

고분자 고체 전해질

김 병 구 · 공 명 선

서 론

전형적인 전자 전도체가 금속이며 고분자로서 전도성을 가지는 것은 Fig. 1과 같이 4가지로 구분된다. 절연성 중합체에 여러가지 금속 및 카본블랙 분말같은 전도성 입자를 충전 함으로서 얻어 졌으며 전자기 복사선 차폐제 및 radiofrequency barrier로서 사용되어왔다. 또한 새로운 범주의 전자 전도성 고분자는 conjugated unsaturated polymer로서 일반적으로 n-type(Na^+ , Li^+) 또는 p-type(AsF_5 , Br_2 , FeCl_3 ...)의 화학적 doping에 의하여 이루어진다. 비록 화학적 안정성, 가공성등의 문제가 그 발전을 지연시키고 있지만 향후 많은 발전 및 응용이 기대되어진다.^{1,2}

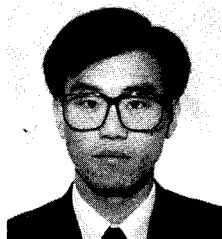
고분자 전해질이란 고분자 쇠에 이온 발생기를 가진 고분자를 말하는데 counterion이 염과 전기적인 중성을 보여주고 있으며 건조상태에서 이 물질은 $10^{12} \text{ S cm}^{-1}$ 이하의 도전율을 나타내지만 물의 흡수에 의하여 커다란 전도성을 나타낸다.³

마지막으로 금속원소의 염과 aprotic polymer를 포함하는 고용체는 전해질로서 이온 전도성 고분자의 범주에 속한다. 1973년 Fenton과 Wright는 polyethylene oxide(PEO)와 여러가지의 알카리염이 복합체를 형성하며 이는 현저한 이온 전도성을 보여준다고 보고하였다.⁴ 또한 Armand는⁵ aprotic polymeric electrolyte가 고체 리튬 배터리에 사용될 수 있다고 제한하였고 이러한 것이 PEO를 포함하는 폴

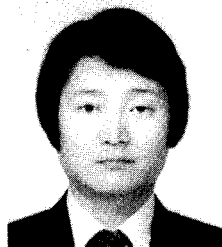
리 에테르에 특별히 초점이 맞추어져 많은 연구의 진전이 있었다. 이러한 이온의 이동은 물질 이동으로서, 이온이 빠르게 확산될 수 있는 높은 자유도가 필요하다.

전형적인 이온 전도체로서 액체 전해질 용액이 높은 이온 전도성을 보여주는 것은 전해질이 용액중에 해리되어 carrier ion으로서 용액의 점성이 낮은 것이 비교적 빠른 이동($10^4 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$)을 보여준다.

고분자 물질은 유리 전이온도(T_g) 이상의 온도 영역에서 점탄성체로서의 특징을 현저히 보여주는 영역이 존재하며 국소적인 액체와 같은 움직임을 보여



김 병 구
1988 단국대 화학과(이학사)
1990 단국대 화학과(이학석사)
1990~ 단국대 화학과(박사과정)
현재



공 명 선
1978 서울대 공업화학과(공학사)
1980 한국과학기술원 화학과
(이학석사)
1983 한국과학기술원 화학과
(이학박사)
1983~ 단국대 재료공학과
1986 조교수
1986~ 단국대 화학과 부교수
현재

Polymeric Solid Electrolyte

단국대학교 자연대학 화학과(Byung-Gu Kim and Myoung Seon Gong, Dept. of Chemistry, Dankook University, Chung-Nam, Cheonan 330-714, Korea)

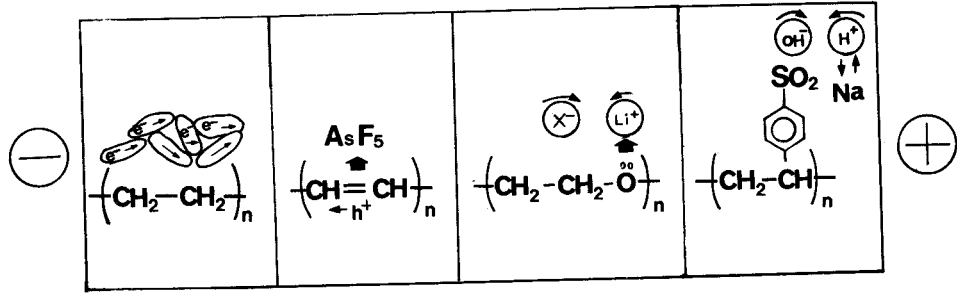


Fig. 1. Schematic of various types of conductivity of polymers.

주는데 거시적인 운동(유동)은 가교 구조로서 동결되어 있다. 그러나 이온 전도성 고분자가 전해질을 용해할 수 있는 능력을 가진 일종의 흐르는 액체와 같으며 고분자 가운데서 해리하여 생성된 carrier가 고분자 사슬의 국소 운동에 의하여 이동되기 때문에 높은 이온 전도성이 예상되었으며, 액체상이 아닌 고체막 형태의 새로운 고체 전해질로서의 발전이 가능하였다⁵⁻¹⁰ 본고에서는 활발한 연구가 진행되고 있는 이온전도성 고분자의 화학적 구조와 특성, 이온 이동과 이온전도에 미치는 몇가지 요인 및 응용 등을 소개하고자 한다.

이온 전도성 고분자의 화학적 구조

전해질을 용해, 해리하여 carrier를 생성시키며, 필요한 이온과 배위능을 가지며 carrier 이온을 빠르게 이동시키는 고분자 사슬의 운동이 있는 T_g 를 가지는 고분자는 의외로 적다.

선상 고분자 고체전해질

기본골격을 이루는 전해질 복합체의 구조식들의 예가 Fig. 2에 나타나 있다.

