

712
16.84
5
=2

工學碩士 學位論文

Acrylate계 Gel Polymer Electrolyte의 제조 및 전기화학적 특성

指導教授 吳 大 熙

이 論文을 工業化學科 工學碩士學位論文으로 提出함



2003年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

申 政 翰

申政翰의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002年 12月 26日

主 審 工學博士 李 根 大 (印)

委 員 工學博士 吳 大 熙 (印)

委 員 工學博士 金 顯 洙 (印)

<目 次>

Abstract	1
I. 서론	2
II. 이론적 배경	3
II-1. 리튬 2차전지의 충방전 원리	3
II-2. 겔 폴리머 전해질	4
II-2-1. 겔 폴리머 전해질의 개요	4
II-2-2. 겔 폴리머 전해질형 리튬 이온 2차전지	9
III. 실험	18
III-1. 재료의 물성	18
III-1-1. 단량체와 개시제	18
III-1-2. 양극 및 음극활물질	20
III-1-3. 도전재 및 결합제	20
III-1-4. 격리막	20
III-1-5. 전해액	20

Ⅲ-2. ALB 제작	21
Ⅲ-2-1. 전극제조	21
Ⅲ-2-2. ALB 제조	21
Ⅲ 3. 특성평가	23
Ⅲ-3-1. GPE의 특성평가	23
Ⅲ 3-2. ALB의 특성평가	26
IV. 결과 및 고찰	28
IV 1. TEGDMA계 ALB의 특성	28
IV 1-1. GPE의 특성	28
IV-1-2. ALB의 특성	32
IV-2. TEGDA계 ALB의 특성	39
IV-2-1. GPE의 특성	39
IV-2-2. ALB의 특성	43
V. 결론	49
참고문헌	51

<List of Figures>

Fig. 1. Schematic diagram of charge and discharge in the LIB	4
Fig. 2. Chemical structure of TEGDMA, TEGDA and BPO	8
Fig. 3. Stacking jig for the electrodes in ALB	22
Fig. 4. Fabrication procedure of ALB with curing-type gel polymer electrolyte	23
Fig. 5. Cell for measurement of ionic conductivity	25
Fig. 6. Relationship between the viscosity and the contents of TEGDMA in the precursor	29
Fig. 7. Cyclic voltammograms of the TEGDMA-based GPE on SUS electrode at scan rate of 10mV/s	30
Fig. 8. Typical AC impedance spectra of SS/GPE/SS cell with TEGDMA- based GPE	31
Fig. 9. Ionic conductivity of the TEGDMA-based GPE at various temperature	32
Fig. 10. AC impedance spectra of LiCoO ₂ /TEGDMA-based GPE/graphite cell at 25°C	33
Fig. 11. Typical discharge curves for LiCoO ₂ /TEGDMA-based GPE/ graphite cell at various current densities at 25°C	34

Fig. 12. Typical discharge curves for LiCoO ₂ / TEGDMA-based GPE/ graphite cell at current densities of 0.5mA/cm ² at various temperatures	35
Fig. 13. Capacity change upon cycling at current density of 0.5 mA/cm ² (0.2C rate) for LiCoO ₂ /TEGDMA-based GPE/graphite cell at 20°C	36
Fig. 14. Capacity change upon cycling at current density of 1.1 mA/cm ² (0.5C rate) for LiCoO ₂ /TEGDMA based GPE/graphite cell at 20°C	37
Fig. 15. Photo for anode of TEGDMA-based ALB after cycle life test	38
Fig. 16. Relationship between the viscosity and the contents of TEGDA in the precursor	40
Fig. 17. Cyclic voltammograms of the TEGDA based GPE on SS working electrode at potential scan rate of 10mV/s	41
Fig. 18. Typical AC impedance spectra of SS/GPE/SS cell with TEGDA- based GPE	42
Fig. 19. Ionic conductivity of the TEGDA-based GPE at various temperature	43
Fig. 20. AC impedance spectra of LiCoO ₂ / TEGDA-based GPE/graphite cell at 25°C	44
Fig. 21. Typical discharge curves for LiCoO ₂ /TEGDMA-based GPE/graphite cell at various current densities at 25°C	45

Fig. 22. Typical discharge curves for LiCoO_2 / TEGDA-based GPE/ graphite cell at current densities of $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ at 25°C various temperatures	46
Fig. 23. Capacity change upon cycling at current density of $1.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ (0.5C rate) for LiCoO_2 /TEGDA-based GPE/graphite cell at 25°C	47

<List of Tables>

Table 1. Classification of the gel	5
Table 2. Synthesis of the gel	6
Table 3. Ionic conductivity of the major polymer electrolyte	8
Table 4. Requirement of GPE	9
Table 5. Ionic conductivity of the GPE	11
Table 6. Properties of TEGDMA, TEGDA and BPO	19
Table 7. Properties of organic solvent	20

Preparation and Electrochemical Properties of Acrylate-based Gel Polymer Electrolyte

Jung-han shin

Department of Industrial Chemistry, Graduate School
Pukyong National University

Abstract

With Recent trend of miniaturization, light-weight and high-efficiency of portable electronic devices including digital video camera and cellular phone requires a high-performance lithium secondary batteries.

LIB(Lithium ion battery) has a good high-rate and a low-temperature performance, but has a relatively low safety characteristics due to leakage of the liquid electrolyte. The probability of the leakage of LIPB(lithium ion polymer battery) can be decreased by adopting a solid type or a gel type electrolyte, but the high-rate and the low-temperature performance of LIPB decreases because of low ionic conductivity of electrolyte. Therefore, new types of ALBs(advanced lithium-ion battery) with gel polymer electrolytes are underdeveloping to provide high power density and take advantage of the leak-free characteristics.

In this study, the gel polymer electrolyte was prepared by radical polymerization using tri(ethylene glycol) dimethacrylate and tetra(ethylene glycol) diacrylate. The electrochemical properties of the gel polymer electrolyte and the LiCoO_2 /gel electrolyte/carbon cells were evaluated.

I. 서론

최근 휴대폰, IMT-2000, PDA, DVD, 노트북 PC, 디지털 카메라, 캠코더 등 휴대전자기기들이 급속히 보급되고 있다. 이 휴대용 전자기기들의 전원으로서 리튬 2차전지들이 급속한 성장을 하고 있다. 이러한 리튬 2차전지는 LIB(Lithium Ion Battery), LIPB(Lithium Ion Polymer Battery), ALB(Advanced Lithium Battery) 등의 형태로 개발되고 있다. 이들 각각의 전지들은 장단점이 있다. LIB는 충방전 수명특성, 저온특성, 고율특성 등이 우수한 반면에 안전성으로 인한 각종 보호회로가 필요하다. 또한 외장재로 금속 can을 사용함으로써 박형화가 곤란하며, 에너지밀도가 낮은 단점이 있다. LPB는 액체전해질을 사용하지 않고, 고체전해질을 사용함으로써 전지의 두께와 무게를 줄일 수 있으며, 안전성이 우수하나, 이온전도도가 낮다. 이로 인해 저온특성 및 고율특성이 낮다. 이번 사용한 ALB는 기존의 LIB에 사용되는 전극 및 액체전해액을 그대로 활용하여 전기화학적 특성이 우수하면서, 전지의 두께 및 중량을 줄일 수 있는 차세대 전지라고 할 수 있다.¹⁾

본 연구에서는 이러한 ALB의 장점에 착안하여 LIB에 사용되는 것과 같은 액체전해액 및 격리막, 전극들을 사용하였고, 외장재로 캔을 대신하여 Al 라미네이트필름을 사용하였다. 그리고, 전해질의 겔 물질로는 기계적 강도가 우수하고, 전해액과 상용성이 우수한 TEGDMA[tri(ethylene glycol) dimethacrylate]^{2),3)} 및 TEGDA [Tetra(ethylene glycol) diacrylate]^{4),5),6)}를 ALB에 적용하여 이들 단량체의 구조 차이가 ALB의 전지성능에 미치는 영향을 알아보았다. 이 단량체들을 ALB에 적용하기 이전에 이들과 전해액과의 조성을 최적화하기 위해 여가가지 조성으로 중합하였고, GPE(Gel Polymer Electrolyte)의 전기화학적 안정성과 이온전도도를 측정하였다. 또한 TEGDMA 및 TEGDA를 적용한 ALB를 제작하고, 여러 가지 전지특성을 조사하고자 한다.

II. 이론적 배경

II-1. 리튬 2차전지의 충방전 원리

리튬 2차전지의 양극은 보통 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 등 전이금속산화물의 리튬화합물이 사용되고, 음극은 카본이 사용되며, 전해액으로는 유기용매에 리튬염을 첨가한 것을 사용한다. 코발트산리튬을 양극으로 사용하여 만든 이차전지의 양극과 음극 간에는 다음과 같은 메카니즘에 의해 충방전이 진행된다. 전지를 최초 제조했을 시에는 양극에만 리튬 화물질들이 들어있고, 음극은 텅 빈 격자로 존재하고 있다. 이 상태에서 충전을 하면, 양극에 있는 리튬이 비어있는 음극의 격자로 들어가게 된다. 다시 방전을 하면, 음극에 있는 리튬이 다시 양극으로 들어가게 된다. 이때, 음극에 있는 리튬들은 전부가 움직이지 않고, 일부만 양극으로 들어가고, 이 상태로 계속 충방전이 진행된다. 이러한 음극과 양극간의 메카니즘을 식으로 나타내면 다음과 같다.

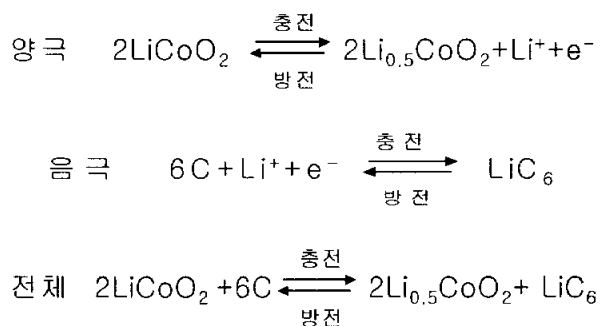


Figure 1은 이러한 리튬 2차전지의 충방전 원리를 간단한 모식도로 나타낸 것이다.⁷⁾

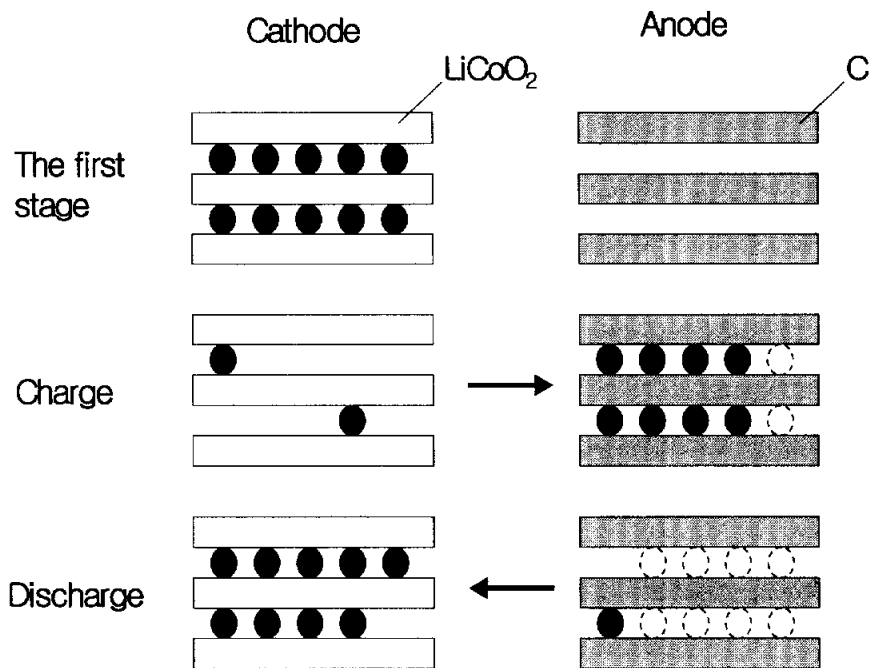


Fig 1. Schematic diagram of charge and discharge in the LIB

II-2. 겔 폴리머 전해질

II-2-1. 겔 폴리머 전해질의 개요

II-2-1-1. 겔의 정의와 분류

겔의 어원은 라틴어의 gelatus(얼다)로서, 콜로이드 용액의 'sol'이 냉각되어 고형물로 된 것을 의미하는 것으로, 고분자 사전에 의하면, “모든 용매에 불용의 삼차원 그물구조를 가진 고분자 및 팽윤체로서, 고체와 액체의 중간물질 형태로, 그 화학조성이나 여러 가지 요인에 의해 점성이 있는 액체에서부터 꽤 딱딱한 고체로 까지 변화한다.”라고 되어있다. 겔화는 가교구조에 의하여

겔화가 되나, 가교구조의 생성은 화학반응에 의한 화학적 가교와 서로 다른 특정 단위의 사이의 수소결합과 같은 이차 결합력으로 인한 물리적 가교가 있다. 이러한 겔은 온도, 압력, pH 등의 환경조건의 변화에 의해 성질이 변할 수도 있다. 이러한 외부인자로 부터 겔이 줄이나, 고체 또는 용액으로 그 상태가 변할 수도 있다. 그러므로, 겔을 전지용 GPE로서 적합한지를 파악하는 것이 중요하다고 판단된다.

Table 1. Classification of the gel

구성 상태와 용매	고상 - 액상	하이드로 겔 ; 물 유기 겔 ; 유기용매 리포겔 ; 유성용매 알코올 겔 ; 알코올
	고상 - 기상	에어로 겔 ; 공기
	고상 - 고상	폴리머 겔 ; 폴리머겔수지
구성 고분자	천연 겔	다당 겔
	합성 겔	유기고분자 겔 무기 겔
망목의 형성	공유결합	
	분자간 결합	쿨롱의 힘 수소 결합 배위 결합
	물리적 결합	
큰 형태	마이크로 겔	분자간 가교구조
	마크로 겔	분자내 가교구조

겔은 구성하는 상과 용매, 구성고분자의 종류, 그물구조의 형성방법 및 크기에 따라 Table 1과 같이 분류된다.

Table 2. Synthesis of the gel

분류		방법	예
공유결합	중합과 동시에 가교	열중합	각종 비닐단량체 와 디비닐화합물
		광중합	
		방사선 중합	
		플라즈마 중합	아크릴산, 메타크릴산 등
	고분자 쇄를 가교	열가교	수산기를 갖는 폴리머와 알데히드와 , N-메티롤 화합물, dicarboxylic acid
		광가교	PVA-2-옥사졸린류
		방사선 가교	폴리에틸렌, 폴리불포화비닐리텐
		플라즈마 가교	폴리에틸렌, 폴리테트라플로로에틸 렌
고분자간의 분자간 결합가교	수소결합	혼합, 동결, 냉동	PVA고분자간 착물
	정전기적 결합	혼합	고분자간 착물
	수결합	혼합	고분자 이분자막, 고분자 리보솜
금속에 의한 분자간 가교		반응	PVA-Cu ⁺ , 아크릴산-Fe ⁺

GPE에 대상이 되는 것은 당연히 유기용매를 사용하는 organo 겔이다. 이러한 organo 겔들은 유기용매를 쓴다는 점에서 공통점이 있지만, 그 그물구조의 형성에 대해서는 다양한 결합이 이용되고 있기 때문에 겔 특성에는 큰 차이가 있다. 이러한 삼차원 그물구조의 형성은 화학결합 또는 분자간의 결합에 의해 Table 2와 같이 분류된다. Table 2와 같이 다양한 결합에 의해 겔을 형성할 수 있지만, 다양한 환경 변화에 건디면서 겔 상태를 유지하기 위해서는 강한

가교가 필요하다. 따라서 GPE에서는 공유결합을 가지는 겔상태가 가장 적합하다.⁸⁾

II 2 1 2. 폴리머 전해질의 기본특성

고체전해질에서는 내부단락, 누액, 가연성 물질의 배출염려가 없다. 그러나, 폴리머 전해질은 이온전도도가 최소한 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ S/cm이 되어야 한다. 폴리머는 전지가 작동하는 동안에 내부온도 및 압력증가에 견디기 위하여 우수한 열적·기계적 강도를 갖고 있어야 하며, 사이클 특성과 저온특성이 우수해야 한다.

