

## 자기-도핑형 poly(PEGMA-co-BF<sub>3</sub>LiMA) 전해질의 합성과 이온전도도에 대한 PEGMA분자량의 영향

김경찬 · 류상욱\*

충북대학교 공업화학과

(2012년 10월 15일 접수 : 2012년 11월 21일 채택)

## Synthesis of Self-doped Poly(PEGMA-co-BF<sub>3</sub>LiMA) Electrolytes and Effect of PEGMA Molecular Weight on Ionic Conductivities

Kyung-Chan Kim and Sang-Woog Ryu\*

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju,  
Chungbuk 361-763, Korea

(Received October 15, 2012 : Accepted November 21, 2012)

### 초 록

분자량이 각각 300(PEGMA300) 및 1100(PEGMA1100) g mol<sup>-1</sup>인 PEGMA와 합성된 BF<sub>3</sub>LiMA 리튬염을 이용하여 다양한 조성의 고분자전해질을 제조하고 전기화학적 특성을 평가하였다. 흥미롭게도 AC-impedance 측정법에 의한 상온 이온전도도는 분자량 300 g mol<sup>-1</sup>로 합성된 액체 고분자전해질에서  $8.54 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 의 값이 얻어진 반면, PEGMA1100으로 합성된 고체상태의 고분자전해질에서 최대 14배 이상 높은  $1.22 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 가 관찰되었다. 이러한 결과는 PEGMA에 ethylene oxide 단위가 5개인 300 g mol<sup>-1</sup>보다 23개인 1100 g mol<sup>-1</sup>에서 리튬이온의 배위가 쉽게 일어나기 때문으로 해석된다. 또한 양이온 수율 측정결과 리튬메탈과 BF<sub>3</sub>간의 반응으로 인해 0.6의 비교적 낮은 값이 나왔지만 초기 3000초 동안에는 0.9 이상의 값이 관찰되어 단일이온 전도체의 특징을 보여주었다.

**Abstract :** Polymer electrolytes consisted of BF<sub>3</sub>LiMA and 300 (PEGMA300) or 1100 (PEGMA1100) g mol<sup>-1</sup> of PEGMA were prepared and the electrochemical properties were characterized. Interestingly, the AC-impedance measurement shows  $1.22 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  of room temperature ionic conductivity from PEGMA1100 based solid polymer electrolytes while  $8.54 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  was observed in PEGMA300 based liquid polymer electrolytes. The more suitable coordination between lithium ion and ethylene oxide (EO) unit might be the reason of higher ionic conductivity which can be possible in PEGMA1100 based electrolytes since it has 23 EO units in monomer. The lithium ion transference number was found to be 0.6 due to the side reactions between BF<sub>3</sub> and lithium metal especially for longer time but 0.9 was observed within 3000 seconds of measuring time which is strong evidence of a single-ion conductor.

**Keywords :** Molecular weight, Ionic conductivity, Self-doping, Lithium-ion secondary battery, Solid polymer electrolyte

\*E-mail: swryu@chungbuk.ac.kr

## 1. 서 론

자기-도핑형(self-doping) 고분자전해질은 리튬염이 단량체로 사용되어 중합된 고분자로서 별도의 리튬염 도입이 필요하지 않는 이온전도체이다.<sup>1-8)</sup> 또한 리튬염 단량체의 음이온은 중합과 더불어 고분자 주사슬에 고정되기 때문에 이동성이 제한되어 농도분극을 유발하지 않으며, 고전압 양극에서의 산화반응이 억제되어 전기화학적 안정성이 크게 향상되는 장점을 제공한다. 하지만, 고정된 음이온으로부터 전하의 전달을 기대할 수 없기 때문에, 자유로운 음이온이 존재하는 염-도핑형(salt-doping) 고분자전해질에 비해 이온전도도가 상대적으로 낮은 단점이 있다.<sup>9)</sup> 특히 강한 이온 결합력을 가지는 lithium carboxylate, lithium sulfonate 같은 경우에, 리튬이온의 이동이 더욱 약해진다는 연구 결과들이 보고되고 있다.<sup>10,11)</sup> 따라서 자기-도핑형 고분자전해질의 연구는 낮은 이온전도도를 향상시킬 수 있는 측면에서 집중적으로 진행되고 있다. Fujinami 등은 이온 결합력이 상대적으로 낮은 lithium borate 및 lithium aluminate를 바탕으로, 다양한 고분자전해질을 합성하여  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  이상의 상온 이온전도도를 달성하였다.<sup>12,13)</sup> 또한 Florjanczyk 등은 lithium carboxylate에 루이스산인  $\text{BF}_3$ 를 도입함으로써 고분자 전해질의 상온 이온전도도를  $10^{-4} \text{ S/cm}$  이상으로 증가시킬 수 있었다.<sup>14)</sup> 비록 고체 고분자전해질의 장점인 기계적 물성과 누액방지라는 측면에서 부족한 점이 있지만, 위의 두 가지 시도는 자기-도핑형 고분자전해질의 연구방향을 제시해 주고 있다.