PEO는 대표적인 이온 전도성 고분자로 그 유도체를 포함하여 연구가 매우 집중되어 있는 고분자이다. 일련의 polyalkylene oxide $\{(\text{CH}_2)_m\text{O}\}_n$; $n=2, 3, 4$ 가 통상 다른 올레핀계 고분자와 비교하여 높은 도전율을 보여준다는 것이 보고되었으며 특히 그 경향은 PEO($m=2$)에서 현저히 나타난다.

Wright 등은 PEO와 NaSCN과 같은 알카리 금속 염이 고융점의 착체를 형성하며 비교적 높은 전도율

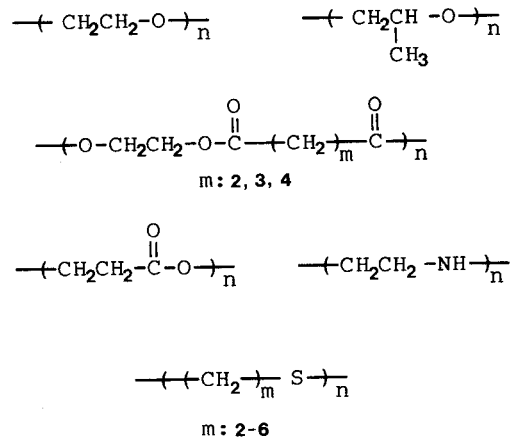


Fig. 2. Examples of basic structure of ion conducting polymer.

($\sigma_{RT}=10^{-8}\text{S cm}^{-1}$)을 보여준다는 것을 보고하였다.^{4,10}

특히 Armand는 PEO와 알카리 금속염, 특히 리튬염의 복합체가 리튬 이온 전도성 고체 전해질로서의 응용의 가능성을 열어주었다.¹¹ 이러한 연구는 비상하게 활발한 연구가 진행되어 높은 도전성, 안정성을 겸비한 고체 전해질의 개발이 가능하였다. 그러나 PEO 전해질 복합체는 다상(相)에 따라 용해에 큰 영향을 준다. 그래서 고온에서의 전도율은 양호하나 실온 부근에서의 전도율은 낮아진다. Table 1에서 각 이온 전도성 고분자의 전도도가 나타나 있다.

Table 1에서 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiClO_4 의 복합체들은 $\sigma_{RT}=10^{-8}\text{S cm}^{-1}$ 이하의 값을 보여주고 있으며 결정화 속도가 느리기 때문에 이온 전도율의 경시변화

Table 1. Ion Conductivity of Polymer/salt Complexes

Polymer	T _g (°C)	Salt	M ⁺ /Polymer	Temp. (°C)	Conductivity (S cm ⁻¹)
Polyethylene Oxide	-60	LiCF ₃ SO ₃	0.05	65	3 × 10 ⁻⁵
				125	3 × 10 ⁻³
Polyethylene Oxide	-60	LiClO ₄	0.08	65	4 × 10 ⁻⁴
				125	5 × 10 ⁻³
		LiClO ₄	0.12	30	5 × 10 ⁻⁸
				65	6 × 10 ⁻⁶
Polyethylene Succinate	-9	LiClO ₄	0.12	30	1 × 10 ⁻⁶
				65	2 × 10 ⁻⁵
		LiBF ₄	0.33	65	3 × 10 ⁻⁶
Poly-β-propiolactone	-21	LiClO ₄	0.10	70	4 × 10 ⁻⁵
				4 × 10 ⁻⁴ *	
Polyethylene Imine	-35	NaCF ₃ SO ₃	0.20	41	3 × 10 ⁻⁷
				97	6 × 10 ⁻⁵
		LiBF ₄	0.10	54	8 × 10 ⁻⁶
Polyalkylene Sulfide	-25	AgNO ₃	0.25	63	8 × 10 ⁻⁶

* rapidly cooled sample.

가 문제가 되고 있어 이러한 것을 해결하기 위하여 PEO 유도체를 이용하려는 연구가 많이 진행되고 있다.

PPO는 PEO와 유사한 주 사슬구조를 가지며 PEO보다 약한 알카리 양이온에 대한 배위능을 가지며 입체 규칙성이 없는 무정형이 사용되는데 이온전도율은 PEO 복합체와 비교하여 실온 부근에서 결정화의 영향을 보여주지 않기 때문에 높으며 50°C 이상에서는 역전되고 있다.¹²

Polyethylene succinate, poly-β-propiolactone의 LiClO₄의 복합체는 70°C에서 3.5 × 10⁻⁵ S cm⁻¹의 전도율을 보여주나 PEO와 비슷하게 결정성이 높기 때문에 결정화에 따른 전도율의 변화가 크나 급냉 시료는 비교적 높은 이온 전도성을 보여준다.^{13,14}

Polyethylene imine(PEI)¹⁵ 유도체는 PEO의 에테르의 산소 대신에 질소 원자가 치환된 구조로 전도율은 PEO와 비교하여 비교적 낮으며 polysulfide¹⁶ 염과의 복합체의 형성을 보여주며 그 전도율은 Table 1에 나타나있다.

폴리 에테르 세그먼트를 포함하는 고분자

결정화 때문에 PEO 복합체의 실온 부근에서의 도전을 증가시키기 위하여 폴리 에테르 segment를 포함한 많은 무정형 고분자가 합성되어 응용되고 있다. Fig. 3에 그들의 구조의 예 몇가지가 나타나있다.