폴리머 전해질은 고체전해질, 겔 폴리머, 폴리머 복합재 등 3가지로 분류된다. 고체전해질은 고체용매로 폴리머 호스트를 사용하며 액체가 없다. 겔 폴리머는 가소제로 유기액체를 사용하며, 폴리머 매트릭스에 리튬염이 함유되어 있다. 폴리머 복합재는 고체폴리머나 겔 폴리머에 비하여 표면적이 넓은 무기질 고체를 함유한다.

폴리머 전해질의 중요한 특성의 하나는 이온전도도이다. Table 3은 주요 폴리머전해질의 이온전도도를 정리한 것이다.⁹⁾ 비정질 폴리머 전해질의 전도도와 온도는 일반적으로 VTF 식으로 나타낼 수 있다.

$$\sigma = AT^{\frac{1}{2}} \exp[E/(T-T_0)]$$

여기에서, T_0 는 DSC로 측정된 폴리머 전해질의 유리전이온도, T 는 측정온도, A 는 지수함수, E 는 활성화에너지로 엔트로피 이론이나 자유부피 이론으로 계산할 수 있으며 폴리머 사슬의 세그먼트 운동과 관계가 있다.

Table 3. Ionic conductivity of the major polymer electrolyte

폴리머 매트릭스	전해질		이온전도도 (S/cm)	온도 (℃)
	전해질염	용매		
P(VDF-HFP)	LiPF ₆	EC/PC	3×10^{-3}	22
P(VDF-HFP)	LiPF ₆	EC/DME	3×10^{-3}	22
PAN	LiClO ₄	EC/PC	2.9×10^{-3}	20
PAN	LiAsF ₆	BL	6.1×10^{-3}	20
PAN	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	BL/EC	4.0×10^{-3}	20
PAN	LiCF ₃ SO ₃	EC/PC	1.4×10^{-3}	20
PEG-DA	LiCF ₃ SO ₃	PC	1×10^{-3}	실온
PEG-A/TMPA	LiBF ₄	PC/DME	3×10^{-3}	25
PEG-A/TMPA	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	EC/DME	4.6×10^{-3}	25
PEG-A/TMPA	LiPF ₆	EC계	6.4×10^{-3}	25
SBR	Li-salt	BL/DME	1.4×10^{-3}	실온
PMEEP	LiSO ₃ CF ₃	-	3.0×10^{-3}	30
P(EO/MEEGE)	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	-	1.0×10^{-3}	30

*P(VDF-HFP) : poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene),

SBR : styrene butadiene resin,

PAN : polyacrylonitrile,

PEG-DA : polyethylene glycol diacrylate,

PEG-A/TMPA : polyethylene glycol monoacrylate/ trimethylol-propane acrylate

II-2-1-3. GPE에 요구되는 특성

GPE에 요구되는 특성은 Table 4에 정리하였다. 전기특성에서는 2차전지의 사용조건이 0.1~1C이기 때문에, 이 전류 값에서 100% 가깝게 방전효율을 나타내야 한다. 그러므로 상온에서의 이온전도도가 10^{-3} S/cm 이상이 되어야 하고, -20℃에서 0.2C 방전율로 용량의 30% 이상의 방전용량을 기대하기 위해서는 10^{-4} S/cm이상이 요구된다. 또한 리튬이차전지의 충전전압이 4.2V이기 때문에, 이 전위에서 전위창이 안정해야 한다.

전극계면에서 전면이 균일하게 접촉되지 않으면, 계면의 저항이 높아져, 양호한 전지특성을 얻을 수 없다. 그리고, 보통의 리튬이차전지가 넓은 온도범위

에서 사용되기 때문에 $-20\sim 60^{\circ}\text{C}$ 안에서는 겔이 초기특성을 유지해야 하며, 상온에서도 장기간(10년 정도) 겔 초기특성을 유지해야 한다.

Table 4. Requirements of GPE

항목	조건	요구특성
이온전도도	상온	$>10^{-3}\text{S/cm}$
	-20°C	$>10^{-4}\text{S/cm}$
전위창	Li/Li^{+}	$>4.8\text{V}$, 권장 5.5V
계면 인터페이스		100% 접촉보호
안정성	온도	$-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 에서 겔상태 유지
	상온유지	>5 년, 권장 10년
기계적 강도	텐드라이트	성장억제력이 높을 것
환경		생산, 사용, 폐기, 소각에 문제가 없을 것

리튬 이온계에서는 과충전시 리튬이 석출하여 텐드라이트 성장이 일어나는데, 이러한 텐드라이트의 성장을 억제하기 위해서 강도가 요구된다. 이것은 겔의 강도가 강할수록 어떠한 조건에서도 텐드라이트의 성장이 억제되는 것이 확인되어 있기 때문이다. 최근에는 모든 산업이 생산, 사용, 폐기, 소각의 모든 과정이 환경친화적인 것으로 가고있다.¹⁰⁾

II-2-2. 겔 폴리머 전해질형 리튬 이온 2차전지

II-2-2-1. 서론

1975년, Feuillade와 Perche는 알카리 금속염을 함유하는 비프로톤성 용매와 폴리머를 가소화하는 것을 제안하였다. 이는 폴리머 매트릭스 내부에 알카리금속염의 유기용액을 함침시키는 것이다¹¹⁾. 그러한 방법은 액체 전해질과 거의 가까운 이온전도도를 갖는 겔을 제조하게 되었으며, 전도 메카니즘도 비슷하다. 그러나, 약간 점성이 있는 용매가 사용되면 액체에 비하여 전도도가 약간 낮아지게 된다.

따라서, poly(vinylidene fluoride)(PVDF)¹²⁾, poly(vinylidene carbonate) (PVDC), poly acrylonitrile(PAN)^{13),14)}, poly(vinyl chloride) (PVC)¹⁵⁾, poly(vinyl sulfone) (PVS)¹⁶⁾, poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA)¹⁷⁾, poly(vinyl pyrrolidone)(PVP)와 같은 많은 종류의 폴리머 호스트가 발견되었고, 전도는 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ S/cm 사이의 값을 나타내었다 (Table 5 참조)¹⁸⁾. 이러한 계는 현재 가소화된 폴리머 전해질, 폴리머 하이브리드, 겔 이온, 겔 전해질 등으로 표현되고 있다. 적당한 양의 폴리머, 용매, 그리고 리튬염을 120-150℃(폴리머의 유리전이온도) 정도에서 열을 가하면 용이하게 전해질이 제조된다. 겔 필름은 주로 solution casting 법으로 제조된다. EC, PC, DMF, DEP, DEC, MEC, DMC, GBL, glycol sulfite(GS), alkyl phthalate와 같은 저증발 용매(less- evaporating solvent)가 겔 전해질용 가소화 용매로 사용되었다¹⁹⁾. 이 용매들은 단독 또는 조합하여 사용되었다.

유리전이온도가 -40℃로 낮은 폴리머는 가소화로 비정질상이 증가하였다. 후자는 용매의 양과 겔 내의 폴리머 함유량에 따라 변화하였다. 일반적으로 폴리머 매트릭스 내부에 약 80% 정도의 용매를 함유하는 것이 관찰되었다. 고점도 용매는 리튬염의 해리를 촉진하고 양이온의 이동도를 증가시켰다. 겔 전해질에 대한 문헌은 많이 나와있다^{20),21)}.

Table 5. Ionic conductivity of the GPE

Polymer system	Poly host	Polymer electrolyte	Conductivity (S/cm)20℃
Plasticized			
Linear PEO	poly(ethylene oxide)	(PEO) ₈ -LiClO ₄ (EC:PC, 20mol%)	10 ⁻³
Crosslinked PEO	poly(ethylene oxide)	(PEO) ₈ -LiClO ₄ (PC, 50wt%)	8×10 ⁻⁴
PVdF	poly(vinylidene fluoride)	PVdF-LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ (EC:PC, 75wt%)	1.5×10 ⁻³
PEGA	poly(ethylene glycol acrylate)	PEGA-(LiClO ₄ :PC, 1M)	10 ⁻³
PEI	poly(ethylene imine)	PEI-LiClO ₄	10 ⁻³
PPTA	poly(p-phenylene terephthalamide)	PPTA-(PC:EC:LiBF ₄ ,25:25:0.8mol%)	2.2×10 ⁻³
Acrylates	ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA)	EGDMA-(LiClO ₄ :PC, 1M)	2×10 ⁻³
PAN	poly(acrylonitrile)	PAN-(EC:PC:LiClO ₄),38-33:21:8mol%)	10 ⁻³
Composites			
Glass polymer composites		(0.56Li ₂ S-0.19B ₂ S ₃ -0.25LiI)-((PEO) ₆ -LiN(CF ₃ SO ₂) ₂)(18:13vol.%)	10 ⁻⁴
Gel polymer composite		PAN-(PC:EC:LiAsF ₆)-zeolite	10 ⁻²
Nanocomposites (ceramic composites)		(PEO) ₈ -LiBF ₄ -alumina(10%wt)	10 ⁻⁴
Nanocomposites (ceramic composites)		PEG ₂₀₀ -LiCF ₃ SO ₃ -silica, 20%wt.	15.×10 ⁻³

II-2-2-2. 전기화학적 안정성 및 전지

리튬전지에서 겔 전해질의 가장 큰 단점은 유기용매가 리튬금속 표면에서 반응하는 경향이 있다는 것이다. Dominey는 리튬 전지용 폴리머 전해질에서 여러 용매(단독 또는 혼합용매)-염-폴리머 간의 안정성을 비교하였다²²⁾. 그의 보고에 의하면, 용매와 폴리머 전해질의 안정성 범위는 리튬금속의 안정성에 영향을 미친다. PC나 EC 등과 같이 극성이 높은 용매는 리튬금속 표면에서

용이하게 분해된다. 그러나, DMC와 같이 극성(유전율)이 낮은 용매와 혼합하면, 안정성은 현저하게 증가한다. 2-methyl THF와 같은 용매에 어떠한 불순

물이 존재하면 용매의 반응성을 감소시킨다. Acetonitrile 및 higher nitrile은 리튬금속 음극에 적당하지 않다. 왜냐하면,

..그들은 금속과의 반응성이 높아서 유기용매의 중합을 개시하기 때문이다. EC나 PC의 고유전율 때문에 리튬 또는 리튬 이온 전지용 겔 전해질에서 가소제로 사용된다. 특히, 리튬 이온 전지에서는 반응성이 높은 금속 대신에 인터칼레이션형 전극이 사용되고 있다.

여기에서, 겔 전해질을 사용한 전지의 몇 가지 예를 조사하였다. Lang-sheng 등은 Li/PEO-(EC,LiClO₄)/PAni 전지를 제조하여 80% DOD로 250 사이클 이상을 충방전하였다. 폴리머 전극의 무게기준으로 비용량은 48Ah/kg이며, PAni 전극의 쿨롱효율은 98%로 보고되었다. 그러나, 폴리머전극의 무게기준으로 에너지밀도는 50Wh/kg에 불과하였다²³⁾. PAni 양극을 사용시 개로전위는 양극의 제조방법과 전처리방법에 주로 의존하였다.

PEO겔을 사용한 Li/V₆O₁₃ 전지는 특성이 낮았다²⁴⁾. 그러나, 전해질에 이산화탄소를 첨가하면 사이클 효율이 80%에서 98% 이상으로 증가하였다. 리튬이 사이클이 진전되어 석출되기 이전에 CO₂가 PEO계 겔 전해질을 통과하면, 리튬부극에 수지상 형성은 감소하였다. 저자들은 CO₂의 분해생성물이 금속표면에 보호층을 형성하였으며, 석출된 폴리머 매트릭스가 덴드라이트의 성장을 억제한다고 하였다. Thermal vapor deposition 법으로 전해질에 리튬금속 박막이 합성되면 덴드라이트 형성이 감소하는 것도 발견되었다²⁵⁾.

Alihara 등은 ethylene oxide와 propylene oxide로 이루어진 가소화된 가교 random copolymer를 이용하여 0.45mm 두께의 흑연화 탄소/LiCoO₂전극에 대하여 연구하였다²⁶⁾. 평균전압은 3.6V, 방전용량은 약 100mAh였다. 0.3C 사이클시험에서 300 사이클 경과후에 90%의 용량유지율을 나타내었다.

PAN계 겔전해질은 전기화학적 전위창이 5V 이상으로, 매우 넓기 때문에

연구되었다. PAN-EC-LiTFSI 겔(82-9-9 wt%)에서는 4.6V (vs. Li/ Li⁺)의 전위창이 관찰되었다. 그러나, LiPF₆ 염은 안정하였지만, LiTFSI 염은 LiNiO₂ 및 LiCoO₂ 양극에서 열화되었다.

PAN-EC-PC-LiTFSI 전해질을 사용하고 C/LiNiO₂ 전극을 사용한 전지에서, 0.25mA/cm²으로 시험한 결과, 중간방전전위는 3.0V, 비에너지는 337Wh/kg, 120 사이클에서 쿨롱효율이 거의 100%였다²⁷⁾.

Kakuda 등은 PAN-LiClO₄계 겔과 Li/PPy 전지에 대하여 연구하였다. 전지의 shelf life가 낮았고, 이는 PPy 정극표면에서 전해질이 전기화학적으로 불안정하였기 때문이다²⁸⁾. 그러나, PPy 전극의 형상은 전지의 충방전 사이클 특성에 영향을 주지 않았다. 쿨롱효율은 거의 90%에 가까웠다.

PAN:EC:LiTFSI를 전해질로 사용한 Li/PPy 전지는 0.3mAh/cm² 전류로 1200 사이클까지 우수한 사이클 특성을 보여주었다. 그러나, 리튬금속 표면에서 부동태막이 관찰되었고, 리튬염의 종류와 염의 농도가 사이클 거동에 직접적인 영향을 주었다.

PAN-EC-LiClO₄(1:0.2)로 구성된 Li/LiCoO₂ 전지에서 부동태가 관찰되었다²⁹⁾. 전지의 내부저항은 리튬/전해질 계면에서 형성된 부동태막에 의하여 지배되었다.

