

단일이온 Poly(POEM-co-AMPSLi) 전해질에 대한 BF₃ 첨가효과

최다인 · 류상욱[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과

(2014년 12월 31일 접수, 2015년 2월 2일 수정, 2015년 2월 4일 채택)

Effect of BF₃ Inclusion on Poly(POEM-co-AMPSLi) Single-ion Polymer Electrolytes

Da-In Choi and Sang-Woog Ryu[†]

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

(Received December 31, 2014; Revised February 2, 2015; Accepted February 4, 2015)

초록: 본 연구에서는 다양한 조성의 poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate(POEM)과 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid(AMPS)를 함유하는 공중합체를 합성하고 Li₂CO₃와의 적정반응을 통해 단일이온 전도성 poly(POEM-co-AMPSLi)를 제조하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 또한 고분자전해질에 BF₃를 첨가하여 루이스산이 이온전도도 및 열적특성에 미치는 영향을 평가하였다. 제조된 고분자전해질은 0.93의 리튬이온 수송률이 관찰되어 단일이온 전도체임을 확인하고 6 V까지 전기화학적 안정성을 보여주었지만, 3.2×10⁻⁷ S/cm의 낮은 상온 이온 전도도가 관찰되었다. 하지만, 고분자전해질에 대한 BF₃첨가는 이온간 해리를 가능하게 하여 상온 이온전도도의 경우 [EO]:[Li] 비율 27:1에서 최대 1.3×10⁻⁵ S/cm의 높은 값을 얻을 수 있었다. 나아가 BF₃ 첨가는 리튬이온과 ethylene oxide기의 배위를 증가시켜 결과적으로 고분자전해질의 결정용융온도를 감소시키는 효과도 함께 나타내었다.

Abstract: Single-ion conducting poly(POEM-co-AMPSLi)s were prepared by a radical polymerization of various amount of poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (POEM) and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) followed by a titration with Li₂CO₃. The electrochemical properties and an effect of BF₃inclusion on the ionic conductivity and thermal properties were investigated. The obtained polymer electrolytes showed electrochemical stability up-to 6 V and 0.93 of lithium ion transference number suggested that the electrolytes are one of the single-ion conductors but only 3.2×10⁻⁷ S/cm of room temperature ionic conductivity was observed. However, there was a dramatic increase of room temperature ionic conductivity after inclusion of BF₃ and 1.3×10⁻⁵ S/cm was observed in polymer electrolyte with [EO]:[Li] ratio of 27:1. Furthermore, the inclusion of BF₃ decreases the crystalline melting temperature of polymer electrolytes by increasing the coordination between lithium ion and ethylene oxide unit in the polymer matrix.

Keywords: polymer electrolytes, single-ion conductor, Lewis acid, ionic conductivity, melting temperature.

서 론

단일이온 전해질은 고분자 기질 내에 운동성이 극히 제한되거나 고정되어 있는 음이온과 상대적으로 자유롭게 움직일 수 있는 리튬 양이온을 가지고 있는 시스템으로써 리튬 이차전지와 같은 전기화학장치의 응용에 많은 관심을 받고 있다.¹⁻⁴ 단일이온 전해질의 장점은 크게 전기화학적 안정성, 농도분극 현상 억제, 높은 리튬이온 수송률 등으로 표현될 수 있다.⁵⁻⁷ 고전압 영역에서의 전해질 분해반응이 주로 음이온에서 시작되는 점을 고려할 때, 단일이온 전해질에서 제공하는

고정된 음이온은 우수한 전기화학적 안정성을 확보할 수 있게 해준다. 나아가 전해질 내에서는 리튬 양이온만이 이동할 수 있기 때문에 음이온의 동시 이동에 의한 농도분극 현상도 차단할 수 있고, 높은 리튬이온 수송률을 얻을 수 있다. 따라서 단일이온 전해질은 액체전해액과 같이 우수한 장기 수명 특성을 예상할 수 있게 한다.⁸ 또한 단일이온 전도체는 별도의 리튬염 도입없이 전해질로 바로 활용 가능하다는 장점도 가지고 있다. 현재까지 이러한 단일이온 고분자전해질에는 lithium methacrylate(LiMA),⁹ lithium styrene sulfonate(LiSS),¹⁰ lithium 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate(AMPSLi)¹¹ 등 단량체형 리튬염이 고분자전해질에 도입되어 제조되었다. 하지만, 음이온이 고정되어 있는 단일이온 고분자전해질은 상온 이온전도도가 염 도핑형 전해질의 1×10⁻⁵ S/cm에 비해 상

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: swryu@chungbuk.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