일반적으로 고체 고분자전해질의 이온전도는 전해질내 전자공여기와 리튬이온의 약한 배위 및 분자사슬 움직임에 의한 리튬이온의 이동(hopping 현상)으로 설명되고 있다.<sup>15,16)</sup> 따라서 높은 이온전도도를 확보하기 위해서는 최적의 배위를 형성하기 위한 전자공여기의 종류, 위치, 길이 등의 변수를 조절할 필요가 있다.<sup>17)</sup> 이러한 측면에서 EO(ethylene oxide)기를 포함하는 고체 고분자전해질은 현재까지 가장 많이 연구되어진 이온전도체로서 앞으로 가장 먼저 상용화가 이루어질 것으로 예측되고 있다.<sup>15)</sup> 하지만 많은 연구들이 염-도핑형 고분자전해질에 국한되어 있어 자기-도핑형 전해질에 대한 최적의 분자구조 이해는 아직 부족한 상태이다. 최근, 본 연구실에서는 LiMA(lithium methacrylate)와  $\text{BF}_3$ 를 반응시켜 얻어진 단량체형 리튬염  $\text{BF}_3\text{LiMA}$ 를 합성하고, 겔 고분자와 고체 고분자전해질을 제조하여 각각  $4.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ,  $7.7 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 의 상온 이온전도도를 확보하였다.<sup>18,19)</sup> 특히,  $\text{BF}_3\text{LiMA}$ 를 이용한 고체 고분자전해질은 EO기가 단량체당 9개인 분자량  $475 \text{ g mol}^{-1}$ 의 PEGMA

[poly(ethylene glycol) methacrylate]를 사용함으로써 기존의  $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 보다 70배 이상 높은 상온 이온전도도를 관찰하였다. 이러한 결과는 우선, 루이스산의 도입으로 리튬이온 움직임이 원활해진데 일차적인 이유를 찾을 수 있고, macromonomer형태의 PEGMA가  $\text{BF}_3\text{LiMA}$ 와 중합되면서 겔사슬로 들어간 EO기에 자유회전의 가능성을 부여하기 때문으로 해석될 수 있다. 이렇게 겔사슬 형태의 EO에서 우수한 이온전도도가 나온다는 결과는 일반적인 염-도핑형 고체 고분자전해질에서도 많이 관찰되는 현상이다.<sup>20)</sup> 한편, 앞서 언급한 것처럼, 단량체 EO기의 길이는 리튬이온과 원활한 배위를 위해 반드시 조절되어야 하는 변수이면서, 동시에 고체 고분자전해질의 물성을 좌우하는 중요한 요소이다. 따라서 자기-도핑형 고분자전해질에서도 전기화학적 특성 및 물성에 미치는 EO기 길이의 영향을 조사할 필요가 있다.

본 연구에서는 EO기가 단량체당 각각 5, 23개인 분자량 300, 1100  $\text{g mol}^{-1}$ 의 PEGMA를 사용하여 고분자전해질을 합성하였으며, 분자량에 따른 상온 이온전도도의 변화를 관찰하였다. 또한 리튬염 단량체의 도입량을 변화시킴으로써 상온 이온전도도에 미치는  $[\text{EO}]:[\text{Li}]$ 의 영향을 평가하였다. 나아가 DC-polarization, AC-impedance법을 이용한 양이온 수율 측정을 통하여, 자기-도핑형 고분자전해질의 단일이온전도체 특성을 평가하였다.

