creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000241877

2011年 08月

碩士學位論文

가교된 폴리비닐 알콜계 화합물을 이용한 리튬 2차전지용 고분자막 합성 및 특성연구

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

尖端部品素材工學科

劉 亨 周

가교된 폴리비닐 알콜계 화합물을 이용한 리튬 2차전지용 고분자막 합성 및 특성연구

Synthesis and characterization of crosslinked polyvinyl alcohol-based membranes for lithium ion battery

2011年 8月 25日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

尖端部品素材工學科

劉 亨 周

가교된 폴리비닐 알콜계 화합물을 이용한 리튬 2차전지용 고분자막 합성 및 특성연구

指導敎授　　柳　志　江

이 論文을 工學碩士學位申請 論文으로 提出함.

2011年 4月

朝 鮮 大 學 校　大 學 院

尖端部品素材工學科

劉　　亨　　周

劉亨周의 碩士學位論文을 認准함

위원장 조선대학교 교수 洪 鎭 厚 印

위 원 조선대학교 교수 崔 載 坤 印

위 원 조선대학교 교수 柳 志 江 印

2010年 5月

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

목 차

LIST OF TABLES ····· ii
LIST OF FIGURES ····· iii
ABSTRACT ····· v
제 1 장 서 론 ····· 1
제 2 장 이론적 배경 ····· 3
1. 고분자 겔 전해질의 제조방법 ····· 3
2. 분자사슬 내부에서 리튬염의 이동 메카니즘 ····· 3
3. 고분자 전해질의 분류 및 특징 ····· 6
4. 고분자 전해질의 배경 ····· 7
5. 고분자 전해질 기술 동향 ····· 8
제 3 장 실험방법 ····· 10
제 1 절 시약 및 기기 ····· 10
1. 시 약 ····· 10
2. 기 기 ····· 10
제 2 절 유도체의 합성 & 필름 제작 ····· 12
1. Poly(vinyl alcohol) carbonate (PVAC)의 합성 ····· 12
2. Poly(vinyl alcohol) carbonate-co-Polyethylene glycol (PVAC-co-PEG)의 합성 ····· 13
3. 열 경화형 겔 폴리머 전해질 제작 ····· 14
제 4 장 결과 및 고찰 ····· 19
제 1 절 유도체 합성 및 분석 ····· 19
1. Poly(vinyl alcohol) carbonate (PVAC)의 합성 및 분석 ····· 19
2. Poly(vinyl alcohol) carbonate-co-Polyethylene glycol (PVAC-co-PEG)의 합성 및 분석 ····· 25
제 2 절 겔 폴리머 전해질의 특성 분석 ····· 30
1. PVAC-co-PEG의 열적 특성 ····· 30
2. 겔 폴리머 전해질의 전기화학적 특성 분석 ····· 34
3. 겔 폴리머 전해질의 표면 특성 분석 ····· 39
제 5 장 결론 ····· 41
참고문헌 ····· 43

LIST OF TABLES

Table 1. Formulation of thermal-curable gel polymer electrolytes composition with different oligomer(PEG) and monomer(DMC) content. ····· 18
Table 2. Formulation of PVAC composition with different monomer(DMC) content. ····· 20
Table 3. Formulation of PVAC composition with different monomer(DMC) content. ····· 25
Table 4. Formulation of thermal-curable gel polymer electrolytes composition with different polymer content. ····· 31
Table 5. The AC Impedance and ion conductivity for the thermal-curable gel polymer electrolyte samples. ····· 36