Appetecchi 등은 PAN-EC-PC-LiClO₄ 겔 전해질을 사용한 Li/LiCr-Mn₂O₄, 흑연 /LiCr-Mn₂O₄ 전지에 대하여 연구하였다. Li/LiCr-Mn₂O₄의 경우에 1000 사이클 경과후에 용량손실 50% 이하였고, 흑연/LiCr-Mn₂O₄의 경우에는 1200 사이클까지 쿨롱효율이 거의 100%였다. 두 전지 모두 1사이클에서 부극 표면에서 부동태막이 형성되어 큰 비가역용량이 관찰되었다. 다른 연구에서, 코크스/PAN-EC-PC- LiTFSI/ LiNiO₂ 전지는 1.0 mA/cm²의 전류로 1000사이클 이상의 특성을 보여주었다³⁰⁾.

최근에 glycol sulfite(GS)가 PAN계 겔의 새로운 가소제로 연구되었다. 흑연화 탄소섬유/PAN-LiClO₄ 겔/LiMn₂O₄ 전지의 사이클 시험에서 GS를 첨가

한 것이 첨가하지 않은 경우 보다 용량손실이 훨씬 더 작다. 물론, 1 사이클에서 GS의 분해로 인한 용량손실은 개선되었다³¹⁾.

탄소계 음극에서 리튬이온의 가역성은 겔 폴리머 전해질에서 가소제의 성질과 관련이 있었다. 예를 들면, EC는 리튬이온과 co-intercalate되지 않기 때문에 가소제로써 더 바람직하다. PC는 흑연과 co-intercalate되고, 그 구조를 파괴하여 (exfoliation) 사이클이 진행되는 동안 음극용량을 감소시킨다³²⁾. 인터칼레이션형 전극을 갖는 전지에서 사이클이 진행됨에 따라 용량감소는 인터칼레이션 반응의 비가역성에 의한 것으로 전지를 열화시킨다.

Alamgir 등은 PPPP/PAN EC-LiClO₄/Li 전지에 대하여 연구하였다. 여기에서 PPPP는 poly(p-phenylene)을 열분해하여 얻었으며, 용량이 610Ah/kg, 쿨롱효율이 약 99%이다³³⁾. 그러나, 1 사이클 충전시 비가역용량의 현저한 플래토가 관찰되었다. 그 이후의 사이클에서는 완만한 충전곡선을 보이나, 방전곡선에는 모두 경사가 있었다.

PAN-EC/PC-LiClO₄에 γ -butyrolactone(GBL)을 첨가하면 전위창이 4.3에서 5.8V로 증가하였다. PAN-EC/PC/BL-LiClO₄를 함유한 Li/ LiMn₂O₄ 전지는 -20°C에서 GBL이 없는 경우보다 용량이 2배 증가하였고, C/10 율로 충방전시에 500 사이클 이상을 보여주었으며, 500 사이클 경과 후에도 용량손실은 50%에 불과하다. 그러나, 용량감소에 따라 방전전압이 계속 감소하였다. 200 사이클 경과 후에 리튬금속 음극에서 부동태막이 형성되어 계면저항이 증가하는 것이 AC impedance 측정을 통하여 확인되었다³⁴⁾.

PEG-PAN-PC-EC-LiClO₄, PEO-PC-LiClO₄, PAN-PC-EC-LiClO₄ 등으로 구성된 겔 전해질의 전위창 영역은 4.5V 정도로 안정하였으며, 리튬금속 계면의 안정성도 좋았다. 그러나, 유사한 PVC계 전지의 경우는 22 사이클에서 리튬금속이 부동태되었다³⁵⁾.

PAN계 겔에 비하여, poly(methylmethacrylate)(PMMA)계 겔 전해질은 리튬전극 사용시 더 좋은 계면 특성을 보여주었다³³⁾. Li/PMMA 겔/PPy 전지에

서, 시간 경과에 따른 PMMA/Li 계면 불안정성은 전지의 방전용량에 영향을 미친다. 그러나, 전반적인 특성에서, 전지는 90%의 쿨롱효율과, 1000 사이클 이상의 일정한 방전특성을 나타내었다. 고에너지밀도에서도 리튬 텐드라이트가 형성되지 않았다³⁶⁾.

Oyama 등은 리튬음극과 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole(DMcT)와 poly(aniline) (PAni)로 구성된 redox 복합양극 또는 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 양극을 사용하고, acrylonitrile-methacrylate 공중합체 (AN/MA)-EC-PC- LiBF_4 겔 전해질을 사용한 전지에 대하여 연구하였다. 겔 전해질은 전극 복합재에 주입되었다 (DMcT에 대하여 약 230%). DMcT와 25% PAni 전지에서, 비에너지는 830Wh/kg 이상이고, 양극 비충전 300Ah/kg에서 80사이클 이상의 충방전이 가능하였다³⁷⁾.

Li/AN/MA-EC-PC- LiBF_4 / DMcT-(PAn 또는 Cu) 전지는 0, 20, 60°C에서, $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류에서 안정한 충방전거동을 나타내었다. 20 : 1 acrylonitrile-methacrylate 공중합체와 LiCF_3SO_3 전지의 양극 에너지는 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 방전전류에서 303Wh/kg이다³⁸⁾. PAni 대신에 탄소를 사용하면, 양극 비에너지는 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 전류에서 235Wh/kg으로 감소하였다.

Li/DMcT-PAn(또는 C)에 LiBF_4 가 있으면 율특성과 사이클 특성이 향상되었다. 양극복합재에 pyrrole 폴리머를 첨가하면 충전시 율특성이 향상하였으나, 방전 시에는 영향이 없었다³²⁾. 사이클 경과에 따른 전극의 열화는 PAni와 C의 함유량이 증가하면 감소하였다. 양극 복합재에 N-methyl-2-pyrrolidone이 있으면 전극의 비에너지가 많이 향상되었다. 리튬 부극과 DMcT/PAni 양극을 사용한 전지에서 비에너지가 약 700Wh/kg이 나왔다³⁹⁾.

Jiang 등은 PVdF-PC-EC-LiX 겔 전지에 대하여 연구하였고, 양극안정성은 Al에서 4V, 니켈에서 4.2V, STS에서 4.5V, 음극안정성은 Ni과 STS에서 0V로 낮았다. PVdF-PC-EC-Lix/Li 계면에서 부동태막이 관찰되었고, 그에 따라 시간이 경과함에 따라 저항이 변하였다. 저항이 심하게 변화하는 것은 부

동태막의 형상이 변화하기 때문이다. PVdF-PC-EC-LiTFSI 전해질인 경우에 부동태 형성이 최소였다.

집전체의 특성이 겔 전해질의 산화 안정성에 영향을 주는 것으로 나타났다. PVdF-LiI EC PC 겔에서 CV 시험결과 Ni(4.2V)이나 Al(4.0V)에 비하여 STS(4.5V vs. Li/Li⁺)의 안정성이 더 높았으며, 이는 전극의 부식이 겔의 안정성을 좌우한다는 것을 시사한다⁴⁰⁾.

리튬금속 표면에서 부동태막이 형성하는 것은 PVdF-PC-EC-DMF-Li_x 겔 전해액의 경우에도 관찰되었다. PEO-PMMA와 같은 겔전해질에 4-crown-4와 5-crown-5과 같은 crown ether를 첨가하면 리튬전극 표면에서 부동태 형성 속도를 억제하는 것으로 나타났다. 유사하게, Diethylcarbonate (DEC), methyl-ethylcarbonate (MEC), dimethyl carbonate (DMC) 등이 있으면 리튬 전극 표면에서 PC의 분해가 억제되는 것이 관찰되었다⁴¹⁾.

Bellcore사는 EC/DMC에 LiPF₆ 염을 함유한 PVdF-HFP 공중합체에서, Coke/LiMn₂O₄를 사용한 전지를 발표하였다. 비에너지가 100Wh/kg, 상온에서 용량이 2000 사이클 경과 후에 35mAh를 나타내었다. 55℃에서 최대전류밀도 0.8mA/cm²에서 800 사이클을 나타내었다. -20℃에서 C/5율로 시험한 경우, 비용량은 2.5mAh/cm²이 관찰되었다⁴²⁾.

PAN-EC-PC계 겔을 이용한 전지와 비교하면, PVC-EC-PC계 겔 전지는 용량감소가 작다. PVC-EC-PC계 겔은 PAN-EC-PC계 겔에 비하여 리튬금속과의 반응성이 더 커서, LiMn₂O₄ 전극과의 적합성이 우수하다.

II-2-2-3. 요약

겔 폴리머 전해질에서 homo- 또는 co-polymer 호스트에 액체전해액을 함침시키면 상온 전도도가 10⁻³ S/cm 대에 달한다. 겔의 기계적 강도는 폴리머와 용매(가소제)의 비율로 결정된다. 10~12wt% 가소제와 70~80wt%의 폴리머로 이루어진 겔은 기계적 강도가 높고, 상온 전도도는 일반적으로 10⁻³~10⁻⁴

S/cm 대를 나타내었다. EC와 PC와 같은 가소화제 용매는 유전율이 높고 증기압이 낮아서, 폴리머 호스트에 가소효과가 크기 때문에 연구가 많이 이루어졌다. 연구된 많은 가소제들은 리튬금속 전극표면에서 전기화학적으로 불안정하기 때문에, 새로운 물질을 찾으려는 연구가 계속되고 있다. 리튬염의 큰 해리 때문에 용매가 없는 전해액(약 0.6)에 비하여 리튬 이온 수율이 더 높았다.

PAN계 겔은 삽입/탈삽입형 전극과 조합되어 가장 많이 연구된 재료이다. C/LiNiO₂ 전지의 비에너지는 약 300Wh/kg이 얻어졌다. PAN과 PEO계를 비교하면 LiMn₂O₄ 정극을 사용한 전지의 상대 용량손실은 PVC계 겔 전해질에서 최소였다. PAN계 겔 폴리머를 사용한 C/DMcT 전지에서는 사이클 수명이 1000 사이클 이상이 관찰되었다.

III. 실험

III-1. 재료의 물성

III-1-1. 단량체와 개시제

본 실험에서 단량체는 TEGDMA[Tri(ethylene glycol) dimethacrylate]와 TEGDA [Tetra(ethyleneglycol) diacrylate]를 사용하였고 개시제로는 BPO (Benzoyl Peroxide)를 사용하였다. 이들의 구조식과 물성은 Figure 2 및 Table 6에 나타내었다.

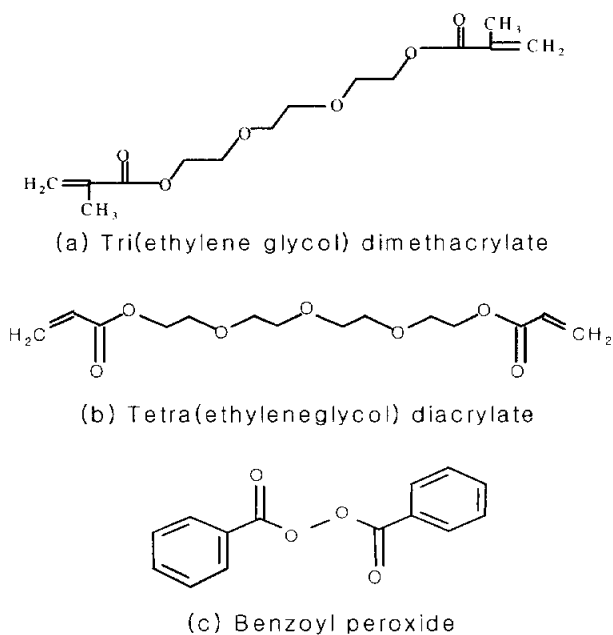


Figure 2. Chemical structures of TEGDMA, TEGDA and BPO.

Table 6. Properties of TEGDMA, TEGDA and BPO

		TEGDMA	TEGDA	BPO
별칭		3EDMA	아크릴산 테트라에탈엔 글리콜	과산화벤조일, Dibenzoyl peroxide
물 성	화학식			
	분자량	286.33	302.32	242.23
	비중	1.078(20/4℃)	1.118	-
	인화점	164℃(개방식)	185℃	-
	융점	-	-	103~105℃(분해)
	비점	162℃(2.7hPa)	-	-
	굴절율	1.4600(n_D^{20})	-	-
	색	-	담황색 액체	자색 결정
	점도	-	$18 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}/25^\circ\text{C}$	
기타		-	일반 유기용제에 가용, 물에서의 용해도 12%	물에 불용, 알콜, 아세 톤, 벤젠에는 용해. 보 관 안정성은 양호.
용도		가교제, 플라스틱졸 도 료, 아크릴시트 및 봉 의 개질, 이온교환수 지, 치과재료, 수지의 개질 등	광경화반응성 희석제, 도 료, 고무, 수지 등의 개 질제, 가교제	각종 단량체의 중합개시 제, 불포화에스테르, DAP의 경화제, 표백제, 건조제, 의약, 화장품, 고무배합제
제조업체		미쯔비시레이온, 신나 카무라화학	오사카유기화학	일본유지, 가와구치약 품, 화학아쿠조
가격		1,700~1,800엔/kg(99 년 9월)	1,000엔/kg(99. 9)	Paste : 1,500~1,700 엔/kg(99년 9월) Wet : 1,000~1,200엔
취급상 주의		화기염금	유해성있음. 피부에 접촉 할 경우 비누로 잘 세척 할 것. 보호구 착용이 필 요.	상온에서는 안정. 건조 상태에서는 마찰, 충격, 가열 등에 의하여 폭발. 산화성이 강하고 유기물 질 또는 산화되기 쉬운 물질과 접촉하면 화재 또는 폭발을 유발. 수분 또는 불활성 물질과 혼 합되면 폭발이 어렵다. 화기염금
독성		RTECS=급성경구독성 LD50:10.837mg/kg(lot)	PII:2.3	허용농도ACGIH 5mg/m ³ (TWA)

III-1-2. 양극 및 음극활물질

양극활물질은 Umi Korea사의 LiCoO_2 (입도 $5\mu\text{m}$)를 사용하였고, 음극활물질은 Smilion Materials사의 MCF(Mezo Carbon Fiber, 입도 $20\sim 30\mu\text{m}$)를 사용하였다.

III-1-3. 도전재 및 결합제

도전재는 VGCF(Vapor Growth Carbon Fiber, 길이 $10\sim 20\mu\text{m}$, 직경 $5\mu\text{m}$)를 사용하였고, 결합제는 PVDF[Poly(vinylidene fluoride)]를 사용하였다.

III-1-4. Separator

Asahi 사의 PE(Poly ethylene)계 격리막을 사용하였다. 이 격리막의 두께는 $20\mu\text{m}$ 이고, porosity는 40%이다.

III-1-5. 전해액

제일모직사의 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}:\text{EMC}(30:30:30 \text{ vol}\%)$ 를 사용하였다. 여기에 사용된 유기용매의 물성은 Table 7에 나타내었다.

Table 7. Properties of organic solvent

	EC	DEC	EMC
Specific Gravity	1.32(at 40°C)	0.97(at 25°C)	1.02(at 25°C)
B.P ($^\circ\text{C}$)	238	126.8	107
M.P ($^\circ\text{C}$)	36.4	-40	-55
Dielectric Constant	89.6(at 40°C)	2.82(at 25°C)	2.93(at 25°C)
Viscosity (cp)	1.9(at 40°C)	0.75(at 25°C)	0.68(at 25°C)
분해전압 (V)	5.4	5.15	-

III-2. ALB 제작

III-2-1. 전극제조

III-2-1-1. 양극 제조

양극활물질로는 Umi Korca사의 LiCoO_2 를 사용하였고, 결합재로는 PVDF [Poly(vinylidene fluoride)]을 사용하였다. 양극의 조성은 활물질:도전재:결합제를 91:6:3으로 하였다. 집전체로는 Al foil(日本制鐵, 두께 $20\mu\text{m}$)을 사용하였다. 양극의 size는 $4.6 \times 5.0 \text{ cm}^2$ 이고, load density는 39.60 mg/cm^2 이다.

