

PAN-PVDF-PEGME Blend계 고분자 전해질의 전기화학적 특성

柳光善* · 李啓中[†] · 柳光環[†] · 蔡聖求 · 張舜浩

한국전자통신연구원 원천기술연구본부

[†]선문대학교 화학과

(1998. 12. 1 접수)

The Electrochemical Properties of PAN-PVDF-PEGME Blend Polymer Electrolyte System

Kwang-Sun Ryu*, Gyejoong Lee[†], Kwangkyoung Liou[†],
Seong-Gu Kang, and Soon Ho Chang

Electronics and Telecommunications Research Institute, Taejeon 305-600, Korea

[†]Department of Chemistry, Sunmoon University, Chungnam 336-840, Korea

(Received December 1, 1998)

요약. PAN-PVDF-PEGME 블렌드(blend)계의 고분자 전해질을 만들어 전기화학적 특성을 조사하였으며 PEGME의 첨가에 따른 물성변화를 측정하였다. PEGME가 첨가되면서 PVDF의 결정성은 감소하고, 이온 전도도는 대부분 $\sim 10^{-3}$ S/cm의 이온 전도도를 나타내므로 고분자 전해질로 사용이 가능하다. 또한 이온 전도도의 온도의존성으로부터 PEGME의 첨가량이 증가할수록 효과적으로 높은 이온 전도도를 갖는 통로가 생겨 이온 전도도가 증가하는 것으로 예상할 수 있다. SPE 2(10 wt% PEGME)에서 가장 큰 양이온 수율을 나타내고 있으며 PEGME의 양이 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있다. PEGME를 첨가하지 않은 SPE 1(PAN-PVDF계) 고분자 전해질의 전기화학적으로 안정한 영역은 ~ 4.3 V인 반면에 PEGME를 첨가한 SPE 2-4(PAN-PVDF-PEGME계) 고분자 전해질은 ~ 4.6 V까지 전기화학적으로 안정한 것을 알 수 있다. 또한 이 고분자 전해질을 사용하여 전지를 구성하여 충방전 성능을 비교하여 보면 PEGME를 첨가함에 따라 방전 용량이 증가함을 알 수 있다. 즉 PEGME를 첨가함에 따라 이온 전도도가 증대되며, 전기화학적으로 안정한 영역이 넓어질뿐만 아니라 전지구성시 방전 성능도 향상됨을 알 수 있다.

ABSTRACT. The electrochemical properties of PAN-PVDF-PEGME blend polymer electrolyte system are investigated and the physical properties are also measured with varying the content of PEGME. This PEGME partially reduces the crystallinity of PVDF. The ionic conductivities of the polymer electrolytes are about 10^{-3} S/cm, which may be applicable to a constituent of lithium secondary battery. From the temperature dependence of ionic conductivity, it is suggested that the ionic conductivity increases with the PEGME content due to the formation of effective ion-conducting path. The cation transference number reaches its maximum value for the electrolytes (SPE 2) with 10 wt% PEGME and then decreases for further increase of PEGME content. The electrochemically stable range of SPE 1 (without PEGME) is about 4.3 V, but SPE 2-4 (PAN-PVDF-PEGME system) is about 4.6 V. When these polymer electrolyte are used as electrolyte in rechargeable battery and the cell performances are tested, the discharge capacity increases with the amount of PEGME. Therefore, PEGME increases the ionic conductivity, extends the electrochemical stable range, and finally improves the discharge capacity of cell adopting the electrolyte system.