## 2. 실험

본 실험과 관련된 시약 및 실험방법은 앞서 보고된 논문에서 자세하게 언급되어 있으며,<sup>19)</sup> 간단하게 설명하면 다음과 같다. LiMA는 methacrylic acid(MAA, Aldrich, 99%)와 lithium hydroxide(LiOH, Aldrich, 98%)의 반응을 통하여 합성하였으며, 글로브 박스에서  $\text{BF}_3\text{-THF}$ (Aldrich)와 혼합하여  $\text{BF}_3\text{LiMA}$ 로 전환하였다. EO계 단량체인 PEGMA(Aldrich, Mn: 300, 1100  $\text{g mol}^{-1}$ )는 구입 후 정제없이 사용하였으며, 고분자 중합은 THF(tetrahydrofuran)용매에서 BPO(benzoyl peroxide)에 의해 진행되었다. 합성된 고분자는 침전과정을 통하여 정제되었고, SEC(size exclusion chromatography, JASCO HPLC 2000 series)에 의해 분자량을 측정하였다. 이때, 용매는 THF, 표준시료는 폴리스티렌이며, 측정온도는  $40^\circ\text{C}$ , 유량은  $1 \text{ mL min}^{-1}$ 의 조건을 사용하였다.  $\text{BF}_3\text{LiMA}$ 와 PEGMA로 구성된 고분자의 특성피크는 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy, 푸리에변환 적외선분광계, JASCO, 480 plus)을 사용하여 측정하였다. 합성된 고분자의 조성은  $^1\text{H-NMR}$ (proton-nuclear magnetic

resonance, 수소핵자기공명, Bruker DPX, 500 MHz)을 통해 계산하였으며,  $\text{CDCl}_3$ 를 용매로 사용하였다. 각 온도에 대한 고분자 전해질의 이온전도도는 Potentiostat (Solartron, 1470E multichannel cell-test system)을 이용하였으며, 1 Hz~1 MHz의 주파수 영역에서 AC-impedance로 측정하였다. 고분자 전해질의 양이온 수율은 Li/Li 대칭 셀을 이용하고 DC-polarization, AC-impedance를 80°C의 고온에서 실시함으로써 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 리튬염 단량체로 사용된  $\text{BF}_3\text{LiMA}$ 는 이미 보고된 방법인 LiMA와  $\text{BF}_3\cdot\text{THF}$ 의 반응으로 합성되었으며,<sup>18)</sup> 분자량 300(PEGMA300) 및 1100(PEGMA1100)  $\text{g mol}^{-1}$ 의 PEGMA와 적당량으로 혼합된 뒤, BPO를 개시제로 사용한 라디칼 중합을 통해 고분자로 제조하였다. 각 중합반응은 모두 90% 이상의 높은 수율로 진행되어,  $\text{BF}_3\text{LiMA}$  및 PEGMA가 거의 정량적으로 고분자에 도입됨을 예상할 수 있다. 특히 리튬염으로 사용된  $\text{BF}_3\text{LiMA}$ 는 사용량이 적기 때문에 정확한 도입량을 계산하기 위하여  $^1\text{H-NMR}$ 을 측정하였으며 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 주쇄사슬의 공명을 나타내는 0.7~2.3 ppm의 피크에는 PEGMA와  $\text{BF}_3\text{LiMA}$ 가 모두 포함되어 있지만, 4.0~4.25 ppm에서 관찰되는 피크는 PEGMA( $-\text{COOCH}_2-$ )에 기인하는 것으로 이들의 적분값을 비교하여  $\text{BF}_3\text{LiMA}$ 의 함유량을 계산하였다. 또한 합성된 고분자의 PEGMA 및  $\text{BF}_3\text{LiMA}$  특성피크는 FT-IR 측정을 통하여 확인이 가능하며, Fig. 2에 나타내었다. 앞선 논문에서 의하면,

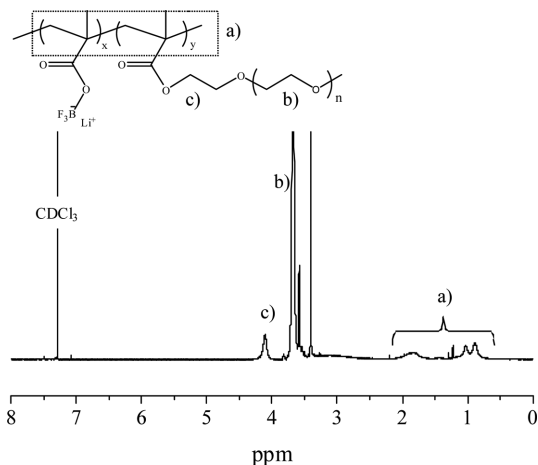


Fig. 1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly(PEGMA-co- $\text{BF}_3\text{LiMA}$ ) in  $\text{CDCl}_3$ .