당히 낮은 $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 에 불과하여 상업적 응용에는 한계를 보여주고 있다.⁹ 따라서 단일이온 고분자 전해질의 장점을 이용하고 리튬 이차전지에 대한 응용성을 높이기 위해서는 상온 이온전도도를 획기적으로 높이는 전략이 필요하다. 단량체형 리튬염에 대한 루이스산의 첨가는 이러한 측면에서 큰 성과를 달성하였다. 구체적으로 Florjanczyk 등은 LiMA기반 고분자겔 전해질에서 BF_3 를 첨가하여 이온전도도의 향상을 관찰하였고,¹² Ryu 등은 LiMA기반 고분자 전해질에서 비슷한 결과를 확인하였다.^{13,14} 또한 고분자 구조의 조절을 통해 LiMA기반 전고체 전해질에서 최대 $1.22 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 의 높은 이온전도도가 확보되었다.¹⁵

본 연구에서는 LiMA 이외에 AMPSLi를 기반으로 하는 고체 고분자 전해질에서 루이스산의 첨가효과를 연구하였다. 이를 위해 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid(AMPS)와 poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate(POEM) 공중합체를 합성하고 Li_2CO_3 와 AMPS의 반응을 통해 AMPSLi를 제조하였다. 그리고 얻어진 고분자 전해질의 단일 이온 전도 특성 및 BF_3 첨가에 대한 효과를 평가하였다.

실 험

재료. 단량체로 사용된 AMPS(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, 99%), POEM(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate, 1100 g/mol) 및 Li_2CO_3 (99%)은 Aldrich Co.에서 구입하여 정제없이 사용하였다. 고분자 합성은 BPO(benzoylperoxide, Fluka Co. 95%)를 통하여 개시되었고, AMPS 적정을 위해 Aldrich Co.에서 구입한 페놀프탈레인을 이용하였다. 그 외, 합성 및 후처리에 필요한 용매는 삼전약품에서 구입하여 사용하였다. 또한 전기화학적 안정성 평가를 위한 액체 전해액(EC/DEC, 3/7, LiPF_6 1M)은 (주)파나스이텍에서 제공받아 사용하였다.

고분자 전해질의 제조. POEM과 AMPS를 이용한 고분자 합성 및 Li_2CO_3 를 이용한 적정반응은 이미 발표된 논문에서 진행되었으며 간단하게 정리하면 다음과 같다.¹⁶ 먼저, 질소분위기의 둥근 플라스크에 메탄올 40 mL, POEM 10 g, AMPS 3.8 g을 도입하고 65°C 로 가열하였다. 고분자 합성반응은 BPO 0.1 g에 의해 개시되었으며 24시간 동안 교반하였다. 합성된 용액은 과량의 헥산에 두 번 침전시켰고, 침전 후 얻어진 고분자 [poly(POEM-co-AMPS)]는 진공 오븐에서 65°C 온도로 24시간 동안 건조하였다. 다음으로 건조된 고분자를 증류수에 소량 녹이고, 페놀프탈레인을 두 세 방울 넣은 뒤 Li_2CO_3 수용액을 적하하여 용액이 분홍색으로 변하는 지점을 확인하였다. 적정 후, 계산된 AMPS의 양에 따라 Li_2CO_3 를 통한 AMPSLi로의 치환반응이 진행되었으며, 진공 건조를 통해 불투명한 흰색 고분자 전해질 [poly(POEM-co-AMPSLi)]이 얻어졌다. 고분자 전해질에 대한 BF_3 첨가는 THF

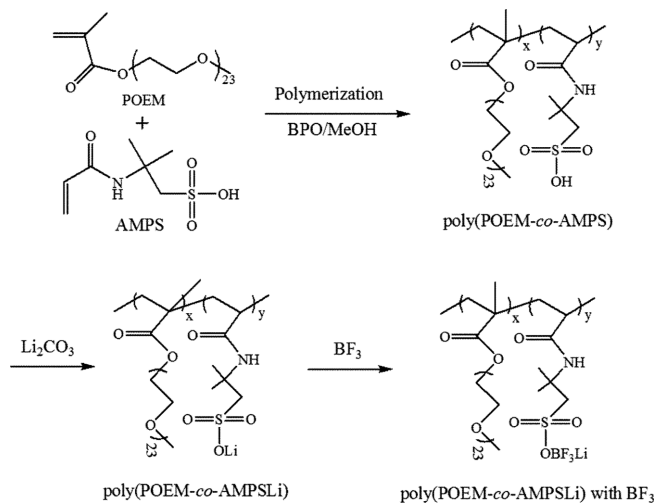
에 완전히 녹인 고분자 전해질에 AMPSLi와 동일한 몰수로 BF_3 -THF를 도입함으로써 진행되었다. 최종적으로 1시간의 교반 및 60°C 진공오븐 건조를 통해 투명한 노란색의 BF_3 가 첨가된 고분자 전해질이 얻어졌다.