서 론

전자, 통신 및 컴퓨터 산업이 급속히 진전됨에 따라 오래 사용할 수 있으며 가볍고 에너지 밀도가 큰 2차전지 개발에 많은 관심이 집중되어 왔다. 그 중 가장 각광을 받고 있는 것 중의 하나가 리튬 2차전지이나 성능, 안전성 및 제조 방법상의 문제 해결을 위한 많은 연구들이 이루어지고 있다.^{1,2}

우선 리튬 2차전지를 전해질의 관점에서 분류하면 크게 비수용성 유기용매를 사용하는 액체 전해질과 고분자, 리튬 금속산화물 등을 사용하는 고체 전해질로 나눌 수 있다. 액체 전해질, 즉 비수용성 유기용매에 리튬염이 용해된 용액은 전극과 접촉하고 있을 때 유기 분자의 산화, 환원 등에 의해 전기화학적 안정성의 제약을 받을 뿐만 아니라 용매가 리튬 이온과 함께 전극 내로 확산됨으로써 전극의 과도한 부피 팽창을 초래하여 전극의 열화를 야기한다. 또한 흔히 사용되는 유기용매들은 휘발성이 크고 환경 유해 물질들이 대부분이다. 이러한 단점을 보완하기 위해 고분자전해질의 필요성이 인식되었고 1978년 Armand 등³에 의해 poly(ethylene oxide)[PEO]와 리튬염의 착체로 이루어진 리튬 고분자전해질이 처음으로 제시되었다. PEO를 근간으로 하는 착체는 용매가 전혀 없는 형태의 전해질로써 보고되었고 특히 그 일반성이 확립된 후에는 많은 주목을 받았다. 그러나 초기의 PEO-리튬염 착체 고분자전해질은 80~100°C의 고온에서는 10^{-4} S/cm 이상의 이온전도도를 유지하나 상온에서는 너무 낮기 때문에 ($< 10^{-6}$ S/cm) 실제 리튬 2차전지에 적용하기에는 문제점을 가지고 있었다. 그 후로 고분자 사슬의 분자운동을 원활하게 함으로써 이온전도도를 증가시키기 위하여 PEO의 구조를 변형시키는 방법, 즉 고분자의 주쇄(backbone chain)에 짧은 ethylene oxide 사슬을 붙여서 형성된 comb 형태의 PEO와 리튬염으로 형성된 착체,⁴ 작은 분자량의 PEO를 선정하여 리튬염과의 착체를 형성시키고 기계적 성질을 향상시키기 위해 crosslinking 하는 방법 등⁵을 이용하여 상온에서 10^{-4} ~ 10^{-5} S/cm의 이온전도도의 값을 갖는데 까지 발전하였다. 또한 poly(bis(methoxy ethoxy ethoxy) phosphazane) 고분자를 이용하여 상온에서 5×10^{-5} S/cm 이상의 이온전도도를 갖는데 성공하였다.⁶

1980년대의 대부분의 고분자전해질 시스템은

PEO-리튬염 착체 거동의 연구가 주류를 이루었는데 이것은 PEO가 쉽게 적용될 수 있고 또한 실험적으로 간단하게 제조될 수 있기 때문이었다. 최근에는 제3세대 고분자전해질로써 가소제를 첨가하여 상온에서의 이온전도도를 향상시키는 방법들이 개발되었으며 상온 이하에서도 10^{-3} S/cm 이상의 이온전도도를 갖는 젤(gel) 형태의 고분자전해질이 개발되고 있다. 쌍극자 모멘트를 갖는 poly(acrylonitrile)[PAN], poly(vinylidene fluoride)[PVDF] 그리고 poly(methyl methacrylate)[PMMA] 등의 고분자들을 이용한 젤 형태의 전해질은 유기용매에 용해된 리튬염이 고분자 매트릭스내에 잡혀 있는 형태의 전해질로써 1975년에 Feuillade와 Perche⁷에 의해 처음으로 도입된 바 있다. 이후 PAN계 고분자전해질은 Watanabe,⁸ Abraham 등⁹에 의해 상온에서 10^{-3} S/cm 이상의 높은 이온전도도를 갖는 형태로 발전되어 상온형 리튬 고분자 2차전지에 적용할 수 있는 기본적인 목표가 달성되었다.