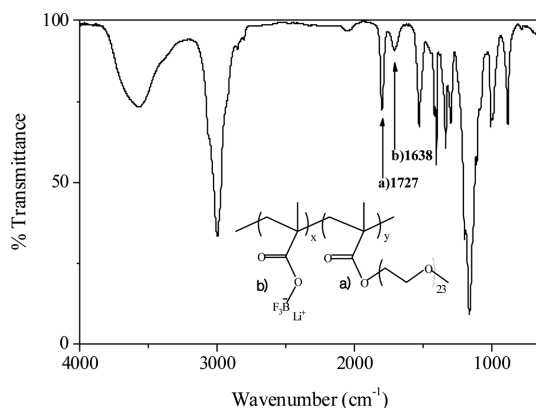


Fig. 2. FT-IR spectrum of poly(PEGMA-co- $\text{BF}_3\text{LiMA}$ ).

PEGMA에서 나타나는 일반적인 carbonyl 그룹의 피크가  $\sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ 에 나타나는데 반하여,  $\text{BF}_3$ 와 결합한 carbonyl 그룹의 피크는 흡수에너지가 낮아져  $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ 로 이동하게 된다.<sup>18)</sup> 따라서 1727,  $1638 \text{ cm}^{-1}$ 에서 피크가 동시에 나타나는 결과를 통하여 고분자내 PEGMA와  $\text{BF}_3\text{LiMA}$ 가 모두 존재함을 확인할 수 있다. 한편,  $^1\text{H-NMR}$  측정을 통하여 계산된 조성과 사슬내 EO기와 리튬이온의 비율인 [EO]:[Li] 및 분자량 정보를 Table 1에 요약하였다. 이 가운데 SDPE-1~SDPE-4, SDPE-5~SDPE-8은 각각 PEGMA1100, PEGMA300을 기반으로 하는 고분자 전해질이다. 흥미롭게도 SDPE-1~SDPE-4 계열은 측정 범위의  $\text{BF}_3\text{LiMA}$  조성 혹은 [EO]:[Li]에 상관없이 모두 상온에서 고체인 반면, SDPE-5~SDPE-8 계열에서는 21.3 wt%의  $\text{BF}_3\text{LiMA}$ 를 제외하고 모두 액상의 전해질로 합성되었다. 이것은 PEGMA1100이 용점  $43^\circ\text{C}$ 를 가진 상온 고체인 반면, PEGMA300의 경우, 상온에서 액체이기 때문으로 이해될 수 있다. 또한 이 결과를 통하여 전해질 기반이 액체라도, 이온결합 형태인 리튬염 함유량이 높아지면 PEGMA의 유동성을 상실하고 고체로 변화됨을 관찰할 수 있다. 따라서 고분자 전해질의 물리적 상태는 PEGMA의 분자량과 함께 리튬염의 함유량에 의해서도 변화가 가능할 것이다. 다음으로 합성된 고분자 전해질의 온도에 따른 이온전도도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 모든 샘플에서 온도 증가와 함께 이온전도도의 향상을 관찰할 수 있는데, 특히 PEGMA1100으로 합성된 고분자 전해질 계열에서  $2.18 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의  $85^\circ\text{C}$  이온전도도가 측정되었다. 나아가 상온 이온전도도를 비교했을 때도, 최대  $1.22 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 값이 얻어졌다. 이는 앞선 논문에서,<sup>19)</sup> 분자량  $475 \text{ g mol}^{-1}$ 의 PEGMA(PEGMA475)를 이용하여 합성된 고분자 전해질의 상