분석. 합성된 고분자 전해질은 FTIR(fourier transform infrared spectroscopy, JASCO, 480 plus)을 사용하여 특성피크에 대한 조사를 실시하였다. 고분자 전해질의 이온전도도는 AC-impedance를 이용한 potentiostat(Solartron, 1470E multi-channel cell-test system)을 이용하여 측정하였으며, 측정 주파수 영역은 1 Hz~1 MHz이다. 리튬 양이온 수송률은 DC-polarization, AC-impedance법을 이용하여 측정되었고, 60°C 의 고온에서 Li/Li 대칭셀을 이용하였다. 고분자 전해질의 전기화학적 안정성은 스테인레스 스틸을 작동전극으로 활용한 LSV(linear sweep voltammetry)를 통하여 측정되었다. 또한 전해질의 열전이 특성은 DSC(differential scanning calorimetry, TA instruments, Q10)를 통해 측정되었으며 가열속도는 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 진행되었다.

결과 및 토론

고분자 합성. POEM과 AMPS로 구성된 단일이온 고분자 전해질의 합성은 Scheme 1에 나타낸 것과 같이 POEM과 AMPS 단량체에 대한 라디칼 중합, Li_2CO_3 를 이용한 리튬 치환반응 그리고 BF_3 의 첨가반응으로 구성되어 있다.

먼저 POEM과 AMPS의 라디칼 중합은 메탄올 용매에서 BPO 개시제로 진행되었으며, 중합 후 얻어진 poly(POEM-co-AMPS)의 조성을 Table 1에 정리하였다. 본 연구에서는 라디칼 중합을 통해 합성된 고분자의 AMPS 존재량을 Li_2CO_3 수용액 적정을 통해 계산함으로써 정확한 POEM과 AMPS의



Scheme 1. Preparation of poly(POEM-co-AMPSLi) polymer electrolytes and inclusion of BF_3 .

비율을 계산할 수 있었다. 그 결과 POEM과 AMPS의 비율이 각각 20:80 mol%부터 62:38 mol%까지 다양하게 합성되었으며 질량비로는 57:43%부터 90:10%의 비율로 확인되었다. 한편, 실험에 사용한 POEM 단량체는 분자 내 23개의 ethylene oxide(EO)기를 가지고 있으며, AMPS는 Li₂CO₃와의 반응을 통해 리튬이 도입된 AMPSLi로 치환될 수 있다. 따라서 POEM과 AMPS가 50:50 mol%로 합성이 되었다면 EO기에 대한 Li의 몰비 즉 [EO]:[Li]는 23:1이 될 것이다. 이러한 방식으로 예측된 [EO]:[Li] 비율이 각각 6:1부터 38:1로 계산되어 Table 1에 함께 표시되었다. 참고로 고분자 시료의 명명은 [EO]:[Li] 값에 따라 지정되었으며 PA6은 [EO]:[Li]이 6:1인 고분자임을 의미한다.

합성 고분자 내에 존재하는 AMPS 그룹과 Li₂CO₃와의 반응은 일반적으로 정량적 진행이 예상되는데, 반응의 여부를 확인하기 위해 FTIR 분석을 실시하였으며 결과를 Figure 1에 나타내었다. 합성된 poly(POEM-co-AMPS)에서는 POEM에 기인한 1100 cm⁻¹의 강한 피크와 함께, AMPS의 술포산(SO₃H)에 해당하는 1248 cm⁻¹의 피크가 확인된다. 하지만, Li₂CO₃ 처리후, 1248 cm⁻¹의 피크가 사라지고, 대신 술포산 리

튬(SO₃Li)에 의해 발현되는 1062, 1279 cm⁻¹에서 새로운 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 따라서 페놀프탈레인에 의한 적정확인 및 FTIR분석을 통하여 poly(POEM-co-AMPS)에서 poly(POEM-co-AMPSLi)로 치환이 성공적으로 진행됨을 추측할 수 있다.