본연구에서는 현재 고분자전해질 개발분야에서 많은 주목을 받고 있는 PAN과 PVDF의 장점을 이용하면서 다른 고분자를 첨가한 새로운 블렌딩(blending) 고분자전해질을 만들어 고분자전해질 자체의 물성 뿐만 아니라 전지에 적용하였을 때의 성능 개선을 기하고자 하였다. 고분자는 PAN, PVDF, poly(ethylene glycol) methyl ether(PEGME)를 블렌딩하고 리튬염(LiClO₄)과 ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC)를 사용하여 고분자전해질을 만들었다. 이들의 전기화학적인 특성을 조사하였으며 PEGME의 첨가에 따른 물성변화를 측정하여 PEGME의 블렌딩효과를 살펴보고, 이들 고분자전해질을 실제 채용한 리튬 고분자 전지를 구성하여 전지의 충방전 성능도 비교하였다.

실 험

PAN-PVDF-PEGME 블렌드계 고분자전해질의 제조. PAN-PVDF-PEGME계 고분자전해질에서 사용된 PAN은 비정질상이며 중량평균분자량은 86,200이며 수평균분자량은 22,600이다. PVDF의 중량평균분자량은 534,000이며, PEGME의 수평균분자량은 750으로 이들 모두 Aldrich Chemical Co.의 것을 사용하였다. 또한 사용된 리튬염은 LiClO₄(95%, Aldrich

Chemical Co.)로써 전처리 없이 이용하였다. 젤 형태의 고분자 전해질을 제조하기 위하여 EC(Grant Chemical, electrolyte grade), PC(99%, Aldrich Chemical Co.)가 1:1(몰비)로 혼합된 용매에 리튬염(LiClO₄)을 첨가하고 그 후에 일정량의 PAN, PVDF, PEGME를 첨가하여 장시간(약 24시간)동안 혼합하였다. 완전히 균일한 혼합이 이루어진 후에 120°C까지 서서히 가열하여(약 5시간동안) 녹인 다음 이를 예열된 유리 판에 붓고 doctor blade를 이용하여 두께 185~280 μm의 고분자 전해질을 제조하였다. 이상의 모든 실험은 Ar 가스가 충전된 glove box 안에서 실시하였다. 시료 제조시 조성과 시료 종류는 Table 1과 같다.

X-선 회절 측정. 고분자 전해질의 결정성 분석을 위해서 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석을 실시하였다. 주사 속도는 2.00°/min, 출력세기는 40 KV/30 mA이었고 10° < 2θ < 60°의 범위에서 측정하였다.

이온전도도 측정. 고분자 전해질의 이온전도도는 A.C. 임피던스법(Solatron SI 1260 impedance/Gain-phase analyzer)으로 측정하였다. 이때 섭동전위(perturbation voltage)는 5 mV로 하였으며 주파수 범위는 3.2 MHz~0.1 Hz로 설정하였고, 온도 범위는 20~80°C의 범위에서 측정하였다. 사용된 전극은 non-blocking 전극인 리튬 전극(SS/Li/PE(polymer electrolyte)/Li/SS(stainless steel))을 사용하였다. 그리고 이온전도도(σ_{ion} [S/cm])는 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$\sigma_{ion} = t/[R_i \cdot A]$$

여기서 t[cm]는 고분자 전해질의 두께, R_i[Ω]는 임피던스 스펙트럼으로부터 구한 계면 저항, A[cm²]는 고분자 전해질의 표면적이다.

리튬 양이온 수율 측정. 리튬 2차전지에서 전하 운반체는 이온들이고 이 이온들 중 리튬 양이온의 거동이 매우 중요하다. 따라서 전해질 내에서 양이온의 이동도가 음이온의 이동도에 비해 높아 전체적

으로 이온전도도에 기여하는 리튬 양이온의 비율이 높은 것이 바람직하다. 이때 이온전도도에 기여하는 리튬 양이온의 비율을 양이온 수율(cationic transference number)이라 하며, 최근에 Vincent 등¹⁰에 의해서 제안된 바 있는 A.C. 임피던스와 D.C. 분극(polarization)을 병행한 방법을 이용하였다.