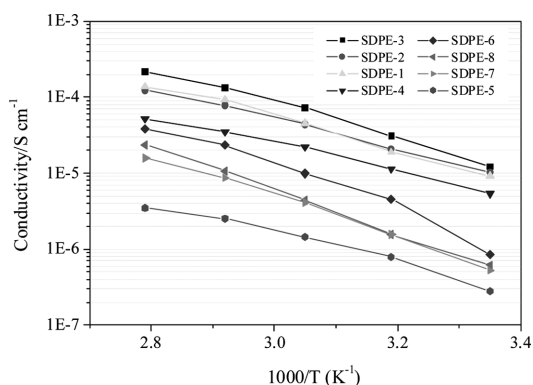
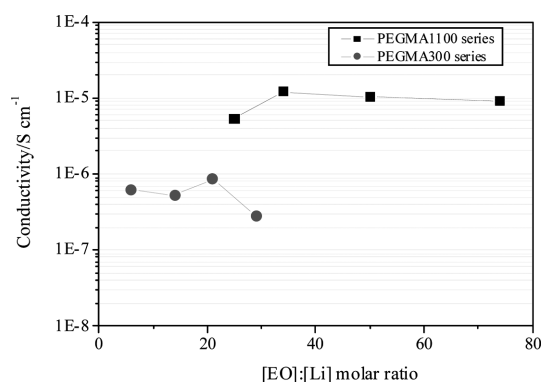
**Table 1. Molecular characteristics and physical state of self-doped polymer electrolytes**

Sample	$M_n$ of PEGMA ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Composition (wt%) <sup>a</sup>		[EO]:[Li]	$M_n$ ( $\text{g mol}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	Physical state at 25°C
		PEGMA	BF <sub>3</sub> LiMA			
SDPE-1	1100	97.5	2.5	74:1	43,600	solid
SDPE-2	1100	96.3	3.7	50:1	52,800	solid
SDPE-3	1100	94.7	5.3	34:1	54,500	solid
SDPE-4	1100	92.8	7.2	25:1	43,100	solid
SDPE-5	300	95.0	5.0	29:1	24,000	Viscous liquid
SDPE-6	300	93.1	6.9	21:1	31,000	Viscous liquid
SDPE-7	300	89.8	10.1	14:1	34,000	Viscous liquid
SDPE-8	300	78.7	21.3	6:1	50,000	solid

<sup>a</sup>Calculated from <sup>1</sup>H NMR in CDCl<sub>3</sub><sup>b</sup>Measured by SEC using polystyrene standard at 40°C

은 이온전도도인  $7.71 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 보다 1.5배 이상 높은 값으로서, 자기-도평형 고분자전해질에서 상당히 의미있는 성과라고 할 수 있다. 따라서 전해질 합성에 사용된 PEGMA의 분자량이 이온전도도에 크게 영향을 줄 수 있음을 제한할 수 있고, 그 원인에 대해 다음과 같이 고찰해 볼 수 있다. 먼저 EO기의 갯수가 PEGMA300에서는 5개, PEGMA1100에서는 23개이다. 일반적으로 하나의 리튬이온과 배위결합을 하는데 적당한 EO기는 9~12정도로 알려져 있다.<sup>15)</sup> 따라서 5개의 EO기가 제공되는 PEGMA300에서는 원활한 리튬이온과의 배위가 어렵게 되어 이온의 이동이 천천히 일어나는 것으로 이해할 수 있다. 비슷하게 23개의 전자공여기가 있는 PEGMA1100에서는 일부분의 EO기만이 배위에 참여하도 충분히 리튬이온을 이동시킬 수 있을 것이다. 본 연구에서는 빠져 있지만 EO기가 9개인 PEGMA475는 모든 EO기 배위에 참가해야 하는 제약에 의해 조금 낮은 이온전도도가 관찰되었다고 추측할 수 있다. 이러한 이유로 인해 액체전해질인 PEGMA300 계열보다 고체전해질인 PEGMA1100 계열에서 높은 이온전도도가 나왔다고 판단된다. 물론

더 높은 분자량의 PEGMA를 사용한다면 원활한 배위가 이루어지겠지만, 반대로 결정성이 크게 증가하여 고분자의 유동성이 제한될 수 있을 것으로 판단된다. 한편, [EO]:[Li] 비율에 대한 25°C 이온전도도를 Fig. 4에 나타내었다. PEGMA1100으로 합성된 고분자전해질의 경우, 34:1에서 최대  $1.22 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온전도도가 얻어졌으며 이를 전후로 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 리튬이온의 증가는 단순히 전하이동체의 숫자를 증가시키기 때문에 높은 이온전도도를 예상하게 하지만, 고분자기질의 유동성을 제한하는 측면에서 상반된 효과를 가질 수 있다. 따라서 본 실험처럼 특정한 리튬이온 농도에서 최대값을 가지는 것으로 판단할 수 있다. 비슷한 원인으로 PEGMA300으로 합성한 전해질에서는 약 21:1의 비율에서 가장 높은 전도도가 관찰되었다. 액체상태의 고분자기질로부터 이미 유동성을 확보하고 있기 때문에 좀더 높은 리튬이온 농도가 높은 이온전도도에 유리함을 알 수 있다.