단일이온 특성 평가. 리튬으로 치환된 poly(POEM-co-AMPSLi)는 음이온이 고분자전해질 주사슬에 고정되어 있기 때문에 전해질 내 이동 가능한 이온은 리튬밖에 없다. 이러한 단일이온 전도특성을 확인하기 위해 리튬이온 수송률을 60 °C 고온에서 측정하였다. 리튬이온 수송률은 리튬이온의 이동이 전체이온의 이동에 기여하는 분율을 의미한다. 리튬이온 수송률은 DC-polarization 유도 전의 계면저항 값(R₀)과 분극 유도 후 안정화되었을 때의 계면저항 값(R_{ss}), 분극 유도 전의 전류밀도 값(I₀), 분극 유도된 후 안정해진 상태에서의 전류밀도 값(I_{ss})을 측정하고 다음 식을 이용하여 계산하였다.¹⁷

$$Li_{t+} = I_{ss}(\Delta V - I_0 R_0) / I_0(\Delta V - I_{ss} R_{ss})$$

Figure 2에 대표적으로 PA27-Li 시료에 대한 DC-polarization 전후의 AC-impedance(a) 및 전류밀도(b) 측정결과를 나타내었다. 일반적 염도평형 전해질의 경우 1분 이내

Table 1. Compositions of Poly(POEM-co-AMPS)s

Run	POEM:AMPS		Expected [EO]:[Li]
	Molar ratio (%) ^a	Weight ratio (%) ^a	
PA6	20:80	57:43	6:1
PA10	30:70	70:30	10:1
PA22	49:51	84:16	22:1
PA27	53:47	86:14	27:1
PA38	62:38	90:10	38:1

^aCalculated by titration method.

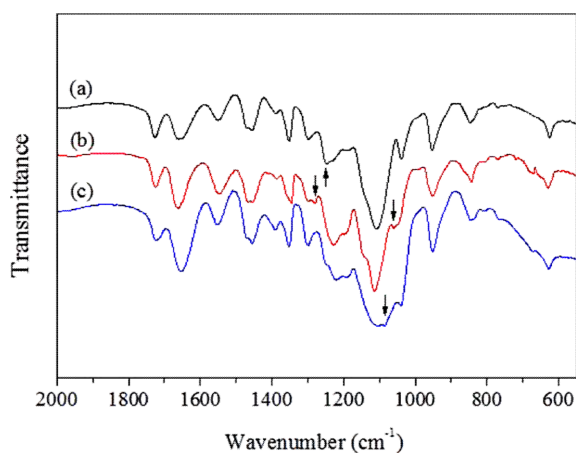


Figure 1. FTIR spectra of poly(POEM-co-AMPS) (a); poly(POEM-co-AMPSLi) (b); poly(POEM-co-AMPSLi) with BF₃ (c).

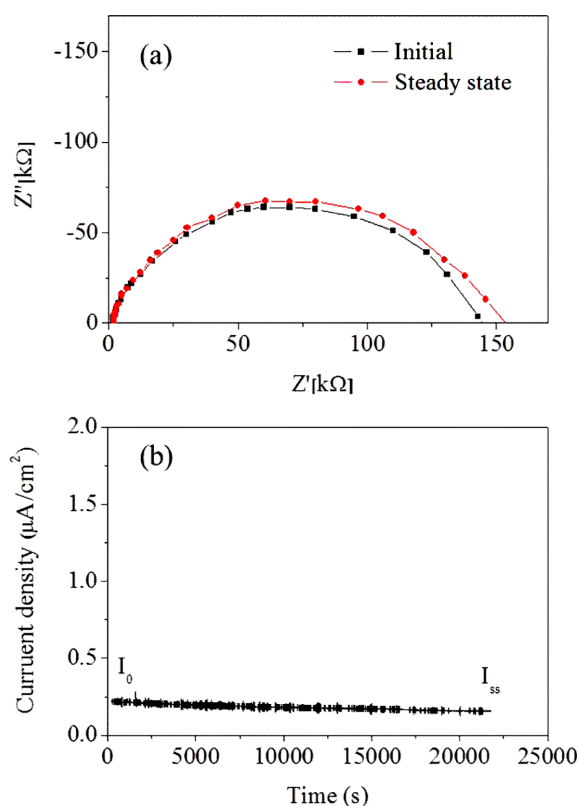


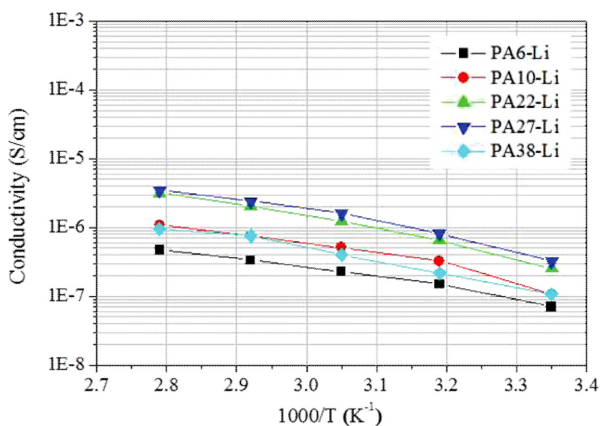
Figure 2. AC impedance spectra (a); DC polarization current (b) for transference number measurement.