III-2-1-2. 음극 제조

음극활물질로는 Osaka Gas사의 MCF(Mezo Carbon Fiber)를 사용하였고, 결합재로는 PVDF [Poly(vinylidene fluoride)]을 사용하였다. 음극의 조성은 활물질:도전재:결합제를 90:2:8로 하였다. 집전체로는 電解銅縛(Fuguda metal Co., 두께 $20\mu\text{m}$)을 사용하였다. 음극의 size는 $4.6 \times 5.2 \text{ cm}^2$ 이고, load density는 19.19 mg/cm^2 이다.

III-2-2. ALB의 제조

제조된 전극을 적층가이드를 이용하여 양극과 음극을 각각 5장씩 적층하였다. Figure 3은 ALB의 적층에 사용한 가이드를 이용하여 적층하는 모습을 나타낸 것이다.

전구체의 조성은 전해액 : 단량체 비율을 95 : 5 vol%으로 하였으며, 중합개시제는 단량체에 대하여 5000 ppm을 첨가하였다. Al 라미네이트 필름 내부에 적층된 전극을 삽입하고, 전구체를 주입한 후에 진공에서 약 5분간 유지시킨

후에 봉입을 하였다. 이 공정도 Ar 가스로 치환되어 있는 glove box 내부에서 실시하였다. 조립된 전지는 7일간 aging을 시킨 후에, oven에 넣고 80℃에서 60분간 중합하였다. Figure 4에는 ALB를 제작하는 프로세스를 나타낸 것이다.

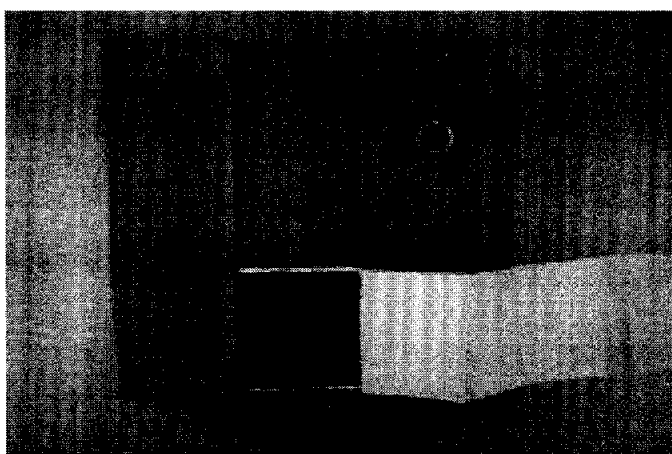


Figure 3. Stacking jig for electrode in ALB.

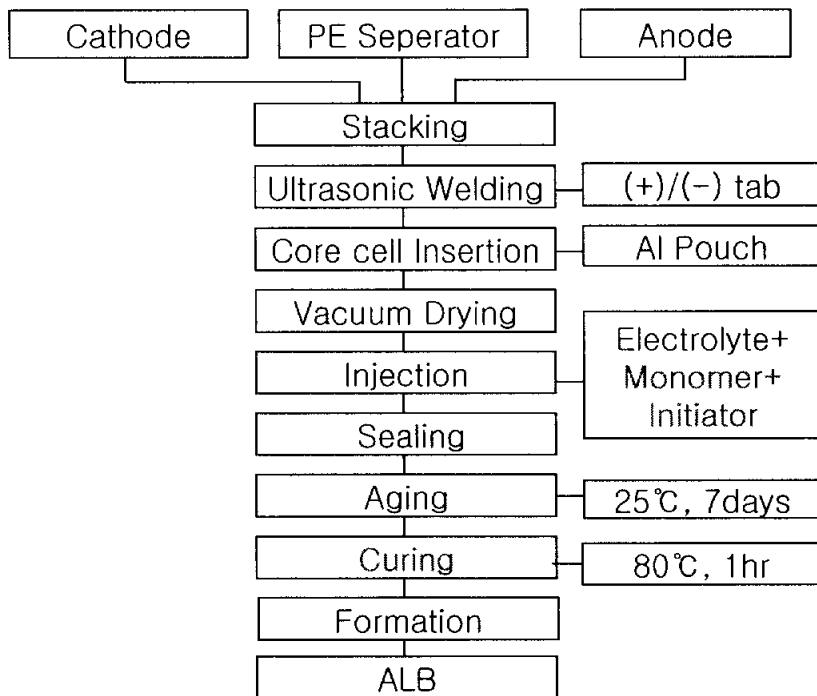


Figure 4. Fabrication procedure of ALB with curing-type gel polymer electrolyte.

III-3. 특성평가

III-3-1. GPE의 특성평가

겔 폴리머 전해질은 중합실험 결과에 따라 조성이 결정되었고, 그 조성에서 precursor의 점도를 측정하였고, 중합한 후에는 GPE의 이온전도도와 전위창 특성을 평가하였다.

III-3-1-1. GPE의 중합실험

겔 중합실험은 유리관을 사용하였고, 모든 과정은 Ar gas 분위기의 glove box에서 진행하였다. 이 실험은 최적 중합 조건을 도출하여 ALB에 적용하기 위하여 진행하였다.

GPE의 구성 성분 중 전해액은 1M LiPF₆/EC:DEC:EMC(30:30:30 vol%)를 사용하였고, 단량체는 TEGDMA와 TEGDA, 개시제는 BPO를 사용하였다. 중합조건에서 개시제의 양은 단량체에 대해 5000 ppm을 사용하였고, 전해액과 단량체와의 조성은 97:3, 96:4, 95:5 vol%로 진행하였다. 또한 중합온도는 80, 70, 60 °C로 하였다.

III-3-1-2. GPE의 점도 측정

중합하기전의 precursor의 점도는 Brookfield 사의 viscometer(DV-II⁺)를 사용하여 측정하였다. Spindle은 CPE-40을 사용하였다. 시료 0.5 ml을 사용하여 RPM 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100에서 측정하였다.

III-3-1-3. GPE의 이온전도도

중합한 후에 GPE의 온도별 이온전도도를 측정하였다. 정확한 이온전도도를 측정하기위해서 특별히 고안한 셀을 이용하여 측정하였다. 이 셀은 2매의 SS(Stainless Steel) 전극사이에 절연성이면서 내용제성이 강한 특수 고무판을 두고, 그 고무판에 일정한 크기로 공간을 만들어서 precursor를 주입한 후에, oven에서 80°C에서 60분간 열을 가하여 중합시켰다. Figure 5에는 이온전도도 셀의 모식도를 나타내었다. ①은 PTFE제로 와서이며, 전극 ② 및 ④를 전기적으로 절연시키기 위한 것이다. 여기에서는 PTFE제 와서는 전기적으로 절연하기 위한 것으로, 이를 위하여 플라스틱제 볼트로 조여도 같은 효과가 있다. 그리고, 전극 ② 및 ④는 SS로 제작되었으며, 표면은 경면연마되어 있다. 또

한 ③은 불소계 고무로 유기전해액 및 겔 폴리머용 모노머와 약 100℃까지 swelling이 발생하지 않는 것이 특징이다. 다만, 열중합 이전에 상온에서 사용할 때, 혹은 액체전해액의 이온전도도 측정에서는 실리콘고무를 사용할 수 있다.

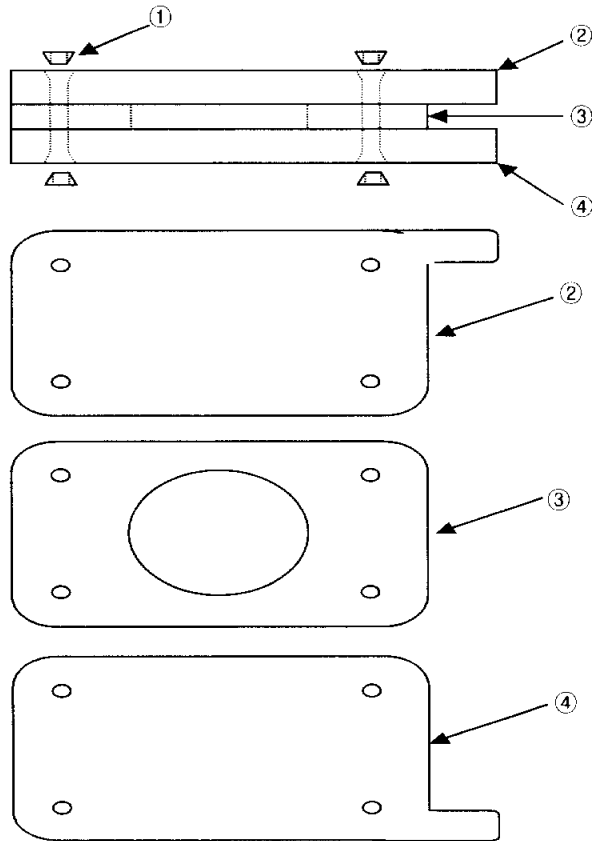


Figure 5. Cell for measurement of ionic conductivity.

이렇게 제조된 cell들의 이온 전도도는 Zahner Elektrik사의 IM6를 사용하여 AC Impedance를 측정하여 구했다. 이 때 교류 전압의 진폭은 10 mV로 하였고, 주파수영역은 100 mHz~2 MHz로 하였다. 임피던스 스펙트럼에서 구한 전해질의 벌크저항으로부터 고분자 전해질의 이온 전도도는 다음 식에 의해

구할 수 있다.

$$\sigma = t / (R_b * A)$$

여기서 t 는 GPE 필름의 두께, R_b 는 impedance spectrum으로부터 구한 GPE의 벌크저항, A 는 GPE 필름의 면적이다.

III-3-1-4. GPE의 전위창특성

GPE를 리튬 이차전지에 적용하기 위해서는 사용하는 전위 범위에서 산화·환원 반응에 따른 열화반응이 일어나지 않아야 한다. CV (Cyclic Voltammetry) 실험을 통하여 고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 측정할 수 있다.

CV용 셀은 working 전극으로는 SS를 사용하였고, counter 및 reference 전극을 리튬 금속박을 사용하였다. CV용 셀에 사용한 리튬 전극이 대기 중의 수분과 산소에 민감하게 반응하기 때문에 셀은 비활성 Ar gas 분위기인 glove box에서 제조하였다. CV는 Zahner Elektrik사의 IM6를 이용하여 진행하였다. 제작된 cell은 OCV에서 시작하여 4.5 V까지 10 mV/sec의 sweep rate로 scan한 뒤에 -0.5 V까지 전위를 변화시켜 그 때의 전류를 측정하였다. 이 CV실험을 통하여 -0.5 ~ 4.5 V 영역에서 리튬의 산화·환원 거동을 확인하였다.

III-3-2. ALB의 특성평가

제작된 ALB에 대해서는 임피던스, 방전율별 방전성능, 온도별 방전성능, 사이클 성능 등을 측정하였다.

III-3-2-1. 임피던스 특성

ALB의 임피던스는 Zahner Elektrik사의 IM6를 이용하여 진행하였다. 임피던스 측정은 formation 전, formation 후, 50 사이클 충방전이 끝난 후 실시하였다. Formation 전 임피던스 측정 시에 주파수 범위는 100mHz~2MHz로 하였고, 그 외의 임피던스 측정은 5mHz~2MHz의 범위에서 진행하였다.

III-3-2-2. 방전율별 방전성능

ALB의 방전율에 따른 방전성능을 측정하였다. 실험진행방법은 다음과 같다. ALB는 0.2C의 전류로 4.2V까지 충전(CC충전)한 후, 4.2V에서 전류가 0.1C가 될 때까지 충전(CV충전)하였다. 충전 후 30분간 휴지한 후 방전을 하였다. 방전은 0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C의 전류로 ALB의 전압이 2.5V가 될 때까지 진행하였다.

III-3-2-3. 온도별 방전성능

ALB의 온도에 따른 방전성능을 평가하였다. 실험온도는 60, 40, 20, 0, -10, -20 °C에서 하였다. 충방전 조건은 다음과 같다. 충전은 상온에서 0.2C로 4.2V까지 충전(CC충전)한 후, 4.2V에서 전류가 0.1C가 될 때까지 충전(CV충전)하였다.

충전후 온도를 올리고, 시험온도에 도달한 후 3시간 정도 유지한 후 방전을 하였다. 방전은 0.2C의 전류로 2.5V까지 진행하였다.

III-3-2-4. 사이클 수명 성능

사이클이 진행함에 따른 용량의 변화를 측정하였다. 충방전은 0.2C/0.2C, 0.5C/0.5C 두 조건으로 진행하였다. 사이클은 용량이 초기용량의 80%가 될 때까지 진행하였다. 실험은 상온에서 하였다.

IV. 결과 및 고찰

IV-1. TEGDMA계 ALB의 특성

IV-1-1. GPE의 특성

IV-1-1-1. 겔 합성

중합실험 결과를 보면, 전해액과 단량체의 조성이 97:3 vol%인 경우는 중합시간을 10시간 이상으로 하여도 모든 온도(60, 70, 80℃)에서 겔이 생성되지 않았다. 조성이 96:4 vol%인 경우는 각각의 온도에서 2시간 중합시켜서 겔이 생성되었지만, gel의 상태가 좋지 않았다. 조성이 95:5 vol%인 경우에는 각 온도에서 1시간 내의 중합에서 좋은 상태의 gel이 생성되었다. 이 실험의 결과로 겔 폴리머 전해질에서의 전해액과 단량체의 비율은 95:5 vol%로 하였고, 중합온도는 80℃, 중합시간은 40분으로 하였다.

IV-1-1-2. Precursor의 점도

액체전해질의 점도는 $4.48\text{mPa} \cdot \text{s}$ 이었고, 겔 폴리머 전해질의 조성이 액체전해액:TEGDMA가 95:5 vol%인 precursor의 점도는 $4.64\text{mPa} \cdot \text{s}$ 로 큰 차이가 없었다. 이 결과로 보아서 precursor가 적층된 전극 내부에 함침되는 것은 액체전해질과 거의 차이가 없는 것으로 생각된다. 또한 액체전해액과 TEGDMA의 조성이 95:5 vol%이상이 되면, precursor의 점도가 증가하여 전극내부로 함침되는 액체전해액보다 상대적으로 더 어려울 것이라고 판단되어진다. Figure 6은 TEGDMA의 양에 따른 precursor의 점도를 나타낸 것이다.