LIST OF FIGURES

Figure 1. Polymer gel electrolyte by physical and chemical crosslinking. ····· 4
Figure 2. Transfer of ion in matrix. ····· 5
Figure 3. Chemical structure of raw materials. ····· 11
Figure 4. The synthesis mechanizm of Poly(vinyl alcohol) carbonate (PVAC). ···· 15
Figure 5. The synthesis mechanizm of PVAC-co-PEG. ····· 16
Figure 6. thermal-curable polymer gel electrolyte fabrication process. ····· 17
Figure 7. thermal-curable polymer gel electrolyte (4 cm x 4 cm). ····· 17
Figure 8. FT-IR spectrum of the poly(vinyl alcohol) carbonate (ATR). ····· 21
Figure 9. FT-IR spectrum of the poly(vinyl alcohol) carbonate with different DMC content.(ATR). ····· 22
Figure 10. 1H-NMR spectrum of the poly(vinyl alcohol) carbonate (DMSO-d6). 23
Figure 11. 1H-NMR spectrum of the poly(vinyl alcohol) carbonate with different DMC content.(DMSO-d6). ····· 24
Figure 12. FT-IR spectrum of the Poly(vinyl alcohol) carbonate-co-Polyethylene glycol (PVAC-co-PEG) (ATR). ····· 26
Figure 13. 1H-NMR spectrum of the Poly(vinyl alcohol)carbonate-co-Polyethylene glycol (PVAC-co-PEG) (DMSO-d6). ····· 27
Figure 14. 1H-NMR spectrum of the poly(vinyl alcohol)carbonate-co-Polyethylene glycol (PVAC-co-PEG) with different DMC content.(DMSO-d6). ····· 28
Figure 15. 1H-NMR spectrum of the poly(vinyl alcohol)carbonate-co-Polyethylene glycol (PVAC-co-PEG) with different PEG content.(DMSO-d6). ····· 29
Figure 16. TGA thermograms of GPE1 at the heating rate of 10℃/min. ····· 32
Figure 17. DSC thermograms of GPE1 (in N2). ····· 32
Figure 18. TGA thermograms of GPE2 at the heating rate of 10℃/min. ····· 33
Figure 19. DSC thermograms of GPE2 (in N2). ····· 33
Figure 20. AC Impedance spectra of gel polymer electrolyte with various DMC & PEG contents. ····· 37
Figure 21. Variations of electrolyte impedance and ionic conductivity & uptake and ionic conductivity with GPE1, GPE2. ····· 38

Figure 22. Surface SEM images(3000×) of thermal-curable gel polymer electrolyte with various DMC & PEG contents. ····· 40

ABSTRACT

Synthesis and characterization of crosslinked polyvinyl alcohol-based membranes for lithium ion battery

By Hyung-Joo, You
Advisor : Prof. JiKang, Yoo Ph.D.
Department of advanced parts and materials Engineering
Graduate School of Chosun University

The carbonate group was introduced into the polymeric gel electrolyte to enhance the compatability with EC/DEC without losing ion conductivity which were widely used in lithium ion battery as liquid electrolyte .

The poly(vinyl alcohol)(PVA) was modified by reacting with dimethyl carbonate in the presence of tetrabutyl ammonium bromide as a catalyst. The carbonate group can be introduced as mono-carbonate by reacting with one hydroxyl group, cyclic-carbonate by reacting with two adjacent hydroxyl group in PVA chain or crosslinked structure through the inter chain reaction.

The PVA carbonates(PVAC) was further crosslinked with poly(ethylene glycol)(PEG) which has lithium ion transporting ability through the ion-dipol interaction and segmental motion of flexible structure.

Both mono-carbonate and cyclic-carbonate structure increased with DMC content.

Thermal property of the PVAC-co-PEG showed high thermal stability up to 200℃, and there is no evidence that the PVAC-co-PEG is crystalline. AC impedance and ion conductivity decreased with increasing DMC content. On the other hand, they increased with increasing PEG content. The maximum ion conductivity obtained is 2.1×10^{-3} S/cm at room temperature.

제 1 장 서 론

최근에 전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업의 급속한 발전에 따라 고성능 디바이스의 필요성이 대두되면서 리튬이차전지는 미래 정보화 산업의 핵심 부품 중의 하나로서 그 중요성이 크게 부각되고 있다. 특히, 리튬 고분자전지는 액체 전해질을 이용한 기존의 리튬이온전지에 반하여 안전회로 장치가 필요 없고, 가볍고, 유연한 박막형의 전지제작이 용이하며, 다양한 모양의 전지도 쉽게 만들 수 있어 고분자 전해질을 이용한 리튬고분자전지를 개발하기 위한 노력이 많이 이루어지고 있다.[1-6]