먼저 SS/Li/PE/Li/SS cell의 A.C. 임피던스 분석으로부터 초기 계면 저항(R_{i,0})을 얻는다. 여기에 일정한 전위차(ΔV=~-10 mV)를 가하면 리튬 전극의 산화 환원 반응에 따른 패러데이 과정에 의해 이에 상응하는 전류가 흐르게 된다. 이 전류값을 시간에 따라 측정하면 최종적으로는 정상 상태에 도달함을 관찰할 수 있다. 전류값이 일정한 값에 도달하면 D.C. 분극 실험을 끝내고, 다시 이 cell의 A.C. 임피던스 스펙트럼을 얻어 정상 상태에서의 계면 저항(R_{i,s})을 구한다. D.C. 분극 실험에서 얻어진 초기 전류값을 I₀, 정상 상태 전류값을 I_s라 하면 양이온 수율은 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$t = [I_s(\Delta V - I_0 R_{i,0})] / [I_0(\Delta V - I_s R_{i,s})]$$

전기화학적 안정성 측정. 고분자 전해질을 리튬 2차전지에 응용하기 위해서는 사용하는 전위 범위 내에서 산화 환원 반응에 따른 열화 반응이 일어나지 않아야 한다. 정극활물질(LiCoO₂ 등)의 사용을 위해서는 4.5 V vs. Li⁺/Li 이상의 높은 전기화학적 안정성을 갖는 고분자 전해질의 개발이 필요하다. 이를 시험하기 위해서는 고분자 전해질의 전기화학적 안정성 범위를 측정함이 필요한데, 이를 위하여 선형 전위주사(linear sweep voltammetry) 실험을 하였다. 작업 전극으로는 SS 전극을 사용하고, 기준 전극 및 상대 전극으로는 리튬 전극을 사용하여 일정한 주사 속도(0.50 mV/sec)로 전압을 인가하여 전류를 측정하였다. 2.0~5.0 V(vs. Li⁺/Li) 전위구간에서 실시하였다. 전압 변화에 따른 전류 변화로부터 전기화학적 안정 전위 범위를 구하였다.

Table 1. The compositions and sample names for PAN-PVDF-PEGME blending polymer electrolyte system

Sample Name	Component	Composition (wt%)
SPE 1	PAN-PVDF-LiClO ₄ -(EC+PC)	11.3-1.25-11.45-76
SPE 2	PAN-PVDF-PEGME-LiClO ₄ -(EC+PC)	9.99-1.25-1.33-11.49-75.93
SPE 3	PAN-PVDF-PEGME-LiClO ₄ -(EC+PC)	8.75-1.25-2.55-11.49-75.96
SPE 4	PAN-PVDF-PEGME-LiClO ₄ -(EC+PC)	7.50-1.25-3.79-11.49-75.97

충방전 특성 측정. 위에서 제조된 고분자전해질의 실제 전지용용성을 알아보기 위해 Li/PE/LiCoO₂로 전지를 구성하여 충방전 실험을 실시하였다. 충방전 실험은 정전류 방법으로 실시하였으며 전위구간은 2.8~4.3 V로 설정하였고 전류밀도(current density)는 0.25 mA/cm²로 하였다.

결과 및 고찰

PAN-PVDF-PEGME 블렌드계 고분자전해질에 대한 고분자전해질 자체의 결정성을 알아보기 위해 XRD 실험을 하여 결과를 Fig. 1에 나타내었다. PAN 자체만의 XRD 스펙트럼은 ~20° 정도에서 높은 피크가 무결정성같이 나타난다. 반면 PVDF 자체만의 XRD 스펙트럼은 ~17°, ~21°, ~27°에서 큰 피크가 나타난다.¹¹ PAN의 양이 PVDF 양보다 많은 블렌드 계에서는 PAN이 PVDF보다 상대적으로 피크 강도(intensity)가 커서 PAN의 피크와 유사해질 것이

다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 이 고분자전해질에서도 PAN의 피크가 지배적이고 작은 PVDF 피크가 존재하는 것을 알 수 있다. 그리고 PEGME를 첨가함에 따라 2θ=17.6와 29의 피크는 점점 감소하거나 없어지는 것을 알 수 있으며, 2θ=21.2의 피크는 PEGME의 양이 증가하여도 변함이 없는 것을 알 수 있다. 즉 PEGME를 첨가함에 따라 상대적으로 소량 존재하는 PVDF의 결정성에 영향을 주는 것을 알 수 있다. 이 결과는 PVDF-PEGDME계 고분자전해질의 결과⁹와 잘 일치한다.