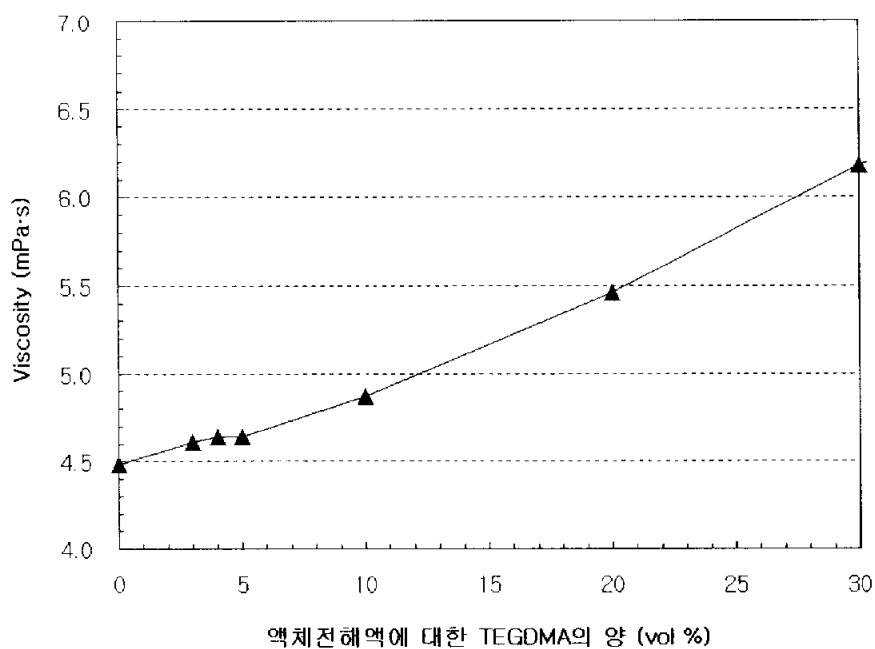


Figure 6. Relationship between the viscosity and the contents of TEGDMA in the precursor.

IV-1-1-3. 전기화학적 안정성

Figure 7에는 TEGDMA계 GPE의 CV 실험결과를 나타내었다. $-0.5 \sim 0V$ 구간의 peak는 리튬 금속의 산화에 의한 Li^+ 해리를 나타내고 있고, $0 \sim 1.0V$ 구간의 Li^+ 의 환원에 의한 리튬 석출을 나타내고 있다. 그리고, $1.0 \sim 4.5V$ 구간의 전지 사용구간에서는 어떠한 peak도 관찰되지 않는 것으로 보아서 TEGDMA계 GPE는 전지사용전압에서 전기화학적으로 안정하다고 판단되어진다.

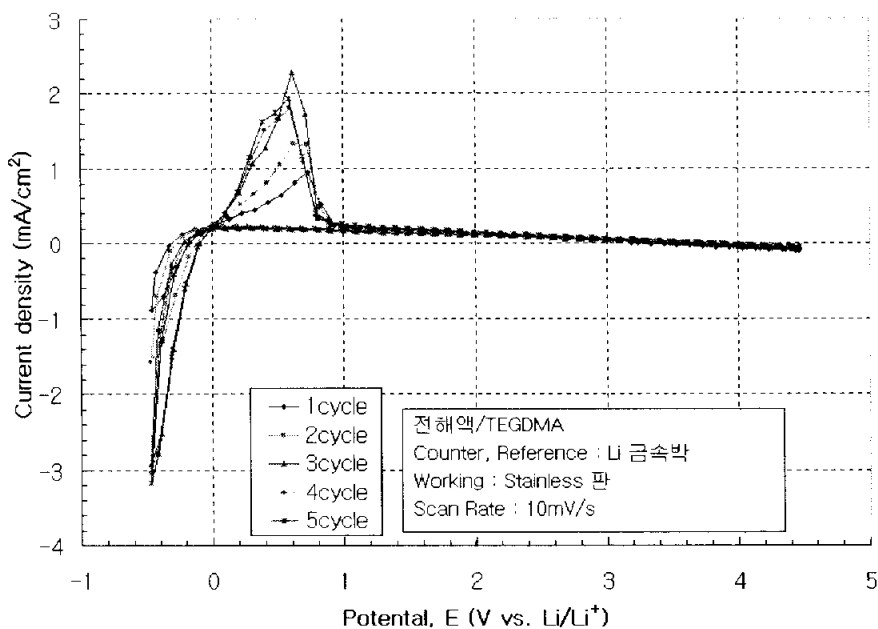


Figure 7. Cyclic voltammograms of the TEGDMA-based GPE on SS working electrode at potential scan rate of 10mV/s.

IV-1-1-4. 이온전도도

Figure 8은 TEGDMA계 GPE의 AC Impedance Spectra를 나타낸 것이다. x축의 실수축의 절편값은 GPE의 저항을 나타내는 것이다. 저온으로 갈수록 저항이 증가함을 알 수 있다. 온도가 상승하면 고분자의 free volume이 커져서 용매화된 분자들이나 고분자 segment들의 이동이 더 활발해 질 것이다. 그런 이유에서 온도가 증가할수록 GPE의 저항이 감소한다고 할 수 있다.

Figure 9는 TEGDMA계 GPE의 온도에 따른 이온전도도를 나타낸 것이다. 상온에서의 이온전도도는 5.68mS/cm로 액체전해액의 $8.32 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 보다는 약간 낮지만, LIPB(Lithium Ion Polymer Battery) type의 전지들이 요구하는

수 $\times 10^{-3}$ S/cm를 충분히 만족하고, -20°C 에서의 이온전도도는 1.36×10^{-3} S/cm로 아주 양호한 결과가 얻어졌다.

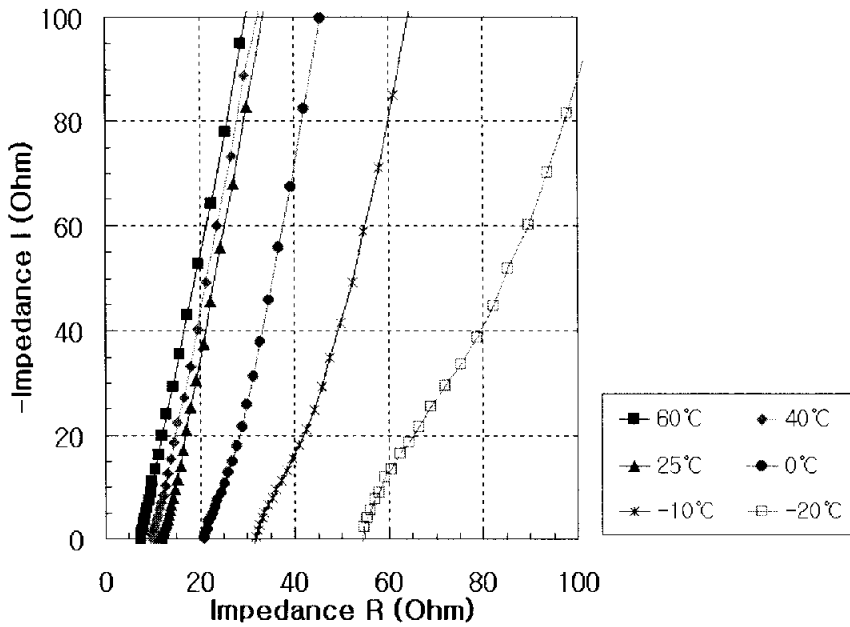


Figure 8. Typical AC impedance spectra of SS/GPE/SS cell with TEGDMA-based GPE.

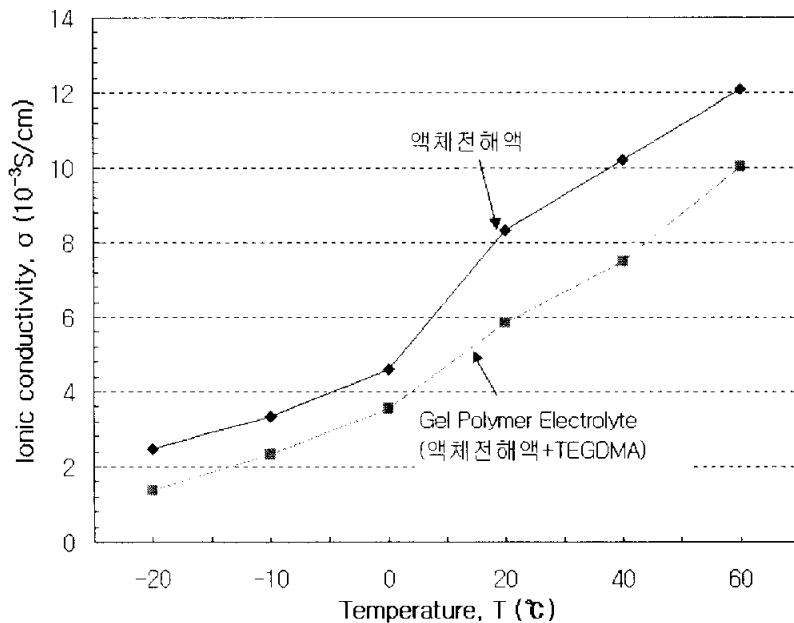


Figure 9. Ionic conductivity of the TEGDMA-based GPE at various temperature.

IV-1-2. ALB의 특성

중합실험을 근거로 하여 얻은 최적화한 조성으로 GPE를 합성하고, 여러 가지 특성을 평가한 결과 ALB에 적용해도 충분하리라는 판단되어졌다. 앞에 설명한 ALB 제조 공정에 따라 ALB를 제조하여 임피던스 및 방전율별 성능, 온도별 성능, 사이클 성능 등을 평가하였다.

IV-1-2-1. 임피던스 특성

Figure 10은 TEGDMA계 ALB의 AC Impedance 스펙트럼을 나타낸 것이다. x 축 절편으로부터 벌크저항, 계면저항, 도선저항 등의 저항성분으로 나누

어져 있음을 알 수 있다. Formation 전은 벌크저항과 고주파수 영역에서 한 개의 반원만이 관찰됨을 알 수 있다. 이 영역에서의 반원은 계면저항과 관련된 것이다. 그러나, formation 이후부터 측정된 임피던스 결과를 보면 두개의 반원이 관찰되는 것을 알 수 있다. 첫 번째 반원은 계면저항과 관련된 것으로 formation이 끝난 후부터 GPE로 인해 계면저항이 커진 것을 알 수 있고, 두 번째 반원은 전극에서 전하이동저항과 관련된 것으로 50 사이클 충방전 실험이 끝난 후에는 전하이동저항이 증가함을 알 수 있었다.

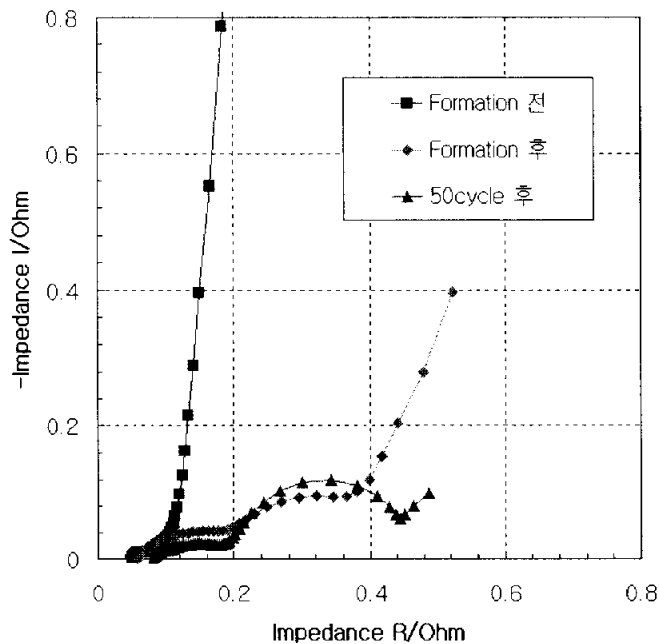


Figure 10. AC impedance spectra of $\text{LiCoO}_2/\text{TEGDMA}$ -based GPE/graphite cell at 25°C .

위의 임피던스결과를 보면, 공정이 진행되는 동안 벌크저항의 크기는 거의 변함이 없는 반면, 계면저항은 조금씩 증가하고, 전하이동영역에서의 저항이 크게 증가한다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 GPE의 중합, 사이클의 진행

에 의해 전극계면에 저항이 증가하는 것을 보여준다. 이것은 사이클 실험 후에 부극에 생기는 리튬 금속과 연관이 있다고 판단된다.

IV 1 2 2. 방전율별 성능

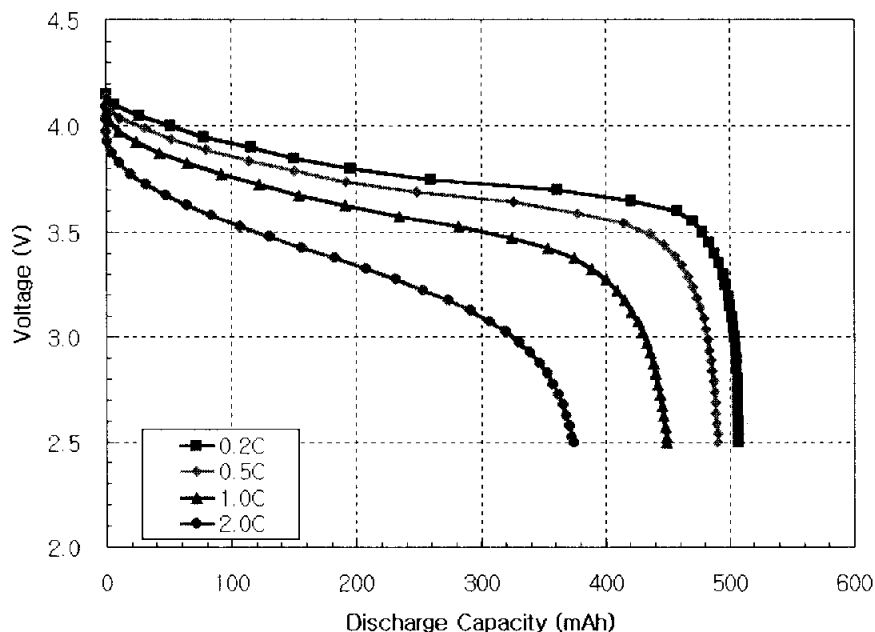


Figure 11. Typical discharge curves for $\text{LiCoO}_2/\text{TEGDMA}$ -based GPE/graphite cell at various current densities at 25°C .

Figure 11은 TEGDMA계 ALB의 방전율별에 따른 방전성능을 나타낸 것이다. 방전전류는 $0.2\text{C}(0.5\text{mA}/\text{cm}^2)$, $0.5\text{C}(1.1\text{mA}/\text{cm}^2)$, $1.0\text{C}(2.3\text{mA}/\text{cm}^2)$, $2.0\text{C}(4.5\text{mA}/\text{cm}^2)$ 로 하였다. 0.2C 에서의 방전용량은 507mAh , 0.5C 에서의 방전용량은 490mAh , 1.0C 에서의 방전용량은 449mAh , 2.0C 에서의 방전용량은 374mAh 로 측정되었다. 2.0C 에서의 방전용량이 0.2C 방전용량에 대해 73.8%로 우수한 용량이 측정되었다. 그리고 방전전류가 커짐에 따라 방전용량이 감소

하는 이유는 전류 밀도가 증가함에 따라 분극으로 인하여 방전용량이 점차 감소한다고 판단되어진다.