현재까지 가장 널리 연구된 고분자 전해질은 poly(ethylene oxide)(PEO)와 $LiClO_4$와 같은 알칼리 금속 염의 착체이다.[7-9] 이러한 비용매 고분자 전해질 내에서의 리튬이온의 이동은 주로 고분자 주사슬의 분절 운동이 활발한 무정형 영역에서 일어난다고 알려져 있다. 한편, 고분자의 분절 운동은 결정영역에서 크게 제한되므로 결정성을 갖는 고분자 전해질의 이온전도도는 일반적으로 매우 낮다(상온에서 10^{-7} S/cm). 이를 개선하기 위해 여러 가지 방향으로 PEO의 결정성을 떨어뜨리는 수많은 연구가 진행되어 왔다. 대표적인 예로서는 PMMA 또는 polysiloxane과 같은 무정형 고분자를 PEO에 graft 하거나 가교제로 사용하여 graft copolymer,[10,11] comb-like polymer[12-15] 또는 cross-linked polymer[16-19] 등을 제조하는 방법 등이 알려져 있다. 이러한 PEO의 구조변경은 PEO를 저결정성 구조로 변환시켜 상온에서의 이온전도도가 약 10^{-5} S/cm 정도가 되도록 이온전도도를 향상시킬 수 있다. 그러나 순수한 고체 고분자 전해질은 화학적 안정성 및 기계적, 열적 성질의 우수함에도 불구하고 현재까지 리튬 2차 전지용 전해질로 사용되기 위해서 요구되는 상온에서의 이온전도도, 10^{-3} S/cm 까지 미치지 못하는 실정이다.

리튬이온 폴리머 전지의 전해질로서 많이 연구되는 또 다른 분야는 고분자 메트릭스에 액체 전해질을 함침시켜 고분자 겔을 만들어 전해질로서의 사용 가능성을 연구하는 분야이다.[20-22] 고분자 겔 전해질은 액체 전해질인 용매가 고분자 사슬과 겔화되어 전지 밖으로 누출됨을 방지할 수 있으며, 또한 용매를 통한 이온의 빠른 운동성과 고분자 메트릭스에 의해 기계적 안정성을 유지할 수 있기 때문에 순수 고체 고분자 전해질 시스템으로 가는 이행과정으로 인식되고 있다. 고분자 겔 전해질은 뼈대역할을 하는 고분자와 액체 전해질 또는 제2의 고분자/액체 전해질과 물리적 혹은 화학적 가교결합을 하여, 액체 전해질 및 염을 안정적으로 유지하므로 상온에서의 높은 이온전도도와 전해질로 사용하기에 충분한 기계적 물성을 나타낸다.겔형 고분자 전해질에 사용

되는 고분자소재로는 PAN계, PVC계, PVdF계, PMMA계열 등이 있으며, 유기용매와 리튬염의 비율이 최적화된 조건에서는 상온에서의 이온전도도가 10^{-3} S/cm 이상으로 액체 전해질의 이온전도도에 근접한다.[23-26]

본 논문에서는 고분자로 Poly(vinyl alcohol)를 사용하여 분자 사슬내에 액체 전해질 Ethylene Carbonate(EC)와 유사한 구조의 carbonate기를 도입하였고, 이온전도도를 보다 향상시키고 겔의 안정성을 유지할 목적으로 PEO를 공중합하여 화학적으로 가교된 겔 전해질을 제작하였다. 합성된 고분자는 사슬내에 EC와 유사한 구조의 환형 trimethylene carbonate기가 도입되어 있으며 EC와 겔을 형성하므로 완전 고체 전해질의 특징과 겔 전해질의 특징을 동시에 가질 수 있어 이를 이용한 고분자 겔 전해질의 연구에 잠재적인 가능성이 있을 것으로 예상된다. 본 논문에서는 고분자로 Poly(vinyl alcohol) (PVA)을 dimethyl carbonate와 반응시켜 carbonate기가 도입된 고분자를 합성한 후, PEO의 말단에 있는 -OH기와 열 경화시켜 고분자 film을 만들었고, 전해액 1 M $LiPF_6$(EC/DEC)에 함침시켜 고분자 겔 전해질을 제조 하였다. 이에 따른 고분자 겔 전해질의 특성에 관하여 DMC와 PEG함량에 따른 이온전도도, 열적 특성의 관점에서 조사하였다.

