

EI6

PEO-PAN 혼성 고분자 전해질의 이온전도성과 전기화학 안정성 Ionic Conduction and Electrochemical Stability of PEO-PAN Hybrid Polymer Electrolytes

최병구

단국대학교 과학교육과

이온전도도가 높고 기계적 강도가 있는 균일한 고분자 전해질막을 얻기 위하여 poly(ethylene oxide) (PEO)와 polyacrylonitrile (PAN)의 혼합 기질 속에 LiClO_4 염이 포함된 ethylene carbonate (EC)와 γ -butyrolactone (BL)의 혼합용매를 혼합하여 젤-전해질을 제조하였다. $(50-x)\text{PEO}-x\text{PAN}-7\text{LiClO}_4-43\text{EC}/\text{BL}$ 과 $(50-x)\text{PEO}-x\text{PAN}-12\text{LiClO}_4-38\text{EC}/\text{BL}$ 전해질막($x=10,20,30,40,50$)에 대하여 시험하고, 다음으로 PAN의 양을 10 m%로 고정하고 다양한 조성의 PEO-PAN- LiClO_4 -EC/BL 전해질 막에 대하여 시험하였다. 임피던스 분석법으로 이온전도도를 구하였으며, 열분석법으로 시료의 유리전이 온도와 녹는 점등에 대한 데이터를 구하였으며, 순환전압전류법으로 전기화학적 안정성에 대하여 실험하였다.

$(50-x)\text{PEO}-x\text{PAN}-7\text{LiClO}_4-43\text{EC}/\text{BL}$ 과 $(50-x)\text{PEO}-x\text{PAN}-12\text{LiClO}_4-38\text{EC}/\text{BL}$ 전해질막의 경우에는 PEO가 10 m% 포함된 시료의 전도도 값이 가장 높았다. 즉 전형적인 PAN계 젤-전해질에 PEO 고분자를 포함시킴으로서 기계적 강도가 그대로 유지될 뿐만 아니라 전도도가 약간 증대하는 것을 확인하였다. LiClO_4 염은 EC/BL 유기용매 뿐만아니라 PEO 고분자에도 녹는다. 그러나 EC/BL의 유전상수가 PEO에 비해 월등히 높기 때문에 LiClO_4 염은 거의 대부분 EC/BL 유기용매에 녹을 것으로 예상된다. 따라서 PEO는 염에 대한 용매라기 보다는 PAN과 마찬가지로 지지체의 역할을 하는 것으로 볼 수 있다. EC/BL은 염의 용매로서 뿐만아니라 고분자 기질의 가소제로도 작용한다. 대부분의 조성에서 전도도의 크기가 10^{-4} Scm^{-1} 이상으로 액체 전해질에 버금가는 것으로 볼 때, Li^+ 이온들의 전도는 젤-전해질에서 처럼 주로 용매 영역에서 이루어지는 것으로 볼 수 있다.

$y\text{PEO}-10\text{PAN}-z\text{LiClO}_4-(90-y-z)\text{EC}/\text{BL}$ 의 전해질에서 상온에서 가장 높은 전도도 값은 $35\text{PEO}-10\text{PAN}-10\text{LiClO}_4-45\text{EC}/\text{BL}$ 조성의 $2.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 이다. EC/BL의 양이 적은 경우에는 이온과 고분자의 상호작용으로 인해 전도도가 감소한다. 열분석 결과에서 Li/EO의 비가 0.2 이상인 경우에는 결정질이 존재하지 않는 완전한 비정질 상임을 확인하였다. 선형주사전압전류 측정 결과 PEO-PAN 혼성전해질은 단순한 PAN-전해질에 비해 분해전압이 더 높고 또한 서서히 진행되기 때문에 전기화학적으로 더 안정하였다. 따라서 본 연구에서의 PEO-PAN 혼성전해질은 이온전도도가 높고, 전기화학적 안정성이 PAN-전해질보다 우수하기 때문에 리튬고분자전지의 전해질 막으로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.