IV-1-2-3. 온도에 따른 방전성능

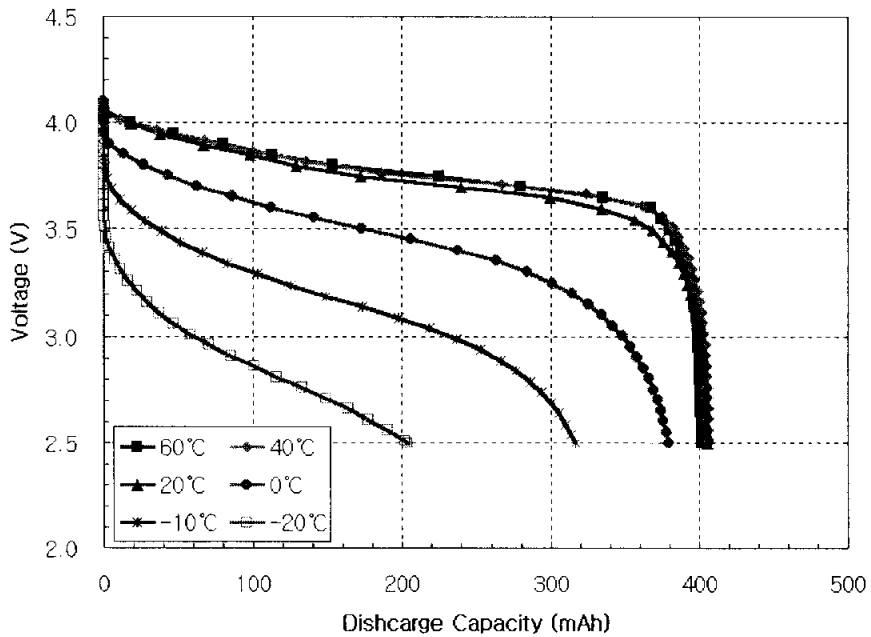


Figure 12. Typical discharge curves for $\text{LiCoO}_2/\text{TEGDMA}$ -based GPE/graphite cell at current densities of $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ at 25°C various temperatures.

Figure 12는 TEGDMA계 ALB의 온도에 따른 방전성능을 나타낸 것이다. 방전전류밀도는 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ (0.2C)로 하였고, 온도는 -20 , -10 , 0 , 20 , 40 , 60°C 로 하였다. 방전용량은 각각 204mAh , 317mAh , 380mAh , 406mAh , 406mAh , 402mAh 로 측정되었다. 이 값들은 상온에 대해 각각 50, 73, 94, 100, 99%의 용량유지율을 보이고 있다. 이 결과를 보면, 상온 및 고온(40 , 60°C)에서의 방

전용량은 큰 차이를 보이지 않았으나, 저온(-10, -20℃)에서는 방전용량이 크게 감소하였다. 이는 저온일수록 리튬이온의 확산속도가 현저하게 감소하기 때문이라고 판단되어진다. 이러한 저온 방전특성은 저온에 강한 유기용매의 비율을 높이면 충분히 극복할 수 있는 문제라고 판단되어진다.

IV-1-2-4. 사이클 특성

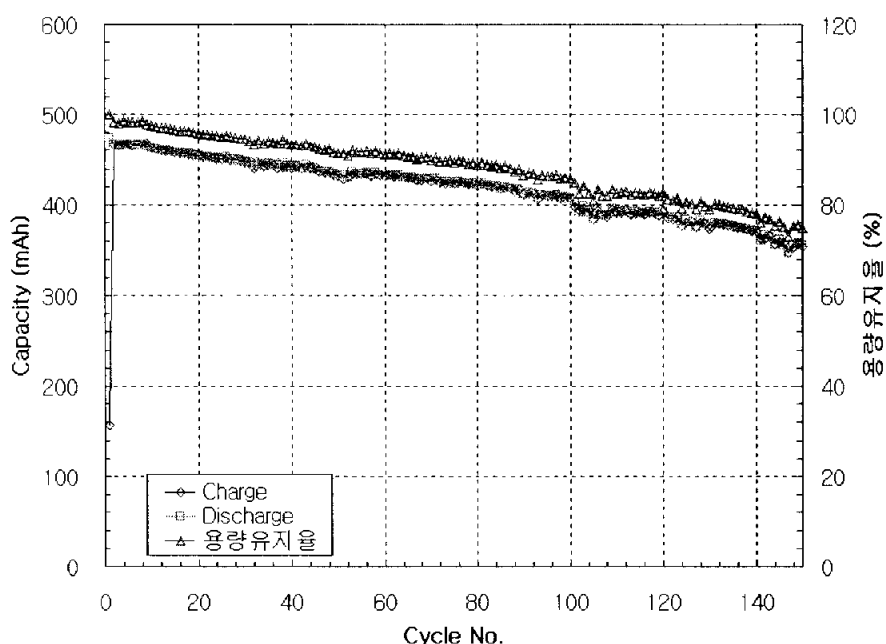


Figure 13. Capacity change upon cycling at current density of 0.5 mA/cm^2 (0.2C rate) for $\text{LiCoO}_2/\text{TEGDMA}$ -based GPE/graphite cell at 20°C .

TEGDMA계 ALB의 사이클 특성은 $0.5\text{mA/cm}^2(0.2\text{C})$ 와 $1.1\text{mA/cm}^2(0.5\text{C})$ 두가지 충방전 전류밀도로 진행하였다. Figure 13은 0.2C 충방전전류로 실험했을 때, 사이클에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. 150 사이클이 진행

한 후에 용량이 초기의 용량에 대해 74.9%로 측정되었고, 용량감소 속도는 0.79mAh/cycle로 측정되었다.

Figure 14는 0.5C 충방전전류로 실험했을때, 사이클에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. 100cycle이 진행된 후에 용량이 초기의 용량에 대해 79.5%로 측정되었고, 용량감소 속도는 0.88mAh/cycle로 0.2C 충방전전류 보다 더 높은 값을 보였다.

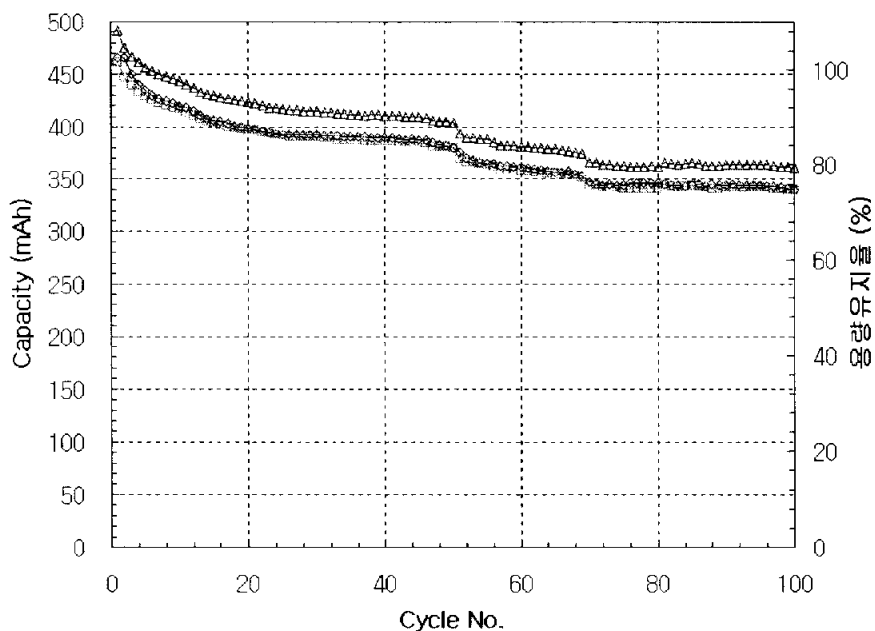


Figure 14. Capacity change upon cycling at current density of 1.1 mA/cm^2 (0.5C rate) for $\text{LiCoO}_2/\text{TEGDMA}$ -based GPE/graphite cell at 20°C

그러나, 이러한 용량감소 속도는 같은 용량의 LIB에 대해 약 2배 정도 높은 수치이다. 그 이유는 다음과 같이 판단된다. TEGDMA계 ALB의 사이클 특성 실험이 끝난 후에 셀을 분해한 결과 Figure 15에서 보는바와 같이 부극에 리

튴 금속이 석출된 것이 관찰되었다. 이와 같이 석출된 리튬 금속으로 인해 부극의 격자가 막혀지게 되고, 이로 인해 리튬 이온의 Intercalate가 방해를 받게 되어 용량이 감소한다고 판단되어진다. 리튬 금속이 발생하는 이유는 분명하지는 않지만, 미반응 단량체, 또는 개시제와 상관관계가 있다고 판단되어진다. 또한, sealing의 불완전으로 인

하여 대기 중의 수분이 전지내부로 침투하여 전지성능이 열화했을 가능성도 있다고 판단된다. 이러한 리튬 석출문제를 해결하면 높은 성능을 얻을 수 있다고 판단된다.

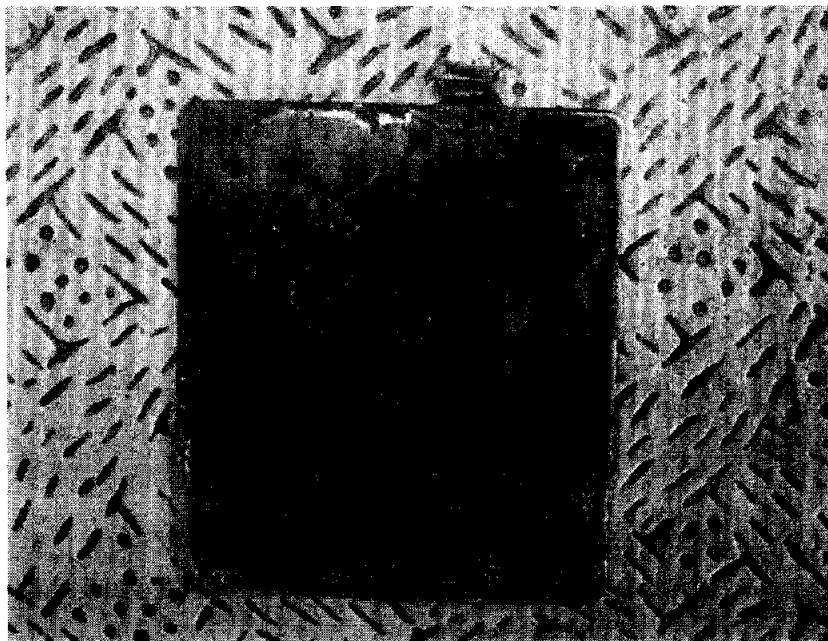


Figure 15. Photo for anode of TEGDMA-based ALB after cycle life test.

IV-2. TEGDA계 ALB의 특성

IV-2-1. GPE의 특성

IV-2-1-1. 겔 합성

중합실험에서 액체전해질과 TEGDA의 조성이 96:4, 95:5 vol%는 겔이 되었지만, 97:3 vol%는 겔이 되지 않았다. 액체전해질과 TEGDA의 조성이 96:4 vol%는 온도가 60, 70℃에서 각각 겔이 생성되었지만, 겔상태가 유동이 있었고, 중합시간이 오래 걸렸다. 80℃에서는 겔이 생성되지 않았다. 조성이 95:5 vol%는 각각의 온도에서 겔이 생성되었다. 그중에서도 70, 80℃에서 겔 상태가 좋았지만, 80℃에서는 시간이 30분으로 가장 짧게 걸렸다.

위의 결과를 토대로 액체전해액과 TEGDA의 조성은 95:5 vol%로 하였고, 온도는 80℃, 중합시간은 30분으로 하였다.

IV-2-1-2. Precursor의 점도

Figure 16은 TEGDA의 양에 따른 precursor의 점도를 나타낸 것이다. 실험 결과 액체전해질의 점도는 $4.48\text{mPa} \cdot \text{s}$ 이었고, 액체전해질과 TEGDA의 조성이 95:5 vol%인 precursor의 점도는 $4.77\text{mPa} \cdot \text{s}$ 로 큰 차이가 없었다. 이 결과로 보아서 본 실험에 사용된 조성의 TEGDA precursor가 적층된 전극 내부에 함침 되는 것은 액체전해질과 거의 차이가 없을 것으로 사료된다. 그러나, TEGDA의 함량이 더 증가하게 되면, 점도의 상승으로 인해 precursor가 적층된 전극의 내부로 함침되는 것이 더욱 어려울 것이라고 판단된다.

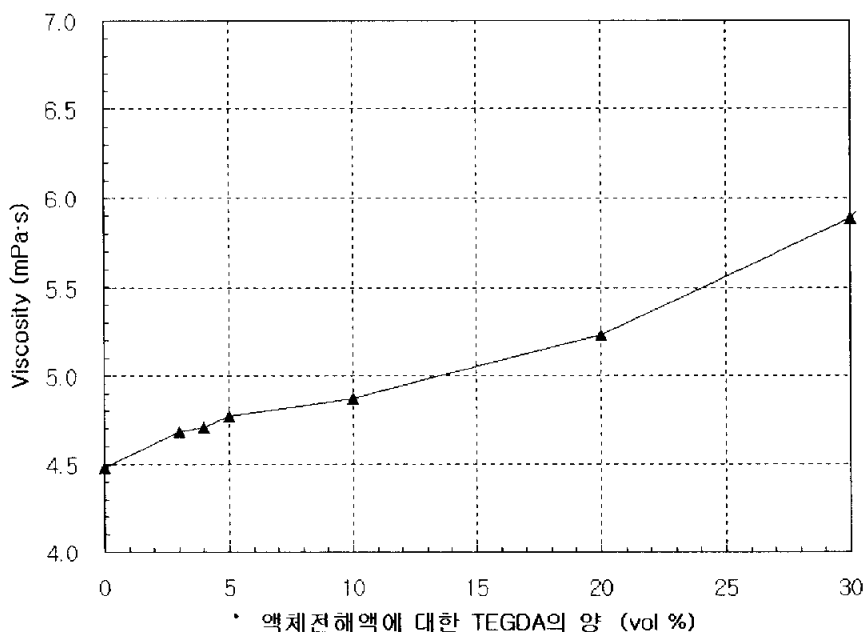


Figure 16. Relationship between the viscosity and the contents of TEGDA in the precursor.

IV-2-1-3. 전기화학적 안정성

Figure 17은 TEGDA계 GPE의 CV 실험결과이다. $-0.5 \sim 0V$ 구간에서 측정된 peak는 리튬금속의 산화에 의한 Li^+ 해리를 나타내고 있다. 또한, $0 \sim 1.0V$ 구간의 peak는 Li^+ 의 환원에 의한 리튬 석출을 나타내고 있다. 그리고, 역시 TEGDMA계 GPE와 마찬가지로 $1.0 \sim 4.5V$ 구간의 전지 사용구간에서는 어떠한 peak도 관찰되지 않았다. 그러므로 TEGDA계 GPE도 전지사용전압에서 전기화학적으로 안정하다고 할 수 있으며, TEGDA계 GPE도 전지작용에 아무런 영향을 미치지 않을 것이라 판단된다.