제 2 장 이론적 배경

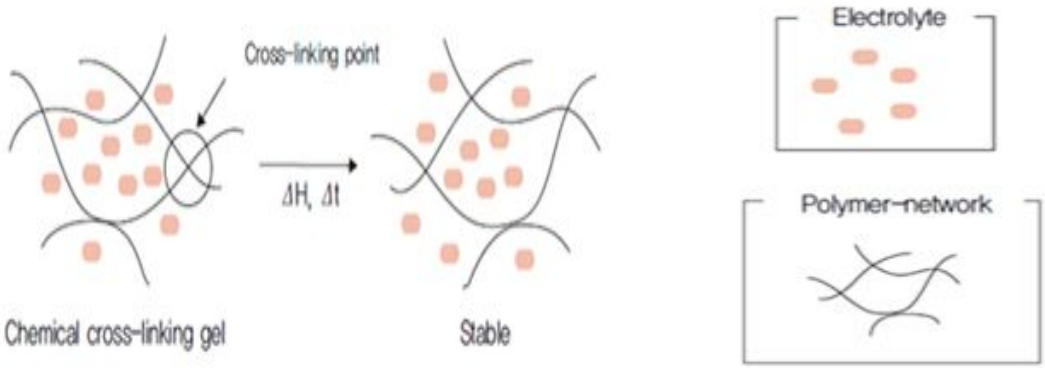
1. 고분자 겔 전해질의 제조방법

고분자 겔 전해질은 다량의 유기 액체 전해질을 고분자에 함침시켜 겔화하여 제조되는 polymer electrolyte 이다. 고분자 겔 전해질은 크게 물리적 가교에 의해 만들어지는 방법과 화학적 가교에 의해 만들어지는 방법으로 구분되어 진다. 물리적 가교에 의한 방법은 고분자 매트릭스내 사슬의 상호 작용으로 결정성을 유발하게 되고 이러한 부분적인 결정화는 물리적인 가교역할을 하게 되어 고분자 겔 전해질의 기계적 물성을 유지하는 방법이다. 화학적 가교는 고분자 사슬이 화학적 결합을 통하여 가교되어진다. 물리적인 가교에 의하여 제조된 고분자 전해질은 염에 의하여 팽윤되거나 융해될 수 있으며, 시간이 지남에 따라 용매가 유출되는 단점을 가지고 있다. 그러나 화학적 가교에 의하여 제조된 겔형 고분자 전해질은 열적으로 안정하여 시간에 따른 구조의 변화가 거의 없다.

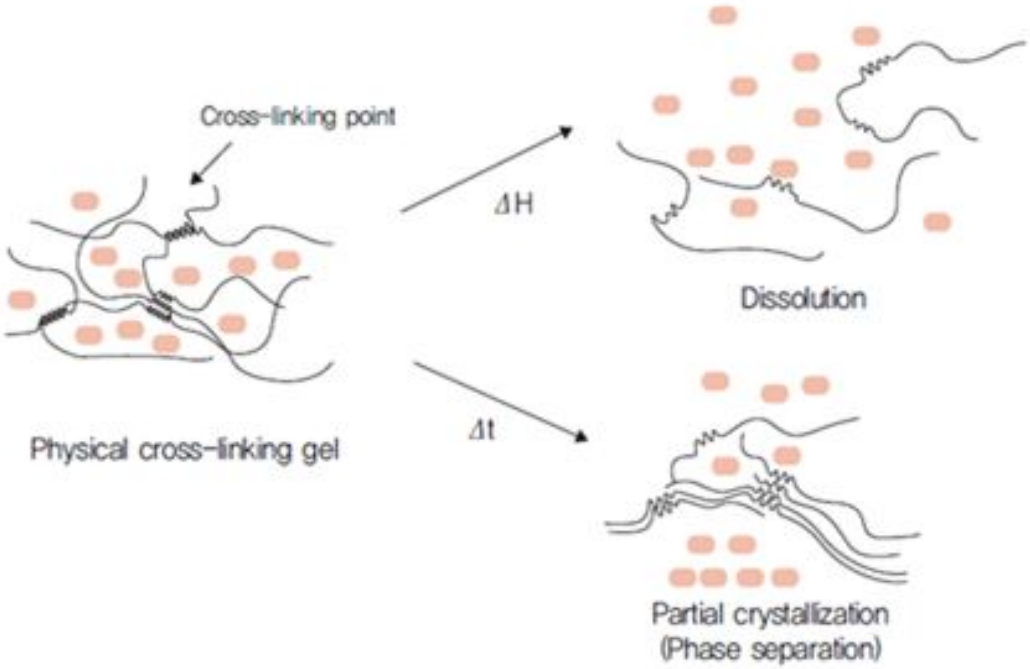
본 연구에서는 열을 이용하여 화학적 가교에 의해 고분자 겔 전해질을 제조하였으며, 이를 Figure 1에 나타내었다.