이 고분자전해질의 리튬 이온의 전도도와 그 온도의 의존성을 알아보기 위해 상온전도도뿐만 아니라 온도를 달리하여 이온전도도를 측정하였다. 상온전도도값은 Table 2에 정리하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 대부분 ~10⁻³ S/cm의 이온전도도를 나타내므로 고분자전해질로 사용이 가능하다. PEGME를 사용하지 않은 SPE 1의 이온전도도값은 5.63 × 10⁻³ S/cm이며 PEGME를 첨가하면 이온전도도 값이 감소하였다가 PEGME의 첨가량이 증가할수록 이온전도도가 8.55 × 10⁻³ S/cm까지 증가하는 것을 알 수 있다.

이온전도도의 온도에 대한 의존성은 이온 전도가 일어나는 메커니즘에 대한 정보를 제공한다. 일반적으로 logσ와 1000/T의 관계가 직선성을 가지고 있으면 전도도의 온도의존성은 Arrhenius 식으로 나타낼 수 있다. 그러나 Fig. 2는 logσ와 1000/T의 그림으로 직선성에서 벗어나므로 고분자전해질의 이온전도도 온도의존성은 일반적으로 Vogel-Tamman-Fulcher(VTF) 식¹²으로 설명이 가능하다.

$$\sigma(T) = AT^{-1/2} \exp(-B/(T - T_0))$$

여기서 σ(T)는 온도 T에 있어서 이온전도도, A는 전하운반체(charge carrier)의 이동도(mobility) 또는 이동도에 비례하는 상수, B는 활성화에너지와 관련된

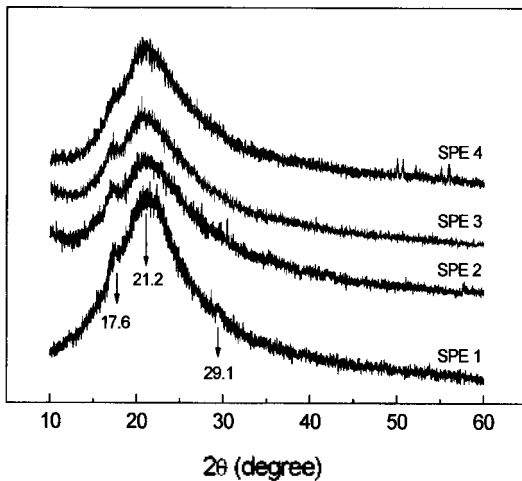


Fig. 1. XRD spectra of PAN-PVDF-PEGME blending polymer electrolyte system.

Table 2. Parameters of ionic conductivity for PAN-PVDF-PEGME blending polymer electrolyte system

Sample Name	PAN (wt%)	PVDF (wt%)	PEGME (wt%)	σ _{ion} (S/cm)	A (Scm ⁻¹ K ^{1/2})	B (K)	T ₀ (K)	t ⁺
SPE 1	90	10	0	5.63 × 10 ⁻³	8421.1	310.2	150.5	0.16
SPE 2	80	10	10	1.50 × 10 ⁻³	7279.5	331.2	156.1	0.29
SPE 3	70	10	20	3.94 × 10 ⁻³	6350.4	302.1	156.0	0.22
SPE 4	60	10	30	8.55 × 10 ⁻³	1514.6	248.0	155.8	0.13

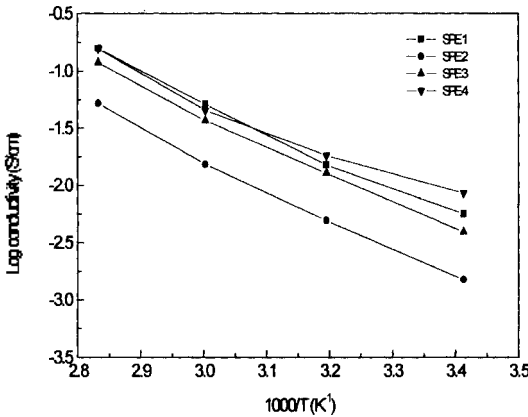


Fig. 2. Temperature dependence of ionic conductivity for PAN-PVDF-PEGME blending polymer electrolyte system.

