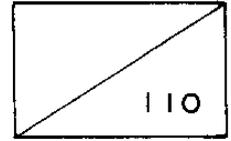


'89국책연구개발
“전자기능 고분자소재 개발”
사업의 세부과제



고분자 전해질의 개발 및 응용에 관한 연구(I)

A Study on the Development and Applications of
Polymer Electrolyte (I)

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “전자기능 고분자 소재개발” 사업의 세부과제인
“고분자 전해질의 개발 및 응용에 관한 연구(I)”의 최종보고서
로 제출합니다.

1990년 6월 일

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원

연구기관 : 한국과학기술연구원

총괄연구책임자 : 김정엽 (한국과학기술연구원 책임연구원)

이희우 (" 선임연구원)

연구원 : 조현남 (")

김홍두 (")

박종욱 (" 연구원)

안원술 (")

김영철 (")

고장면 (")

김재경 (")

황인석 (")

박상순 (")

정기선 (")

유희완 (" 선임기사)

요 약 문

I. 연구제목

고분자 전해질의 개발 및 응용에 관한 연구

II. 연구의 목적 및 중요성

일반적으로 전해질은 액체에 넣어서 액상으로 지금까지 사용되어져 왔다. 근간에는 절연체인 고분자를 액체대신 사용함으로써 고체전해질 개발이 활발히 연구되고 있다.

이러한 고분자 고체전해질은 액상전해질과 비교해서 에너지밀도가 높고 액체 누출현상이 없으며 사용온도 범위가 넓고 가볍고 취급이 용이하다는 점에서 큰 장점을 갖는다.

고분자 고체전해질의 주요 functional group은 이온과 착체 (complex)를 이룰 수 있는 polar group 들이고 그중에서도 ethylene oxide가 가장 많이 활용되어 전반적인 연구는 이 group의 응용이라고 볼 수 있다. Polyethyleneoxide의 전도도는 상온에서 10^{-7} S/cm 이지만 ethylene oxide unit를 comb-shaped 모양으로 polyphosphazene에 graft한 경우 전도도가 10^{-4} S/cm에 이르고 있으나 필름형성의 문제점을 안고 있다. 따라서 본 연구에서는 polyethyleneoxide에 착체를 쉽게 형성할 수 있는 $LiBF_4$ 를 선정하여 고분자전해질로서의 전도도의 최적조건을 갖고 그에 따른 형태학 (morphology) 과 열적성질을

관찰하였으며 아울러 전도도 향상작용을 할 수 있는 가소제를 첨가하여 전도도 및 형태학과 열적성질을 관찰하였다.

Ⅲ. 연구개발의 범위와 내용

(1) 연구범위

- 1) Polyethyleneoxide/LiClO₄ 계와 polyethyleneoxide / LiBF₄ 계의 형태학과 전기적 성질을 비교한다.
- 2) Polyethyleneoxide/LiBF₄ 계의 [EO]/[Salt]의 비를 4:1, 6:1, 8:1, 16:1로 달리해서 필름을 주형(casting)한다.
- 3) 전도도 향상효과가 기대되는 가소제로서 polyethylene glycol(Mw = 400)과 polypropyleneglycol(Mw = 425)을 선택하여 첨가비율을 달리하여 필름을 제조한다.
- 4) 필름의 전도도를 교류주파수응답기(frequency response analyzer)를 사용하여 측정하고 편광현미경을 통한 형태학 및 DSC에 의한 열적성질을 관찰한다.

(2) 연구내용

Electron donicity를 가진 polyethyleneoxide에 격자에너지(lattice energy)가 적어서 쉽게 해리될수있는 LiBF₄염을 아세토니트릴 용매속에서 녹인후 테프론 용기를 사용하여 고분자전해질 필름을 주형하였다. 제조된 필름을 이용하여 [salt]/EO]

의 농도에 따른 전도도의 변화를 측정하였으며 또한 온도에 따른 이온전도도를 측정하여 이온전도기구를 규명하였다. 아울러 hot stage가 달린 광학편광현미경을 사용하여 필름의 형태학을 관찰하였으며 DSC로 유리전이온도(T_g) 및 용융 온도(T_m)의 변화를 관찰하였다.

또한 [salt]/[EO]의 비가 4:1인 고분자 전해질에 가소제로서 polyethyleneglycol($M_w=400$)과 polypropyleneglycol($M_w=425$)을 같은 mole 수로서 각각 16.6 mole %와 33.3 mole % 혼합한 경우의 필름의 전기적 열적성질의 변화를 조사하였다.

IV. 연구결과 및 활용에 의한 건의

(1) 연구결과

본 연구에서는 polyethyleneoxide의 repeating unit 당 $LiBF_4$ 의 mole 비를 4:1, 6:1, 8:1, 16:1로서 변화하여 온도에 따라 전도도를 측정하였다.

그결과, 온도가 증가함에 따라 이온 이동도가 증가하여 전반적으로 전도도는 증가하고 순수 polyethyleneoxide의 용융온도를 전후로 전도도의 기울기가 변함을 알수 있었는데 이는 고상이 액상으로 바뀌며 이온의 이동도가 증가함과 동시에 전도가 일어나는 무정형 부분의 이온양의 증가로 polymer chain들이 cross linking 되고 따라서 고분자 segmental 운동이 감소하기 때문이다.

또한 역의 함량에 따라 실온에서 전도도를 도시할 경우 단순히 많은 전하이동체가 전도도 상승을 이끄는 것이 아니라 6:1 비율에서 optimum point를 나타냄이 확인되었다. 전도도 상승의 주된 요인인 이온의 이동도를 증가시키기 위하여 가소제를 첨가함으로써 고분자의 Tg를 낮추어 보았고 그결과 polyethyleneglycol 보다는 polypropyleneglycol의 Tg가 약 20℃ 정도 낮음으로서 전도도 상승효과가 더욱 좋았고 그것도 가소제 함유율이 33.3 mole % 보다는 오히려 16.6 mole %가 좋음을 알수 있었다.

(2) 활용에 대한 건의

고분자 고체 전해질은 액상전해질보다 에너지밀도, 사용온도, 누액방지등 여러면에서 장점을 가지고 있어 현재 많은 연구가 여러 가지면으로 진행되고 있다. Ethylene oxide group을 주쇄의 flexibility가 좋은 고분자에 graft 시키거나 blending을 할 경우 전도도 향상을 꾀할수있고 이는 가장 크게는 고성능 배터리의 전해질을 비롯하여 ECD, 센서, film blind, 신용카드, on-chip power sources 등 고체 전기화학에 널리 응용이 가능하다.

SUMMARY

I. Reasearch Subject

A study on the development and applications of a polymer electrolyte

II. Purposes and Importance of Research

Generally electrolyte has been used in liquid state. The development of solid electrolytes in place of liquid electrolytes has been recently carried out actively. Polymeric solid electrolytes have great advantages over liquid electrolytes in many respects such as energy density, leak-proof, light weight, easy handling and wide range of operation temperature.

The main functional group of polymer solid electrolyte is the polar group which is able to form a complex with cations. Ethylene oxide has been widely used as the functional group and so the modification of this group has been usally studied. The conductivity of polyethyleneoxide(PEO) is 10^{-7} S/cm at room temperature. The comb-shaped polyphosphazene with ethylene oxide unit has been found to show the highest ionic conductivity (10^{-4} S/cm), but possessed a problem in film formation.

Therefore, we chose an alkali salt which has a large delocalized anion, LiBF_4 and studied conductivity, its morphology

and thermal properties of PEO-salt complex film.

In addition, the PEG, PPG as plasticizers were introduced to the PEO matrix in order to improve its conductivity.

III. Scope and Contents of Research

A. Scope

- 1) To prepare the PEO/LiBF₄ complex film with different ratio(4:1, 6:1, 8:1, 16:1).
- 2) To compare the morphology and electric property of polyethyleneoxide/LiClO₄ system and polyethyleneoxide/LiBF₄ system.
- 3) To prepare the PEO/LiBF₄ plasticizers film in order to improve its conductivity.
- 4) To measure the ionic conductivity of films by frequency response analyzer and characterize the morphology and thermal properties.

B. Contents

After dissolving PEO and LiBF₄ in acetonitrile solvent, it was casted on a teflon dish.

We measured ionic conductivity as a function of [salt]/[EO] concentrations and temperature and proved ion conductivity mechanism.

Using optical microscope with hot stage and DSC, we

characterized morphology, glass transition temperature and melting temperature.

Also we added PEG or PPG with 16.6 mole% and 33.3 mole% to polymer complex with [EO]/[salt]=4:1 and examined electric and thermal properties of resultant films.

IV. Results of the Study and Recommendation on Its Implementation

A. Results

In this study conductivities of polyethyleneoxides, which have LiBF_4 as the mole ratio to ethylene oxide unit of 4:1, 6:1, 8:1 and 16:1, were measured as a function of temperature.

The ionic conductivity was generally improved with increasing temperature, and this effect can be explained by the improved ion mobility and the increased amount of ions in the amorphous region, which may result from the phase transition of solid to liquid. The change in slope at T_m might cause the physical cross-linking among the polymer chains and hence reduce the segmental motion of polymer matrix. In addition, when the conductivity was plotted as the function of the salts contents at the room temperature, there was an optimum condition of salts ratio to polymer repeating unit, about 6:1, which means that the amount of the charge carriers didn't necessarily contribute to the conductivity

increase. In order to increase the ion mobility, that is the major cause of the conductivity increase, plasticizers were added and then the glass transition temperature T_g of the polymer electrolyte was lowered. As a result, polypropylene-glycol as a plasticizer gave the lower T_g to polymer electrolyte than polyethylene glycol by 20°C . Polymer electrolyte with polypropylene glycol 16.6 mol % has shown rather higher conductivity than that with polypropylene glycol with 33.8 mole %.

B. Recommendations

Because polymer solid electrolyte has advantages over the liquid state electrolyte in many aspects such as energy density, application temperature and leak-proof, there has been a lot of studies by many research groups. Until now, it has been found that the conductivity can be improved by blending and grafting ethylene oxide group on to other flexible polymer backbone. These new polymer electrolytes may be applied to the solid state electrochemistry field such as ECD, sensor, film blinder, credit card, on-chip power source as well as high performance secondary battery.

CONTENTS

I.	Introduction	15
II.	Polymer Electrolyte	17
II-1.	Polymer Electrolyte	17
II-2.	Complex formation and Crystalline Structure of PEO	19
II-3.	Ionic Conduction Mechanism	24
III.	Conductivity Measurements of Polymer Electrolyte	31
III-1.	Direct Current Measurements	31
III-2.	Alternating Current Measurements	34
IV.	Experimentals	47
IV-1.	Preparation of Complex Film	47
IV-2.	Ionic Conductivity Measurement	48
IV-3.	Morphology and Thermal Property	50
V.	Results and Discussion	51
V-1.	Morphology of Polyethyleneoxide-LiBF ₄ Film ..	51

V-2.	Ionic Conductivity	64
V-3.	Effect of Plasticizer	69
IV.	Conclusion	76
	References	77

목 차

제 1 장 서 론	15
제 2 장 고분자 전해질	17
제 1 절 고분자 전해질	17
제 2 절 Polyethyleneoxide 및 착체의 결정구조	19
제 3 절 이온전도 기구	24
제 3 장 고분자 전해질의 전도도 측정방법	31
제 1 절 D.C. 전도도 측정	31
제 2 절 A.C. 전도도 측정	34
제 4 장 실험방법	47
제 1 절 착체 필름 제조	47
제 2 절 전도도 측정	48
제 3 절 형태학과 열적성질 실험	50
제 5 장 결과 및 고찰	51
제 1 절 Polyethyleneoxide-LiBF ₄ 전해질계의 형태학	51
제 2 절 이온전도도	64
제 3 절 가소제의 영향	69
제 6 장 결 론	76
참 고 문 헌	77

제 1 장 서 론

18세기경부터 어떤 수용액은 물 또는 다른 액체에서는 불수 없는 전도성 성질을 가지고 있음이 알려졌고 용매에 녹아 전기적 도체용액을 만드는 용질을 전해질이라고 했으며 1977년 Caven-dish에 의해 용액의 전도도가 처음 측정되었다.

액체 전해질용액의 사용시 전극물질과의 접촉에 의해 야기되는 유기물질의 환원·산화문제, 액의 누출현상, 사용온도 제한문제, 취급의 어려움 등으로 고분자 고체 전해질의 필요성이 인식되었으며 1978년 대두된 polyethyleneoxide (PEO)-based 전해질이⁽²⁾ 액체용매를 사용하지 않은 최초의 고분자 고체 전해질이었으며 (Wright에 의해서 보고됨 그 당시에는 받아들여지지 않았었음) 최근 10여년에 걸쳐 많은 연구가 이루어져 새로운 착체 (Complex) 형성고분자가 나왔으며, 염의 양이온과 고분자내의 전자쌍을 함유하는 원자와의 인력 (interaction, association)을 통한 고분자 착체 형성등의 기본원리는 모두 같다고 볼수 있다.

본 연구에 있어서는 고분자 전해질의 가장 기본물질이라고 간주되는 PEO와, 쉽게 착체를 형성할 수 있는 $LiBF_4$ 를 염으로 채택하여 온도와 염의 함량비에 따른 전도도를 주파수응답분석기 (Frequency Response Analyzer ; FRA)를 사용하여 조사하였고 편광현미경과 시차주사열량계 (DSC)를 사용하여 형태학 (morphology)과 열적성질을 관찰하여 지금까지 가장 많이 연구되어져온 $LiClO_4$

계와 비교하였다. 아울러 전도기구의 가장 주된 원인인 고분자 세그먼트의 운동을 증가시키기 위하여 PEO의 [EO]와 LiBF_4 의 [Li]의 몰비가 4:1인 경우에 가소제로서 polyethylene glycol (PEG: $M_w = 400$) 20phr과 50phr, polypropylene glycol (PPG: $M_w = 425$) 26phr과 66phr을 첨가한 후 전도도를 측정하였고, DSC와 편광현미경을 이용하여 필름의 열적거동을 조사하고 FRA를 이용하여 측정한 전도도와 비교 분석하였다.

제 2 장 고분자 전해질

제 1 절 고분자 전해질

고분자 전해질이란 액체 전해질과는 달리 고분자를 액체 용매 대신 사용하여 염을 해리시켜 이온이 이동할 수 있는 고체상태의 물질을 말한다. 현재 이온을 함유하는 고분자들은 크게 네가지로 분류할 수 있는데, 표 1 에서와 같이 gel polymer electrolyte, ionomer (혹은 polyelectrolyte), solvating polymer, solvating ionomer 등³⁾으로 solvating polymer는 본 연구의 경우에 해당되는 것으로서 고분자가 알카리 염들을 해리시켜 고분자와 해리된 이온사이의 인력으로 착체를 형성하고 이 이온들의 움직임을 가능케 하는 능력을 가지고 있어서 전자 운반체로서 염의 양이온과 음이온이 모두 작용하는 것을 말한다. 이러한 고분자로는 PEO와 polypropyleneoxide (PPO)를 대표적으로 들 수 있다.

Gel polymer electrolyte는 액체용매에 염이주고 고분자가 팽윤 (swelling)된 상태로 염의 양이온과 음이온이 전하 운반체 역할을 한다. Ionomer는 고분자주쇄에 음이온 (예로서 $CF_3SO_3^-$)이나 양이온 (예로서 R_3N^+)이 연결되어 있고 그에 따른 작고 움직일 수 있는 짝이온 (counter-ion)이 있는 것으로 강한 쿨롱힘에 의해서 이온들이 움직일 수 없으나 액체 용매가 첨가되어 양이온

나음이온의 움직임이 가능하며 이온교환수지 (ionomer)와 계면활성제 (polyelectrolytes)로 사용하고 있다.

Solvating ionomer는 solvating polymer가 ionomer계에 첨가되어, ionomer내의 짝이온 (움직임이 가능)이 solvation이 되고, 전하운반체로서 짝이온이 역할을 하는 경우를 말한다.

이때 ionomer 주쇄에 연결이 되어있던 이온은 주쇄에 고정되어 전하운반체로서의 역할을 못한다.

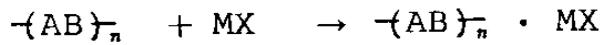
TABLE 1
Classification of Ion-Containing Polymers

Type	Composition	Mobile species	Examples ^a
Gel polymer electrolyte	Polymer, salt and solvent	Cations, anions and solvent	PVF ₂ , PC + LiClO ₄
Ionomer or polyelectrolyte	Polymeric salt	None, unless wet	Nafion
Solvating polymer	Polymeric solvent + salt	Cations and anions	PEO + LiClO ₄
Solvating ionomer	Polymeric solvent/salt	Cations or anions	

^a Abbreviations: PVF₂, Poly(vinylidene fluoride); PC, propylene carbonate; PEO, poly(ethylene oxide).

고분자 전해질은 용매역할을 하는 고분자와 염의착체로서 구성되어 있는데 지금까지 고분자 전해질에 사용한 고분자를 살펴보면 주로 uni-univalent 금속염인 MX와 착체를 이룰 수 있는 중성

극성 고분자들이며, 개략적으로 나타내면 다음과 같다.



여기서 -(AB) 는 Lewis 염기 함유 단위로서 ether 계통의 PEO, PPO, ester 계통의 polyethylenesuccinate, N 계통의 polyethyleneimine S 계통의 polyethylenesulfide 가 사용되며 M 은 알칼리 금속 ($\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Cu}^{++}, \text{Zn}^{++}, \text{Ag}^+$) 그리고 X 는 soft 음이온으로 ClO_4^- , I^- , SCN^- , CF_3SO_3^- , CF_3CO_2^- , H_2PO_4^- , BF_4^- 등이 주로 이용된다.

제 2 절 Polyethyleneoxide 및 착체의 결정구조

일반적으로 고분자와 염이 착체를 형성하는 데에는 세 가지 요인이 있는데 이는 전자쌍 공여수 (donacity number) 와 전자쌍 수용체수 (acceptor number) 엔트로피 항을 말하며, 전자쌍 공여수는 비공유 전자를 공여 (donate) 시켜 Lewis 산인 양이온을 solvate 시킬 수 있는 능력을 의미하고 전자쌍 수용체수는 Lewis 염기인 음이온을 solvation 할 수 있는 능력을 의미한다.

참고로 일반적인 공여수와 수용체 수를 표 2 에 실었다.¹⁾

Table 2.

	DN	AN
Acetonitrile	14.1	18.9
Propylene carbonate	15.5	18.3
Methanol	19.1	41.5
1,2-Dimethoxyethane(glyme)	22	10.2
THF	20	8
Water	16.4	54.8
Polyethyleneoxide	~20	poor

여기서 PEO 와 1,2-Dimethoxyethane 과 THF 의 공여수가 약 20 정도로 가장 큰데 이는 염기도가 큰 에테르기의 비공유전자쌍들 때문임을 알수 있고 음이온과 친화력이 있는 기의 결여로 수용체 수는 작으며 메탄올과 물은 음이온과 친화력이 센 양성자(p-roton)을 함유하고 있음으로 인해 수용체 수가 큼을 알수 있다. 엔트로피항은 solvating 단위들의 공간적 배열이 알칼리 금속들과의 착체를 형성하는데 적절한지를 나타내며 이러한 세가지 요인을 종합하여 에너지 측면에서 보면 ' + 항 ' 인 solvation 에너지와 착체의 격자에너지에 ' - 항 ' 인 염과 고분자 각자의 격자에너지에 의해 결정된다.

염의 격자에너지에 따른 PEO와 염과의 착체 여부를 표 3에 실었다. 표에서 나타내었듯이 같은 양이온에 대해서 음이온의 크기가 커지고 안정할 수록 염의 격자에너지는 작으므로 PEO와의 착

Table 3. Comparison of PEO-Salt Complex Formation with Lattice Energies of the Pure Salts.