**Fig. 3. Ionic conductivities of poly(PEGMA-co-BF<sub>3</sub>LiMA).****Fig. 4. Effect of salt concentration on the room temperature ionic conductivity for self-doped polymer electrolytes.**

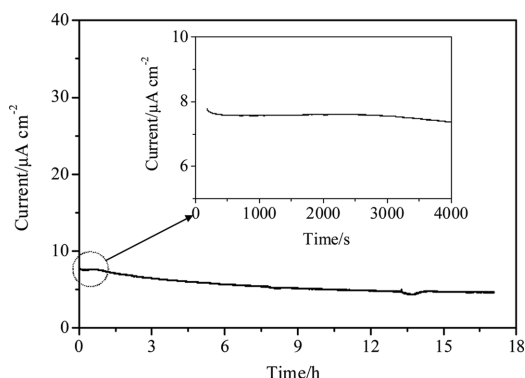


Fig. 5. DC-polarization curve of Li|SDPE-2|Li cell at 80°C with total applied potential difference of 0.1 V. Upper figure shows magnified initial current variation with time up to 4000 seconds.

Fig. 5는 리튬/리튬 대칭셀을 이용한 SDPE-2 고분자 전해질의 DC-polarization 커브를 보여주고 있다. 일반적으로 염-도핑형 고분자 전해질에 DC-polarization을 하게 되면 약 10분 뒤에 전류의 흐름이 급격하게 떨어지는 것을 관찰할 수 있다.<sup>21)</sup> 이것은 양 극단으로 이동한 이온에 의해 전류의 흐름이 방해받는 현상으로 고분자 전해질의 장기수명특성에 큰 영향을 줄 수 있는 문제점으로 지적되고 있다. 하지만 본 연구에서 제조한 전해질은 자기-도핑형으로서 음이온이 고분자 사슬에 고정되어 있어, polarization의 상황에서도 분극 현상의 발생을 억제할 수 있다. 따라서 Fig. 5에 나타난 것처럼 17시간의 측정기간 동안 소량의 전류 감소만이 관찰되었다. 특히, 초기 3000초(50분) 동안에는 전류의 감소가 10% 미만으로 측정되어 분극현상이 거의 일어나지 않음을 알 수 있다. Fig. 6은 DC-polarization 전후에 측정된 AC-impedance의 결과를 보여주고 있으며, 리튬표면에 형성된 passive layer의 저항이 시간이 지나면서 증가됨을 알 수 있다. DC-polarization과 AC-impedance를 이용한 양이온 수율 계산은 Vincent등이 제안한 아래의 식을 이용하였다.<sup>22)</sup>

$$t_+ = I_s(\Delta V - I_0 R_0) / I_0(V - I_s R_s)$$

여기에서  $t_+$ 는 양이온 수율,  $I_0$ 는 초기 전류 값 ( $A\ cm^{-2}$ ),  $R_s$ 는 안정화 된 이후 저항 값( $\Omega$ ),  $\Delta V$ 는 분극 전압(V),  $I_s$ 는 안정화 된 이후 전류 값( $A\ cm^{-2}$ ),  $R_0$ 는 초기 저항값( $\Omega$ )을 나타낸다. 일반적으로  $I_s$ 는 DC-polarization의 조건에서 염의 분극현상이 존재할 경우 급격히 낮아진다. 따라서  $I_0$ 와  $I_s$ 를 단순히 비교하여 양이온 수율을 계산하는 간접적인 방법도 있지만, 본 연

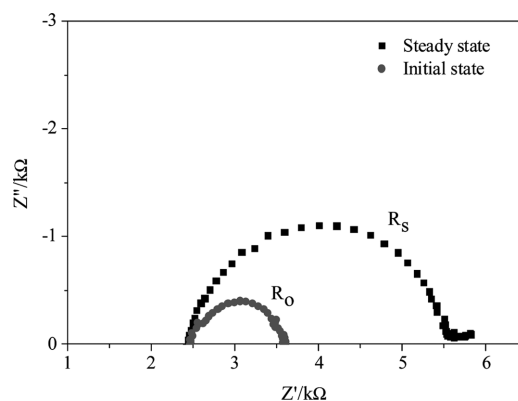


Fig. 6. Complex plot of the AC-impedance of Li|SDPE-2|Li cell at 80°C before( $R_0$ ) and after( $R_s$ ) polarized with a potential difference of 0.1 V for 17 hours.

