

Plasticized PMMA Electrolytes Studied by the Fluorescence Depolarization Method

김지수·오승모
서울대학교 공업화학과

Hybrid polymer electrolyte는 매우 높은 점도에도 불구하고 액체 전해질에 상용하는 전도도를 보인다는 사실로 인해 그 전도 mechanism은 액체 전해질의 경우와 유사하며, 고분자의 역할은 주로 전해질에 기계적 성질을 부여하는 것이라고 생각되어 왔다. 이에 반해 근래에 hybrid polymer electrolyte가 분자 수준에서 균일한 상을 보이며 고분자와 이온, 혹은 액체 성분과의 상호작용이 존재한다는 연구 결과가 발표되고 있으나[1] hybrid polymer electrolyte에서 이온의 전도 mechanism에 대해서는 아직 명확하게 밝혀지지 않은 상태이다.

본 연구에서는 PMMA의 주사슬에 fluorescence probe인 anthracene을 labelling 한 후 fluorescence depolarization method를 이용하여 액체 성분과 리튬 염이 고분자의 local motion에 미치는 영향을 조사함으로써 hybrid polymer electrolyte에서 각 성분 간의 상호 작용을 고찰하고자 하였다. Anthracene을 labelling하는 방법은 9,10-bis(chloromethyl)anthracene을 개시제로 하여 ATRP(Atom Transfer Radical Polymerization)를 이용하였다. 이로부터 PMMA 주사슬의 중앙에 anthracene probe를 대칭적인 형태로 붙일 수 있었으며, 이때 anthracene의 transition moment는 고분자 주사슬과 평행하게 되어 anthracene이 방출하는 fluorescence의 depolarization은 anthracene의 life time동안에 일어나는 고분자 사슬의 rotational diffusion을 직접적으로 반영하게 된다[2].

본 연구를 통해 hybrid polymer electrolyte에서 고분자의 local motion은 이온의 존재에 의해 제약을 받으며 그 정도는 액체 성분의 성질에 따라 달라짐을 알 수 있었다. 즉, 액체 전해질의 dielectric constant가 크고 이온의 association 경향이 작아 전해질 내 free ion의 농도가 클수록 고분자의 움직임은 더욱 둔화되었으며, 이러한 경향은 액체성분이 리튬이온을 coordination하는 능력과도 관련됨을 관찰하였다. 또한 전해질의 전기화학적 특성을 조사하여 hybrid polymer electrolyte를 구성하는 각 성분들의 상호 작용과 전해질의 전도 특성간의 상관성을 살펴보았다.

[1] P.E.Stallworth, J.Li, S.G.Greenbaum, F.Croce, S.Slane, M.Salomon,
Solid State Ionics, 73, 119 (1994)

[2] T.Saski, M.Tamamoto, T.Nishijima, *Macromolecules*, 21, 610 (1988)