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
F ⁻	No 1036	No 923	No 821	No 785	No 740
Cl ⁻	Yes 853	No 786	No 715	No 689	No 659
CH ₃ COO ⁻	881	No 763	— 682	— 656	— (682)
NO ₃ ⁻	— 848	No 756	— 687	— 658	No 625
NO ₂ ⁻	— —	No 748	— 664	— 765	— (598)
Br ⁻	Yes 807	Yes 747	No 682	No 660	No 631
N ₃ ⁻	— 818	No 731	— 658	— 632	— 604
BH ₄ ⁻	— (778)	Yes (703)	— (665)	— (648)	— (628)
I ⁻	Yes 757	Yes 704	? 644	No 630	No 604
SCN ⁻	Yes 807	Yes 682	Yes 616	Yes 619	Yes 568
ClO ₄ ⁻	Yes 723	Yes 648	— 602	— 582	— 542
CF ₃ SO ₃ ⁻	Yes (< 725)	Yes (< 650)	Yes (< 605)	Yes (< 585)	Yes (< 550)
BF ₄ ⁻	Yes (699)	Yes 619	— 631	— 605	— (556)
BPh ₄ ⁻	Yes (< 700)	Yes (< 630)	Yes (< 630)	Yes (< 600)	Yes (< 550)

No=no solvent free complex formed; Yes=solvent free complex formed; Values in parentheses are either theoretical or estimated lattice energies. (단위 : KJ/mole)

체가 용이하며, 또한 같은 음이온에 대해 양이온이 크기가 작을수록 착체가 용이한데, 이는 PEO와 착체를 이루는 양이온이 크기가 너무 크면 입체장애를 받기 때문이다. (PEO와 착체를 이루면서 가장 큰 격자에너지를 갖고있는 염은 LiCl로서 853KJ/mole의 격자에너지를 나타낸다)

따라서 고분자와 염착체가 형성되어 고분자전해질로 사용되기 위해서는 염이상대적으로 낮은 격자에너지를 가져야하고, 염의 양이온과 음이온이 해리되어 주로 양이온만이 착체를 이루기 때문에 음이온은 그 자체로서 안정해야 하며 음이온은 크기가 크고 (예: ClO_4^- , CF_3SO_3^- , SCN^- , BF_4^- , H_2PO_4^-) 전자 공명구조가 가능하여 전자의 비편재화가 가능한 것이 좋다. 고분자는 양이온 solvation이 용이한 극성기를 함유하되 응집에너지 밀도가 낮은것이 좋으며 이는 낮은 유리전이온도 (glass transition temperature : Tg)와 관계된다.

2-1 절에서 언급된 여러가지 중성 극성고분자중 순수 PEO는 ethylene oxide 반복단위가 7번 반복하여 2번 회전하고 제자리에 돌아오는 $D_{7/2}$ 의 α -helical 구조를 (그림 1 참고) 갖으며 70~85%의 결정화도를 나타내는 고분자로서 이들의 결정은 lamellae 층으로 이루어진 spherulite 를 가지고 있으며 결정부분의 용융점 (melting temperature; Tm) 은 약 65 °C 그리고 무정형상의 유리전이온도는 약 -60 °C에서 나타난다.

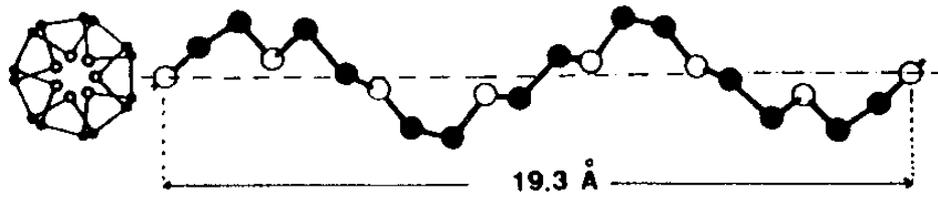


Fig.1. The helical structure of PEO

PEO가 금속염과 착체를 이룰 경우, conductometric study,⁶⁾ NMR study^{7,8)}, crystallographic study⁹⁾에 의해 PEO·NaX는 quasitetrahedral 구조를 갖고 PEO·NaClO₄는 -85°C에서 tetrahedral 구조를 갖음이 밝혀졌으며 이미 1983년 이전에 LiX와 NaX 염을 사용한 경우^{10,11,12)} PEO의 helix안에 작은 양이온 (Li⁺, Na⁺)들이 존재하며 (그림 2 참고) X-ray와 X-ray absorption fine structure (XAFS)^{13,14)} 실험으로 K⁺와 Rb⁺는 양이온 크기가 큰 이유로 helix밖에 있음이 밝혀졌다.

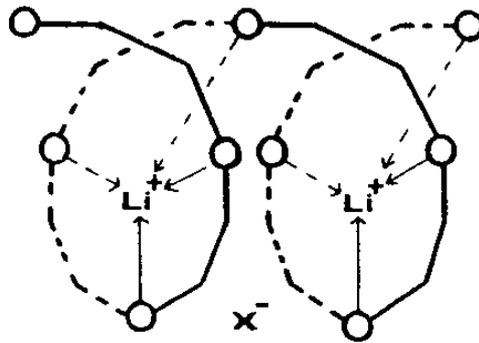


Fig.2. Proposed structure for a poly(ethylene oxide)₄ : LiX complex.

Kelly에 의하면⁽¹⁵⁾ PEO와 LiCF₃SO₃에 의해 형성된 고분자 전해질의 형태학은 그림 3과 같으며, 고분자 전해질내에는 착

체³ 형성한 결정과 무정형부분, 또 순수 PEO 나 부분적으로 착체를 이룬 PEO의 결정과 무정형부분이 섞여있게 된다.

이렇게 섞여진 고분자 전해질의 형태학은 전도도에 큰 영향을 미침으로써 매우 중요하며, 실제로 결정성 고분자인 PEO에 염이 첨가되면 양이온과 음이온으로 인해 PEO의 결정화도는 감소하고 무정형부분이 증가하게 되며, 이 무정형 부분을 통하여 뒤에 설명될 이온전도는 일어난다.

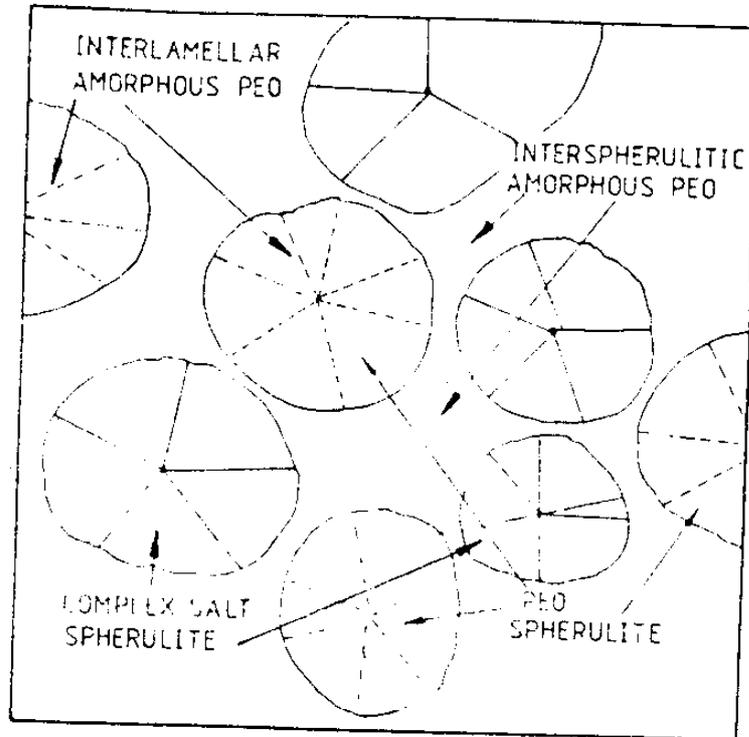


Fig.3. structure model for $PEO_8LiCF_3SO_3$ below $50^\circ C$

제 3 절 이온전도 기구

염이 첨가되어 착체를 이룬 PEO 필름에 전기를 걸어주면 필

름내의 양이온들과 음이온들은 양쪽극을 향해 움직이려 한다.

이때 양이온의 움직임은 고체속에 존재하므로 이온자체의 움직임이 곤란하고 그림 4와 같이 고분자의 세그먼트운동에 의해 움직이게 되는것이 지배적이라고 알려져 있다.⁽²⁰⁾

즉 양이온이 4개의 산소와 인력을 갖고 결합되어 있다가 주변 온도가 Tg 이상이면 고분자 주쇄는 계속적인 세그먼트 움직임을 하게되고 따라서 결합 되어있던 양이온은 분리가 일어나 옆으로 다가온 다른 에테르기의 산소와 인력을 갖고 재결합을 하여 궁극적으로 양이온이 움직인 결과가 된다. 이때 양이온의 나아가는 방향은 음극을 향하게 된다.

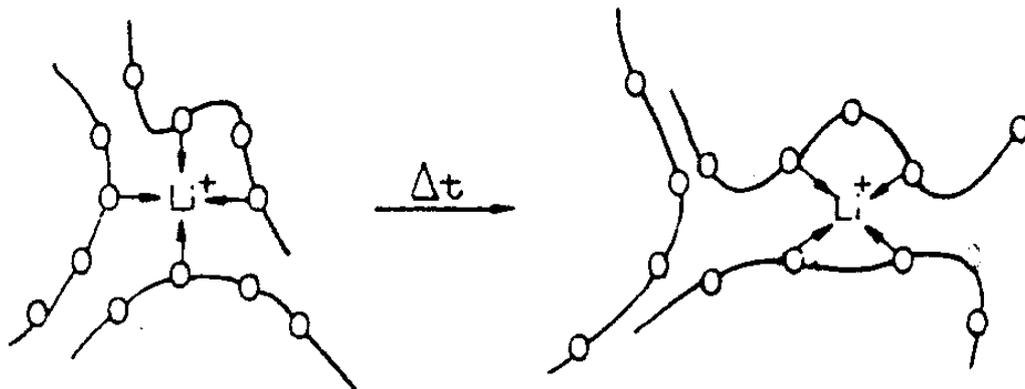


Fig.4. A pictorial representation of the migration of a lithium ion assisted by polymer segmental motion.²⁰⁾

따라서 고분자의 주쇄 유연성 (chain flexibility)은 이온의 움직임에 매우 중요하므로 결정성 부분보다는 주쇄 세그먼트 운동이 용이한 무정형부분의 역할이 크다. 그림 5는 PEO의 [EO]와 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CF}_3$ 염을 8:1 몰비로 혼합하여 착체를 형성한 뒤 결정성

시료에 온도를 올리며 전도도를 측정하고 (검은점), 용융온도의 이상에서 실온으로 급냉시켜 무정형으로 만든 뒤 온도를 올리며 전도도를 측정하여 (하얀점), 형태학과 전도도를 비교한 그림으로서 무정형인 경우에 전도도가 실온에서 고온부분에 걸쳐 높고 크게 변하지 않음을 알 수 있으며 결정인 경우 PEO가 녹는 온도를 전후로 크게 전도도가 차이남을 알 수 있다.

상온에서 전도도 차이는 결정과 무정형시료의 무정형부분의 양이 차이남으로 부터 기인한 것이고 온도가 상승하면 결정인 경우 무정형부분의 양이 증가함으로 인해 전도도차가 상승함을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터 전도도는 무정형부분을 통해 쉽게 일어남을 확인할 수 있다.

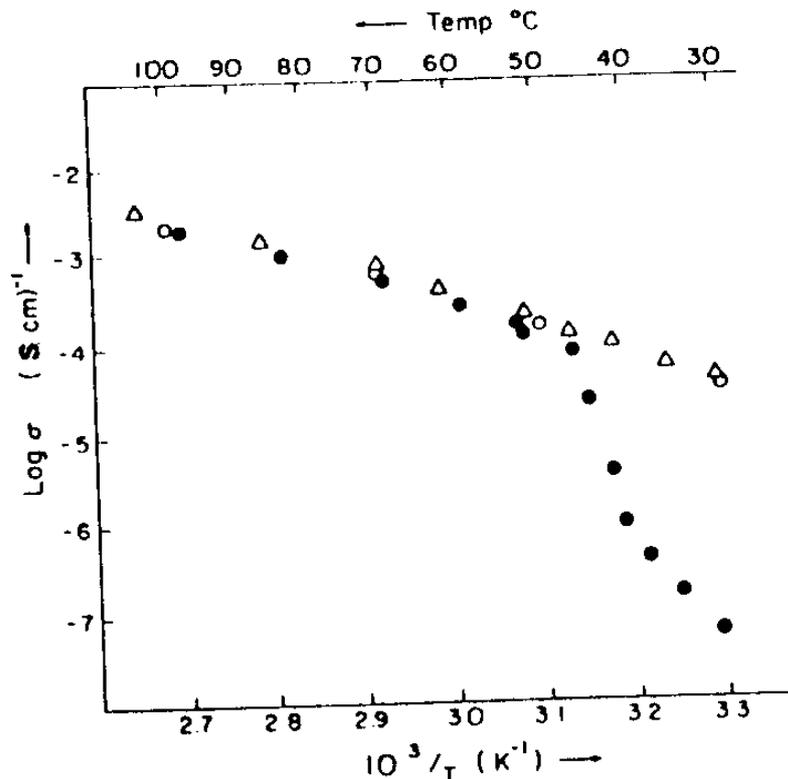


Fig.5. Hysteresis effect on the conductivity of P(EO)₈·NH₄SO₃CF₃. The quenched amorphous polymer data are indicated by open symbols (Δ, ○ for cooling or heating respectively) and the semicrystalline samples by ● (heating).

온도에 따른 전도도의 경향은 $1/T(K)$ 과 전도도를 도시할 경우 선형의 관계가 이루어지지 않았고 따라서 활성화 에너지 및 온도에 따른 예측이 어렵게 되었다.

즉 Armand에 의하면 ^{2,11)} 전도도의 온도 의존성은 Arrhenius식 ((1)식) 보다는 Vogel - Tamman - Fulcher (VTF)식 ((2)식)에 의해 적용할 수 있다고 했다.

$$\sigma = Ae \times p(-B/T) \quad : \text{Arrhenius식} \quad \dots\dots\dots (1)$$

σ : 전도도

A : 지수 앞자리인자

B : 활성화 에너지 / R

$$\sigma = \sigma_0 e \times p[-B/(T-T_0)] \quad : \text{VTF식} \quad \dots\dots\dots (2)$$

T_0 : reference 온도 (평형 유리전이 온도)

σ_0 : $T^{-\frac{1}{2}}$ 항을 함유하는 constant

B : 활성화 에너지 / R

실제로 chabagno의 자료 ⁽¹¹⁾⁽¹⁷⁾ 와 Reitman⁽¹⁶⁾의 자료는 VTF식에 따르고 있음을 보여준다.

VTF식은 점도의 경험적인 식인 (3)식에 Stokes-Einstein 식인 (4)식을 넣어 (5)식을 이끈뒤,

$$\eta = Ce \times p[B/(T-T_0)], \quad C \propto T^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$D = \frac{kT}{6\pi r_i \eta} \quad \dots\dots\dots (4)$$

k : Boltzman 상수, r_i : 확산반경

$$D = C_1 T^{\frac{1}{2}} \exp [-B/(T-T_0)] \dots\dots\dots (5)$$

여기에 Nernst- Einstein식(6)을 대입하여 식(2)에 이른다.

$$\sigma = \frac{nq^2}{K T} D \dots\dots\dots (6)$$

n : 운반체 농도 q : 운반체 전하

이와같은 식의 개념은 자유부피 (free volume)에 근거를 둔 것인데 이는 Frenkel과 Eyring의 생각에서 시작하여 Fox와 Flory가 고분자에 응용시키고 Williams, Landel 그리고 Ferry(WLF) (식 7)과 VTF식까지 진보되어져 왔다.

$$\log \alpha_T = \frac{-C_1 (T-T_S)}{(C_2 + T-T_S)} \dots\dots\dots (7)$$

α_T : shift factor

WLF식은 순수 고분자와 고분자착체등 많은 불규칙한 계 (inhomogenous system)에서도 보편적으로 사용된다는 점과 점도 등의 실험적 결과에 적용할 수 있다는 특징을 갖고 있으며 WLF식과 VTF식은 실험적인 결과로부터 온도의존성을 보고 물리적 특성 (점도, storage modulus)인 실험에는 WLF식을 적용하며 전도도에 관한 실험에는 VTF식을 적용하고 있다.

그러나 이러한 한 모델로서 모든 전해질의 전도도에 대한 온도의존성을 모두 해석하는 데에는 다음과 같은 문제점들이 있다.

첫째로 이온전도가 일어나는 상이 결정과 무정형의 혼합으로 불균일해서 온도의 변화에 따라 상의용융 뿐만 아니라 이온 이동도에 영향을 준다는 점, 둘째로 전해질내의 이온들이 ion-pairing을 함으로서 이온쌍이나 이온덩어리 (cluster)를 형성시켜 전하운반체수를 다양화시키고 많은 입자효과를 나타낸다는 점, 셋째로 VTF식은 고분자의 움직임에 의미하고 전하운반체의 이온적 확산이 고분자의 움직임에 밀접한 관련을 가지나 전도도 변화는 실질적으로 전하운반체와 관련되어 있으므로 VTF식이 전해질내의 이온들의 움직임을 완전히 설명할 수 없는점이 있다.

결과적으로 대부분의 고분자 전해질에 대한 전도도의 온도의존성은 다음 다섯가지 형태중 하나로 나타내고 있다.⁽²⁴⁾

- 1) 저온에서 고온에 걸쳐 전반적인 VTF식에 따른 거동
- 2) 저온에서 Arrhenius식의 거동과 고온에서 VTF식의 거동
- 3) Tg 근처에서 높은 활성화 에너지와 고온에서 낮은 활성화에너지의 두가지 활성화에너지를 갖는 Arrhenius식의 거동
- 4) Tg보다 약간 높은 온도 범위에선 VTF식의 거동과 고온에서 Arrhenius식의 거동을 보이는 경우
- 5) 모든 온도 범위에서 Arrhenius식도 VTF식도 따르지 않는 경우

일반적인 고분자 전해질은 1) 2) 3)의 형태에 속하지만 참고로 Tsuchida⁽¹⁸⁾에 의하면 VTF식의 거동은 $(T-T_0)$ 의 함수로, Arrhenius식의 거동은 T에 의해서, 좌우되므로 온도가 평형 유리전이온도 (T_0) 보다 클 때 두가지식의 거동이 합해져야 한다고

함으로서 4)의 형태를 규정짓고 있다.

또한 $P(\text{EO})_{4.5}$ LiBr인 특별한 system인 경우는 5)의 형태를 취하고 있다.⁽¹⁶⁾

제 3 장 고분자 전해질의 전도도 측정방법

고분자전해질의 전도도 측정은 직류(D.C)를 사용하는 방법과 교류(A.C)를 사용하는 방법으로 나뉜다.²²⁾

직류방법은 고분자의 이온 전도도를 측정하는 가장 직접적인 방법으로 교류 사용방법에 비해 간단한 실험장치로서 원하는 전도도를 얻을 수 있다는 장점은 있으나 이온전도기구에 관한 정보를 얻을 수 없다는 단점이 있다.

이에 반하여 교류이용방법은 직류이용방법보다 다음과 같은 장점이 있다.²¹⁾

- 1) net 전류흐름이 없어서 부반응이 없다.
- 2) 매우 민감하여 작은 변화도 감지할 수 있다.
- 3) 데이터를 빠르게 얻을 수 있다.
- 4) 직류 이용방법으로 측정하기 어려운 낮은 전도도의 경우도 측정이 가능하다.