구에서는 각 단계의 저항을 고려한 뒤,  $I_0$ 와  $I_s$ 의 비교하는 위의 계산법을 이용하였다. 그 결과, 양이온 수율은 약 0.6으로서 염-도핑형 전해질보다는 높지만, 일반적인 단일이온성 고분자 전해질의 관점에서는 높지 않는 결과로 밝혀졌다. 이것은 본 실험에서 이온전도 향상을 위해 사용한  $BF_3$ 가 리튬메탈과 반응하기 때문으로 판단된다.<sup>23)</sup> 따라서 그러한 부반응의 영향을 제거할 수 있는 측정방법을 이용한다면 높은 양이온 수율을 관찰할 수 있을 것이다. 특히, 초기 3000초까지의 결과를 이용하여 다시 계산해보면 양이온 수율이 약 0.9로서 단일이온성 고분자 전해질의 특성을 그대로 보여주고 있다. 한편 본 연구에서 나타내지는 않았지만 고분자 전해질의 전기화학적 안정성은 앞서 발표된 논문<sup>19)</sup>과 유사하게 60°C에서 6.0 V까지 확보되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $BF_3LiMA$  염과 PEGMA300 혹은 PEGMA1100을 기반으로 하는 자기-도핑형 이온전도체를 제조하여 PEGMA 분자량이 상온물성 및 이온전도도에 미치는 영향을 평가하였다. 먼저 PEGMA300 기반 전해질의 경우,  $BF_3LiMA$ 의 함량에 따라 액체에서 고체로 변화하였지만, 상온물성이 전도특성에 큰 영향을 주지 않았으며, 최대  $8.54 \times 10^{-7} S\ cm^{-1}$ 의 이온전도도가 얻어졌다. 한편, PEGMA1100을 기반으로 하는 전해질은 모두 고체상태로 합성되었지만, PEGMA300 대비 약 10배의 전도특성 향상이 관찰되어,  $1.22 \times 10^{-5} S\ cm^{-1}$ 의 상온 이온전도도를 확보할 수 있었다. 이러한 결과는 PEGMA1100에 존재하는 23개의 EO기가 일부만 배위에 참여하여도 리튬이온을 안정화시키는 데 충분한 반면, 5개의 EO기가 존재하는 PEGMA300

에서는 리튬이온과의 원활한 배위가 어렵기 때문에 해석할 수 있다. 따라서 유동성이 확보된 액체상태의 고분자전해질보다 유동성은 다소 감소되었지만 리튬이온의 배위가 원활한 고체상태의 PEGMA1100 기반 전해질에서 우수한 이온전도성이 발현되었다고 볼 수 있다. 또한 본 실험에서 사용한 자기-도핑형 고분자전해질의 양이온 수율은 측정시 사용한 리튬메탈과  $\text{BF}_3$ 의 반응으로 인해 0.6으로 낮게 관찰되었지만, 초기 3000초 이내에서는 0.9로 확인되었다. 이것은 PEGMA 및  $\text{BF}_3\text{LiMA}$ 기반의 자기-도핑형 고분자전해질이 실질적인 단일이온 전도체임을 나타내는 자료라고 할 수 있다. 따라서 본 연구는 PEGMA의 분자량 조절을 통하여 단일이온 전도특성과 상온 이온전도도  $1.22 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 의 달성이 가능함을 보여주고 있다.