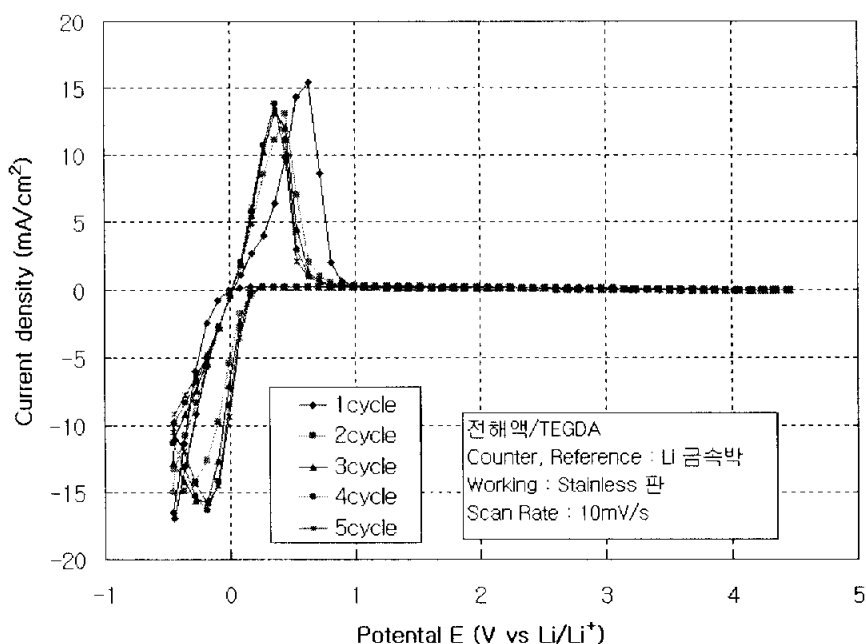


Figure 17. Cyclic voltammograms of the TEGDA-based GPE on SS working electrode at potential scan rate of 10mV/s.

IV-2-1-4. 이온전도도

Figure 18은 TEGDA계 GPE의 AC Impedance Spectra를 나타낸 것이다. x축의 실수축의 절편값은 겔 폴리머 전해질의 저항을 나타내는 것이다. 저온으로 갈수록 저항이 증가하는데 이는 자유부피와 밀접한 관계가 있다고 판단되어진다. 온도가 상승하면 고분자의 자유부피가 커질 것이고, 그로인해 고분자 segment들의 이동이 더 활발해 질 것이다. 그런 이유에서 온도가 상승할수록 GPE의 저항이 감소한다고 판단되어진다.

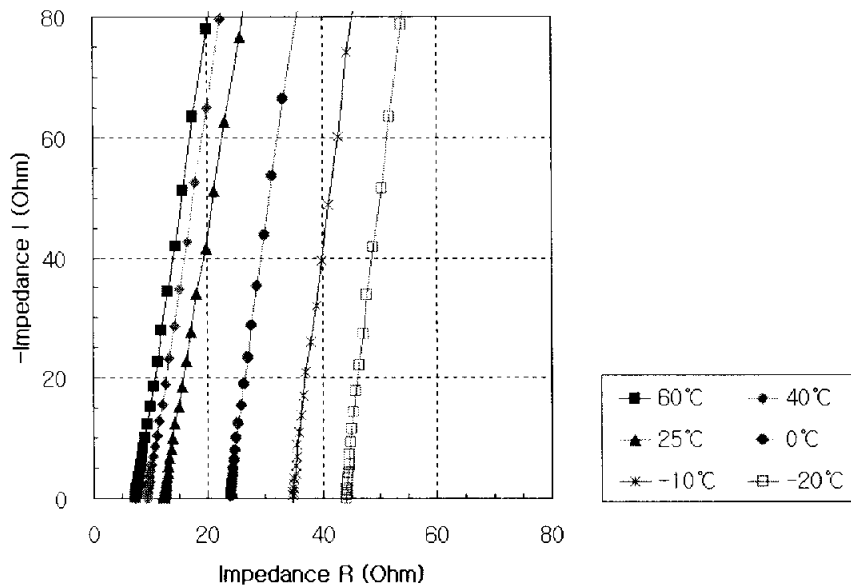


Figure 18. Typical AC impedance spectra of SS/GPE /SS cell with TEGDA-based GPE.

Figure 19는 TEGDA계 GPE의 온도에 따른 이온전도도를 나타낸 것이다. 상온에서의 GPE의 이온전도도는 $6.34 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 로 액체전해액의 $8.32 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 보다는 약간 낮지만, LIPB(Lithium Ion Polymer Battery) type의 전지들이 요구하는 수 $\times 10^{-3} \text{S/cm}$ 를 충분히 만족하고, -20°C 에서의 이온전도도는 $1.87 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 로 아주 양호한 결과가 얻어졌다.

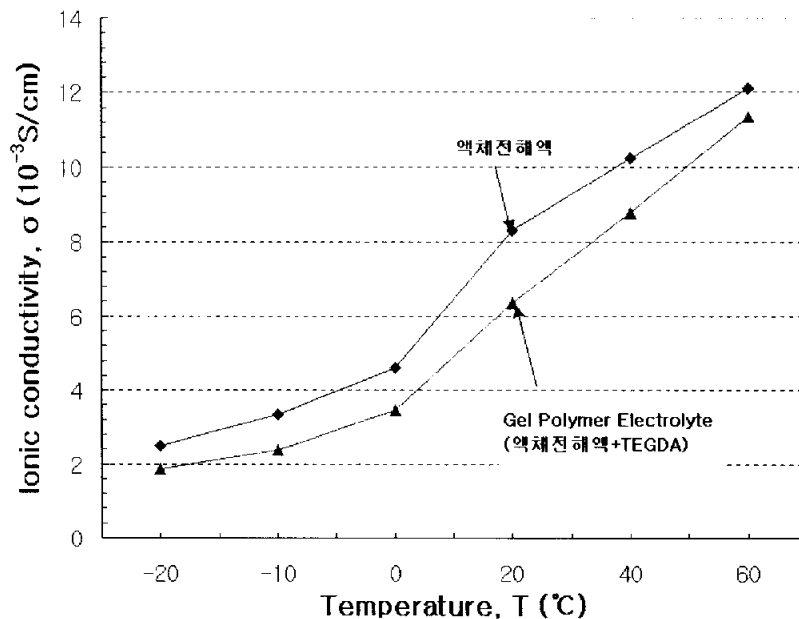


Figure 19. Ionic conductivity of the TEGDA-based GPE at various temperature.

IV-2-2. ALB의 특성

중합실험을 근거로 하여 얻은 최적화한 조성으로 GPE를 합성하고, 여러 가지 특성을 평가한 결과 ALB에 적용해도 충분하리라는 판단되어졌다. 앞에 3장에서 설명한 ALB 제조 공정에 따라 ALB를 제조하여 임피던스 및 방전 율별 성능, 온도별 성능, 사이클 성능 등을 측정하였다.

IV 2-2-1. 임피던스 특성

Figure 20은 TEGDA계 ALB의 AC Impedance 스펙트럼을 나타낸 것이다. x축 절편으로부터 벌크저항, 계면저항, 도선저항 등의 저항성분으로 나누어져 있음을 알 수 있다. Formation 전은 벌크저항과 고주파수 영역에서 한 개의

반원만이 관찰됨을 알 수 있고, 이는 계면저항과 관련된 것이다. 그러나, formation 이후부터 측정된 임피던스 결과를 보면 두개의 반원이 관찰되는 것을 알 수 있다. 첫 번째 반원은 앞서 말했듯이 계면저항과 관련된 것으로 formation이 끝난 후부터 GPE로 인해 전극계면저항이 커진 것을 알 수 있고, 두 번째 반원은 전극에서 전하이동저항과 관련된 것으로 50 사이클 충방전 실험이 끝난 후에는 전하이동저항이 증가함을 알 수 있었다.

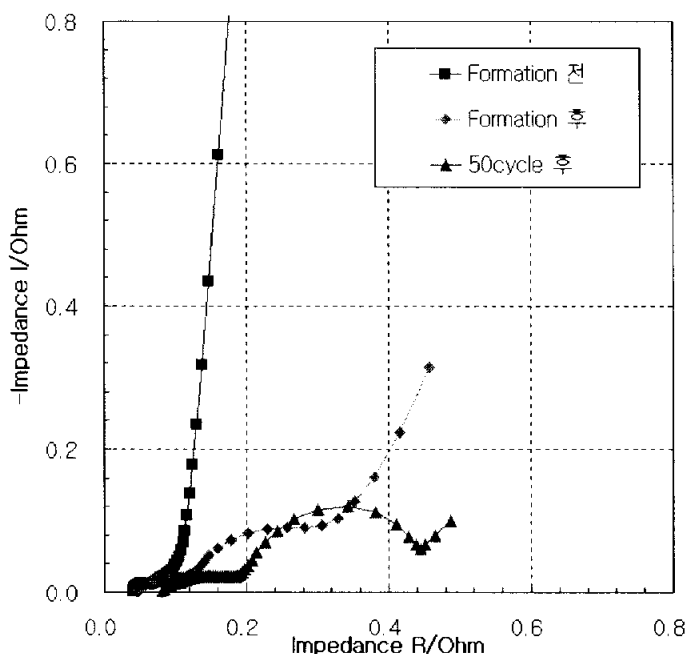


Figure 20. AC impedance spectra of LiCoO₂/TEGDA
-based GPE/graphite cell at 25 °C

위의 임피던스결과를 보면, 공정이 진행되는 동안 벌크저항의 크기는 거의 변함이 없는데, 계면저항은 조금씩 증가하고, 전하이동영역에서의 저항이 크게 증가한다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 GPE의 중합, 사이클의 진행에 의해 전극계면에 저항이 증가하는 것을 보여준다. 이것은 사이클 실험 후에 부

극에 생기는 리튬 금속과 연관이 있다고 판단된다.

IV-2-2-2. 방전율별 방전성능

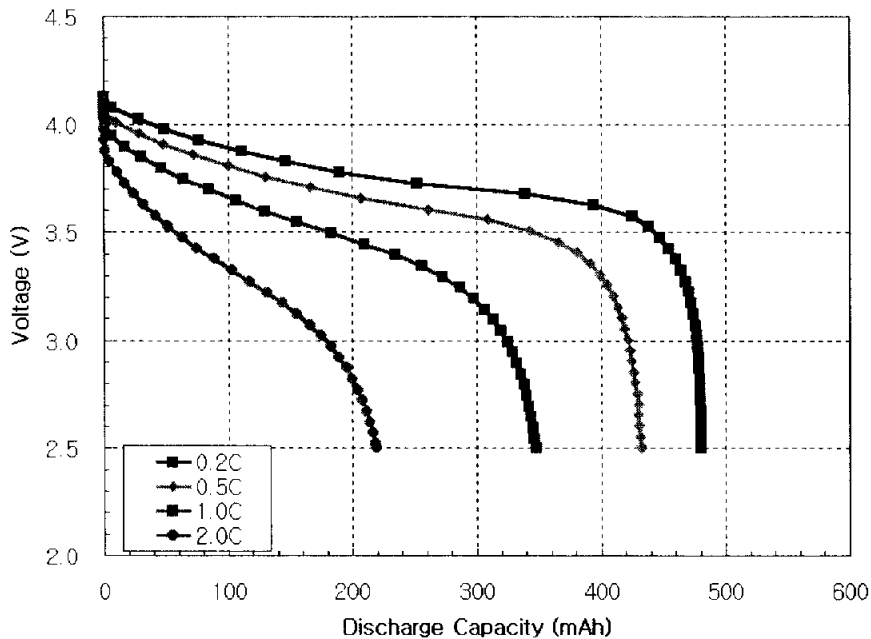


Figure 21. Typical discharge curves for $\text{LiCoO}_2/\text{TEGDA}$ -based GPE/graphite cell at various current densities at 25°C .

Figure 21은 TEGDA계 ALB의 방전율별에 따른 방전성능을 나타낸 것이다. 방전전류가 $0.2\text{C}(0.5\text{mA}/\text{cm}^2)$ 일 때의 방전용량은 480mAh 였고, $0.5\text{C}(1.3\text{mA}/\text{cm}^2)$ 에서의 방전용량은 432mAh 였다. 또한 $1.0\text{C}(2.6\text{mA}/\text{cm}^2)$ 에서의 방전용량은 348mAh 로 용량의 감소가 컸다. $2.0\text{C}(5.2\text{mA}/\text{cm}^2)$ 에서의 방전용량은 219mAh 로 급격한 용량 감소를 보였다. 2.0C 에서의 방전용량이 0.2C 방전용량에 대해 44%로 TEGDMA계 ALB의 74T%보다 더 낮다.

그리고, 방전전류가 증가함에 따라 방전용량이 감소하는 이유는 전류밀도가 증가함에 따라 분극으로 인하여 방전용량이 점차 감소되는 것으로 판단된다.

IV-2 2-3. TEGDA의 온도에 따른 방전성능

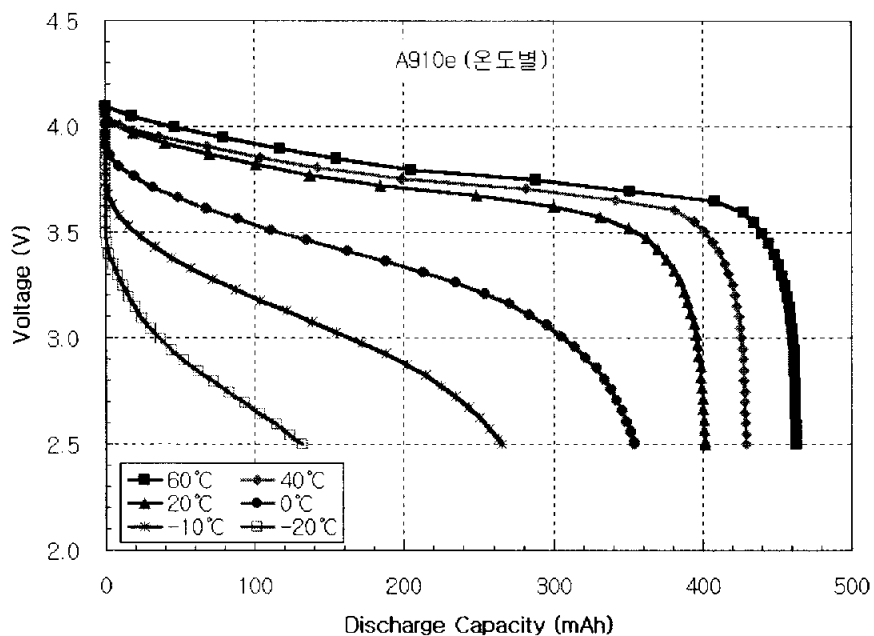


Figure 22. Typical discharge curves for $\text{LiCoO}_2/\text{TEGDA}$ -based GPE/graphite cell at current densities of $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ at 25°C various temperatures.

Figure 22는 TEGDA계 ALB의 온도에 따른 방전성능을 나타낸 것이다. 20°C 에서 방전용량은 132mAh 였고, 10°C 에서는 266mAh , 0°C 에서는 354mAh , 20°C 에서는 401mAh , 40°C 에서는 429mAh , 60°C 에서는 463mAh 로 측정되었다. 용량유지율은 상온에 대해 -20°C 는 33% 였고, -10°C 는 66% 였고,

0℃는 88%였고, 40℃는 107%였고, 60℃는 115%였다. 이러한 온도에 따른 방전성능 결과는 TEGDMA계 ALB보다 더 낮은 성능을 나타내고 있다. 상온 및 고온(40, 60℃)에서의 방전용량은 큰 차이를 보이지 않았으나, 저온으로 온도가 내려갈수록 방전용량이 감소함을 알 수 있었다. 이는 저온일수록 리튬이온의 확산속도가 현저하게 감소하기 때문이라고 판단되어진다. 이러한 저온 방전특성은 저온에 강한 유기용매의 비율을 높이면 충분히 극복할 수 있는 문제라고 판단되어진다.