제 1 절 D.C. 전도도 측정

고분자전해질 내에서 전하를 이동하는 이온이 한종류인 경우에 이온전도도 측정하는 방법에 관한 모식도를 그림 6에 나타내었으며 그림 7은 그에 따른 등가회로(equivalent circuit)로서 Li^+ 이온이 전해질 매질속을 움직이는데 부과되는 저항인 R_b 와 Li 전극에서 Li^+ 이온이 생성되고 소모되는데 부과되는 저항인 R_e

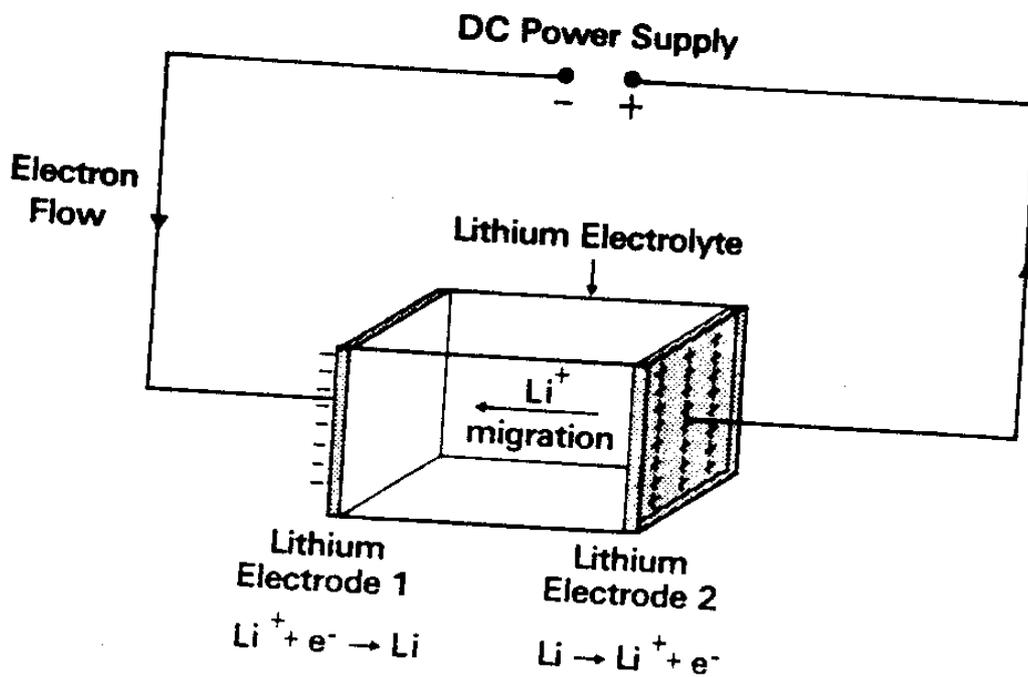


Fig.6. Two-terminal cell lithium electrolyte/Li.

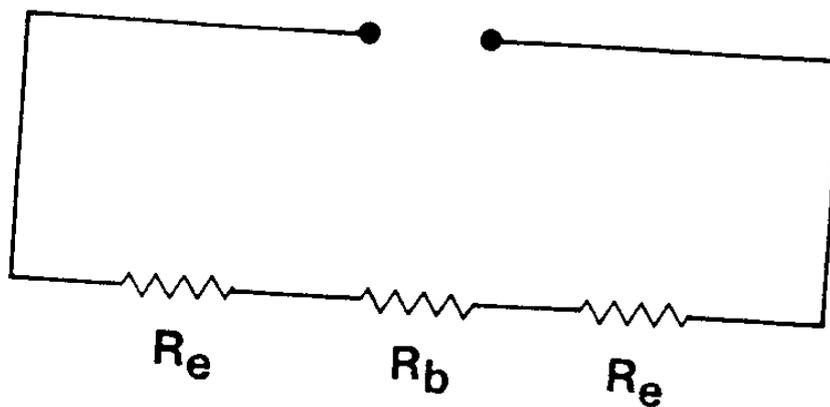


Fig.7. Equivalent circuit for the cell of Fig.6.
 R_b , electrolyte resistance; R_e , electrode resistance.

로 구성된다. 이때 $V/I=(2R_e+R_b)$ 이며 V/I 값을 전해질 저항으로 취한 뒤 이의 역수로부터 컨덕턴스 (conductance)를 구하고 컨덕턴스에 기하학적 요인 (Geometric factor)을 곱하여 전도도 (conductivity)를 구한다.

그러나 R_e 는 R_b 에 비해 무시할 수 없기 때문에 이극측정법으로는 R_b 를 정확히 측정할 수 없는 단점이 있다.

따라서 이극전극 사용법에서 문제시 되었던 전극 / 전해질 계면의 영향은 그림 8에서 나타낸 바와같이 2개의 전극을 추가함으로써 해결할 수 있는데 전극 1과 2에 일정전류 I 를 셀에 통과

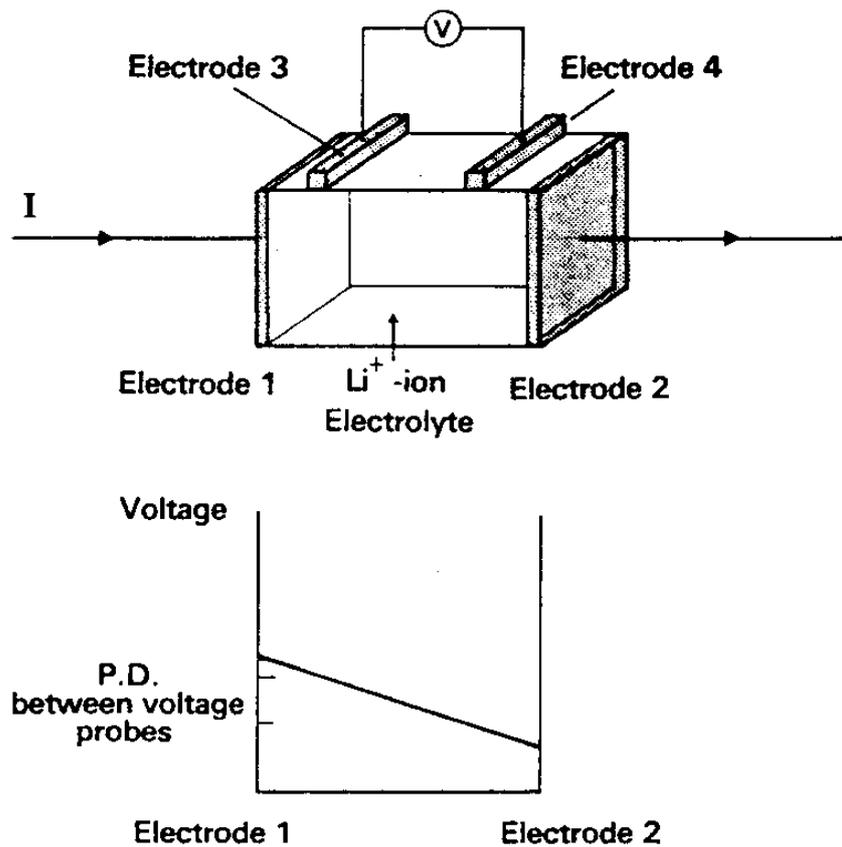


Fig.8. Four-terminal cell. All four electrodes are formed from lithium metal; I , current passed.

이 보내고 전극 3과 4는 전압강하를 측정하는데 사용된다. 따라서 이 경우는 일정전류 source와 고입력 임피던스 voltmeter가 필요하게 되는데 전해질 전도도가 직접적으로 측정되는 반면에 넓은온도 범위에서 안정한 전극을 찾기가 어려우며 이극전극 셀 보다는 장치하는데 어렵다는 점을 지적할 수 있다.

제 2절 A.C. 전도도 측정

교류 이용측정법은 고분자전해질에 교류전압을 주어서 응답되어 나오는 전류와의 위상차 (θ)와 진폭의 차이로부터 고분자전해질의 전도도를 알아내는 방법이다.²²⁾

교류의 수학적 표현은 다음과 같다.

$$i = I_m \cos \omega t \quad \dots\dots\dots (8)$$

어떤 시각 t 에서 전류는 i 이며 I_m 은 최대전류, 상수 ω 는 주파수와 관련된 값이다. 시간당 싸이클의 횟수는 주파수 f 이고 $f = \omega/2\pi$ 이다. 따라서 ω 는 라디안 주파수라 하며 $\omega = 2\pi f$ 로 쓸수 있다.

식(8)에서 전류는 cosine 함수이든 sine 함수이든 무방하며 이의 일반적인 형태의 식은

$$i = I_m \cos(\omega t + \theta) \text{이다. (그림 9 참고)}$$

θ : 위상차 (phase angle)

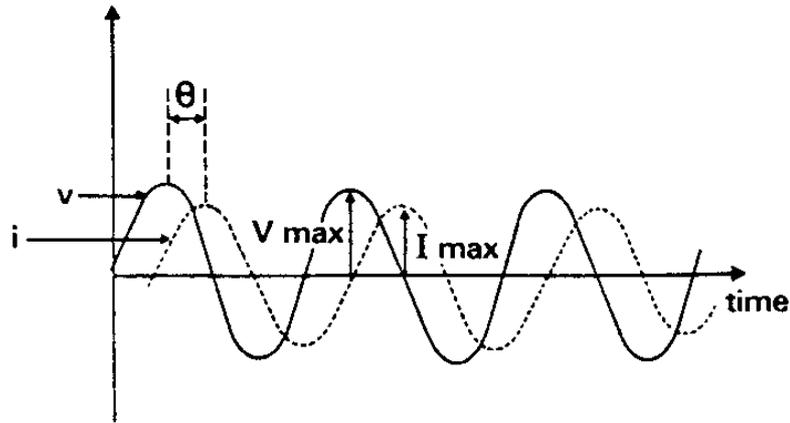


Fig.9. Representation of the sinusoidal voltage and current, at a given frequency, associated with a cell; v =voltage, i =current, θ =phase difference between the voltage and current.

이와같은 교류에서는 걸어준 전압과 전류에 관해서 두가지 파라미터가 있는데 하나는 전하흐름에 반대방향으로 전압최대치와 전류최대치의 비(V_{max}/I_{max})이다. 이는 직류측정에서 저항과 유사한 값이다.

다른 하나는 파라미터 θ 로서 전압과 전류의 위상차이다. 이 두가지 파라미터의 조합을 셀의 임피던스 Z 로 나타내는데 임피던스의 크기 ($|Z| = V_{max}/I_{max}$)와 위상차 θ 는 사용된 주파수의 함수들이고 이들을 정하는 교류실험방법에는 교류주파수를 고정하고 셀에 직류를 걸어주는 교류 cyclic voltammetry 방법과 본실험에서 사용한 넓은 범위의 주파수 (1mHz ~ 1MHz)를 주면서 임피던스를 측정하는 방법이 있다.

임피던스의 표시는 그림 10과 같이 벡터 다이어그램으로 복소수 평면에 나타내는데 (Nyquist 혹은 cole-cole 다이어그램이라고

함. 임피던스의 크기는 원점에서의 거리로서 나타내고 전압과 전류사이의 위상차는 x축과의 각도로서 명시되어져, $(Z', Z'') \equiv (|Z| \cos \theta, |Z| \sin \theta) \equiv Z = Z' - jZ''$ 으로 나타낼 수 있다.

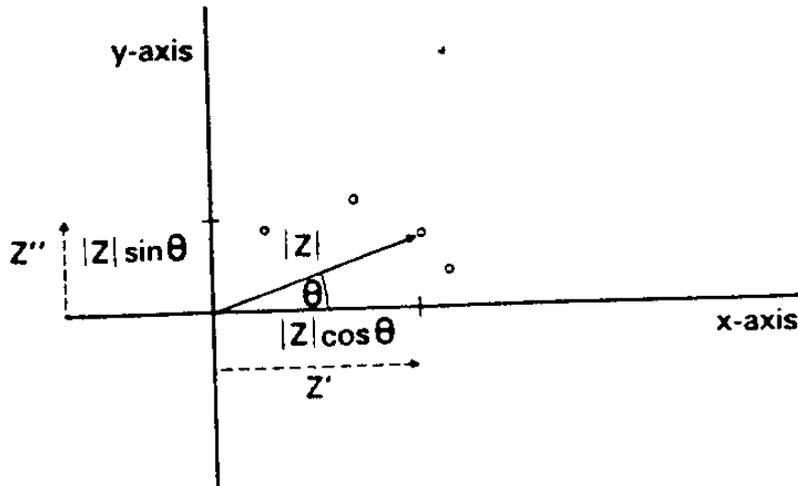


Fig.10. Representation of the impedance, Z , of a cell on a vector or Argand diagram. Z' and Z'' are respectively the real and imaginary components of the complex impedance $Z^* = Z' - jZ''$.

이러한 교류가 정해진 회로나 전해질을 통과할 경우 회로나 전해질은 기본적으로 저항과 캐패시터들의 구성으로 이루어져 있다고 생각할 수 있고 따라서 각각에 대해 교류의 통과시 특성을 알아보면 교류가 저항과 캐패시터를 각기 통과하여 흐를때 Nyquist plot은 다음과 같다.(그림 11) 그림 11a)는 저항 R 을 통과했을 경우로 이때는 임피던스 $Z = R$ 이어서 허수부분이 없고 실수부분만이 주파수에 관계없이 R 값을 갖는 복소수 평면의 실수축에 한점으로 표시되며 캐패시터를 통과했을 경우인 그림 11b)에서는 임피던스 $Z = \frac{1}{j\omega C}$ 이 되어 실수부분이 없고 허수부분만 남아 각

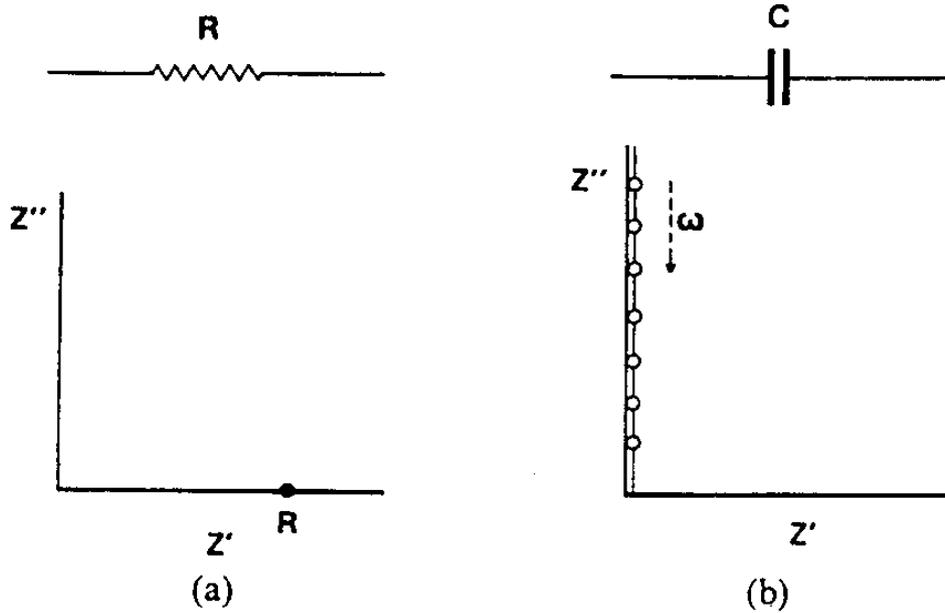


Fig.11. Representation of (a) a resistor, R, and (b) capacitor, C, in the complex impedance plane. The vertical spike in (b) has been displaced from the imaginary axis for clarity. Angular frequency $\omega=2\pi f$.

속도 ω 에 따라 즉 주파수에 따라 허수축을 따라 변하는 모습을 보인다.

아울러 그림 12a)와 같이 저항과 캐패시터가 직렬로 연결된 경우의 교류응답 Nyquist plot은 한 저항값에서 수직으로 각속도에 따라 변함을 알수 있는데 이는 이 경우의 임피던스 $Z = R - j/\omega c$ 의 식으로부터 예상할 수 있으며 그림 12b)의 경우 임피던스 $Z = R \left[\frac{1}{1+(wCR)^2} \right] - jR \left[\frac{wRC}{1+(wRC)^2} \right]$ 이 유도 되어 복소수 평면상 그림 12b)와 같은 주파수 변화에 따른 반원이 그려지고 그림 12a, b)에서 수직으로의 변화는 모두 캐패시터로부터 기인한 것임을 알수 있다.

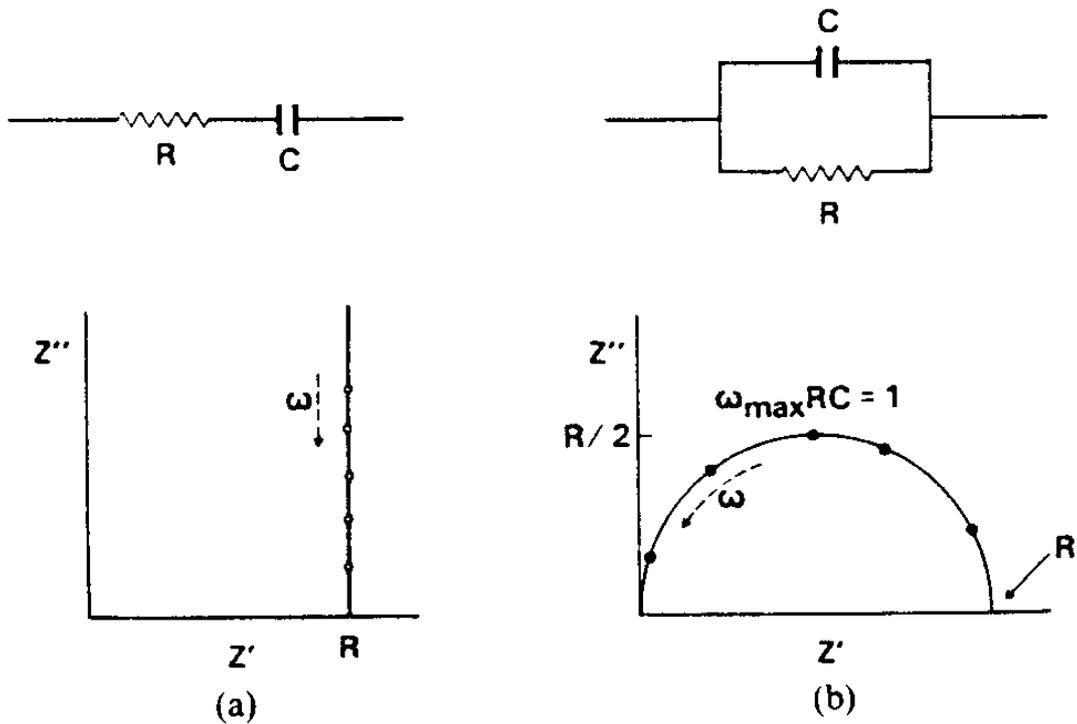


Fig.12. Complex impedance plots for a combination of a resistor, R, and capacitor, C, (a) in series and (b) in parallel.

고분자 전해질의 교류응답의 경우 전해질내의 전하운반체가 전극반응에 참여하는지 여부에 따라 두가지로 나뉘어 설명할 수 있다.

첫째로 전하운반체가 전극반응에 참여하지 않는 경우 (이때 사용된 전극을 blocking 전극이라 함)의 모식도와 동가회로, 복소수 임피던스 그림을 그림 13에 나타내었다.