대개 이러한 구조는 짧은 PEO 측쇄, 유연한 주사슬을 가진 comb-like 고분자이거나 짧은 PEO 사슬과 다른 단량체와의 공중합체가 이 부류에 속한다. 이 경우 짧은 PEO 사슬은 많은 경우 m=10 미만이 사용되어지며 결정화를 방지한다. 폴리 포스파젠은 hexachlorocyclotriphosphazene을 개환중합하여 선상의 polydichlorophosphazene을 얻은 다음 sodium 2-(2-methoxy-ethoxy)ethanolate와 축합하여 얻었으며 여러가지 종류의 금속염을 용해하여 무정형 복합체를 형성하는데 특히 CF₃SO₃Ag와의 복합체는 70°C에서 10⁻³ S cm⁻¹ 정도의 이온 도전을 보여준다.¹⁷ 실록산,¹⁸ methacrylate,¹⁸ styrene,²⁰ vinyl ether²¹ 등의 유도체가 이용될 수 있다. 또한 평균분자량 400

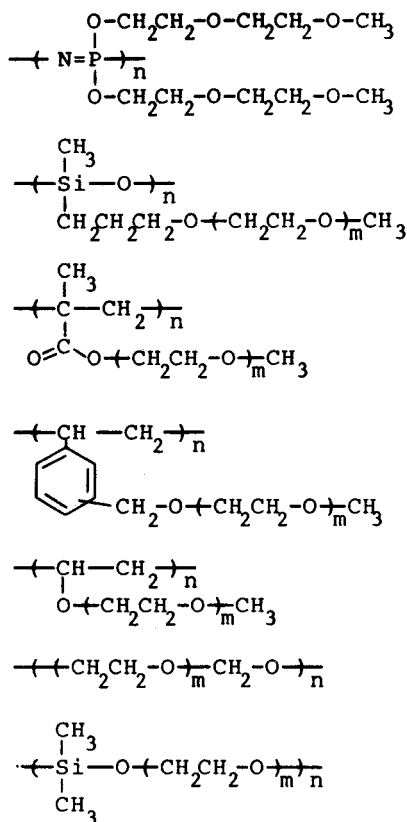


Fig. 3. Examples of ion conducting polymer containing polyether segment.

정도의 polyethylene glycol의 potassium염을 methylene chloride와 Williamson 반응을 이용하여 축합하여 얻은 고분자는 methylene oxide가 도입이 되어 무정형화 하는 고분자이다.²² 또한 dichlorosilane과 PEO와의 중합반응에 의하여 얻어진 고분자는²³ PEO segment의 길이, 전해질의 종류 및 농도가 최적화 할때 실온에서 10^{-5} - 10^{-4} S cm^{-1} 이며 실제로 PEO 복합체와 비교 할때 3~4배 정도 높게 나타난다. 그러나 T_g 가 매우 낮은 무정형 고분자이기 때문에 분자량이 낮은 경우 실온에서 액상이며 고분자량인 경우도 역학적 특성이 열악하여 경시적 유동 현상이 보여진다.

폴리 에테르의 가교 중합체

PEO에 역학적 강도를 가지게 하며 무정형화 하는데 유용한 방법은 가교제를 이용하여 가교화 하는

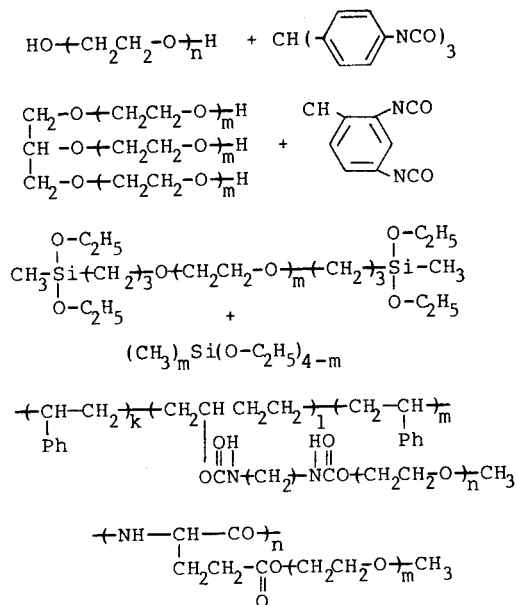


Fig. 4. Examples of EPO-based ion conducting cross-linked polymer and graft copolymer.

방법이다. 화학적 가교 이외에 T_g 가 있고 용점이 높은 segment를 가지는 단량체와 블록 및 그래프트 공중합체도 물리적 가교 역할을 하게된다. 말단 수산기가 있는 폴리 에테르의 올리고머를 우레탄 가교화 시킬 경우 비교적 높은 이온 전도성 및 역학적 강도가 견비된다.²⁴

PEO단위를 포함하는 triol과 diisocyanate 및 diacid chloride의 가교제는 동일 점간의 분자량이 높아 전자의 경우보다 높은 이온 전도성을 보여준다.²⁵ Fig. 4에서 실리콘 계 중합체는 일종의 sol-gel²⁶법을 이용한 폴리 에테르 실록산 가교체로서 가교반응은 H^+ 촉매 존재하에서 알콕시 실란과 축합하여 실록산 결합이 용이하게 생성되며 좋은 이온 전도도를 나타내준다.

또한 Fig. 4에서 스티렌-부타디엔-스티렌의 ABA형태의 블록 공중합체에 고분자 반응을 통하여 PEO segment를 도입한 예이며²⁷ 주쇄가 폴리- α -아미노산이며 강직한 helix 구조를 가지고 있으며, 유연한 PEO segment가 주 사슬에 붙어있는 특이한 구조를 가지고 있는 공중합체도 매우 효과적인 이온

전도도를 보여준다.²⁸ 앞에서 기술된 바와 같이 PPO도 이러한 가교체 형성에 이용되며 무정형 고분자의 이온 전도율을 향상시키고 역학적 성질을 향상시키는 유효한 방법이다. 가교구조를 가지는 고분자의 이온 전도도는 실온에서 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 이상을 보여주고 있다.