2. 분자사슬 내부에서 리튬염의 이동 메카니즘

다량의 유기 액체 전해질을 함유한 고분자 겔 전해질 내부에서의 리튬염의 이동을 Figure 2에 나타내었다. 양전하를 띠는 리튬염은 가소제에 둘러 쌓여 자유자제로 이동함과 동시에 고체 전해질에 비하여 저항을 적게 받으므로 액체 전해질과 비슷한 이온 전도도를 나타내게 된다.



<화학적 가교>



< 물리적 가교>

Figure 1. Polymer gel electrolyte by physical and chemical crosslinking.

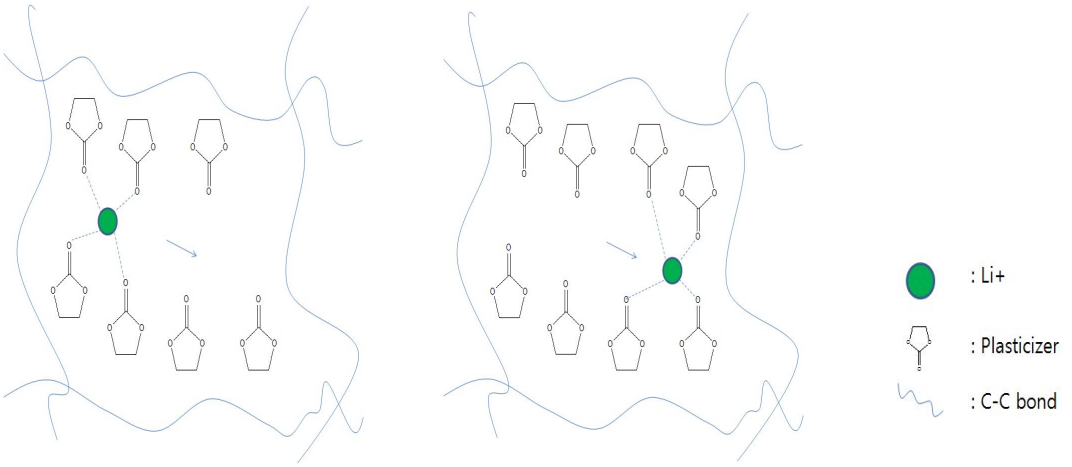


Figure 2. Transfer of ion in matrix.

3. 고분자 전해질의 분류 및 특징

리튬 전지에 사용되는 고분자 전해질의 요구 특성은 실제 적용온도 범위 (-20℃~60℃)에서 높은 이온 전도도(10^{-3} S/㎝)와 유연한 물성을 가지며 얇은 필름으로 제조하기 위해 물리적인 성질이 우수해야 한다. 그리고 화학적 및 전기화학적 안정성이 높아야 하며 전극에 친화적이어야 한다. 위와 같은 요구 특성을 만족하기 위하여 많은 고분자 전해질계가 연구 개발되었지만 그 종류는 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있다. 즉, 완전 고체 고분자 전해질계와 유기 고분자와 액채 전해질의 혼합물인 고분자겔 전해질계이다.