고분자전해질의 축전기 용량인 C_0 는 고분자의 유전율 상수로 표시될 수 있으며

$$C_0 = \epsilon \epsilon_0 A/l$$

여기서 A는 전극의 넓이, l은 전극간 간격이며, ϵ_0 는 진공

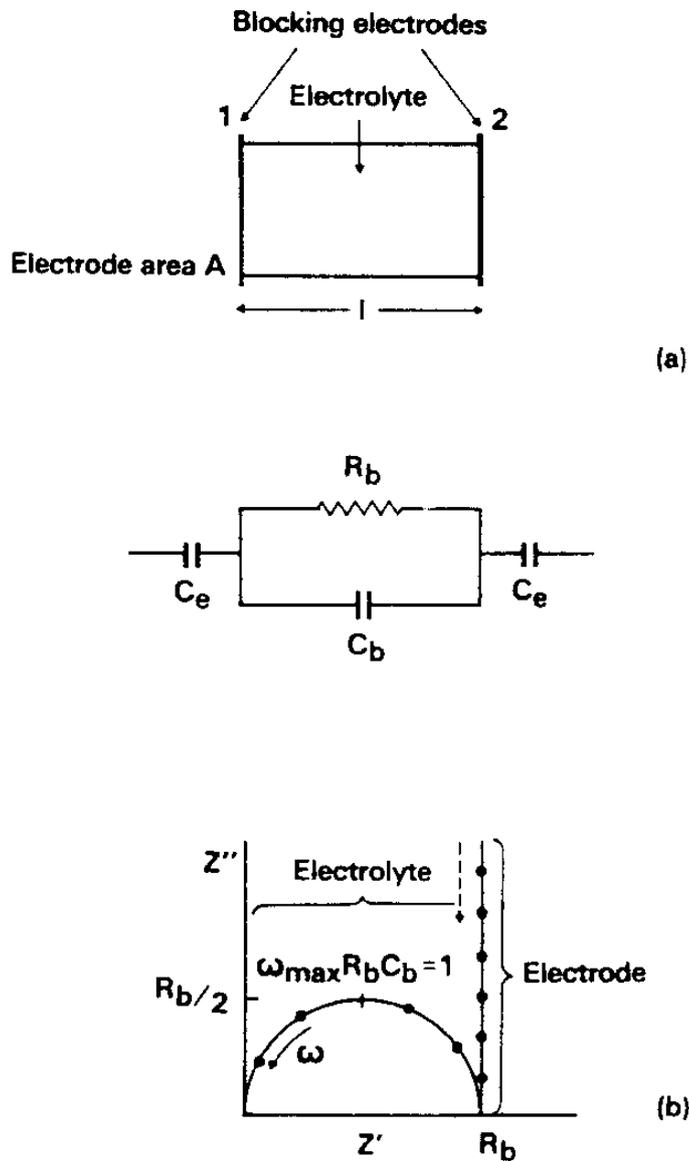


Fig.13. (a) Schematic representation of a polymer electrolyte/blocking electrode cell. R_b , electrolyte resistance; C_b , electrolyte capacitance; C_e , electrode capacitance. Typically $C_e=10^{-6} \text{ Fcm}^{-2}$, $C_b=10^{-12} \text{ Fcm}^{-1}$, $R_b=10^2-10^8 \Omega\text{cm}$. (b) Simulated complex impedance plot for the circuit in (a).

ϵ' permittivity($8.85 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$) 이고 고려하였던 등가회로의 전체 임피던스는 식 8 과 같다.

$$Z_{\text{total}}^* = R_b \left[\frac{1}{1 + (\omega R_b C_b)^2} \right] - j \left(R_b \left[\frac{\omega R_b C_b}{1 + (\omega R_b C_b)^2} \right] + \frac{1}{\omega C_e} \right) \dots\dots\dots (8)$$

Rb: Bulk Resistance (고분자 전해질에서 이온의 움직임으로부터 야기되는 저항)

Cb: Bulk Capacitance (고분자 전해질의 축전기 용량)

그림 13 b)의 Nyquist 그림에서는 등가회로의 Rb와 Cb의 병렬로부터 반원의 그림이 이루어진 것이고 Ce의 효과로 실수축의 Rb 값에서 수직으로 임피던스가 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 주파수 응답실험을 통해 그림 13 b)의 plot을 얻고 Rb를 얻은 다음 여기에 기하학적 요인 (Geometric factor: 전극간길이 / 전극단면적)을 곱하여 이온전도도는 구한다.

또한 전극표면에 전해질내의 전하운반체가 흡착하는 경우 다음과 같은 등가회로를 고려할 수 있다. 일반적으로 Cad (흡착 capacitance)는 Cd (확산 capacitance)보다 큰것으로 생각되며 그값은 $100 - 1000 \mu \text{ Fcm}^{-1}$ 정도로서 이를 그림 14에 나타내었다.

둘째로 고분자 전해질내의 전하운반체가 전극반응에 포함되는 경우 (이때 사용된 전극을 non-blocking 전극이라함)에 고주파영역에서 Bulk 저항과 캐패시터 교류응답이 나타나며 전극과 전해질 사이의 계면에서 Re와 Ce의 교류응답이 나타난다. Ce는 계면의 이중층에서의 충전 - 방전을 나타내고 Re는 전극반응을 나타낸다. 이를

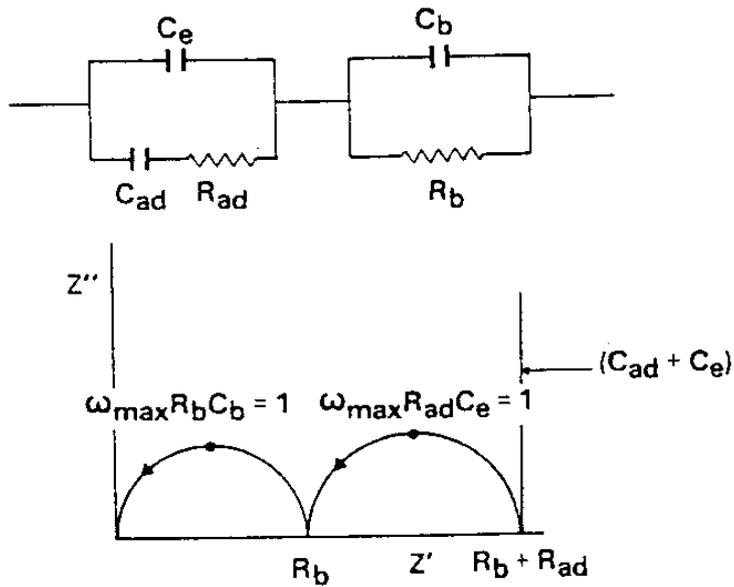


Fig.14. Equivalent circuit and complex plane plot for a blocking electrode cell with adsorption. R_b , C_b , bulk resistance and capacitance; C_e , electrode resistance; C_{ad} , R_{ad} , adsorption capacitance and resistance.

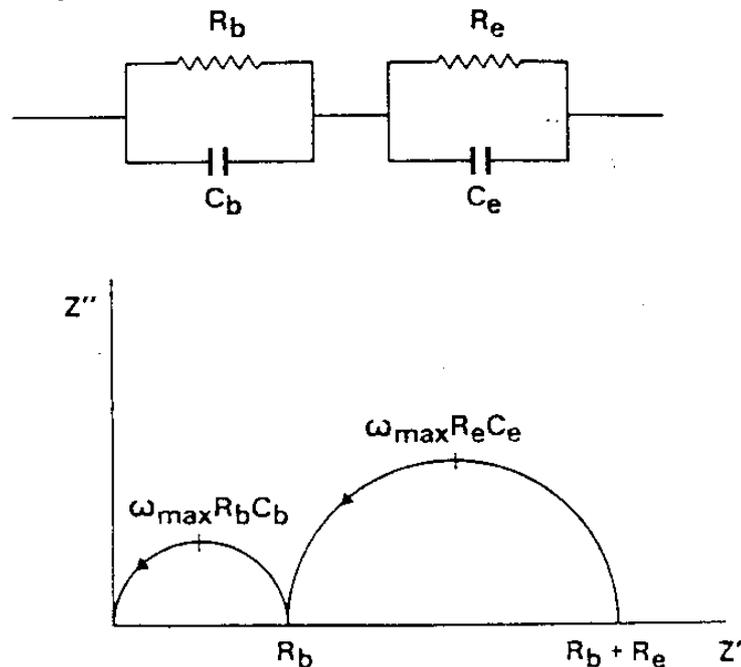


Fig.15. Equivalent circuit and complex impedance plot with non-blocking electrodes. R_b , C_b , bulk resistance and capacitance; R_e , C_e , electrode resistance and capacitance.

림 15에서 나타내었다.

한편 낮은 주파수 영역에서 실수축에 45 °C로 증가하는 선형 영역은 전해질내의 농도분포의 차이가 유발시키는 확산에 기인하는 현상이며 이는 등가회로에서 Z_d 로 표시된다. 확산 임피던스 이론에 의하면 두개의 이동이온의 운반율 (transport number)을 구할수 있는데 이를 식 9) 10)과 그림 16에 나타내었다.

$$\text{양이온의 이동운반율 } (t_+) = \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-} ; t_+ + t_- = 1 \quad \dots\dots\dots (9)$$

μ_+ , μ_- : 양이온과 음이온의 이동도

$$t(+) = \frac{1}{1 + \frac{\mu_-}{\mu_+}} = \frac{1}{1 + \frac{Z_d}{R_b}} \quad \dots\dots\dots (10)(\approx)$$

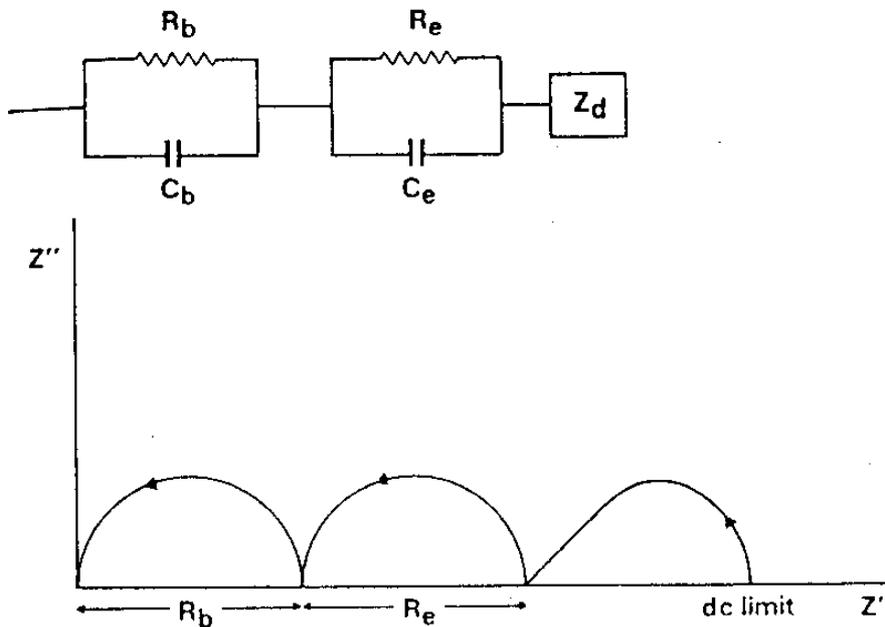


Fig.16. Equivalent circuit and complex plane plot with electrodes which are non-blocking to the cations only. R_b , bulk resistance; C_b , bulk capacitance; R_e , electrode resistance; C_e , electrode capacitance; Z_d , diffusional impedance.

지금까지의 교류응답은 전해질이 이상적인 거동을 나타내며 전극/전해질 계면이 완전히 평평 (smooth)하다는 가정 하였고 실제로 분자 전해질계에서는 다음 몇가지 이유로 Nyquist plot에서 s-emicircle이 broad해지고 전극에서의 급상승 효과가 수직화되지 못한다.(그림 17 참고)

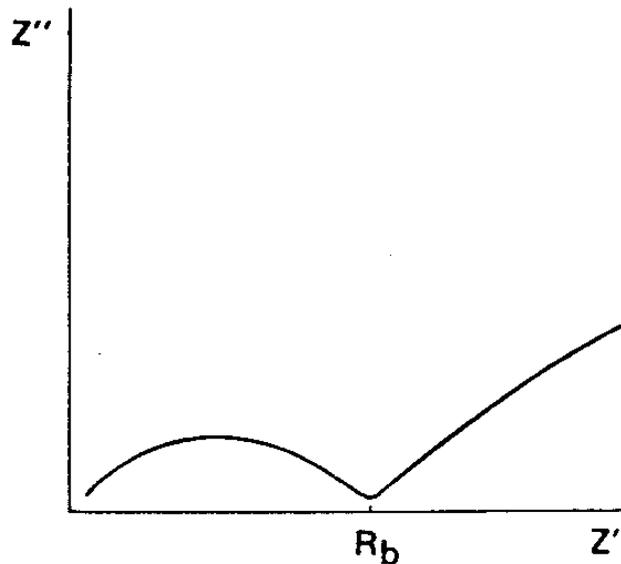


Fig.17. A typical complex impedance plot for a real, polymer electrolyte/blocking electrode cell.

이러한 실제 전해질에서의 차이나는 이유는 첫째로 Li 이온 전도의 고분자전해질에 Li 금속전극을 사용하는 non-blocking 전극계에서는 Li 금속이 전해질과의 접촉이 불안정하여 반응을 일으키고 Li전극과 고분자전해질 사이에 층을 형성하게 된다.

이 표면의 두께는 고분자전해질 보다 훨씬 작지만 이로인해 생긴 C_{sl} (표면층 capacitance)은 C_b 보다 훨씬 크다. 같은 이유로 표면층의 저항치는 고분자 보다 매우크다.⁽²³⁾ (그림 18 참고)

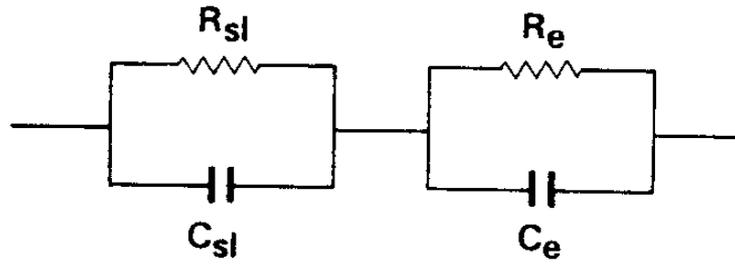


Fig.18. Equivalent circuit for an ionically conducting layer formed on the electrode surface, R_{sl} , surface layer resistance; C_{sl} , surface layer capacitance; R_e , electrode resistance; C_e , electrode capacitance.

둘째로 고분자들의 낮은 유전율 상수로 인해 이온-이온 결합을 꼽을 수 있다. 단지 한 mobile 이온을 갖는 전해질에서는 이들이 고분자 주쇄의 움직임이 없는 전하 중심에 결합함으로써 이동 이온들은 고정화되고 보다 일반적 고분자 전해질 경우 양이온과 음이온이 결합하여 dimer, trimer 심지어는 큰 이온덩어리 (cluster)를 형성하기도 한다.(4)

고정화된 이온들과 이온쌍들은 근거리 이동이 안되지만 electric dipole을 형성하여 이온들의 국부적인 이동에 의해 전장 하에서 배향한다. 낮은 주파수에서는 유전율상수를 강화시켜 캐패시턴스가 나타난다. 고주파에서는 dipole 배향이 oscillating field에 따라가지 못함으로 캐패시터의 효과가 나타나지 않는다.

이러한 캐패시터 효과는 C_p 로서 C_b 에 병렬로 연결 되어질 수 있고 그들의 완화 (relaxation) 저항인 R_p 를 (온도에 의존) 그림 19에 나타내었다.

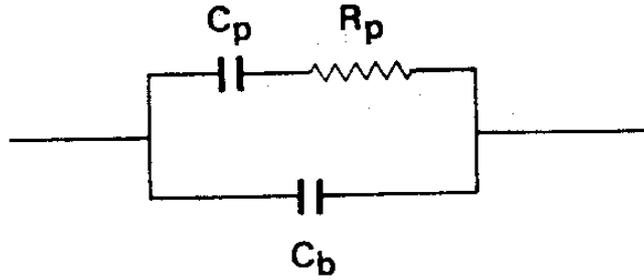


Fig.19. Equivalent circuit representing dielectric relaxation in a polymer electrolyte.

세째로 bulk semicircle이 넓어지고 뒤틀리는 경우에 대한 주요원인으로서 고분자 전해질의 불균일 (inhomogeneous)한 점을 들 수 있다.

고분자 전해질은 결정과 무정형의 부분으로 섞여있고 염이 전해질에 고르게 분포되어 있지 않음으로 불균일한 전해질을 나타내는데 그림 20 과 같이 모델링 할 수 있다. (그림 21 참고)

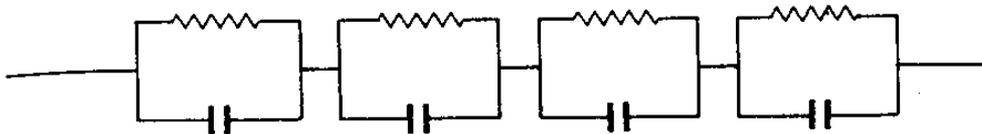


Fig.20. Very approximate representation of an inhomogeneous polymer electrolyte by a series distribution of parallel RC elements. The distribution is primarily resistive, i.e. the shape of the distorted bulk impedance semicircle predicted by this circuit depends on the resistance distribution.

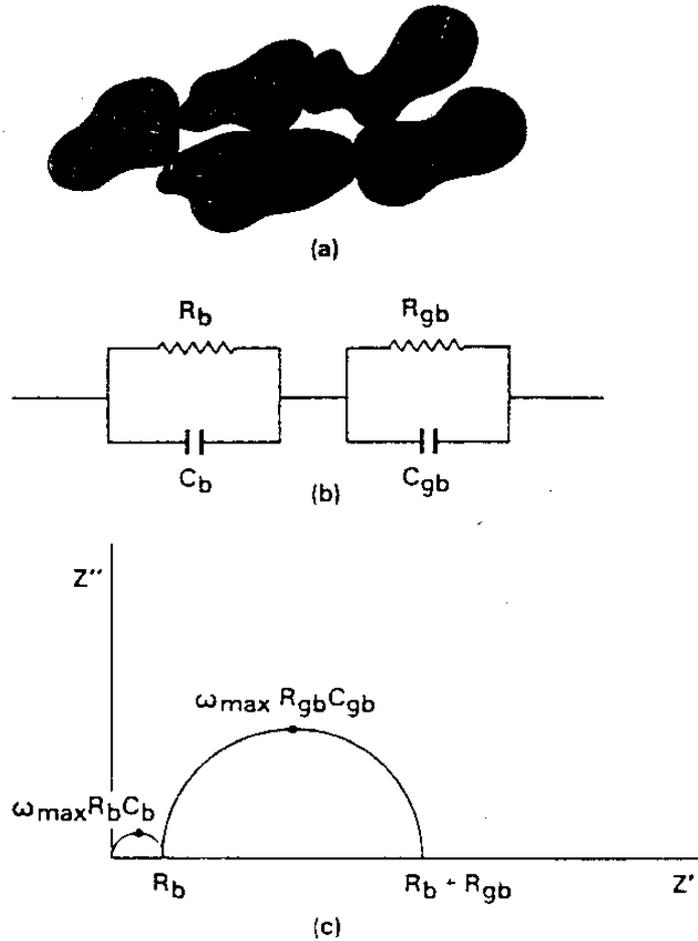


Fig.21. (a) Schematic representation of a granular electrolyte. (b) Equivalent circuit for a granular electrolyte. R_b and C_b , bulk resistance and capacitance; R_{gb} and C_{gb} , grain boundary resistance and capacitance. (c) Complex impedance plot for the circuit in (b). Values used for simulation were $C_b=10^{-12}\text{F}$, $C_{gb}=10^{-10}\text{F}$, $R_b=10^4\Omega$, $R_{gb}=5\times 10^4\Omega$.

이외에도 ion-pairing이 아닌 이온-이온 사이의 인력으로 인해 Debye-Hückel의 희박전해질 용액에서의 모델과 유사한 효과를 나타냄으로써 전장하에서 이온들의 이동을 억제시키는 효과(고주파시는 이온 분위기의 재결합이 교류전장을 쫓아가지 못하여 이 효과는 억제된다) 그리고 전극과 전해질계면의 거칠음(roughness) 등에 따라서 실제 전해질인 경우 이상적인 경우와 차이가 난다.