상수, T_g 는 이상적인 유리전이온도(glass transition temperature)이다. 이 식에서 A, B, T_g (fitting 변수들)를 구하여 Table 2에 나타내었다. Bohnke 등은 A와 B 값이 감소하고 T_g 값이 증가하면 효과적으로 높은 이온전도도를 갖는 통로(ion-conducting path)들이 만들어져 이온전도도가 증가한다는 제안^{13,14}을 하였으며, 이것은 PVDF계 및 PMMA계 모두에서 관측된다고 하였다. Table 2의 결과를 보면 PEGME를 사용하지 않은 SPE 1의 A, B, T_g 값보다 PEGME를 첨가하면 A와 B 값은 감소하고 T_g 값은 증가하는 것을 알 수 있다. 이것으로부터 Bohnke 등에 의해 제안된 것과 같이 PEGME의 첨가량이 증가할수록 효과적인 이온전도 통로가 만들어져 전도도가 증가한다는 것으로 예상할 수 있다.

고분자전해질의 전기화학적 용용성을 위해 평가되어야 할 또 하나의 전기적 특성은 리튬 양이온 수율(transference number)이다. 리튬 양이온의 거동을 알게되면 상대적으로 음이온의 거동도 알 수 있으므로 양이온의 거동에 대해 알아보기 위해 양이온 수율을 측정하였다. 양이온의 수율이 낮을수록 음이온의 농도극화(concentration polarization) 현상으로 전극/전해질 내부저항이 증가하여 바람직하지 않게 된다. 이 실험 방법은 D.C. 분극방법으로는 보정하기 어려웠던, passive 필름 형성에 따른 전류의 감소를 고려할 수 있어 비교적 정확하고 재현성 있는 결과를 주는 것으로 알려져 있다. 위에 제시된 방법으로 구한 고분자전해질의 양이온 수율 값을 Table 2에

나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 SPE 2에서 가장 큰 양이온 수율을 나타내고 있으며 PEGME의 양이 증가할수록 양이온 수율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이 결과는 이온전도도와 반대되는 결과를 나타내고 있다. 양이온 수율값만으로 이온전도도를 예측하기가 힘들다. 왜냐하면 이온전도는 여러 가지 이온종(ionic species)과 이들의 이동도 등과 관련이 있으므로 양이온 수율값과 직접비교하기는 어렵다.

4 V 이상의 높은 전위를 갖는 양극의 출현으로 인하여 이에 부응할 수 있는 전해질은 높은 전위구간에서 열역학적으로 혹은 전기화학적으로 안정해야 한다. 전해질을 구성하는 요소가 용매와 리튬염인 점을 감안하면 이들 각각 성분에 대한 전기화학적 안정성은 고분자전해질에 대한 안정성 여부와 직결된다고 할 수 있다. 순환 전위-전류법을 이용하여 PAN-PVDF-PEGME 블렌드계 고분자전해질의 전기화학적 안정성을 알아보았다. 작업 전극으로는 SS 전극, 상대 전극 및 기준 전극으로는 리튬 전극을 이용하여 0.50 mV/sec로 주사하였다. Fig. 3에 고분자전해질 SPE 1, SPE 2, SPE 3, 및 SPE 4에 대한 전위-전류특성 곡선을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PEGME를 첨가하지 않은 SPE 1(PAN-PVDF계) 고분자전해질의 전기화학적으로 안정한 영역은 ~ 4.3 V인 반면에 PEGME를 첨가한 SPE 2-4(PAN-PVDF-PEGME계) 고분자전해질은 ~ 4.6 V까지 전기화학적으로 안정한 것을 알 수 있다. 즉 PEGME를 첨가함에 따라 전기화학적으로 안정한 영역이 넓어진다는 것을 알 수 있다.