Table 2. Lithium Ion Transference Numbers for Poly(POEM-co-AMPSLi)s

Run	[EO]:[Li]	Li _t
PA6-Li	6:1	0.80
PA22-Li	22:1	0.69
PA27-Li	27:1	0.93
PA38-Li	38:1	0.73

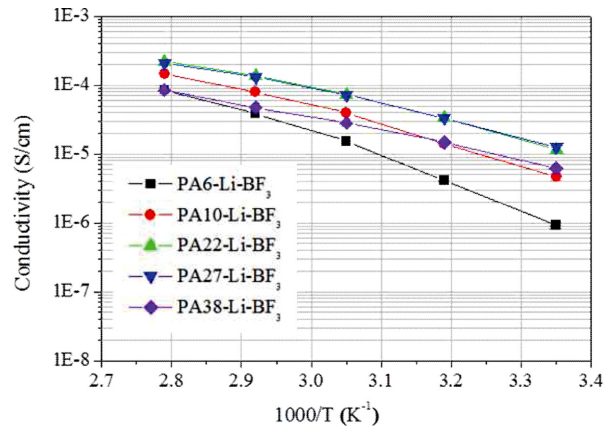
에 전류밀도가 30% 이하로 감소하는 경향과 비교했을 때,¹⁸ 본 실험의 poly(POEM-co-AMPSLi)는 전류밀도의 감소가 거의 발생하지 않았다. 그 결과 PA27-Li의 리튬이온 수송률은 0.93으로 계산되었고, 단일이온 전도체임을 확인할 수 있었다. 나머지 고분자전해질에 대한 리튬이온 수송률 결과를 Table 2에 나타내었다. 시료에 따라 수송률이 0.69까지 감소하는 결과를 얻었지만, 이는 실험상 발생하는 오차영역으로 염-도핑형 전해질의 0.4와 비교했을 때, 본 실험의 결과는 모두 우수한 단일이온 특성을 보여준다고 할 수 있다.¹⁸

이온전도도 및 전기화학적 안정성. 제조된 단일이온 전도체는 우수한 리튬이온 수송률을 보여주지만 음이온이 고정되어 있기 때문에 낮은 이온전도도가 예상된다. 이러한 특성을 확인하기 위해 스테인레스 스틸 대칭셀을 제작하여 AC impedance를 측정하였으며 계산된 이온전도도를 온도의 함수로 Figure 3에 나타내었다. 온도범위 25~85°C에서 측정된 이온전도도는 전형적인 고분자전해질의 온도의존성을 잘 보여주고 있으며, 25°C 상온에서 최대 3.2×10^{-7} S/cm, 그리고 고온인 85°C에서 3.5×10^{-6} S/cm의 값을 보여주었다. 또한 상온 이온전도도의 경우 시료에 따라 3.2×10^{-7} S/cm에서 7.1×10^{-8} S/cm까지 변화가 관측되는데, 전해질의 조성이 이온전도도에 영향을 준 것으로 예측할 수 있다. 이러한 결과는 고분자전해질에서 일반적으로 관찰되는 현상으로 이온전도도와 리튬이온 농도가 상관 관계를 가지고 있기 때문이다.¹⁵ 또한