제 4 장 실험방법

제 1 절 착체필름제조

아세토니트릴의 수분제거를 위해 염화칼슘을 넣고 흔들어 48시간동안 방치한후 분별 증류법으로 증류정제하여 밀봉한다. 정제된 아세토니트릴을 비이커에 100 ml 붓고 Polyethylene oxide($M_w=4 \times 10^6$:Aldrich사, 시약용) 0.5 g 을 녹인다. 가소제로서 polyethylene-glycol($M_w=400$:Junsei사 1급시약) 혹은 polypropylene glycol($M_w=425$:Scientific polymer products사, 시약용)이 첨가될 시에는 가소제의 무게를 PEO에 대하여 PEG경우 : 20phr, 50phr, P-PG경우 : 26phr, 66phr 을 PEO 와 같이 넣고 2시간동안 녹인다. 모두 녹인후 $LiBF_4$ (Aldrich사 98%) 염의 양을 $[EO]/[Salt]$ 의 비율 (4:1, 6:1, 8:1, 16:1)에 따라 무게를 재어서 첨가한다.

완전히 녹으면 용매를 한시간동안 증발시켜 부피가 50 ml 정도의 점도가 높은 용액으로 만들고 이를 2개의 테프론 용기 (직경 58 mm 높이 30 mm 원기둥)에 담아 50 °C로 유지되는 진공오븐에서 40시간 동안 건조하고 두께 약 80 μm 정도의 필름을 얻은후 사용시까지 감압 데시케이터에 보관한다.

제 2 절 전도도 측정

본 연구에서 사용한 주파수 응답분석기 (FRA)는 Solartron Model 1255 HF Frequency Response Analyzer로서 EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 273 과 함께 IBM PC-286 (호환용)으로써 자동제어하여 실험을 하였다. 생성된 착체 필름과 가소화된 착체 필름을 가로세로 1 cm로 취하여 백금판 사이에 넣고 이를 구성된 cell에 장착한후 (그림 22 참고) 주파수를 5Hz에서 100 KHz 까지 변화시켜 전도도를 측정하였으며 또한 전도도의 온도의존성을 조사하기 위하여 필름의 온도는 5~150 °C에 걸쳐서 10 °C 간격으로 조절하였다. (그림 23 참고)

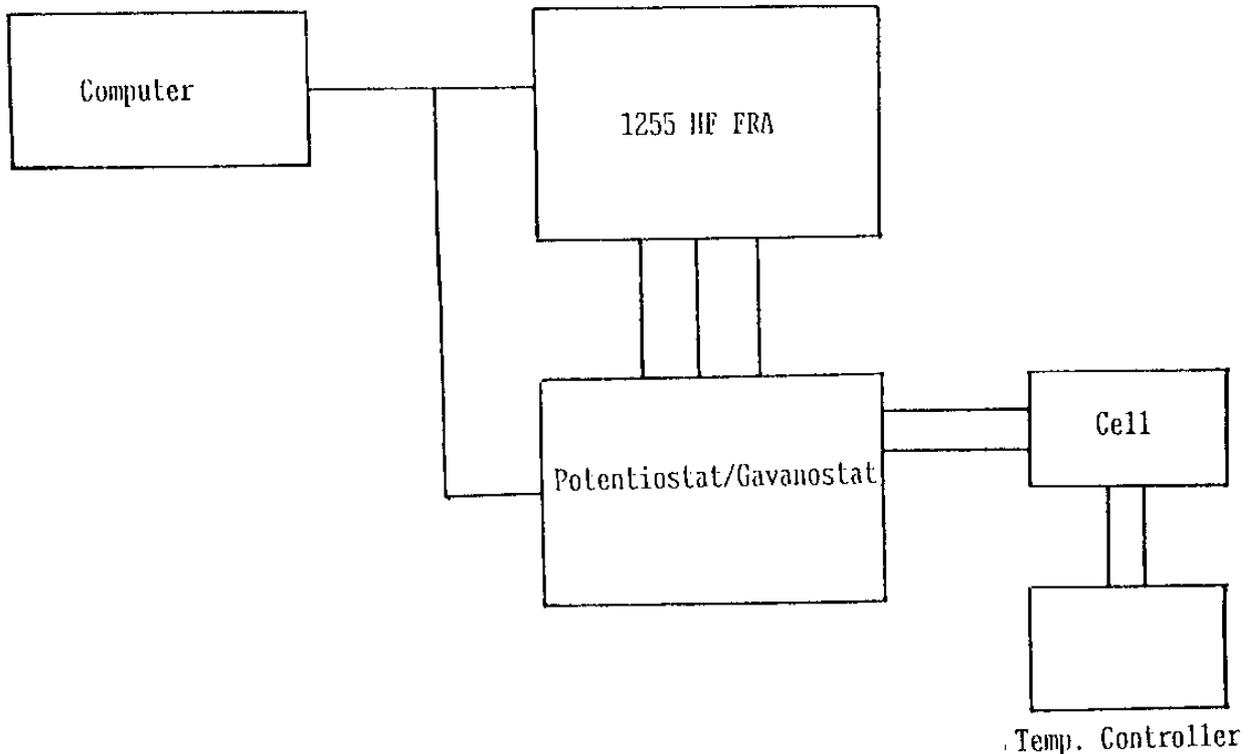


Fig. 23. 주파수 응답분석실험 모식도.

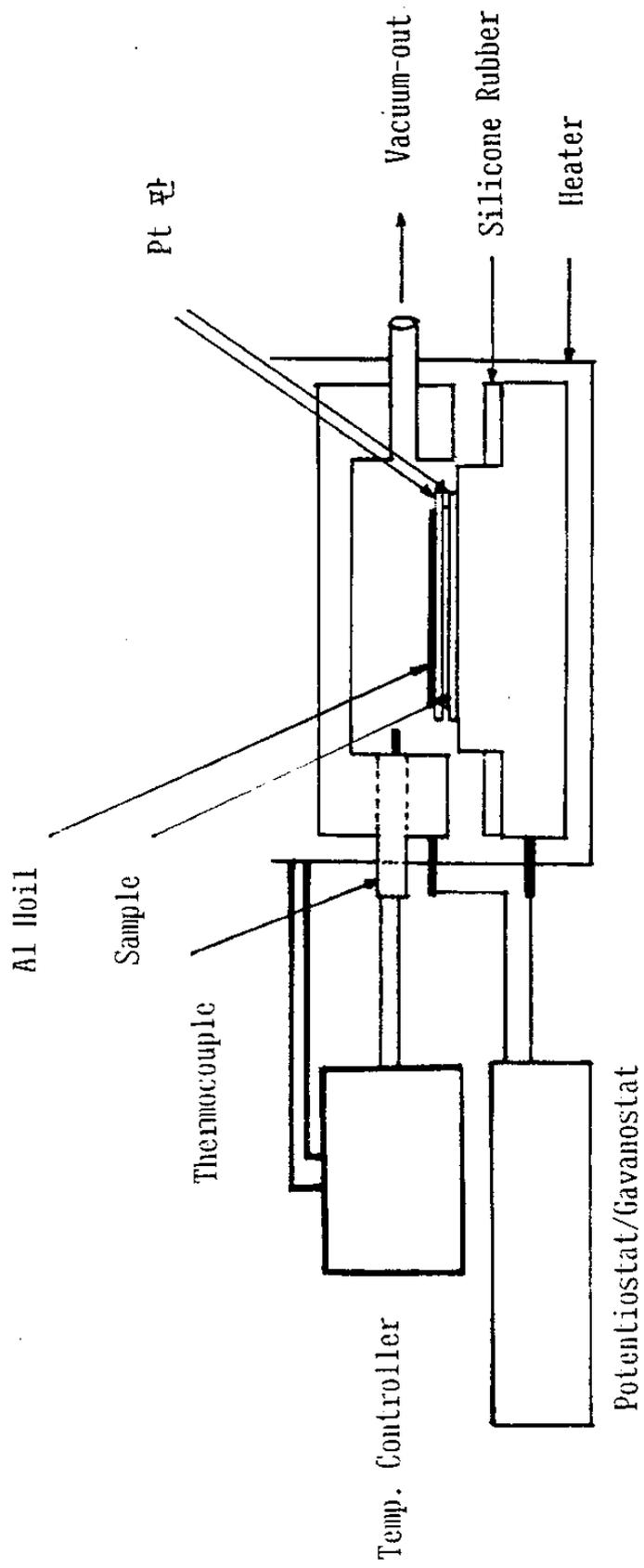


Fig. 22. 주파수 응답분석실험 cell 모식도.

제 3 절 형태학과 열적성질 실험

Du pont DSC (Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 -160°C 에서 200°C 까지에 걸쳐 순수 PEO 및 염과 착체 필름 그리고 가소화된 착체 필름의 유리전이온도와 용융온도 그리고 그에 따른 발열량을 알기위해 열적거동을 승온속도 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 맞추어 조사하였고 순수 PEO 및 착체 필름 그리고 가소화된 착체 필름의 온도에 따른 결정상과 비결정상의 형태학을 보기위해 hot stage가 장착된 L-eitz사의 편광현미경으로 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 에 걸쳐 필름의 형태학을 조사하였다.

제 5 장 결과 및 고찰

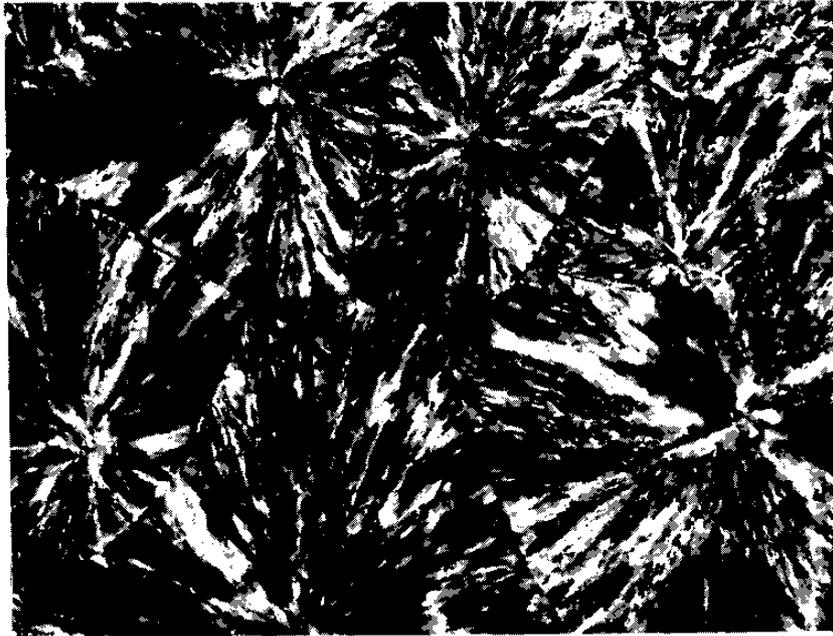
제 1 절 Polyethyleneoxide-LiBF₄ 전해질계의 형태학

본 연구에서는 예비실험으로 PEO 분자량 $4 \times 10^6, 6 \times 10^5, 1 \times 10^5$ 과 염으로서 LiBF₄, NaBF₄, KBF₄ 를 선택하여 고분자 전해질 박막을 제조해 본 결과 염이 KBF₄ 인 경우에는 착체 가 형성되지 않았고 NaBF₄는 착체가 형성되어도 필름 상태가 균일하지 못하여 PEO 분자량 4×10^6 과 LiBF₄ 를 선택하여 실험하였다.

그림 24 ~ 26 은 순수 PEO 와 LiClO₄ 및 LiBF₄ 와 착체를 이룬 필름들의 편광현미경 사진들로서 그림 24a 는 PEO 분말을 슬라이드글래스 사이에 넣고 분당 5 °C 로 올려 70 °C 에서 용융시킨 후 공기로 서냉하여 배율 50 배로 상온에서 찍은 사진으로서, 결정이 편광을 통해서 일어나는 maltese-cross 패턴을 갖는 꼭짜여진 결정을 볼수있다.

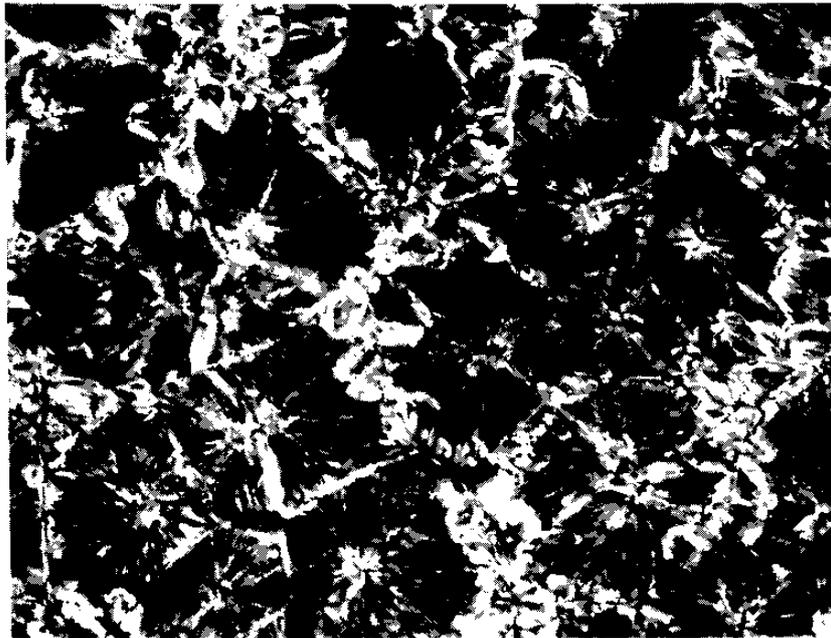
그림 24b 는 PEO 분말을 아세토니트릴에 녹인 후 필름 캐스팅하여 같은 배율로 상온에서 찍은 사진으로 필름 캐스팅한 경우 결정들이 약간 느슨해 보이지만 maltese-cross 패턴을 갖는 spherulite 의 결정을 볼수있었다.

그림 25a 는 LiClO₄ 가 4:1 로 구성된 필름의 상온에서의 편광 현미경 사진이다. 여기서는 maltese-cross 패턴을 갖는 순수 PEO 의 spherulite 와 모양이 유사한 결정구조를 볼수있었으나 그 결정들이 성장하며 서로 부딪쳐 결정의 취약점이 생기어 그림에서는 횡축의 검은선으로 보이고 있고, 결정들은 PEO 와 염이 착체를 이룬 것



(a)

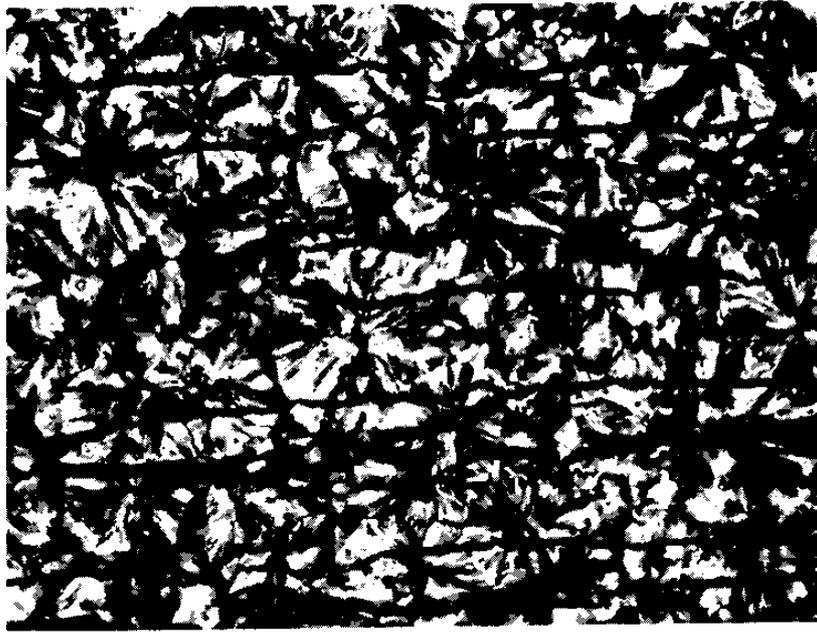
50



(b)

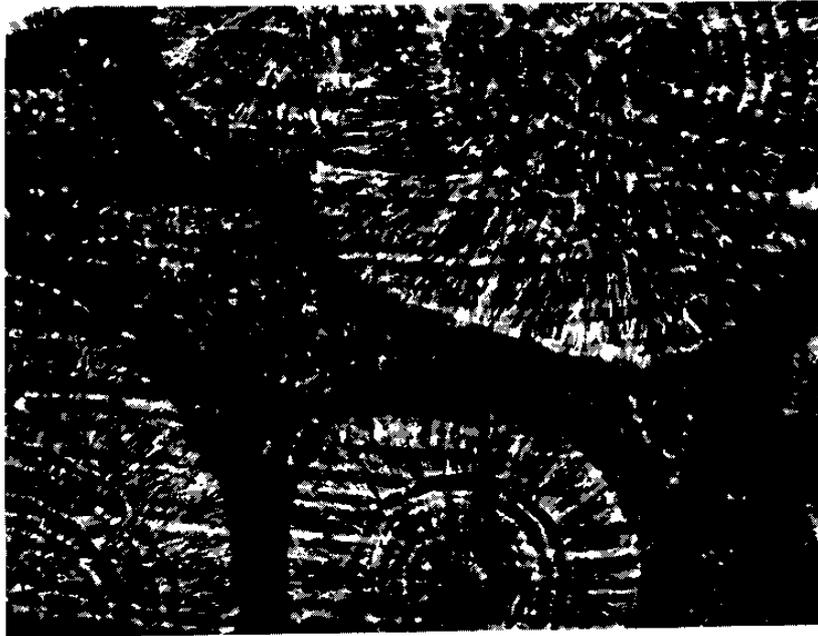
50

Fig.24. a) PEO($MW = 4 \times 10^6$)의 편광현미경사진 (실온, X50)
b) 필름 캐스팅한 PEO($MW = 4 \times 10^6$)의 편광현미경사진
(실온, X50)



(a)

200



(b)

200

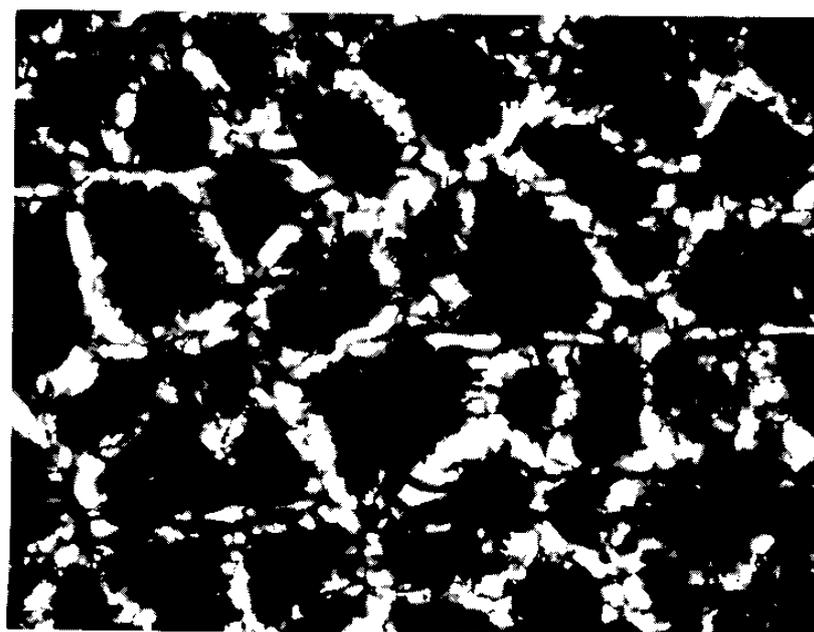
Fig. 25 a) $[\text{EO}] / [\text{LiClO}_4] = 4:1$, 편광현미경사진 (상온, $\times 200$)

b) $[\text{EO}] / [\text{LiBF}_4] = 4:1$, 편광현미경사진 (상온, $\times 200$)



(a)