고분자 전해질 이온 전도체

전해질을 용해하는 전도성 고분자는 양이온 및 음이온을 이동시킬 수 있으며 특정한 이온의 수율(ion transport number, t^+)이 큰 고분자 전해질형 전도성 고분자의 합성이 최근 시도되었다. Fig. 5의 구조에 보이듯이, PEO를 포함한 methacrylate와 그의 금속염의 라디칼 공중합체,²⁹ polysiloxane,³⁰ polyphosphazene,³¹ 인산염을 포함하는 polyethylene glycol의 각체등³² 사용되어지는데 자체에 고분자/전해질의 복합체가 형성되어 이러한 고분자 양이온의 수율이 1인 이온 전도체의 이상적인 모델이다. 그렇지만, 양이온이 강한 음이온($-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$)에

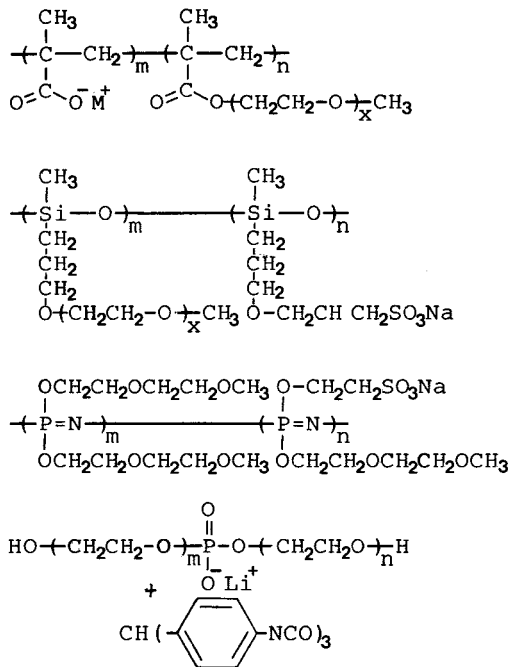


Fig. 5. Examples of ion conducting polymer containing polyelectrolyte.

속박 되어있기 때문에 도전율은 고분자/전해질 복합체보다 비교적 낮은 편($\sigma_{RT} < 10^6 \text{ S cm}^{-1}$)이다.

가소화된 고분자/전해질 복합체형 이온 전도체

가소화하여 이온 도전성을 향상시키는 방법으로는 (1) 상용성이 큰 고분자/전해질/가소제의 복합체 (2) 폴리 에테르계 고분자/전해질/가소제 복합체 (3) 고분자 전해질/폴리에테르에 의한 가소화등으로 구분되어진다.

(1)의 방법으로 PAN/LiClO₄를 ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC) 등으로 가소화,³³ polyvinyl fluoride/LiClO₄를 EC 및 γ -propiolactone³⁴으로 가소화, polyvinylpyrrolidone/LiO₃SCF₃를 polyethylene glycol³⁵로 가소화하여 얻어질 수 있는데 PAN/LiClO₄의 경우 $\sigma_{RT} = 10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 매우 높은 도전율이 나타나며 그밖의 가소제로는 최대 10^4 S cm^{-1} 까지 얻을 수 있다.³⁶ 또한 (2)의 예로 PEO/CF₃SO₃Li 복합체를 폴리 에테르계 올리고머를 사용하여 이온전도도를 증진시킨 예도³⁷ 있으며 (3)의 경우 고분자 전해질을 가소화하여 특정 이온에 대한 수율이 1인 도전체를 얻을 수 있다. 그러나 많은 경우 고분자 전해질과 가소제의 상용성이 매우 낮아서 이것을 해결해야 할 것이다. 특이한 예로 dimethyl diallyl ammonium chloride(DMDAAC), sodium styrene sulfonate의 고분자 전해질을 저분자량의 폴리 에틸렌 글리콜과 상용성을 보여주는데 DMDAA와 PEO의 경우 $\sigma_{RT} = 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 의 음이온 도전성이 나타난다.³⁸

Proton 전도체

알려져 있는 고분자 proton 전도체는 Fig. 6의 Nafion과 같은 설포산기를 함유한 불소계 고분자로 그의 수화물이 해당된다. 여타의 많은 설포산기를

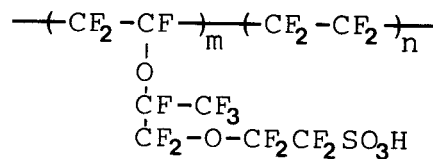


Fig. 6. Structural formula of Nafion.

함유한 고분자는 완전한 건조상태에서의 도전율은 실온에서 $10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$ 정도로 매우 작지만³⁹ 수화된 후 현저히 증대된다.⁴⁰ Nafion의 경우 $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 의 도전율을 보여준다. 또한 PVAI/ H_3PO_3 의 복합체도 수화된 상태에서 높은 proton 전도성을 보여주는데 이는 물로서 가소화된 고분자가 연속적으로 수화된 상에서 액체와 유사한 구조의 proton 전도가 일어나는 것으로 생각되고 있다.⁴¹ 최근 PEO와 무수인산의 복합체가 높은 proton 전도성을 보여준다는 보고가 있었고 $\sigma_{\text{RT}} = 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 로서 proton 전도도를 가지며 수율은 0.9 정도인 것이다.

이온 전도성 고분자의 구조상의 특징

이온 전도성 고분자의 구조상의 특징과 전도 특성은 밀접한 관계가 있다. 고분자 자신이 이온을 해리하여 이동하는 능력을 가진 것의 구조상의 특징은

1) 이온 배위능을 가지는 segment와 극성기가 조밀하고 특히 인접 극성기가 이온간 협동적 배위를 할 수 있는 구조로 이온을 용매화 해야 한다.

2) segment의 유연성이 풍부하고 이온의 용매화에 필요한 conformation이 용이해야 한다.

3) 극성기의 구조는 에테르, 에스테르, 2차 및 3차 아민과 같은 양이온에 강한 용매화 할 수 있는 전자 공여성기가 있어야 한다.

4) 고분자 사슬의 유연성을 높이고 낮은 T_g 를 가져 이온 이동성이 좋아야 한다.

1)~3) 경우 고분자/전해질 복합체의 생성과 같이 이온해리 과정에 관한 것이며 4)는 이온 이동 과정에 관계된 사항이다.