### 감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0007056).

### 참고문헌

1. K. Matsushita, Y. Shimazaki, M. A. Mehta, and T. Fujinami, 'Synthesis and characterization of aluminate polymer electrolytes and their blends with poly(ether)s' *Solid State Ionics*, **133**, 295 (2000).
2. M. Watanabe, Y. Suzuki, and A. Nishimoto, 'Single ion conduction in polyether electrolytes alloyed with lithium salt of a perfluorinated polyimide' *Electrochim. Acta*, **45**, 1187 (2000).
3. X. Sun and C. Angell, 'New single ion conductors ("polyBOP" and analogs) for rechargeable lithium batteries' *Solid State Ionics*, **175**, 743 (2004).
4. X. Sun, J. Hou, and J. Kerr, 'Comb-shaped single ion conductors based on polyacrylate ethers and lithium alkyl sulfonate' *Electrochim. Acta*, **50**, 1139 (2005).
5. N. Byrne, D. MacFarlane, and M. Forsyth, 'Composition effects on ion transport in a polyelectrolyte gel with the addition of ion dissociators' *Electrochim. Acta*, **50**, 3917 (2005).
6. H. Allcock, D. Welna, and A. Maher, 'Single ion conductors-polyposphazenes with sulfonimide functional groups' *Solid State Ionics*, **177**, 741 (2006).
7. R. Mezziane, J.-P. Bonnet, M. Courty, K. Djellab, and M. Armand, 'Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries' *Electrochim. Acta*, **57**, 14 (2011).
8. Y. Zhu, X. Gao, X. Wang, Y. Hou, L. Liu, and Y. Wu, 'A single-ion polymer electrolyte based on boronate for lithium ion batteries' *Electrochemistry Communications*, **22**, 29 (2012).
9. D. Sadoway, B. Hyang, P. Trapa, P. Soo, P. Bannerjee, and A. Mayes, 'Self-doped block copolymer electrolytes for solid-state rechargeable lithium batteries' *J. Power Sources*, **97-98**, 621 (2001).
10. N. Kobayashi, M. Uchiyama, and E. Tsuchida, 'Poly [lithium methacrylate-co-oligo(oxyethylene)methacrylate] as a solid electrolyte with high ionic conductivity' *Solid State Ionics*, **17**, 307 (1985).
11. D. Benrabah, S. Sylla, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, and M. Armand, 'Perfluorosulfonate-polyether based single ion conductors' *Electrochim. Acta*, **40**, 2259 (1995).
12. T. Fujinami, A. Tokimune, M. Mehta, D. Shriver, and G. Rawsy, 'Siloxaluminate polymers with high  $\text{Li}^+$  ion conductivity' *Chem. Mater.*, **9**, 2236 (1997).
13. T. Aoki, A. Konno, and T. Fujinami, 'Li-ion conductivity of aluminate and borate complex polymers containing fluoroalkane dicarboxylate' *J. Electrochem. Soc.*, **151(6)**, A887 (2004).
14. Z. Florjanczyk, W. Bzducha, N. Langwald, J. R. Dygas, F. Krok, and B. Misztal-Faraj, 'Lithium gel polyelectrolytes based on crosslinked maleic anhydride-styrene copolymer' *Electrochim. Acta*, **44**, 3563 (2000).
15. J. MacCallum, and C. Vincent, 'Polymer Electrolyte Reviews-1' 69, Elsevier Applied Science, New York (1987).
16. G.-A. Nazri and G. Pistoia, 'Lithium Batteries Science and Technology' 574, Kluwer Academic Publishers, New York (2004).
17. S.-W. Ryu, P. Trapa, S. Olugebefola, J. Gonzalez-Leon, D. Sadoway, and A. Mayes, 'Effect of counter ion placement on conductivity in single-ion conducting block copolymer electrolytes' *J. Electrochem. Soc.*, **152(1)**, A158 (2005).
18. W. Kang, H. Park, K. Kim, and S. Ryu, 'Synthesis and electrochemical properties of lithium methacrylate-based self-doped gel polymer electrolytes' *Electrochim. Acta*, **54**, 4540 (2009).
19. K. Kim and S. Ryu, 'Synthesis and electrochemical properties of solid polymer electrolytes using  $\text{BF}_3\text{LiMA}$  as monomer' *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **14**, 208 (2011).
20. S. Çelik, and A. Bozkurt, 'Polymer electrolytes based on the doped comb-branched copolymers for Li-ion batteries' *Solid State Ionics*, **181**, 987 (2010).
21. V. Mauro, A. D'Aprano, F. Croce, and M. Salomon, 'Direct determination of transference numbers of  $\text{LiClO}_4$  solutions in propylene carbonate and acetonitrile' *J. Power Sources*, **141**, 167 (2005).
22. P. Brucea and C. Vincent, 'Steady state current flow in solid binary electrolyte cells' *J. Electroanal. Chem.*, **225**, 1 (1987).
23. F. Krok, J. Dygas, B. Misztal-Faraj, Z. Florjanczyk, and W. Bzducha, 'Impedance and polarisation studies of new lithium polyelectrolyte gels' *J. Power Sources*, **81**, 766 (1999).