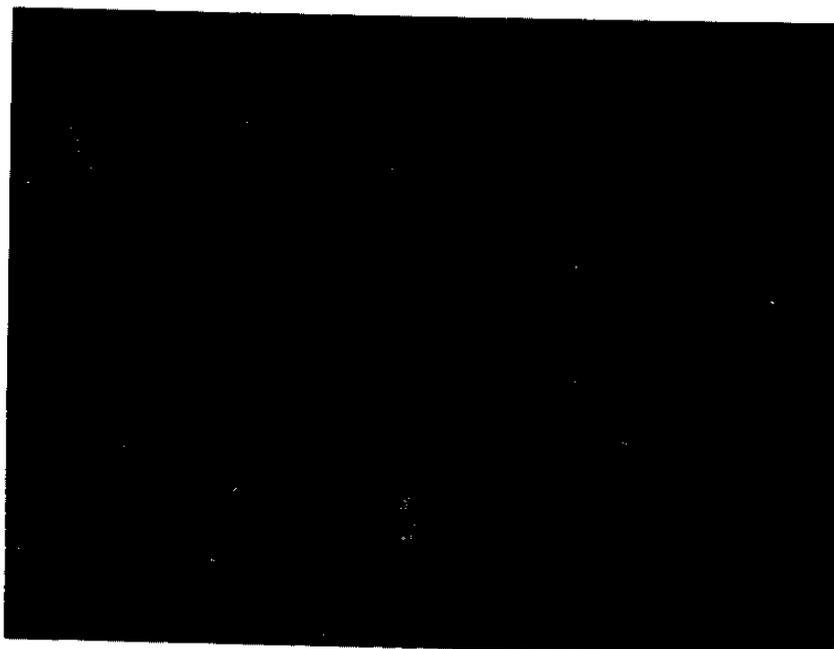
200



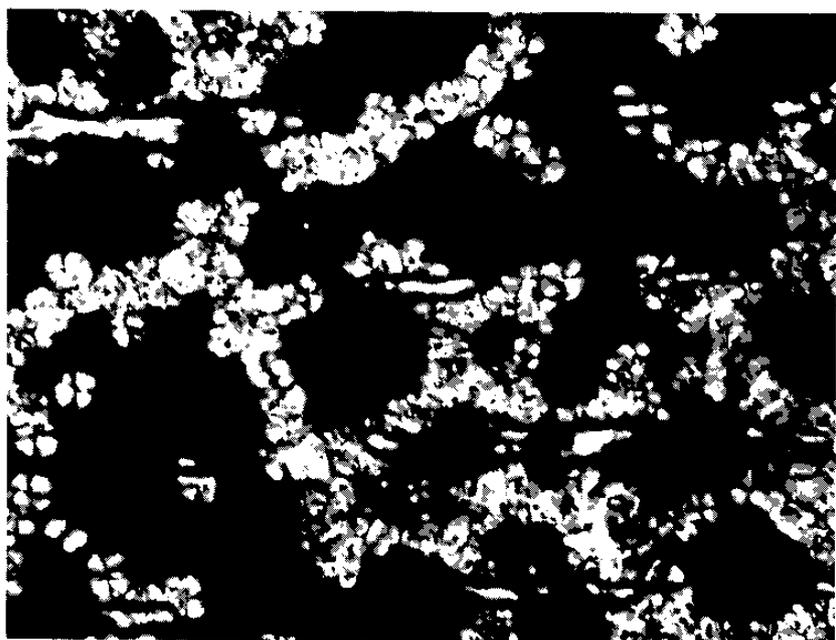
(b)

200

Fig.26.(a) $[EO]/[LiClO_4]=4:1$,
60°C 상태 (X200, 승온속도 :5°C/min)
(b) $[EO]/[LiClO_4]=4:1$,
80°C 상태 (X200, 승온속도 :5°C/min)



(c)



(d)

200

Fig.26.(c) $[\text{EO}]/[\text{LiClO}_4]=4:1$, 80°C hold (X200)

(d) $[\text{EO}]/[\text{LiClO}_4]=4:1$, 80°C hold 후
air cooling (40°C , X200)

으로 결정성장속도가 빠르고 결정의 수가 많아서 결정크기가 작음을 알수있다. PEO 에 LiBF_4 가 4:1 로 혼합된 그림 25b에서는 형성된 착체가 성장한것으로 보이는 결정의 지름이 약 0.2~0.4 μm 로 둥글게 성장하여 결정의 수가 많고 결정크기가 작은 LiClO_4 의 경우에 비해 크기와 모양면에서 차이를 알수있고 결정의 크기로 미루어 보아 결국 이와같은 차이는 음이온으로부터 기인한다고 생각할수 있으며 사진에서 둥근 결정여타의 부분을 자세히 관찰하여 보면 아주작은 미세한 결정들이 있음을 알수있는데 이는 부분적으로 착체가 적게 이루어지거나 착체를 이루지못한 순수 PEO의 결정으로 생각된다.

그림 26a,b,c,d는 편광현미경에 장착된 hot stage를 사용하여 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온하면서 PEO- LiClO_4 (4:1) 필름을, 60°C , 80°C , 80°C 에서 등온으로 유지한후, 그리고 80°C 유지후 대기로 서냉하여 40°C 에서 찍은 사진들이다.

이 그림들에서는 그림 24에서 보이던 순수 PEO와 부분적으로 착체를 이루었다고 생각되는 부분들이 60°C 에서 녹기시작하였고(그림 26a) 착체를 이루어 성장한 결정들은 80°C 에서부터 녹기시작함을 보여주고있다(그림 26b) 또 80°C 로 유지시키면 그림 26c와 같이 모두 녹음을 알수있었고, 이를 대기로 서냉시켜 40°C 가 되면 그림 26d와 같이 무정형 함유의 결정을 보인다.

그림 27,a,b,c,d는 PEO- LiBF_4 (4:1) 필름을 역시 hot stage로서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온하면서 찍은 사진이다. 그림 27a는 상온 25°C 에서 관찰한 사진이고 온도가 상승함에 따라 순수 PEO와 부분적으로 착체를 이룬 부분들이 60°C 에서 녹기 시작하였고(그림 27b) 착체를 이루어 성장한 결정들은 LiClO_4 착체결정의 용융점인 80°C 에반



(a)

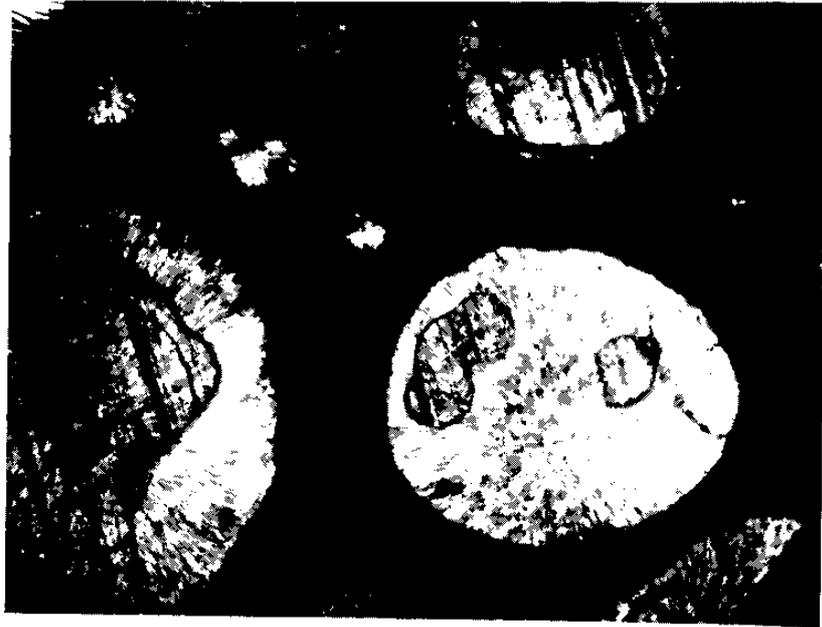
50



(b)

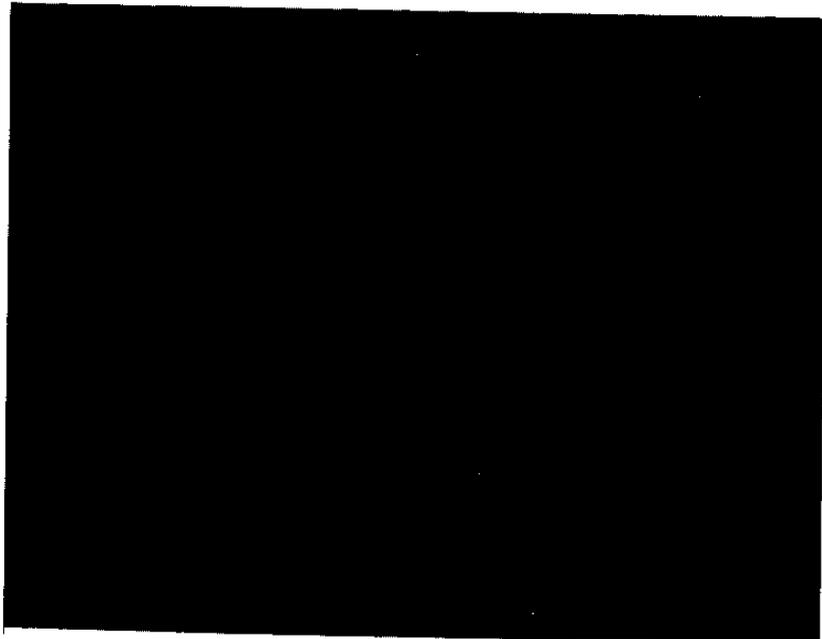
50

Fig.27.(a) $[EO]/[LiBF_4]=4:1$, $25^{\circ}C$ 상태
(X50, 승온속도 : $5^{\circ}C/min$)
(b) $[EO]/[LiBF_4]=4:1$, $60^{\circ}C$ 상태
(X50, 승온속도 : $5^{\circ}C/min$)



(c)

50



(d)

50

Fig.27.(c) [EO]/[LiBF₄]=4:1, 125°C 상태
(X50, 승온속도 :5°C/min)
(d) [EO]/[LiBF₄]=4:1, 125°C hold (X50)

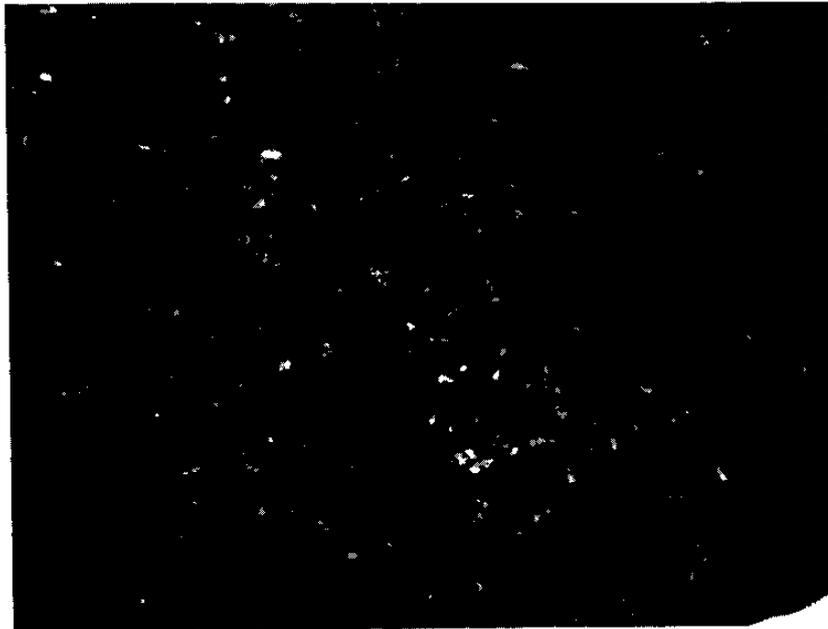
하여 125 °C 부터 녹기시작하였다.(그림 27c) 계속해서 125 °C로 유지하면 2~3 분후 모두 녹은 모습 (그림 27d) 을 볼수있었다.

그림 28,29는 PEO 의 [EO]와 LiBF₄의 몰비가 4:1 인 제에 가소제로서 분자량 400 인 polyethylene glycol(PEG 400)이 20phr, 50phr 과 분자량 425 인 polypropylene glycol(PPG 425) 이 26.66phr (PEG 400 과 같은 반복단위양) 수 만큼 첨가된 경우의 사진들이다.

그림 28a 는 PEG 가 20phr 첨가된것으로 [EO]/[Li] = 4:1 보다 작은 착체결정 (지름 약 0.1 mm) 을 보이고 있고 PEG 가 50phr 첨가된 그림 28b에서는 PEG 20phr 첨가된 경우보다 많은 액체가소제의 영향으로 결정이 줄어들음을 알수있다.

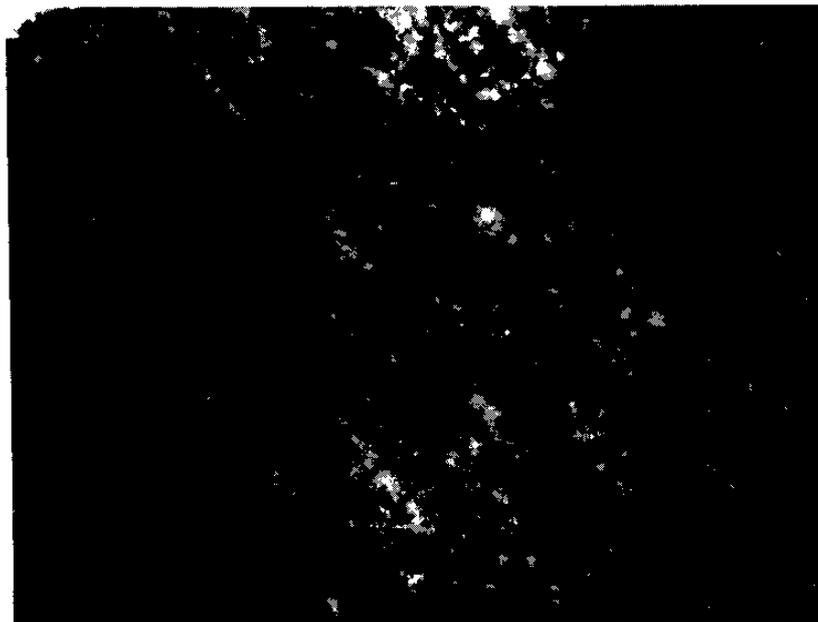
액체가소제 PPG가 26phr 이 첨가된 그림 29a에서는 작고 많은 결정과 더불어 결정사이로 무정형부분을 확인할수있었으며 PPG 66phr 이 첨가된 그림 29b에서는 PPG 26phr 첨가시보다 가소제의 증가된 양으로 인해 결정이 감소함을 볼수있었다.

고분자 주쇄의 세그먼트운동이 전도도에 어떤영향을 주는지 조사하기 위하여 순수 PEO 와 염 그리고 착체필름의 열적성질을 DSC 로 측정하였다. 그림 30 은 DSC thermogram 들로서 순수 PEO (Mw = 4 × 10⁶) 의 경우 용융이 64 °C 에서 일어남을 알수있고 액체인 PEG (Mw = 400) 의 어는점은 -10 °C 에서 일어남을 알수있었다. 또한 순수 LiBF₄ 가 112 °C 에서 녹고 PEO-LiBF₄ (4:1) 착체인 경우 용융점이 126 °C 로 상승함을 알수있는데 이는 순수 PEO 가 염과착체를 형성함으로서, 편광현미경실험에서 확인되었듯이 크기가 큰 결정으로 성장했기 때문이라고 생각할수있다. 아울러 순수 PEO 의 Tg 가 -113 °C 에서 -32 °C 로 상승함



(a)

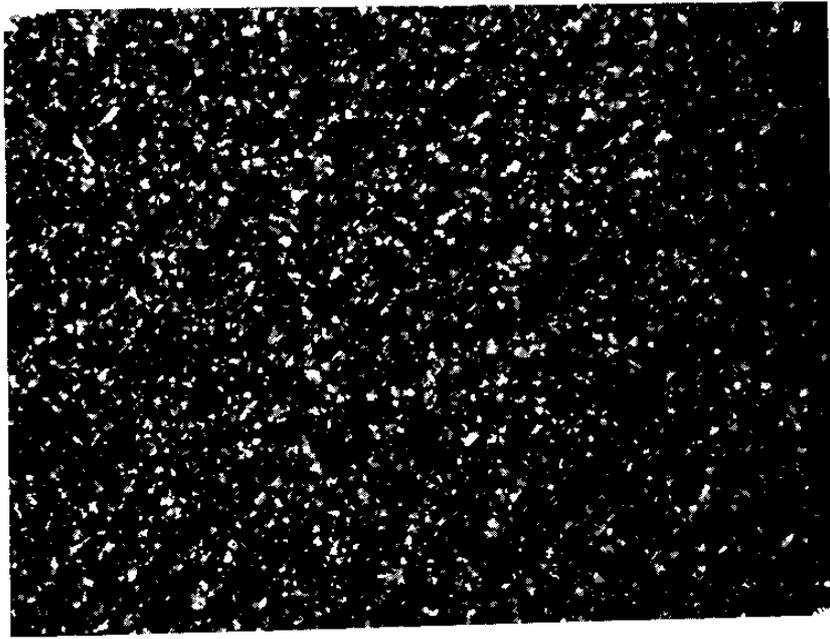
200



(b)

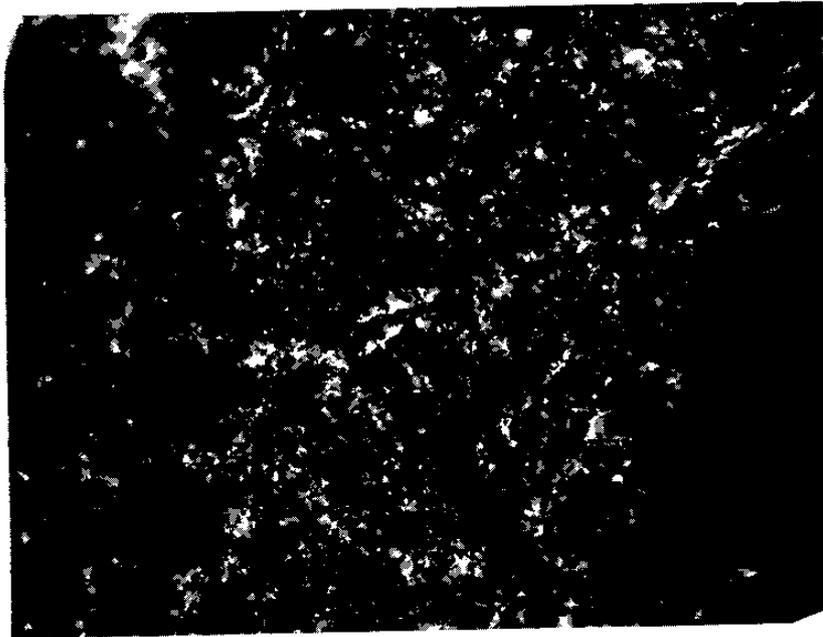
200

Fig.28.(a) [EO]/[LiBF₄]=4:1 에 polyethylene glycol (MW=400) 20phr첨가 (상온, X200)
(b) [EO]/[LiBF₄]=4:1 에 polyethylene glycol (MW=400) 50phr 첨가(상온, X200)



(a)

200



(b)

200

Fig.29.(a) $[EO]/[LiBF_4]=4:1$ 에 polypropylene glycol (MW=400) 26phr 첨가(상온, X200)

(b) $[EO]/[LiBF_4]=4:1$ 에 polypropylene glycol (MW=425) 66phr 첨가 (상온, X200)