또한 이온 전도성 고분자로 응용할 때 고려되는 제문제로서의 특성은

1) 높은 이온 전도성의 온도 의존성이 작아야 한다.

2) 넓은 범위의 cyclic voltametry를 가져야 한다.

3) 목적에 합당한 이온 수율이 있어야 한다.

4) 이온 전도체/전극 계면의 형성의 용이와 전기 화학적 반응에 전극물질의 변형이 없어야 한다.

5) 양호한 성형성과 역학적 강도를 가져야 한다.

이온과 고분자의 상호작용

고분자/전해질 복합체는 많은 경우 고분자와 전해질을 공통 용매에 용해시켜 casting한 후 용매를 완전히 증발하는 방법에 의하여 필름상의 시료를 얻게 된다. PEO의 경우 acetonitrile, methanol 등의 용매가 주로 이용된다. 이온 전도성 고분자는 이온과의 상호작용이 강하여 고분자는 단독으로 용해하지 않는 용매에 전해질이 공존하면 용해가 된다(염용 효과). 용매 용해성이 없는 가교중합체는 전해질을 용해한 prepolymer는 가교제와 직접 반응하여 복합체를 얻을 수 있으며,⁴² 가교제를 합성 후 전해질 용액에 침적한 후 건조하는 방법,⁴³ 증착법을 써서 복합체를 형성할 때 고분자 중의 쌍극자(배위자)와 이온과의 상호작용에 의해 용해가 이루어지며 무정형 고분자의 복합체는 고분자를 용매로 하는 전해질의 고용체(solid solution)인 것이다. PEO와 PEI와 같은 결정성 고분자는 고분자와 전해질의 물비가 일정한 착체결정을 형성하기 때문에 통상 용해시 무정형상을 함유한 복합체가 된다.

Table 2에 PEO와 PPO의 복합체를 형성할 때 전해질이 나타나 있다. 특히 PEO는 많은 금속염과 복합체를 형성하고 용존 이온을 전도한다. 이 이외에 용존이 가능한 금속이온으로는 Ag^+ , Cd^{2+} , La^{2+} , Ni^{2+} 등도 있다.

복합체 조성 변화시 전해질의 양과 이온전도성 및 물성

고분자와 전해질의 복합체의 전도성 및 물성은 두 성분의 비에 따라 크게 영향을 받는다. Figs 7과 8에 PEO와 LiCF_3SO_3 및 LiClO_4 의 조성 변화시 전도도 변화가 나타나 있다.

또한 이온전도성 고분자의 복합체형성의 경우 전해질 농도의 변화시 T_g 의 현저한 변화가 나타난다. Fig. 9에 폴리 이타콘산 에스테르의 T_g 변화를 보여

Table 2. Complex Formation Between Various Monovalent or Divalent Metal Salts and PEO or PPO*

Cation	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl ⁻	+	-	-	-	-	-	+	-	+	+	+
Br ⁻	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+
I ⁻	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
NO ₃ ⁻	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
SCN ⁻	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
ClO ₄ ⁻	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
CF ₃ SO ₃ ⁻	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
BF ₄ ⁻	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AsF ₆ ⁻	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
BPh ₄ ⁻	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

* PEO / PPO (+) 복합체 형성, (-) 용해성, (↑) 고농도, 고온 상분리

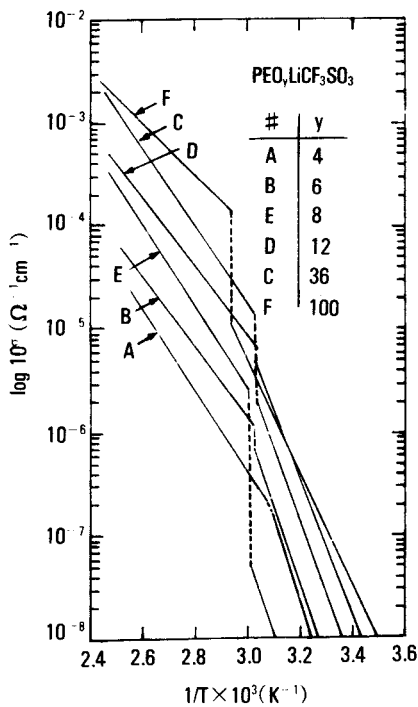


Fig. 7. Arrhenius plots for conductivity in the PEO-LiCF₃SO₃ system at different concentrations.

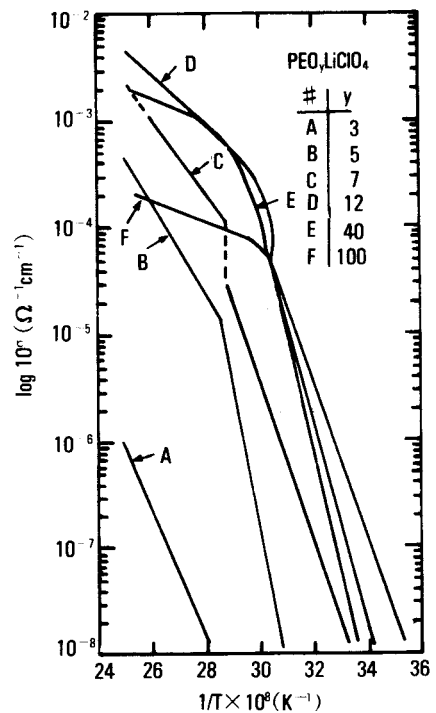


Fig. 8. Arrhenius plots for conductivity in the PEO-LiClO₄ system for various concentrations.

주고 있다.

전해질의 농도에 따라 그 증대 정도가 다르지만 NaClO₄의 경우 그 농도 범위에서 90°C에 가장 증대

된다.⁴⁵ 이러한 T_g의 현저한 변화는 이온배위능을 가진 고분자 segment가 이온과 상호작용하여 일정한

천이적 가교점이 생기며 이 가교 밀도의 변화로서 설명되고 있다.