**Figure 3.** Temperature dependent ionic conductivities of poly(POEM-co-AMPSLi)s.

단일이온 전도체는 염-도핑형 전해질에 비해 상당히 낮은 이온전도도를 보여주고 있는데, 본 연구에서 확인한 최대 3.2×10^{-7} S/cm의 상온 이온전도도 역시 일반적인 단일이온 전도체의 특징을 보여주고 있는 결과이다. 하지만, 서론에서 언급했듯이 낮은 이온전도도는 단일이온 전도체에서 반드시 극복해야 하는 문제점으로 인식되어 있다. 본 연구에서는 이를 해결하기 위해 루이스산인 BF₃를 도입하여 같은 조건에서 이온전도도 측정을 실시하였다. Figure 4에 나타난 결과를 보면, 모든 시료에서 이온전도도의 획기적인 증가가 확인된다. 특히 [EO]:[Li] 비율이 27:1인 PA27-Li-BF₃의 경우에 상온에서 가장 높은 이온전도도인 1.3×10^{-5} S/cm의 결과를 보여주고 있다. 이것은 단일이온 전도체 측면에서 주목할 만큼 높은 값이며, 루이스산을 첨가함으로써 40배 높은 이온전도도 증가 효과를 확인하는 결과이다. 앞선 논문에서 몇 차례 언급되었지만, 루이스산의 도입은 음이온에 루이스산이 착체를 형성, 이온간 결합력을 약화시키고, 결과적으로 리튬이온이 원활하게 이동할 수 있게 해준다.¹³ 형성된 AMPSLi-BF₃ 착체의 유무는 Figure 1에서 확인할 수 있는데, BF₃ 도입이후 AMPSLi의 특성피크인 1062, 1279 cm⁻¹에서 피크가 사라지고, 1082 cm⁻¹에서 새로운 특성피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이렇게 형성된 루이스산 착체는 음이온의 전자밀도를 약화시키게 되는데, 리튬 양이온과의 해리를 증가시키게 되는 것이다. 따라서 루이스산 첨가는 LiMA기반 고체 고분자전해질뿐만 아니라, AMPSLi기반 전해질에도 성공적으로 적용될 수 있음을 알 수 있다.

한편, BF₃를 첨가한 고분자전해질에서도 [EO]:[Li] 비율이 이온전도도에 영향을 주는 것을 확인할 수 있는데, [EO]:[Li] 비율에 의한 25°C 상온 이온전도도의 변화를 Figure 5에 나타내었다. Poly(POEM-co-AMPSLi) 전해질은 [EO]:[Li] 비율이 6:1~27:1 범위까지 이온전도도가 상승하는 경향을 보였고, 27:1~38:1 범위에서는 감소하는 경향을 보였다. 또한 BF₃를

**Figure 4.** Temperature dependent ionic conductivities of poly(POEM-co-AMPSLi)s with BF₃ incorporation.

첨가한 전해질에서도 비슷한 경향성을 확인할 수 있다. 초기에 [EO]:[Li] 비율이 증가한다는 것은 리튬이온 하나에 대응하는 EO기의 숫자가 많아지는 것을 의미하며, 충분한 EO기의 존재가 리튬이온 이동에 유리하다는 것을 증명한다. 하지만, 일정수준이 지나게 되면 전하를 전달하는 리튬이온의 숫자가 너무 적어지게 되고 결과적으로 이온전도도 또한 감소하게 된다. 따라서 고분자전해질에서는 적정량의 리튬이온 농도 조절이 절대적이고 본 연구에 사용된 전해질에서는 이온전도도 측면에서 [EO]:[Li] 비율 27:1이 최적의 조건이다.

고분자전해질의 전기화학적 안정성은 LSV를 통하여 측정하였으며, 실험은 상온에서 1 mV/s의 주사속도로 실시되었다. Figure 6에 가장 우수한 이온전도도를 보여준 PA27-Li 시료의 BF₃ 첨가 전후에 대한 전류밀도 변화를 액체전해질과 함께 나타내었다. 단일이온 고분자전해질은 고정된 음이온으로 인해 고전압 안정성이 예상되는데, PA27-Li 시료의 경우

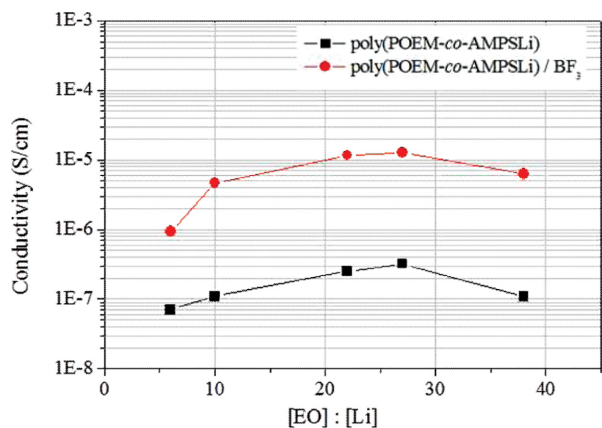


Figure 5. Room temperature ionic conductivities of poly(POEM-co-AMPSLi)s with or without BF₃ incorporation.

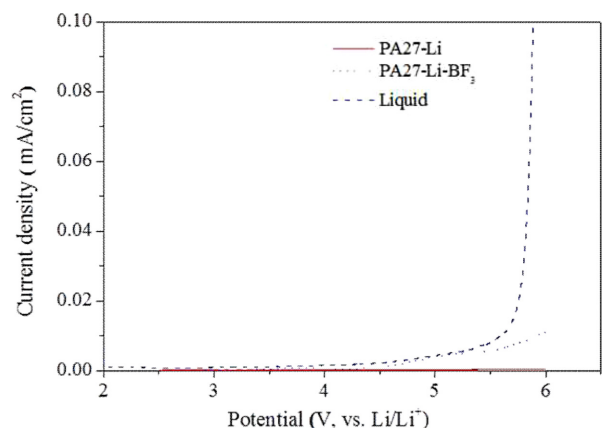


Figure 6. Linear sweep voltammograms of poly(POEM-co-AMPSLi) with or without BF₃ at 25 °C (scan rate 1 mV/s; working electrode: stainless steel; reference and counter electrodes: lithium metal).