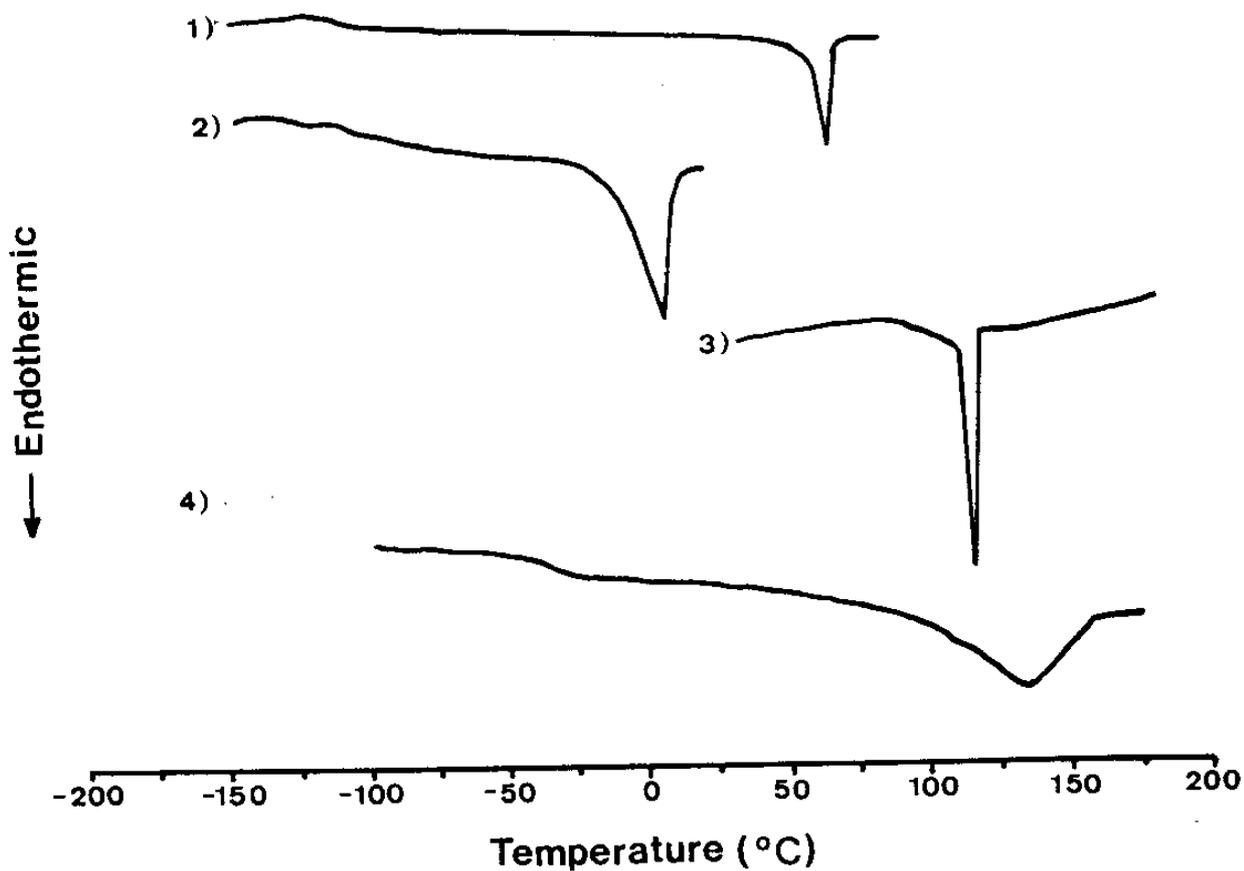


Fig.30. The DSC thermograms of the films with scan rate 10°C/min
 1) PEO(MW=4,000,000) 2) PEG(MW=400) 3) LiBF₄
 4) PEO(MW=4,000,000)-LiBF₄(4:1)-2nd-heating after annealing

을 볼수있었는데, 이는 이온과 고분자주쇄에 있는 산소원자와의 인력에 의해 고분자주쇄의, 세그먼트 운동을 억제시킴으로서 상승했다고 본다.

[EO]와 염의 농도에 따른 고분자전해질의 열적성질을 순수한 PEO와 비교하여 표 4에 나타내었는데 순수 PEO의 경우 용융점인 64 °C에서 큰 발열량이 있었고 [EO]/[Li]=4:1로 혼합된 경우 PEO 용융점이 50 °C로 낮아졌을 뿐만아니라 발열량도 감소한데 반해 착체의 결정에 의한 용융점인 126 °C에서는 상대적으로 많은 발열량을 나타내었다. 따라서 전해질내에 착체의 결정이 순수 PEO의 결정보다 훨씬 많음을 알수있고 이는 앞의 편광현미경사진과 일치하는 결과이다. 또 [EO]/[Li]=6:1인 경우 PEO의 용융점이 32 °C로 더욱 낮아졌고 (발열량은 4:1에 비해커졌음), 적은 발열량을 가지는 90 °C의 착체 용융점이 각기 나타났으며 [EO]/[Li]=8:1과 16:1인 경우는 하나의 용융점인 44 °C와 60 °C가 보임으로서 염의양이 순수 PEO에 대해 적어질수록 순수 PEO의 발열량이 증가하며 그에따른 용융온도가 6:1과 8:1을 기점으로 감소후 증가함을 보이고 착체의 용융점이 4:1보다 6:1이 감소된 것으로 나타나 6:1과 8:1 사이에 공융점이 존재한다고 생각할수 있다. 또한 전도도와 밀접한 관련이 있는 이온의 이동도와 그에 관련이 있는 T_g 를 살펴보면, 문헌상으로 순수 PEO의 T_g 는 -60 °C로서 나타나고 있지만 그림 30에서 나타난 바와같이 -110 °C부근에서 분자량 4×10^6 인 PEO의 T_g 가 나타나고, [EO]/[Li]이 4:1 비율로 넣어진 경우 -32 °C로 또 6:1과 8:1의 비율인 경우 -57 °C로 T_g 가 상승함을 볼수있는데 이는 염이 고분자 분자들간에 인력을 형성하여 분자들의 세그먼트 운동을 감소시키고 그 염의 양이 많

따라서 세그먼트 운동의 감소가 증대하여 Tg가 많이 상승함을 알 수 있다.

Table 4. Glass temperature and melting temperature for PEO-LiBF₄ films.

System Experiment	Complexed Film				PEO film	
	$\frac{Li}{EO}$ 1/4	1/6	1/8	1/16	Mw=4x10 ⁶	Mw=400
Glass Transition temperature(°C)	-32	-57	-57	--	-113	-110
Melting Temperature(°C)	50, 126	32, 90	44	60	64	-10
ΔH (cal/g)	1, 11	6, 1	10	19	35	15

제 2 절 이온전도도

이온전도도는 앞에서 언급한 바와 같이 FRA기기를 사용하여 측정하였는데 그림 31은 백금전극 (blocking 전극)을 사용하여 실험한 것으로 PEO의 [EO]와 LiBF₄의 몰비는 4:1로 한 경우 50 °C에서의 주파수응답을 Nyquist diagram (3-2 절 참고)으로 보여주고 있다. 이 그림으로부터 고분자 전해질의 저항인 Rb를 Z''이 0인 지점으로부터 측정할 수 있으며 여기서 구한 Rb를 기하학적요인 (Geometric factor: A/l; l=필름두께, A=단면적)을 곱하여 전도도를 구하였다 (20).

그림 32는 PEO(Mw=4×10⁶)와 LiClO₄ ([EO]/[Li]=4:1) 그리고 LiBF₄ ([EO]/[Li]=4:1)로 착체를 이룬 경우 온도에 따라 전도도를 도시한 것으로서 상온에서 두경우의 전도도가 10⁻⁶ ~ 10⁻⁷ 범위로서 유

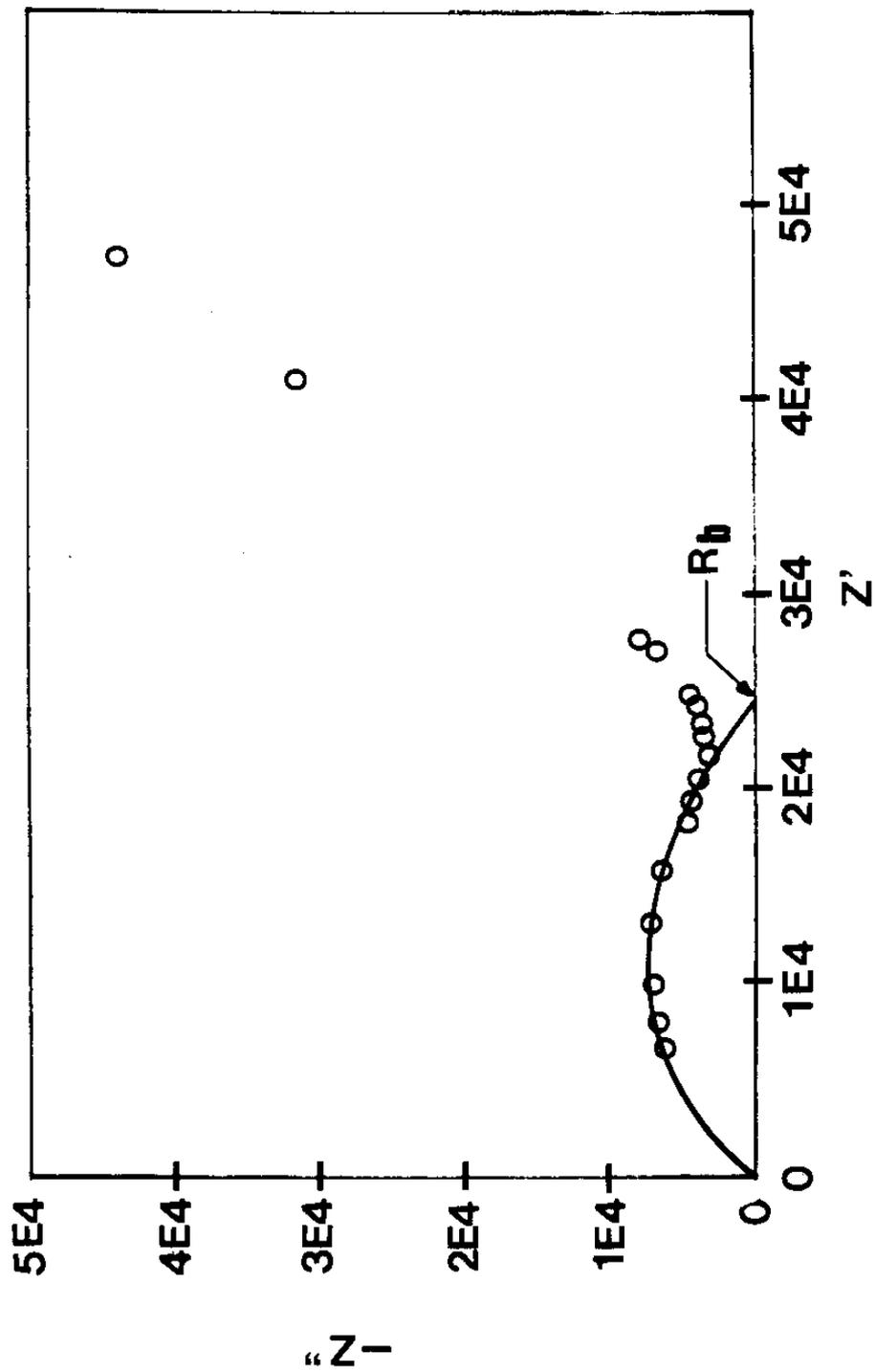


Fig.31. Complex impedance plot of the Pt/Poly(EO)₄LiBF₄/Pt cell at 50°C.

사한 반면, 60 °C 이상에서 LiClO_4 의 경우 전도도가 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 범위이며 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 범위의 LiBF_4 보다 한 order 정도 높음을 알 수 있는데 이는 편광현미경의 결과에서 확인되었듯이 착체의 용융이 일어나는 온도가 LiClO_4 의 경우 (80°C)가 LiBF_4 의 경우 (125°C)보다 낮기 때문이라고 생각된다.

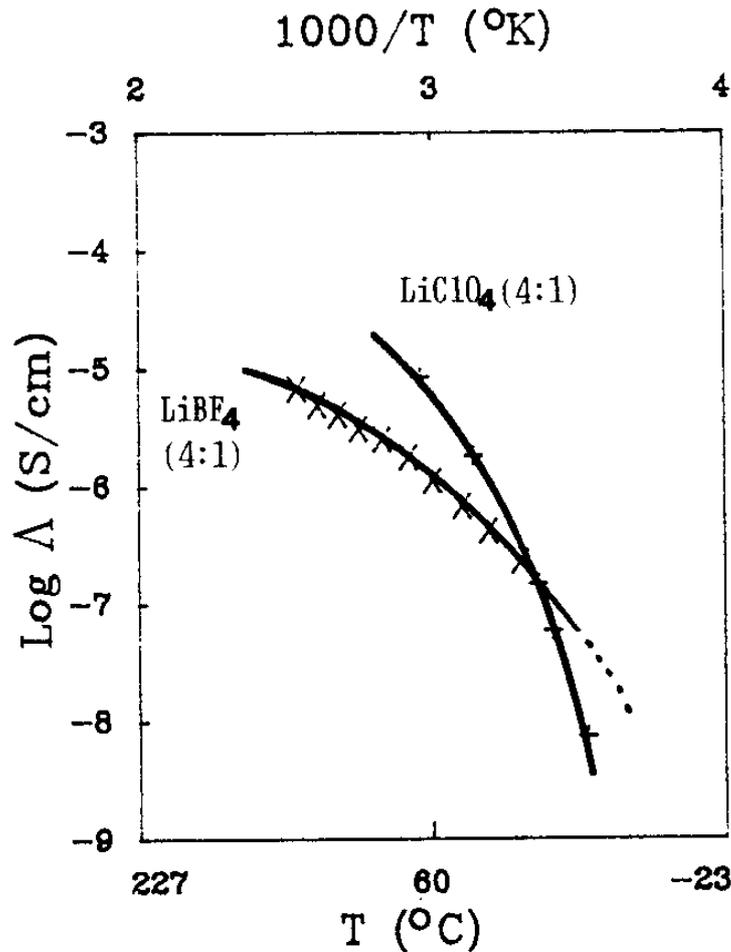


Fig 32. Dependence of conductivity in the PEO($M_w = 4,000,000$) - Salt system.

그림 33은 PEO 4×10^6 과 LiBF_4 염의 비율을 변화시키면서 온도 별로 전도도를 나타낸 그림이다. 전반적으로 온도가 증가하면서 전도도가 증가함을 알 수 있는데 이는 온도상승에 따라 무정형부분에 존재하는 이온들의 이동도가 증가하고 따라서 전도도가 증가함을 보여준

다. 또한 상온으로부터 60 °C 근처의 온도로 올리면 순수 PEO 및 부분적으로 착체를 이룬 PEO가 녹음에 따라 전하이동체수가 많아지며 또한 이온이 존재하는 무정형상의 증가로 인하여 이온의 이동도가 증가함과 동시에 전도도가 급격히 상승함을 알 수 있다. 또 온도를 60 °C 이상으로 올리면 전도도 증가의 폭이 감소하는데 이는 염을 함유하는 착체 결정이 무정형이 되면서 전하이동체가 많아지지만 이들이 고분자의 주쇄운동을 인력으로 억제시켜서 전하이동체수의 증가에 따라 전도도의 급격한 증가가 이루어지지 않기 때문이다. 따라서 순수 PEO

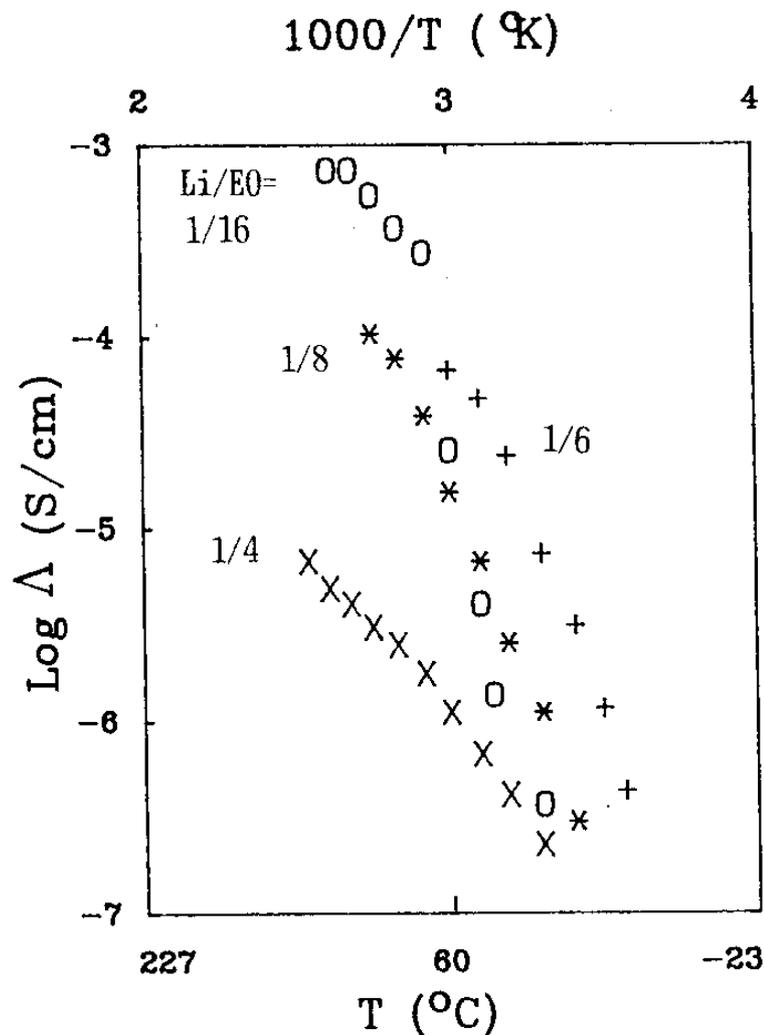


Fig.33. Dependence of conductivity in the PEO(MW=4,000,000)-LiBF₄ system for various concentrations.

용융점을 전후로 기울기가 달라지고 결국 이점을 전후로 활성화 에너지가 다르다고 말할수있다.

또 염의 농도에 따라 편광현미경의 결과에서 확인하였듯이 착체결정의 양과 크기가 좌우되고 이는 고분자전해질의 전도도에 크게 영향미침을 그림 33에서 알수있다. 따라서 30 °C와 50 °C에서 전도도의 최적조건을 찾기위해 [EO]/[Li]의 비율에 따른 전도도는 표시한 그림 34를 보면 [EO]와 염의 비율이 4:1인 경우는 오히려 16:1보다 좋지않음을 알수있고 이는 4:1인경우 염을 함유하는 무정형상이 매우 적음을 DSC와 편광현미경으로부터 확인할수 있었던 사실로 설명된다. 또,

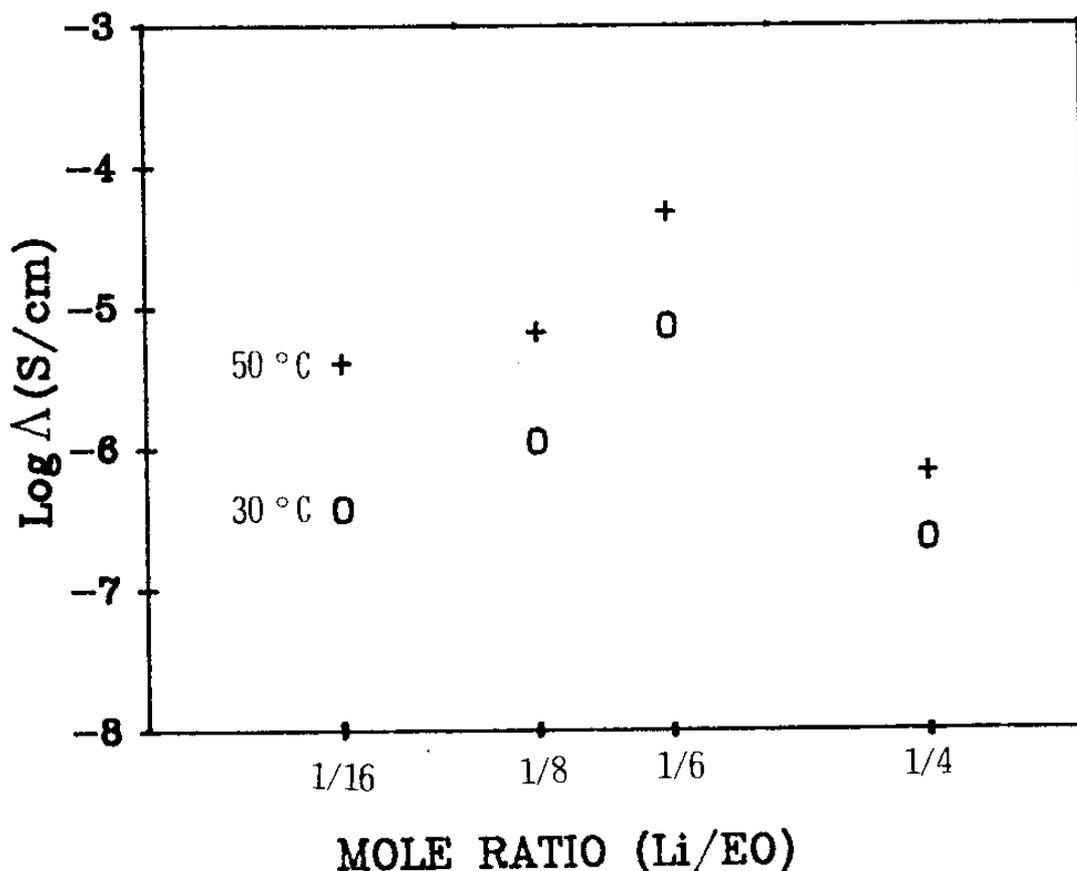


Fig.34. The salt content dependence of conductivity for PEO-LiBF₄ films.