첫번째, 완전 고체 고분자 전해질계는 일반적으로 고분자량 폴리에테르(호모 코-폴리머)의 조합으로 구성되고 낮은 가교밀도로 가교될 수 있으며 가소제염, 그리고 어떤 경우엔 적은 양의 액체 가소제를 포함할 수도 있는 것으로 이온전도 메커니즘은 고분자의 국부적 사슬운동에 밀접히 관련되어 있다. 두 번째, 고분자 겔 전해질은 많은 양의 액체가소제 또는 용매를 고분자 매트릭스에 첨가하여 고분자의 호스트 구조와 더불어 안정한 겔을 형성하도록 하여 얻어진다. 고분자겔 전해질계는 완전 고체 고분자 전해질계에 비교하여 상대적으로 높은 실온전도도를 가지고 보다 약한 기계적 성질을 나타내는 것이 특정이다. 고분자겔 전해질의 기계적 성질을 개선하기 위하여 일반적으로 가교 또는 경화될 수 있는 구성 요소가 겔 전해질 조성에 첨가된다. 이러한 고분자겔 전해질의 이온전도도는 전해질 액체상에서의 이온종의 이동도에 기인한다. 결과적으로 고분자겔 전해질의 전기화학적 안정성은 액체상 전해질의 전기화학적 성질에 유사하게 되고 이온전도도는 완전 고체 고분자 전해질보다는 용매에서의 이온전도도에 보다 가깝게 된다. 고분자 전해질 연구에서 완전 고체형 고분자가 먼저 주목되었으나 이온전도도가 높은 고분자겔 전해질이 조기에 상품화되어 탄소계를 음극재료로 사용하는 리튬 이온 이차전지의 박막화에 주로 이용되고 있다. 완전 고체 고분자 전해질에서는 금속리튬을 음극으로 하는 금속리튬 이차전지가 가능하지만 현재까지도 실용화하기에는 이온전도도가 낮아서 연구가 계속 진행되고 있다. 이외에도 전기화학적안정성, 계면저항, 기계적 강도 등의 특성 개선이 필요하지만 실용화를 위한 이온전도도를 달성하는 것이 가장 요구되고 있다. 현재 실용화된 리튬 이온 전지의 액체 전해질의 전도도는 10^{-2} S/㎝ 이지만 세퍼레이터가 있기 때문에 이의 전도도를 포함하여 10^{-3} S/㎝가 전체 전해질계의 전도도가 된다. 완전 고체 고분자 전해질을 사용하는 리튬전지에서는 세퍼레이터가 불필요하기 때문에 위의 경우와 비교하면 실용화를 위해서 10^{-3} S/㎝ 의 이온전도도가 필요하다고 할 수 있다.

4. 고분자 전해질의 배경

이온종이 고분자 반복단위에 공유 결합되어 있는 폴리일렉트로라이트(polyelectrolyte)와는 구분되어 고분자 전해질 (polymer electrolyte)은 고분자와 알칼리 금속염의 고체상 용액 형태로 구성된다. 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 폴리프로필렌옥사이드(PPO)등이 염과 함께 착이온을 만드는 현상이 1960년대 중반에 발견되었다. 그리고 대략 10년 후, 1973년에 P. V. Wright 품은 폴리에틸렌옥사이드와 알칼리 메틸염이 결정성 착화합물을 형성하는 것에대해 보고하고, 1975년에는 이들 물질이 상당한 정도의 이온전도도롤 나타낸다고 보고하였다. 1978-79년에는 이들 물질이 전기화학장치에 사용될 가능성을 인정하고 상세한 전기화학적 특성들이 연구되었으며 이로써 고분자에서 이용전도의 원리에 대한 연구와 다양한 전기화화 장치에 대한 고분자-염 착화합물의 광범위한 웅용 연구에 불이 붙었다, 고분자 전해질이 전기화학 장치에 사용되기 위해서는 높은 이온전도도, 전기화학적 안정성, 우수한 기계적 강도 등의 여러 가지 요구 조건을 만족해야 하는데 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 는 실온에서 고분자의 반결정성 특성과 유리전이 온도의 증가 동으로 인하여 낮은 이온전도도롤 가지는 것으로 나타났다. 이러한 유리천이 온도의 중가 현상은 대부분의 고분자 착화합물에서 관찰되며 이는 이온쌍극자의 상호 작용 때문에 에테르 사슬의 운동성이 감소되는 것에 기인한다. 분자의 통역학적 시뮬레이션에 따르면 Li+ 이온들이 PEO사슬의 대략 4개의 에테르 산소원자와 착화합물을 만들고 양이온의 운동은 이 착화 사이트 사이에서 PEO사슬의 세그멘탈 운동으로 이루어지는 것으로 나타났다.
이외에 PEO 고분자 결정의 나선형 구조 안에서 양이온이 이동된다는 이론도 주목을 받았다.