6 V까지 우수한 내산화성을 확인하였다. 한편, BF₃가 첨가된 고분자전해질의 경우, 리튬금속에 대한 루이스산의 반응성으로 인해 산화안정성이 다소 감소하는 것처럼 볼 수 있다. 하지만, 액체전해질과 비교하여 산화전류가 4.5 V까지는 발생하지 않고 있으며 6 V까지 0.011 mA/cm² 이하로 미미하게 측정된다. 일반적으로 적용되는 산화안정성의 기준이 0.05 mA/cm²인 점을 고려할 때, BF₃가 첨가된 고분자전해질에서도 우수한 산화안정성을 확인할 수 있다.

고분자전해질의 열적특성. 제조된 단일이온 전도성 고분자 전해질은 POEM과 AMPSLi의 비율이 다양하게 합성되어 있기 때문에 상이한 열적특성이 예상된다. 이러한 특성을 평가하기 위해 BF₃첨가 전후 시료에 대한 DSC를 측정하였고, 결과를 Figure 7에 나타내었다.

먼저 [EO]:[Li] 비율이 38:1인 PA38-Li의 경우, 36 °C에서 용점을 볼 수 있는데, 단량체에 23개의 EO 기를 가진 POEM의 녹는점에 해당한다. 여기에 리튬이온의 농도가 조금씩 더 증가하는 PA27-Li 및 PA22-Li에서도 37 °C로 비슷한 용점을 보여주고 있다. 본 연구에서는 나타내지 않았지만 리튬이 포함되지 않는 POEM 단독 고분자의 결정 용융점이 38 °C인

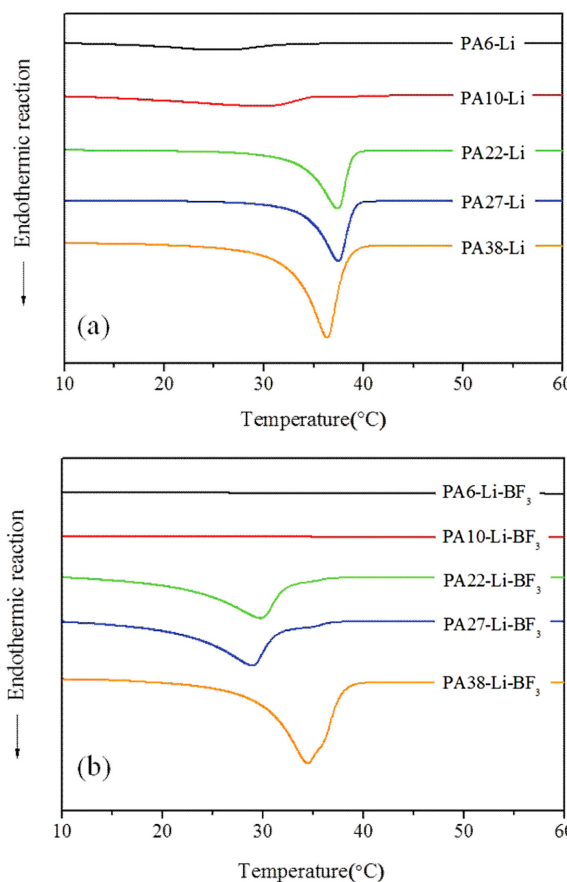


Figure 7. DSC thermograms of poly(POEM-co-AMPSLi) without (a); with (b) BF₃ incorporation as a function of composition.