최대의 전도도 효과를 얻기 위해선 적당한 EO와 염의 비율을 찾아야함을 알수 있는데 그림에서 알수있듯이 $[EO]/[LiBF_4]$ 의 optimum 비율은 6:1임을 알 수 있다.

제 3 절 가소제의 영향

고분자의 이온전도도는 이온들의 움직임에 의해서 이루어지고 이온의 이동성은 매우 중요하여 본연구에서는 이온들의 이동성을 향상시키고 전해질의 Tg를 낮추기위해 가소제를 첨가하여 보았다. 사용된 가소제는 액체로서 분자량 400 인 polyethylene glycol 과 분자량 425 인 polypropylene glycol 이며, $[EO]/[Li] = 4:1$ 의 경우에 부과해서 PEG를 20.50phr PPG를 26.66phr 섞어보았고 이에대한 D-SC로부터의 Tg를 표 5에 실었다.

가소화 효과로 인한 Tg의 강하는 구조적으로 bulky란 PPG

Table 5. Glass transition and melting temperature for plasticized films.

System Experi.	EO/Li=4:1 + plasticizer					
	PEG20phr	PPG26phr	PEG50phr	PPG66 phr	No plasticizer	
Tg	-43 °C	-60 °C	-38 °C	-68 °C	-32 °C	
Tm	48 °C	--	--	--	50 °C	126 °C
$\Delta H(\text{cal/g})$	4	--	--	--	1	11

PEG : $M_w = 400$
PPG : $M_w = 425$

† PEG보다 Tg강하가 크리라고 예상할수있는데 표 5에서도 가소제가 들어가지 않은경우, ($[EO]/[Li] = 4:1$) Tg가 -32°C 인데 반하여 가소제가 들어간 경우는 모두 Tg 감소가 $-10^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ 정도로 낮아진 것을 알수있고 가소제로서 PEG보다 PPG를 사용하였을 경우 Tg가 $-60^{\circ}\text{C} \sim -68^{\circ}\text{C}$ 근처로서 보다 많이 감소함을 알수있다. 또 PPG의 경우 가소제 양이 26phr에서 66phr로 증가될수록 Tg의 감소 (-8°C)가 컸으나 PEG의 경우는 20phr보다 50phr이 오히려 Tg가 높은것으로 나타나서 의문시된다. Tm의 측정은 PEG가 20phr 첨가된 경우 (첨가하지 않은 경우와 용융온도가 비슷함)를 제외하고는 측정이 되지 않았으며 이는 액체인 가소제의 양이 많음으로 기인되었다고 생각한다.

그림 35와 36에서는 가소제로서 PEG, PPG가 같은 반복단위 몰수로 계산되어 PEG 20phr과 PPG 26phr이 첨가된 경우의 전도도 그림이다. 그림 35에서는 상온부근에서 PPG26phr이 PEG20phr첨가한 경우보다 전도도가 한 order 정도로 좋고 순수 PEO의 Tm인 60°C 위에서는 전도도 차이가 적어지는데 이것은 가소화역할을 많이한 PPG의 경우는 순수 PEO의 Tm인 60°C 를 전후로 전해질의 변화가 크지 않는데 반하여 PEG의 경우는 가소화가 많지 않았음으로 인해 Tm을 전후로 전해질의 상변화가 (순수 PEO의 용융) 전도도의 변화로 이어짐을 의미한다. 그림 36에서는 상온에서 유사한 전도도가 고온에서 차이나는 결과로서 그림 35에서와 약간의 상이한 결과를 보이고 있으나 PPG첨가시 전도도가 PEG첨가 경우보다 좋다는 결과에는 일치하고있다. 즉 이와같은 사실로부터 PEG보다는 PPG가 첨가될 경우 전도도가 더욱 좋음을 알수있고 특히 상온부근에서 PPG 26phr

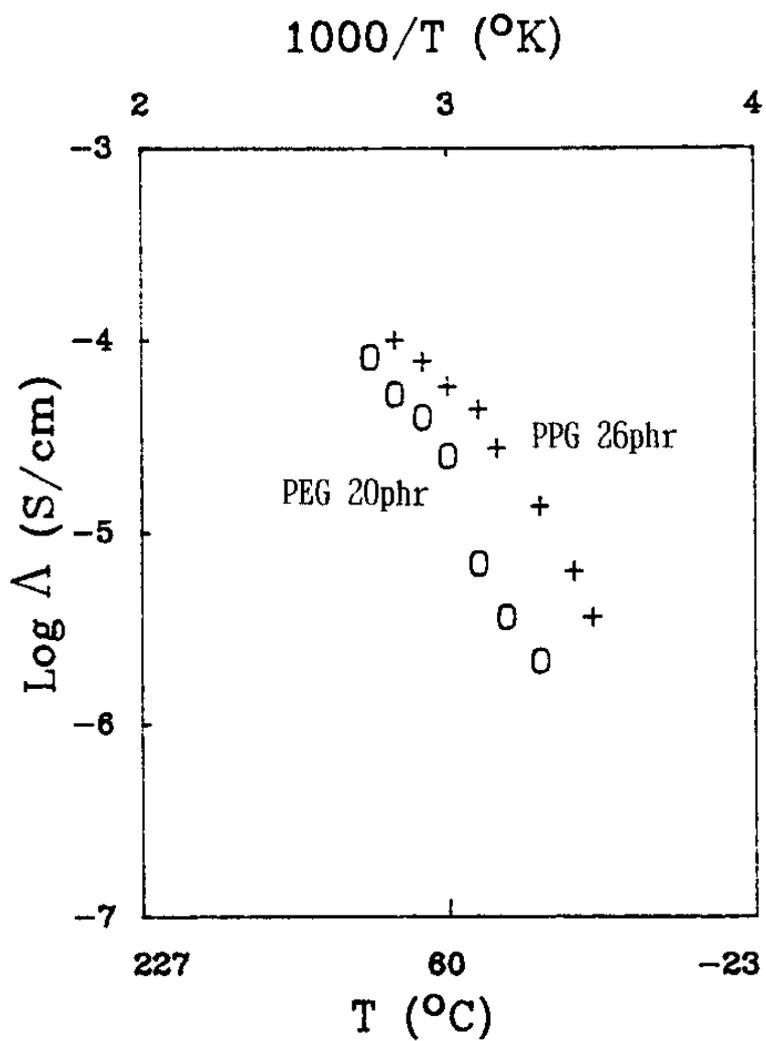


Fig.35. Dependence of conductivity in the PEO-LiBF₄(4:1)+ Plasticizer system.

인 경우가 PEG 26phr보다 훨씬 좋음을 알수있다. 이는 PEG 와 PPG의 구조적 차이로서 side chain의 메틸기의 입체적 장애 효과로 인해 전해질의 결정구조를 보다 더 무정형화시켜 전도도의 상승을 가져왔다고 볼수있고 이는 DSC의 결과와도 일치한다.

그림 37과 38은 고분자의 EO와 Salt의 비가 4:1인 경우에 가소제의 양을 달리하여 얻은 필름의 전도도인데 total[EO]/[Salt] 의 비율은 각각 4.8:1과 6:1이다. Fig37에서 보면 PEG의 양이 50 phr로 많이 첨가된 경우 상온에서 PEG20phr보다 전도도가 약간 우수 하였다가 온도가 60℃ 이상으로 올라가면 전도도가 오히려 감소함을 알수있는데 이는 열가소화된 부분의 용융으로 인한 전해질의 상 변화가 50phr보다 20phr이 더 큼으로서 기인했다고 볼수있다. 반면에 그림 38에서는 그림 37과 같은 교차를 볼수는 없지만 PPG가 66phr들어간 경우보다 PPG20phr들어간 경우의 전도도가 더욱 좋음을 알수있다. 참고로 순수 PEO의 경우 상온에서 가장좋은 전도도를 나타낸 [EO]/[salt] 비가 6:1인 경우와 4:1에 가소제를 첨가한 경우를 비교하면, PPG가 26phr첨가된 것으로 전체 [EO]/[salt] 비가 4.8:1인 경우를 제외하고는 전도도면에 있어 가소제 없는 6:1보다 좋지않은데 이것은 의문시되는 점이라고 생각한다.

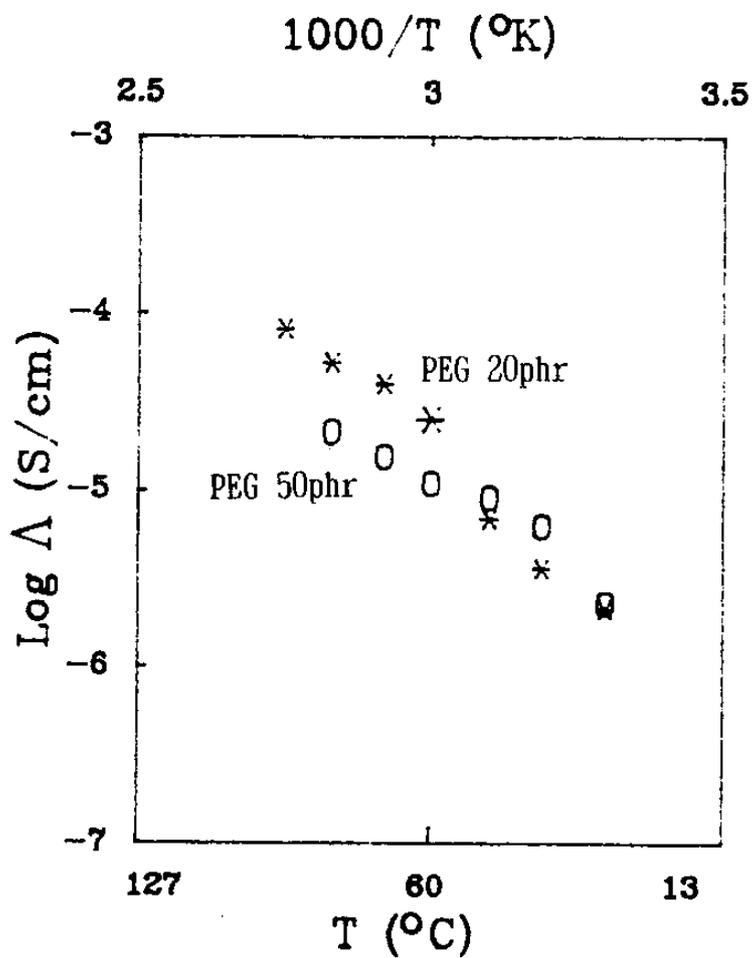


Fig.37. Dependence of conductivity in the PEO-LiBF₄(4:1)+ Plasticizer system.

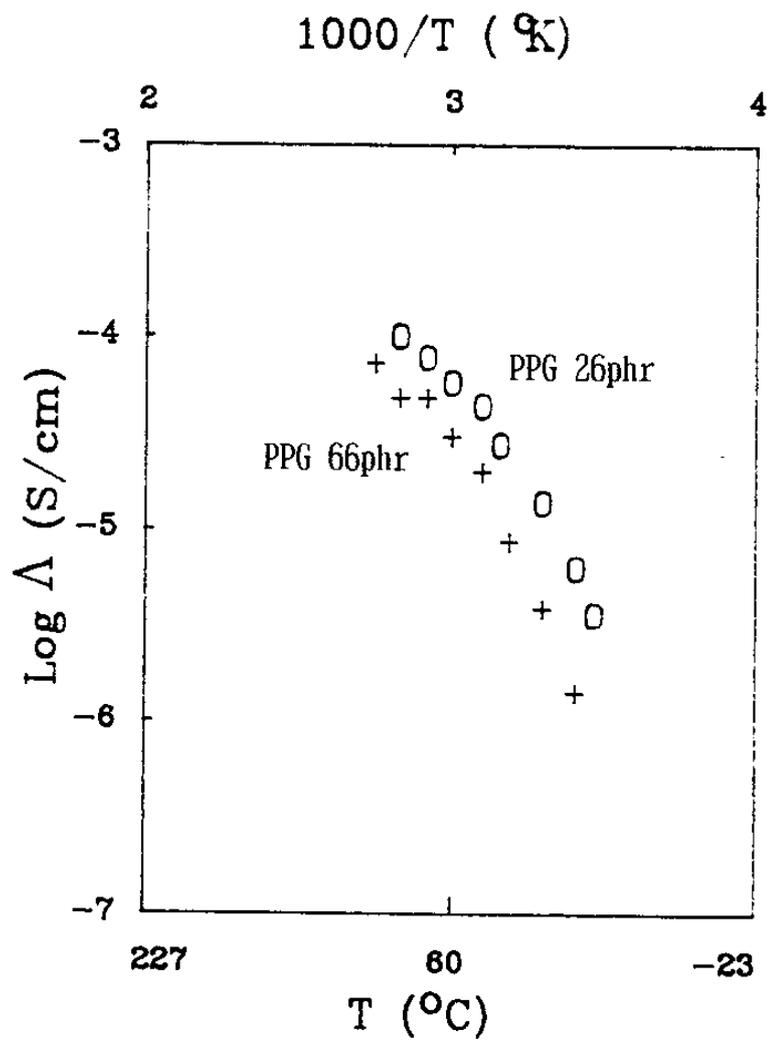


Fig.38. Dependence of conductivity in the PEO-LiBF₄(4:1)+ Plasticizer system.

제 6 장 결 론

PEO에 음이온으로서 안정성이 높고 격자에너지가 낮은 LiBF_4 를 염으로 선택하여 고분자 전해질을 얻었으며 T_g 의 강하를 목적으로 가소제를 선택하여 첨가한결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. LiBF_4/PEO 계 고분자 전해질은 용융온도가 125°C 로 추정되는 큰 결정 (지름 : $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$)들과 이러한 착체결정사이에 순수 PEO 혹은 염이 아주 적게 포함된 PEO의 조그만 결정 ($T_m \approx 60^\circ\text{C}$) 결정들로 이루어져 있었다.
2. 고분자 전해질의 전도도는 온도에 비례하여 상승함을 알수있었고 이는 이온이동도와 전하운반체의 수 세그먼트 운동의 변화에 기인하여 용융온도인 60°C 를 전후로 전도도의 기울기가 바뀌는것을 알수있다.
3. PEO- LiBF_4 계의 상온에서 가장 높은 전도도를 나타내는 최적조건은 무정형부분이 많고 고르게 퍼져있으며 T_g 가 -57°C 인 6:1이 가장 좋은것으로 나타났다.
4. 이온 이동도 향상을 목적으로 첨가된 PEG 와 PPG가소제의 역할은 좀 더 입체적 구조가 큰 PPG첨가가 PEG첨가시보다 T_g 가 약 $-10 \sim -30^\circ\text{C}$ 더 낮음으로서 전도도면에서 효과가 좋았고 가소제 함유율이 50phr 과 66phr 인 경우보다는 오히려 20phr 과 26phr 인 경우가 전도도면에서 효과가 좋음을 알수있었다.

참 고 문 헌

- (1) M.B. Armand, Polymer Electrolyte Reviews, ed. J.R. MacCallum and C.A. Vincent, Elsevier Applied Science, London and New York (1987)
- (2) M.B. Armand, J.M. Chabagno and M. Duclot, Extended Abstract Second International Meeting on Solid Electrolytes, St Andrews, Scotland, 20-22, Sept.(1978)
- (3) J.R. Owen, Electrochemical Science and Technology, ed. R.G. Linford, Elsevier Applied Science, London and New York (1987)
- (4) B.L. Papke, R. Dupon, M.A. Ratner and D.F. Shriver, Solid State Ionics, 5, 685 (1981)
- (5) D.F. Shriver, B.L. Papke, M.A. Ratner, R. Dupon, T. Wong and M. Brodwin, Solid State Ionics, 5, 83 (1981)
- (6) K. Ono, H. Konami and K. Murakami, J. Phys. Chem., 83, 2665 (1979)
- (7) A.T. Tsatsas, R.W. Stearns and W.M. Risen, J. Amer. Chem. Soc., 94, 5247 (1972); J.L. Wuepper and A.I. Popov, *ibid.*, 92, 1493 (1970); M.C. Day, Pure Appl. Chem., 49, 75 (1977)
- (8) C. Detellier and P. Laszlo, Helv. Chem. Acta, 49, 1333 (1976)

- (S. Yanagida, K. Takahashi and M. Okahara, Bull Chem. Soc. Jap., 51, 3111 (1978); H. Ohmoto, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, S. Yanagida and M. Okahara, *ibid.*, 52, 1209 (1979)
- (10) B.L. Papke, M.A. Ratner and D.F. Shriver, J. Electrochem. Soc., 129, 1694 (1982).
- (11) M.B. Armand, J.M. Chabagno and M.J. Duclot, in Fast-Ion Transport in Solids, ed. P. Vashishta, J.N. Mundy and G. Shenoy, North-Holland, Amsterdam, 131 (1979)
- (12) B.L. Papke, M.A. Ratner and D.F. Shriver, J. Phys. Chem. Sol., 42, 493 (1981)
- (13) T. Hibma, Solid State Ionics, 9/10, 1101 (1983)
- (14) C.R.A. Catlow, V. Chadwick, G.N. Greaves, L. Moroney and M.R. Worboys, Solid State Ionics, 9/10, 1107 (1983)
- (15) I. Kelly, J.R. Owen and B.C.H. Steele, J. Electroanal. Chem., 168, 467 (1984)
- (16) E.A. Reitman, M.L. Kaplan and R.J. Cava, Solid State Ionics, 17, 67 (1985)
- (17) J.M. Chabagno, Thesis, University of Grenoble, 1980; B.L. Papke, Ph.D. Thesis, Northwestern University (1982)
- (18) N. Kobayashi, M. Uchiyama, K. Shigehara and E. Tsuchida, J. Phys. Chem., 89, 987 (1985)
- (19) S.M. Ansari, M. Brodwin, M. Stainer, S.D. Druger, M.A.

- Ratner and D.F. Shriver, *Solid State Ionics*, **17**, 101 (1985)
- (20) James S. Tonge and Duward F. Shriver, *Polymers for Electronic Applications*, CRC Press (1989)
- (21) Claude Gabrielli, Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, Technical report NO 004/83, Solatron (1984)
- (22) Peter G. Bruce, *Polymer Electrolyte Reviews*, ed. J.R. MacCallum and C.A. Vincent, Elsevier Applied Science, London and New York (1987)
- (23) D. Fauteux, *Solid State Ionics*, **17**, 133 (1985)
- (24) Mark A. Ratner, *Polymer Electrolyte Reviews*, ed. J.R. MacCallum and C.A. Vincent, Elsevier Applied Science, London and New York (1987)
- (25) P.R. Sorensen, *Electrochimica Acta*, **27**, 1671 (1982)

주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구보고서이다.
2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 한다.