전해질 농도가 저농도 일때 그 결정화가 억제되어 결정화도와 결정화 속도가 저하되는데 순수한 고분자와 착체의 양쪽의 용점이 나타나며 착체의 전해질 조성이 높은 경우 착체 단독의 용점이 나타나는 것을 Fig. 10 PEO-NaI의 연성 변화대 DSC 변화에서 알 수가 있다.⁴⁶

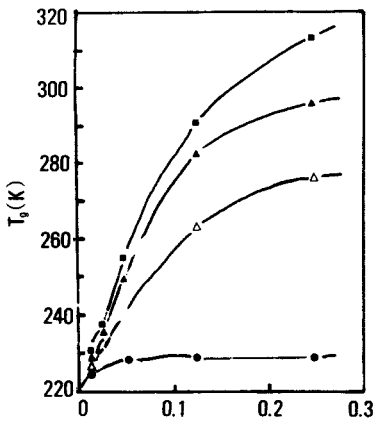


Fig. 9. Salt concentration dependency of T_g of ester of itaconic acid and PPO oligomer ($m=17$): ■, NaClO_4 ; Δ , LiClO_4 ; \blacktriangle , ZnCl_2 ; \bullet , LiCl .

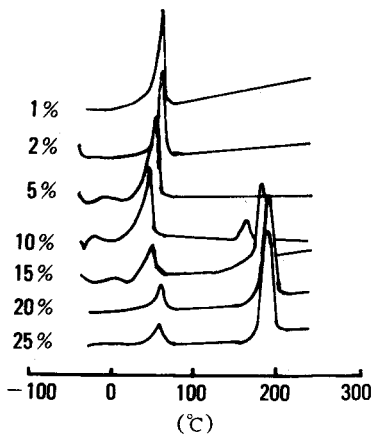


Fig. 10. DSC curve of PEO/LiI complex at various concentration of salt.

이온전도율과 온도의존성

이온 전도성 고분자는 매우 복잡한 다상 구조를 가지고 있기 때문에 온도변화시 전도상의 분율 및 조성의 변화가 도전율의 온도 의존성에 큰 영향을 주고 있다.

여러가지 고분자에 대한 전도율과 온도 의존성이 Fig. 11에 나타나 있다. 이온 전도성 고분자의 도전율(σ)의 온도 의존성은 대부분의 경우 3가지로 구분된다.

1) $\log \sigma$ 대 $1/T$ 이 직선관계이며 Arrhenius식을 따른다. 그러나 특정 온도에서의 기울기가 변하며, 활성화 에너지도 변하는 경우.

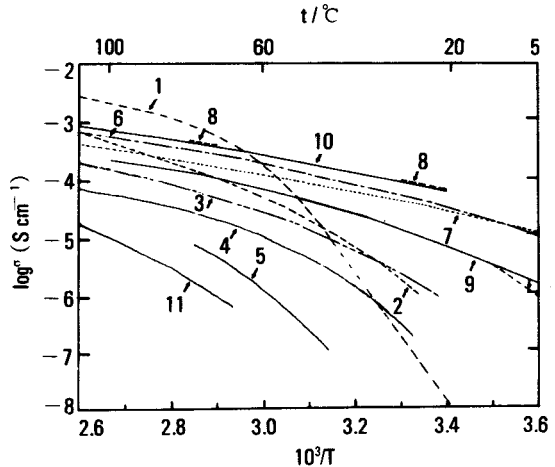


Fig. 11. Conductivity vs. $1/T$ °K for polymer salt complexes: 1. PEO/ LiClO_4 (12/1), 2. gamma-radiation crosslinked PEO/ LiClO_4 (8/1), 3. PPO/ LiCF_3SO_3 (9/1), 4. polyethylene adipate/ LiCF_3SO_3 (4/1), 5. polyethylene succinate/ LiBPh_4 (6/1), 6. polyphosphazene/ LiCF_3SO_3 (16/1) from Ref. 17, 7. crosslinked polyphosphazene/ LiCF_3SO_3 (32/1) from Ref. J. S. Tong and D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 270(1987). 8. linear polysiloxane/ LiClO_4 (25/1) from Ref. D. Fish and Smid, *Polym. Prepr.*, 27, 325(1986). 9. Triol type PEO crosslinked with difunctional urethane/ LiClO_4 (50/1), 10. PEO-PPO-PEO block copolymer crosslinked with trifunctional urethane/ LiClO_4 (20/1). 11. Poly(N-methylaziridine)/ LiClO_4 (8/1).

2) $\log \alpha$ 대 $1/T$ 이 Arrhenius식을 따르지만 일정 온도 이상에서 볼록한 곡선이 나타나는 경우.

3) 측정온도 전 범위에 걸쳐서 \log 대 $1/T$ 이 볼록한 곡선을 보여주는 경우.

Fig. 12에 PEO 복합체로 전형적인 3가지 경우의 온도 의존성을 보여주는 예이다. 1)의 경우 온도의 의존성은 측정온도 전체에서 비교적 높은 결정성이 있는 PEO 복합체의 경우에 관찰된다. PEO/ CF_3SO_3Li 복합체의 경우 $60^\circ C$ 부근에서 불연속점이 보여지며 PEO의 용해에 해당되는데 이 온도 이상에서 이 도전율은 전도상 중의 전해질 농도가 증가하여 T_g 가 상승하고 결정도, 무정형상 분율에 변화에 따라 분자운동성의 큰 변화가 있기 때문이다.¹²

2)형의 온도 의존성은 온도 상승시 결정성에서 무정형으로 변화하는 이온전도성 고분자의 경우로 보여진다. PEO/ $KSCN$ 또는 PEO/ $LiClO_4$ 와 같은 결정성 착체를 형성되는 것이 착체 조성보다 낮은 전해질 농도에서는 착체의 용점이 급격히 저하되어 PEO의 용점 부근에서 일어난다. 이러한 온도에서는 완전한 무정형으로 변화가 수반되기 때문이다.⁴⁷