점을 고려할 때, 38:1~22:1의 비율로 첨가된 소량의 리튬은 POEM의 결정용융에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단할 수 있다. 하지만, 리튬이온 농도가 크게 증가된 PA10-Li 및 PA6-Li에서는 용점이 각각 30 및 26 °C로 크게 감소되었으며, 피크의 면적도 감소된 것을 볼 수 있다. 이것은 EO 기와 배위할 수 있는 충분한 양의 리튬이온이 존재하여 결과적으로 POEM 자체의 결정형성을 방해하기 때문으로 해석된다. 한편, BF₃가 첨가된 고분자전해질인 PA38-Li-BF₃, PA27-Li-BF₃ 및 PA22-Li-BF₃에서는 각각 용점이 34, 29 및 30 °C로 크게 감소되었으며 PA10-Li-BF₃ 및 PA6-Li-BF₃의 경우, 용점이 측정되지 않았다. 앞에서 언급했지만 고분자전해질에 BF₃가 첨가되면 이온 해리가 증가하게 되며, 비교적 자유롭게 유리된 리튬이온이 EO와 배위할 확률이 높아지게 된다. 따라서 POEM 영역의 결정성은 BF₃첨가 전보다 감소하게 되고, DSC를 통한 용점감소의 결과로 나타나게 된 것이다. 특히 리튬농도가 높은 PA10-Li-BF₃, PA6-Li-BF₃의 경우 이러한 효과가 높게 나타나기 때문에 용점이 사라지는 결과를 얻을 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 POEM 및 AMPS 단량체를 이용하여 20:80~62:38(POEM:AMPS) mol%의 조성을 가지는 고분자를 합성하고 Li₂CO₃와 AMPS의 정량적인 적정반응을 이용하여 poly(POEM-co-AMPSLi)를 제조할 수 있었다. 음이온이 고정된 고분자전해질을 통하여 최대 0.93의 리튬이온 수송률을 측정함으로써, 단일이온 전도체임을 확인하였다. 또한 이온전도도 측정결과, poly(POEM-co-AMPSLi)의 경우 일반적인 단일이온 전도체의 특징인 3.2×10^{-7} S/cm의 낮은 상온 이온전도도가 얻어졌다. 하지만, BF₃가 도입된 동일한 고분자전해질에서는 1.3×10^{-5} S/cm로 약 40배 증가된 획기적인 상온 이온전도도가 관찰되었다. 이러한 결과는 BF₃ 도입을 통한 리튬 양이온 및 고분자 음이온간 이온해리도의 증가에 따르는 것으로 사료되며, POEM의 결정용융온도 감소를 통하여 간접적으로 확인할 수 있었다. 따라서 단일이온 전도성 고분자전해질에 대한 루이스산의 도입은 이온전도도 향상 측면에서 큰 성과를 얻을 수 있는 방안을 알 수 있다.

감사의 글: 이 논문은 2014년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0007056).

참 고 문 헌

1. S. Zhang, L. Yang, and Q. Liu, *Solid State Ionics*, **76**, 121 (1995).
2. J. Cowie and G. Spence, *Solid State Ionics*, **123**, 233 (1999).
3. M. Watanabe, H. Tokuda, and S. Muto, *Electrochim. Acta*, **46**, 1487 (2001).
4. X. Sun, J. Hou, and J. Kerr, *Electrochim. Acta*, **50**, 1139 (2005).
5. J. MacCallum and C. Vincent, *Polymer Electrolyte Reviews-1*, Elsevier Applied Science, New York, 1987.
6. G.-A. Nazri and G. Pistoia, *Lithium Batteries Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
7. M. Yoshio, R. Brodd, and A. Kozawa, *Lithium-ion Batteries*, Springer, New York, 2009.
8. Y. Kato, S. Yokoyama, T. Yabe, H. Ikuta, Y. Uchimoto, and M. Wakihara, *Electrochim. Acta*, **50**, 281 (2004).
9. D. Sadoway, B. Hyang, P. Trapa, P. Soo, P. Bannerjee, and A. Mayes, *J. Power Sources*, **97-98**, 621 (2001).
10. P.-H. Park, Y.-K. Sun, and D.-W. Kim, *Electrochim. Acta*, **50**, 375 (2004).
11. J. Sun, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, *Solid State Ionics*, **147**, 333 (2002).
12. Z. Florjanczyk, W. Bzducha, N. Langwald, J. R. Dygas, F. Krok, and B. Misztal-Faraj, *Electrochim. Acta*, **44**, 3563 (2000).
13. S.-W. Ryu, P. Trapa, S. Olugebefola, J. Gonzalez-Leon, D. Sadoway, and A. Mayes, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A158 (2005).
14. W.-C. Kang, H.-G. Park, K.-C. Kim, and S.-W. Ryu, *Electrochim. Acta*, **54**, 4540 (2009).
15. K.-C. Kim and S.-W. Ryu, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **15**, 230 (2012).
16. D.-I. Choi and S.-W. Ryu, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **17**, 65 (2014).
17. P. Bruce and C. Vincent, *J. Electroanal. Chem.*, **225**, 1 (1987).
18. V. Mauro, A. D'Aprano, F. Croce, and M. Salomon, *J. Power Sources*, **141**, 167 (2005).