위와 같은 특성을 가지고 있는 고분자전해질을 이용한 실제 전지를 구성하여 충방전 특성을 측정하였다. 전지구조는 Li/PE/LiCoO₂와 같이 하였으며 이렇게 구성된 전지의 방전용량을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 PAN-PVDF-PEGME계 고분자전해질(SPE 3, SPE 4)을 사용한 전지의 방전용량이 PAN-PVDF계 고분자전해질(SPE 1)을 사용한 전지보다 초기 방전용량이 큰 것을 알 수 있다. 충방전 횟수가 증가함에 따라 성능감소에 따른 용량 감소가 존재하여 절대적으로 초기용량만으로는 고분자전해질의 성능을 비교하기 힘들지만 위의 결과와 종합하여 보면 PEGME를 첨가함에 따라 보다 성능이 우수한 고분자전해질의 제작이 가능한 것을 알 수 있다.

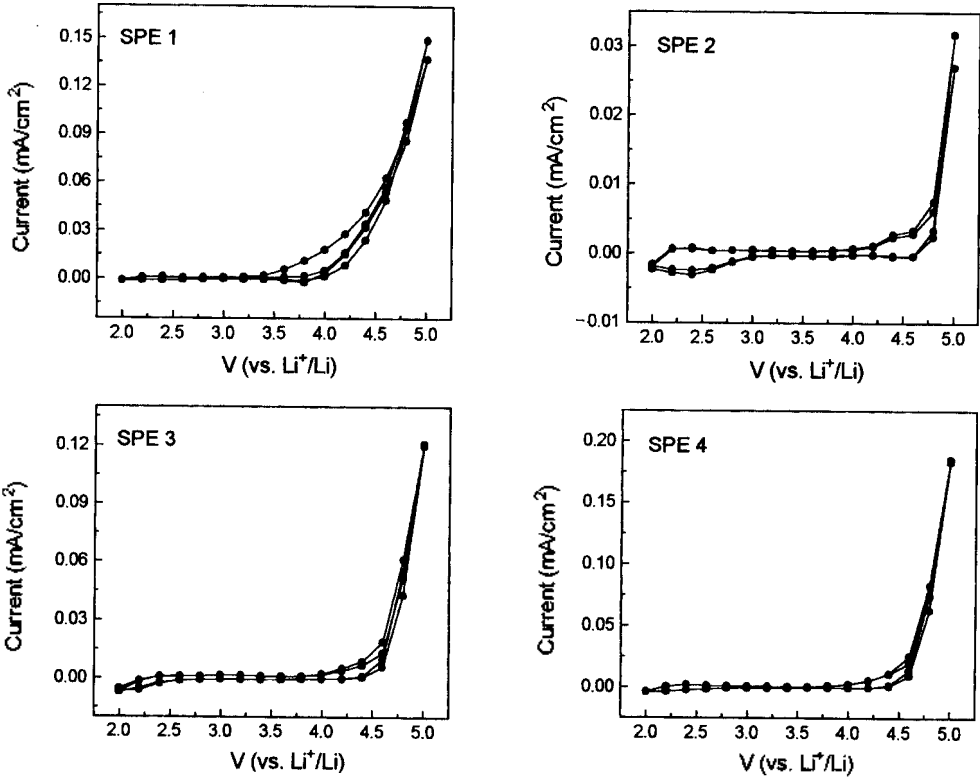


Fig. 3. Cyclic voltammogram of PAN-PVDF-PEGME blending polymer electrolyte system.