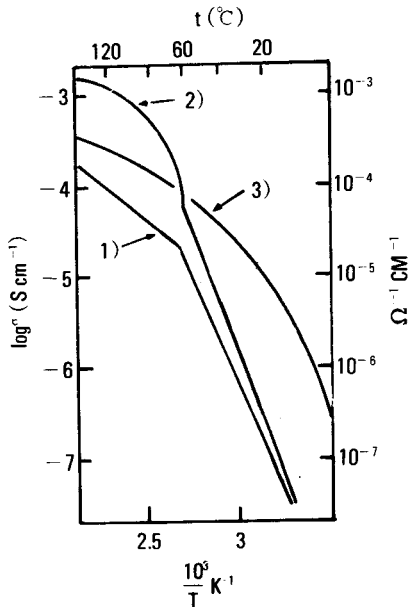


Fig. 12. Conductivity vs temperature for various alkali metal thiocyanates : 1) PEO_{1.5}NaSCN, 2) PEO_{1.5}KSCN, 3) PEO₈CsSCN.

1)과 2)의 경우 온도 변화에 따라 히스테리시스를 수반하는데 강한 과정이 통상 승은 과정보다 높은 도전율이 관찰된다.

측정온도 전 범위에 걸쳐서 무정형인 이온 전도성 고분자는 도전율의 온도의존성이 3)형의 거동으로 나타난다. PEO/ $CsSCN$ 복합체의 경우 양이온의 이온 반경이 크기 때문에 결정성 착체가 형성되기 보다는 무정형 착체가 형성된다. 대개 폴리 에테르 세그먼트를 가지는 공중합체에 도입된 짧은 PEO는 측쇄 및 주쇄에 포함되어 결정화가 억제되어 대부분 3) 형태의 온도 의존성을 보여준다.⁴⁸ 이 경우의 온도의존성은 Vogel-Tamman-Fulcher(VTF)⁴⁹식에 따른다. $\sigma(T) = (A/\sqrt{T}) \exp[-B/(T-T_0)]$ 여기서 $\sigma(T)$ 는 온도 T에서 전도율, A, B는 상수, T_0 는 이상적인 T_g (configuration entropy가 0인 온도)이다.

이온 수율(Ion transport number, t^+)

고분자/전해질 복합체에서 이온의 전도는 양·음 이온 모두가 가능하다. 이온 수율은 이온 전도율, cyclicvoltamogram과 같이 이온 전도체를 전기화학적으로 응용할 때 실제로 중요한 기본적인 물성치이다. 이온 수율에 관해서는 PEO와 리튬염의 복합체가 비교적 많이 보고되었으며 측정 방법으로는 impedance 측정,⁵⁰ 직류 분극 측정,⁵¹ Tubandt,⁵² 농염 전지의 기전력 측정,³ Hifforf 방법⁵⁴ 이외에 pulsed-field-gradient NMR⁵⁵ 등을 이용하는 방법이 있다. Table 3에 이온 수율치가 나타나 있다.

양이온의 수율의 측정치는 보통 0~0.7 사이의 범위에 분포하는데 이는 주로 이온 회합(association)에 기인한다. 또한 온도 및 전해질의 농도에 크게 영향을 받으며 양이온의 이온 반경, 전하에 의해서도 크게 좌우된다. 대개 알칼리 금속의 복합체는 고분자 사슬과 이온이 강하게 배위하고 있지만 0.5이하로 나타나고, PEO와 2가 금속과의 복합체는 Mg^{2+} , Ca^{2+} 의 염의 경우 0인 반면 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 의 염의 경우에는 이동이 가능하다.⁵⁷

참 고 문 헌

Table 3. Ion Transport Number of PEO/various Salt Complex

Salt	M ⁺ /0	Temperature (°C)	t ⁺	Method
LiSCN	0.22	110	0.55	1
LiSO ₄	0.12	112	0.27	
LiAlCl ₄	0.12	100	0.50	2
LiAsF ₆	0.12	100	0.55	
LiPF ₆	0.12	100	0.47	
LiCF ₃ SO ₃	0.12	100	0.46	
LiBF ₄	0.12	100	0.38	
LiCF ₃ SO ₃	0.11	90	0.46	1+2
LiCF ₃ SO ₃	0.03	90	0.70	3
LiClO ₄	0.12	90	0.25	
LiI	0.12	90	0.34	
NaSCN	0.12	67	0.39	5
		157	0.52	
	0.08	67	0.29	
LiCF ₃ SO ₃	0.12	155	0.34	4
		175	0.41	
LiClO ₄	0.17	80~122	0.23	
	0.12	80~122	0.18	
	0.05	50	0.17	
		122	0.28	

1. impedance measurement methode, 2. chronoampereometry, 3. electromotive force measurement 4. 5. pfg-NMR method

맺 음 말

지금까지 이온 전도성을 보여주는 고분자 고체 전해질의 화학적 구조 특성을 고찰하고 이온 전도도에 영향을 주는 몇가지 요인에 대하여 살펴 보았다. 현재 전기 화학 전지로서 고체 전해질 전지(lithium battery), microelectronics용 소형 박막 전지, 연료 전지, 태양 전지, 광 2차 전지에 이용되고 있다. 또한 습도 센서 및 이온 센서등에 응용되고 있으며 electrochromic device에도 이용되고 있다. 향후 전기 전도체 위에 큰 면적의 박막 형성이 가능하고, 고 이온 전도성이며, 접착성이 우수하고 다층 도포도 가능하다. 또한 제조 공정이 간단하며 향후 여러가지 이용이 기대된다.

