. Wang, and W. Yu, *J. Inorg. Mater.*, **2**, 176 (1987).
- W. Yu, D. Wang, B. Zhu, S. Wang, and L. Xue, *Solid State Commun.*, **61**, 271 (1987).
- K. Yano, A. Usuki, and A. Okada, *J. Polym. Sci.*, **35**, 2289 (1997).
- S. J. Park, D. I. Seo, and J. R. Lee, *J. Colloid Interf. Sci.*, **251**, 160 (2002).
- P. Aranda, Y. Mosqueda, E. P. Cappe, and E. R. Hitzky, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **41**, 3249 (2003).
- J. Liu, J. Pan, and J. Chen, *Solid State Ionics*, **82**, 225 (1995).
- H. J. Wall, M. W. Riley, R. Singhal, R. J. Spontak, P. S. Fedkiw, and S. A. Khan, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 710 (2003).
- S. M. Therias, B. Mailhot, J. L. Gardette, C. D. Silva, B. Haidar, and A. Vidal, *Polym. Degrad. Stabil.*, **90**, 78 (2005).
- R. A. Vaia, B. B. Sauer, O. K. Tse, and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **35**, 57 (1997).
- T. Sreekanth, M. J. Reddy, S. Subramanyam, and U. V. Subba Rao, *Mater. Sci. Eng. B*, **64**, 107 (1999).
- M. J. Reddy and P. P. Chu, *Electrochim. Acta*, **47**, 1189 (2002).
- M. Kurian, M. E. Galvin, P. E. Trapa, D. R. Sadoway, and A. M. Mayes, *Electrochim. Acta*, **50**, 2125 (2005).
- F. Croce, L. Persi, B. Scrosati, F. Serriano-Fiory, E. Plichta, and M. A. Hendrickson, *Electrochim. Acta*, **46**, 2457 (2001).