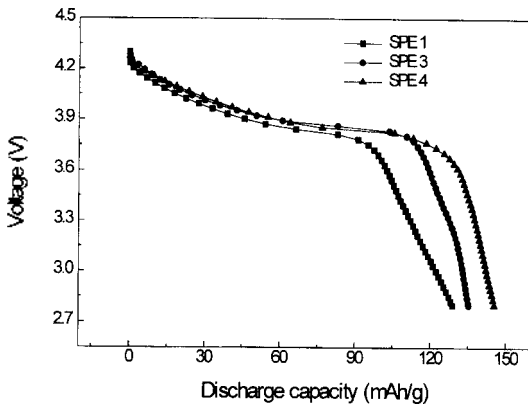


Fig. 4. Discharge curve as a function of capacity for Li/polymer electrolyte/LiCoO₂ battery.

지금까지의 실험결과를 보면 PEGME가 첨가되면서 PVDF의 결정성은 다소 감소하며, 이온전도도는 대부분 $\sim 10^{-3}$ S/cm의 이온전도도를 나타내므로 고분자 전해질로 사용이 가능하다. PEGME를 사용하지 않은 SPE 1의 이온전도도값은 5.63×10^{-3} S/cm이며

PEGME를 첨가하면 이온전도도 값이 감소하였다가 PEGME의 첨가량이 증가할수록 이온전도도가 8.55×10^{-3} S/cm까지 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 이온전도도의 온도 의존성으로부터 VTF 식의 파라미터 분석에 의해 PEGME의 첨가량이 증가할수록 효과적으로 높은 이온전도도를 갖는 통로가 생기는 것으로 이온전도도를 설명할 수 있다. 그러나 양이온 수율을 측정하면 SPE 2에서 가장 큰 양이온 수율을 나타내고 있으며 PEGME의 양이 증가할수록 양이온 수율이 감소하는 것으로 이온전도도와 반대되는 결과를 나타내었다. PEGME를 첨가하지 않은 SPE 1 (PAN-PVDF계) 고분자 전해질의 전기화학적으로 안정한 영역은 ~ 4.3 V인 반면에 PEGME를 첨가한 SPE 2-4 (PAN-PVDF-PEGME계) 고분자 전해질은 ~ 4.6 V까지 전기화학적으로 안정한 것을 알 수 있다. 또한 이 고분자 전해질을 사용하여 전지를 구성한 후 충방전 성능을 비교하여 보면 PEGME를 첨가함에 따라 충방전 용량이 증가함을 알 수 있다. 즉 PEGME를 첨가함에 고분자 전해질의 이온전도도가 증가하며 전

기화학적으로 안정한 영역이 넓어질뿐만 아니라 방전 성능도 우수한 것을 알 수 있다.

인용문헌

1. Scrosati, B. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 2776.
2. Gray, F. M. *Solid State Ionics*, **1990**, *40/41*, 637.
3. Armand, M. B.; Chabagno, J. M.; Duchot, M. *Second International Meeting on Solid Electrolyte*, St Andrews, Scotland, 20-22 Sept., 1978, Extended Abstract.
4. Andrei, M.; Marchese, L.; Roggero, A.; Passerini, S.; Scrosati, B. in *Second International Symposium on Polymer Electrolyte*; Elsevier Applied Science: Barking, UK, 1990; p 119.
5. Koto, Y. et al., *Solid State Ionics*, **1990**, *40/41*, 632.
6. Blonsky, P. M.; Shriver, D. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6854.
7. Feuillade, G.; Perche, P. *J. Appl. Electrochem.* **1975**, *5*, 63.
8. Watanabe, M.; Kanbe, M.; Nagaoka, K.; Shinohara, I. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1983**, *21*, 939.
9. Abraham, K. M.; Alamgir, M. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, *137*, 1657.
10. Evans, J.; Vincent, C. A.; Bruce, P. G. *Polymer*, **1987**, *28*, 2324.
11. Abraham, K. M.; Jiang, Z.; Carroll, B. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1978.
12. MacCullum, J. R.; Vincent, C. A. *Polymer Electrolyte Reviews*; Elsevier: London, 1998.
13. Bohnke, O.; Frand, G.; Rezzazzi, M.; Rousselot, C.; Truche, C. *Solid State Ionics*, **1993**, *66*, 105.
14. Christie, A. M.; Christie, L.; Vincent, C. A. *J. Power Sources*, **1998**, *74*, 77.