1. R. H. Baugham et al, Conductive polymers, Plenum Publ. Corp., New York, 1981, p. 137.
2. N. Mermilliod and F. Petit, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1073 (1986).
3. 溫度計測 センサのマニコアル, 溫度計測 センサ 研究會, 學社, (1990).
4. D. E. Fenton, J. E. Parker and P. V. Wright, *polymers*, **14**, 589 (1973).
5. M. B. Armand and M. Duclot, Eur. Pat. 0013109, Prior. Fr. 7832976.
6. J. R. MecCallum and C. A. Vincent eds., "Polymer Electrolyte Reviews 1", Elsevier, London, 1987.
7. 緒方 直哉, 導電性 高分子, 講談社, 1990.
8. T. A. Skotheim, "Electroresponsive Molecular and Polymeric System", vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
9. A. E. Binks and A. Sharples, *J. Polym. Sci.*, A-2, **6**, 407 (1968).
10. P. V. Wright, *Br. Polym. J.*, **7**, 319 (1975).
11. M. B. Armand and M. J. Duclot, "Fast ion Transport in Solid", Elsevier, New York, p. 131, 1979.
12. D. Fauteux and C. Robitaille, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 315 (1986).
13. M. Watanabe, N. Ogata and Z. Ohtaki, *Macromolecules*, **17**, 2908 (1984).
14. C. K. Chiang and T. Takahashi, *Macromolecules*, **18**, 825 (1985).
15. C. S. Harris, D. F. Shriver and M. A. Ratner, *Macromolecules*, **19**, 987 (1986).
16. S. Claucy, D. F. Shriver, *Macromolecules*, **19**, 606 (1986).
17. H. R. Allcock, D. F. Shriver, *Macromolecules*, **19**, 1508 (1986).
18. A. Bouridah, H. Cheradam and J. F. Lenest, *Solid State Ionics*, **15**, 233 (1985).

19. D. W. Xia and J. Smid, *Solid State Ionics*, **14**, 221 (1984).
20. A. Revillon and T. Hamaide, *Polym. Bull.*, **6**, 235 (1982).
21. J. M. G. Cowie, A. C. S. Martin and A-M. Firth, *Br. Polym. J.*, **20**, 247 (1988).
22. J. R. Caraven, J. R. M. Giles, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 81 (1986).
23. K. Nagaok and M. Watahabe, *J. Polym., Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 659 (1984).
24. A. Kilis, T. F. LeNest, H. Cheradame, *Makromol Chem.*, **183**, 2835 (1982).
25. M. Watahabe, *Polym. J.*, **17**, 549 (1985).
26. M. Fujita and K. Honda, unpublished data.
27. F. M. Gray, C. A. Vincent and J. R. M. Giles, *Macromolecules*, **21**, 392 (1988).
28. 渡正義, 緒方直哉, 高分子學會. 子稿集, **36**, 744, 2111 (1987).
29. N. Kobayashi, T. Hamada and E. Tsuchida, *Polym. J.*, **18**, 661 (1986).
30. G. Zhou, I. M. Khan and J. Smid, *Polym. Commun.*, **30**, 52 (1989).
31. S. Ganapathiappm, K. Chen and D. F. Shriver, *Macromolecules*, **21**, 2301 (1988).
32. J. F. LeNest, A. Gandini, H. Cheradame and J. P. Cohen, *Polym. Commun.*, **28**, 302 (1987).
33. M. Watanabe, M. Kanba and I. Shinohara, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **2**, 741 (1981).
34. E. Tsuchida and K. Tsunemi, *Electrochim. Acta*, **28**, 591 (1983).
35. R. Spindler and D. F. Shriver, *Macromolecules*, **19**, 347 (1986).
36. I. E. Kelly, J. R. Owen and B. C. H. Steele, *J. Power Sources*, **14**, 13 (1985).
37. I. E. Kelly, J. R. Owen and B. C. H. Steele, *J. Electroanal. Chem.*, **168**, 467 (1984).
38. L. C. Hardy and D. F. Shriver, *Macromolecules*, **17**, 975 (1984), L. C. Hardy and D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3823 (1985).
39. R. A. Wallac, *J. Appl. Phys.*, **42**, 3121 (1971).
40. J. P. Randin, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1215 (1982).
41. M. B. Armand, Abstracts of 1st International Symposium on Polymer Electrolyte, St. Andrews, Scotland, June, 1987.
42. A. Kills, J. F. Lenest, A. Gandini and H. Cheradame, *Macromolecules*, **17**, 63 (1984).
43. M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata and Z. Ohtaki, *Polym. J.*, **17**, 549 (1985).
44. Y. Ito, K. Syakushiro and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **18** and **19**, 277 (1986).
45. J. M. G. Cowie and A. C. S. Martin, *Polymer*, **28**, 627 (1987).
46. C. K. Chiang and J. Aarons, *Solid State Ionics*, **9** and **10**, 1121 (1983).
47. M. Watanabe and N. Ogata, *Solid State Ionics*, **18** and **19**, 338 (1986).
48. 渡正義, 鈴木晶子, 讚井浩平, 緒方直哉, 日化誌, 428 (1986).
49. H. Vogel, *Phys. Z.*, **22**, 645 (1921), G. Tamman and W. Hesse, *Z. Anorg. Chem.*, **156**, 245 (1926).
50. J. E. Weston and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **7**, 81 (1982).
51. M. Z. A. Munshi, B. B. Owens and S. Nguyen, *Polym. J.*, **20**, 597 (1988).
52. J. F. LeNest, H. Cheradame and A. Gandini, *J. Power Source*, **14**, 27 (1985).
53. A. Bouridah and M. B. Armand, *Solid State Ionics*, **18** and **19**, 287 (1986).
54. G. G. Cameron, G. A. Sorrie, *Br. Polym. J.*, **20**, 199 (1988).
55. C. Bridgel, A. V. Chadwick and M. R. Worboys, *Br. Polym. J.*, **20**, 207 (1988).
56. R. Hug, G. Chiodelli and G. C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 524 (1988).