IV-2-2-4. 사이클 특성

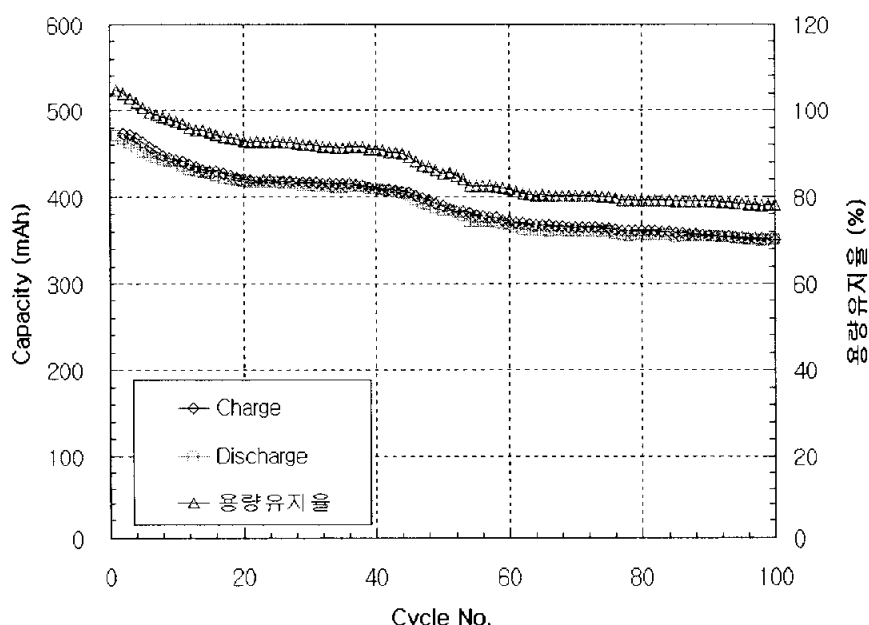


Figure 23. Capacity change upon cycling at current density of 1.1 mA/cm^2 (0.5C rate) for $\text{LiCoO}_2/\text{TEGDA}$ -based GPE/graphite cell at 20°C .

TEGDA계 ALB의 사이클 수명 특성은 $1.1\text{mA}/\text{cm}^2(0.5\text{C})$ 충방전 전류밀도로 진행하였다. Figure 23은 0.5C 충방전전류로 사이클에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. 100 사이클이 진행된 후에 용량이 초기의 용량에 대해 78.2%로 측정되었고, 용량감소 속도는 $0.98\text{mAh}/\text{cycle}$ 로 TEGDMA보다 더 높은 값을 보였다.

TEGDA계 ALB의 경우도 TEGDMA와 마찬가지로 사이클 특성실험이 끝난 후에 셀을 분해한 결과 부극에 리튬 금속이 석출된 것이 관찰되었다. 이 석출된 리튬 금속으로 인해 전지의 용량이 감소한다고 판단되어진다. 그 이유는 부극의 표면에 석출된 리튬 쌓이게 되어 부극의 격자로 리튬 이온이 Intercalation되는 것을 막기 때문이다. 이 리튬 금속이 발생하는 이유는 분명하지는 않지만, ALB에 포함되는 미반응 단량체, 또는 개시제와 상관관계가 있다고 판단되어진다. 또한, sealing의 불완전으로 인하여 대기 중의 수분이 전지내부로 침투하여 전지성능이 열화 했을 가능성도 있다고 판단된다. 이러한 리튬 석출문제를 해결하면 높은 성능을 얻을 수 있다고 판단된다.

V. 결론

5 vol%의 TEGDMA 단량체를 함유하는 전구체의 점도는 $4.6\text{mPa} \cdot \text{s}$ 로 액체 전해액의 점도와 큰 차이가 없었다. 또한, TEGDMA계 GPE는 4.5V (vs. Li/Li^+)까지 전기화학적으로 안정하였으며, 상온에서의 이온전도도가 $5.9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 정도로 액체 전해액과 큰 차이가 없었고, 이 값은 GPE가 요구하는 이온 전도도를 충분히 만족하는 수치였다. TEGDMA계 ALB는 2C에서의 방전용량이 0.2C에 대해 74%이었고, -20°C 에서의 방전용량도 상온대비 50%정도의 성능을 보였다. 또한 사이클 수명은 0.2C는 150 사이클에서 초기용량에 비해 75%의 용량유지율을 나타내었고, 0.79mAh/cycle 의 용량감소속도를 보였다. 0.5C는 100 사이클에서 초기용량에 비해 80%의 용량유지율을 나타내었고, 0.88mAh/cycle 의 용량감소속도를 보였다.

5 vol%의 TEGDA 단량체를 함유하는 전구체의 점도는 $4.77\text{mPa} \cdot \text{s}$ 로 액체 전해액과 큰 차이가 없었다. 또한, TEGDA계 GPE는 4.5V까지 전기화학적으로 안정하였으며, 상온에서의 이온전도도는 앞의 TEGDMA계 GPE를 상회한 $6.34 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 의 값을 나타내었다. 그러나, TEGDA계 ALB는 2C에서의 방전용량이 0.2C에 대해 44% 정도의 성능을 보였고, -20°C 에서의 방전용량은 상온에 비교했을 때, 33%로 약간 낮은 성능이 측정되었고, 사이클 수명 성능 또한 0.5C에서 0.98mAh/cycle 의 용량감소속도를 보였다.

종합하면, 본 실험에 사용된 두 종류의 단량체 중에 TEGDMA계 ALB가 TEGDA계 ALB에 비해 전지성능이 양호하게 측정되었다. 이는 이들 단량체 사이의 구조적인 차이가 전지성능에 미치는 영향 때문이라고 판단된다. 그러나 사이클 특성은 LIB에 비해 약간 낮은 성능을 보였다. 이는 미반응 단량체와 개시제의 영향, ALB 제조 공정의 영향 등으로 판단된다. 이러한 문제들은 중합조건을 더 최적화하여 미반응 단량체와 개시제의 양을 최소화하고, 공정

을 최적화 하는 것으로 해결된다고 판단된다. 이러한 문제들이 제거된다면, Acrylate계 ALB는 LIB에 비해 형상의 우위성, 고에너지 밀도, 높은 신뢰성 등의 장점을 앞세워 가까운 미래에는 더욱더 큰 시장을 갖게 되리라고 판단된다.

참 고 문 헌

1. 문성인, 김현수, 신정환, 김성일, 김영재, 김상필, “정보통신용 Advanced Lithium Battery 기술개발”, 1차년도 중간보고서 pp1-6, 2002.
2. H. Kim, J. Shin, C. Doh, S. Moon, and S. Kim, Preparation of Gel Polymer Electrolytes Using Tri(Ethylene Glycol) Dimethacrylate and Their Electrochemical Performances, Journal of Power Sources. Vol. 112, Issue 2, (2002) 469-476.
3. 신정환, 김현수, 문성인, 김상필, 김영재, 오대희, Acrylate계 Gel Polymer Electrolyte의 제조 및 전기화학적 특성, 한국전기화학회 춘계학술대회, 부산대 (2002. 4. 12)
4. 김현수, 신정환, 문성인, 윤문수, Electrochemical Properties of Poly(tetra ethylene glycol diacrylate) Based Gel Electrolytes for Lithium-Ion Polymer Batteries, Journal of Power Sources, (2002) 투고중
5. H. Kim, J. Shin, S. Moon, M. Yun, and S. Kim, Electrochemical Performances of Gel Polymer Electrolyte Using Tetra(Ethylene Glycol) Diacrylate, CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE, 투고중
6. Hyun-Soo Kim, Jeong-Han Shin, Seong-In Moon, and Mun-Soo Yun, Electrochemical Properties of Poly(tetra ethylene glycol diacrylate) Based Gel Electrolytes for Lithium-Ion Polymer Batteries, 11th International Meeting on Lithium Battery, Monterey, California (2002. 6. 24) The Electrochemical Society
7. 植谷慶雄 “ポリマーリチウム電池”, CMC, pp45-46, 1999.
8. 문성인, 김현수, 신정환, 김성일, 김영재, 김상필, “정보통신용 Advanced Lithium Battery 기술개발”, 1차년도 중간보고서 pp7-9, 2002.

9. K. SangPil "Lithium Ion secondary Battery", 다솜, p115, 2002
10. 植谷慶雄 "ポリマーリチウム電池", CMC, pp90-93, 1999
11. G. Reullade, P. Perche, J. Appl. Electrochem. 5 (1975) 63.
12. T. Nagatomo, c. Ichikawa, O. Ornato, J. Electrochem. Soc. 134 (1987)305.
13. R. Croce, F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G.B. Appetecchi, B. Scrsato, Electrochim. Acta 39 (1994) 2187.
14. D. Peramunage, D.M. Pasquriello, K.M. Abraham, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 1789.
15. M. Alamgir, K.M. Abraham, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) L96
16. H.S. Choe, J. Giaccai, M. Alamgir, K.M. Abraham, Electrochim. Acta 40 (13-14) (1995) 2289.
17. I. Kuribayashi, M. Yamashita, S. Muraoka, K. Nagasawa, J. Power Sources 63(1) (1996) 121.
18. M. Alamgir, K.M. Abraham, in: G. Pistoia (Ed.). Lithium Batteries-New Materials. Developments and Perspectives, Elsevier, 1994, p. 93, Chap. 36.
19. R. Koksang, I.I. Oslen, D. Shackle, solid State Ionics 69 (3-4)(1994) 320.
20. L.A. Dominey, Lithium Batteries-New Materials. Developments and Perspectives, in: G. Pistoia (Ed.), Elsevier, 1994, p. 137. Chapter 4.
21. L.A. Dominey, Lithium Batteries-New Materials. Developments and Perspectives, in: G. Pistoia (Ed.), Elsevier, 1994, p. 137. Chapter 4.
22. R. Koksang, I.I. Oslen, P.E. Tonder, N. Knudsen, J.S. Lundsgaard, S. Yde Anderson, J. Power Sources 32 (1996) 175.
23. E. Plichta, S. Slane, M. Uchiyama, M. Solomon, D. Chua, W.B. Ebner, H.W. Lin, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 1865.

24. Y. Aihara, M. Kodama, K. Nakahara, H. Okise, K. Murata, J. Power Sources 65 (1-2) (1997) 143.
25. A. Hammou, J. Guindet, in: P. J. Gelings, H. J. M. Bouwmeester (Eds.), The CRC handbook of Solid State Electrochemistry, CRC Press. 1997, p. 407, Chap. 12.
26. S. Kakuda, T. Momma, G.B. Appetecchi, B. Scrosati, T. Osaka, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) L1.
27. F. Croce, B. Scrosati, M. Salomon, 36th Power Sources conf. Proc., NJ, June 6-9 (1994) 57.
28. J.R. Dahn, U. Von Sacken, M.W. Juzhow, H. Al-Janaby, J. Electrochem. Soc. 138(1991) 2207.
29. V.O.Y. Hyun, J.H. Park, Y.J. Shin, J.M. Oh, in reference [68], Abstract 117, p. 129.
30. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, b. Markovsky, A. Zaban, J. Electrochem. Soc. 142(9) (1995) 2882.
31. M. Alamgir, Q. Zuo, K.M. Abraham, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) L143.
32. M. Alamgir, K.M. Abraham, in : G. Pistoia (Ed.), Lithium Batteries - New Materials. Developments and Perspectives, Elsevier, 1994, p. 123.
33. W. Zhu, S.F. Xie, S.T. Zhang, Z.Q. Huang, in reference [25], p. 154.
34. G.B. Appetecchi, F. Croce, B. Scrosati, Electrochim. Acta 40 (8) (1995) 991.
35. T. Osaka, T.Momma, H. Ito, b. Scrosati, in: Lithium Polymer Batteries, J. Broadhead, B. Scrosati (Eds.), Proceedings Vol. 96/17 The Electrochemical Society, NJ, 1997, p. 1
36. N. Oyama, J.M. Pope, T. Tatsuma, Y. Yokoyama, E. Shouji, in: Lithium

- Polymer Batteries, J. Broadhead, B. Scropsato (Eds.), Proceedings Vol. 96/17 The Electrochemical Society, NJ, 1997, p.
37. T. Sotomura, H. Uenacgu, K. Takeyama, K. Naoi, N. Oyama, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1851.
 38. T. Tatsuma, T. Sotomura, T. Sato, D.A. Buttry, N. Oyama, J. *Electrochem. Soc.* 142(1995) L182.
 39. E.M. Genies, S. Picart, *Synth. Met.* 69 (1995) 165.
 40. Z. Jiang, B. Carroll, K.M. Abraham. in: *Lithium Poymer Batteries*. J. Broadhead. B. Scrosati (Eds.) Proceedings Vol. 96/17 The Electrochemical Society, NJ, 1997, p. 94
 41. H. Nakamura, H. Komatsu, M. Yoshio, *J. Power Sources* 62 (2) (1996) 219.
 42. M. S. Suresh, *J. Power Source*, 47, 27-34, 1994.

감사의 글

어느덧 4년의 대학생활과 2년의 대학원 생활을 정리하는 시점에 도달하였습니다. 돌이켜 보면 정말 많은 일들이 있었지만, 무엇보다도 더 잘할 수 있었는데 하는 아쉬움이 크게 자리합니다. 또, 여기까지 오면서 정말 많은 분들의 도움을 받았습니다. 직접 찾아뵙고 인사드려야 하지만, 이렇게나마 지면을 통해 감사의 말씀 전합니다.

먼저, 이 논문이 나오기까지 끊임없이 지도를 아끼지 않으신 지도교수님 오대희 교수님과 한국전기연구원의 전지연구그룹의 문성인 그룹장님과 김현수 박사님께 감사의 마음을 전합니다. 그리고 부족한 논문을 심사해주신 이근대 교수님께 감사드립니다. 그리고, 저의 학창시절을 따뜻하게 지켜보시면서 지도해주신 이종무 교수님, 곽삼탁 교수님, 문명준 교수님, 박진환 교수님, 서차수 교수님께 또한 감사드립니다. 그리고 저와 같은 프로젝트를 수행하면서 슬픔과 기쁨을 함께해준 김성일 연구원과 학교일을 열심히 도와준 박민하 형께도 깊은 감사드립니다. 그리고, 지난 2년간의 연구소 생활을 도와주신 김익준, 도철훈, 박효열, 엄승욱, 진봉수 선임연구원들께도 감사드리고, 함께 생활을 같이한 강근영, 김지훈, 이선영, 정애남, 최상진 연구원들께도 정말 감사의 마음을 전합니다.

오늘의 제가 있기까지 물심양면으로 이끌어주신 부모님께 깊은 감사의 마음을 전합니다. 부족한 저를 항상 사랑으로 대해주시는 두 분의 누나, 두 분의 매형, 여동생에게도 깊은 감사의 마음을 전합니다. 그리고, 저와 중학교 시절부터 같이한 친우 김상철, 고등학교 시절부터 같이한 안상원, 장천보, 저의 대학생활을 알차게 해준 김범석, 하승엽, 김기훈 에게도 감사의 마음 전하고, 저의 선배이자 친구들인 장명석, 황성필 선배들께도 깊은 감사의 마음 전합니다. 가족과 친구들이 옆에 있기에 지금까지 편안한 마음으로 살아온 것 같습

니다. 그리고, 2년전 부터 끊임없는 사랑과 관심으로 보살펴준 김은정 양에게
깊은 감사와 사랑의 마음 전합니다.

끝으로, 저에게 보여주신 관심과 사랑을 앞으로도 쪽 마음에 간직하고, 살
아가는 동안의 이정표로 삼고 열심히 살아가겠습니다.