연구의 초창기에는 결정영역의 PEO 나선형 구조를 따라서 이온이동이 일어나는 메커니즘이 추정되었으나 그 후에 무정형영역이 이온 수송을 증가시키는 것으로 알려졌다. 현재는 Li+ 이온의 이동도는 PEO 매트릭스의 세그멘탈 운동에 의해 유지되는 착화 사이트의 사이에서 Li• 이온종의 운동 때문이라고 생각하는 것이 지배적이다.
이러한 고분자 매트릭스에서의 이온전도도는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.
(1= (10 exp - [7117/ v /+(E+ W!2ë)/kη 이때 , (j 。는 상수, r 는 자유부피 (free volume) 보정계수, 이는 이온이동에 필요한 임계부피 (free volume의 열적 유동으로 행성), 1//는 자유부피, E는 이온이 이동하기 위해 넘어야 할 에너지 장벽포텐셜, W는 이용해리에너지 , E 은 유전상수, k는 볼cm만 상수 이다. 이 식에 근거하여 이온전도의 기구를 검토해보면, 첫째 항에서는 유리전이용도(Tg)보다 고용영역에서 고분자의

자유부피가 이온전도에 지배적으로 관련됨을 나타내고 낮은 Tg 고분자가 이용전도에 유리함을 말하고 었다. 둘째 항에서는 1능보다 낮은 용도에서 이온결정 격자의 빈자리 사이에 일어나는 전도, 즉 이온 호핑에 의한 이용전도 컬럼이 필요한 것을 의미한다.

이온전도도가 고분자 사슬의 열운동, 세그멘탈 운동에 지배되는 것을 확인하기 위해서는 다음과 같은 Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)식을 참조하고 있다.

σ =ATl12 exp{ -B/R(T-To)]여기서 A는 캐리어 이온의 수에 비례하는 상수이고 B 는 상수 그리고 To는 배열 엔트로피 (conflgurational entropy)가 영이 되는 온도로서 좌에 근접한 값이다. 이 식에 근거하여 이온전도도와 온도{I/(T-To)} 사이의 그래프를 작성함으로써 이온전도도의 온도 의존성을 확인하고 있다. 염이 고분자에서 용해되었다고 가정하고 MX가 완전히 양이온 M+와 음이온 X 로 해리되고 상호간에 상호작용이 없다는 가정에서 전도도를 묘사할 수 있다. 위와 같은 이온전도도의 이론에 근거하여 자가 낮고 자유부피가 큰 고분자를 합성하며 전해질염을 쉽게 해리시킬 수 있는 극성이(유전상수) 큰 작용기를 포함하는 고분자률 합성, 그리고 이온 해리의 격자 에너지가 낮은 전해질염의 합성과 해리된 자유이온외 농도가 최대로 되는 전해질염외 농도 조건을 설정하는 것들이 지금까지 고분자 전해질에서 이온전도도 향상을 위해 연구되고 있는 기본 방향이라 할 수 있다.

5. 고분자 전해질 기술 동향

고분자 전해질의 특허 출원에 관해서 살펴보면 초기에 폴리에틸렌육사이드 등의 고분자와 리튬염의 착체가 이용전도성을 가지는 것으로부터 완전 고체 고분자 전해질이 주목되었지만 이온전도도가 매우 낮기 때문에 가까운 시일 내에 실용화는 어렵다고 판단되었으며 결국 근래에는 폴리에틸렌옥사이드 등의 호스트 고분자에 유기용매 전해액을 침투, 팽윤 시키거나 혹은 호스트 고분자의 마이크로 가교구조 안에 용매를 유지시키는 고분자 겔 전해질 개발로 연구 중심이 변화되었다. 이는 현재 일본 및 한국에서 양산되는 고분자 리튬전지가 모두 고분자젤 전해질을 이용하고 있는 사실로도 알 수 있다. 특히 안전성 확보가 요구되는 금속리튬 이차전지의 유기 전해질에 대하여 일본에서 출원된 특허 내용의 변화를 보면 1990년 이전에 고분자 전해질(겔 포함)이 34%였지만 출원에서는 56% 차지하는데 이는 액체성분이 없는 고분자 전해질의 벤드라이트 방지 효과에 주목하고 전지의 박형화, 유연성 향상 효과 뿐만 아니라 제조 공정의 간략화까지 기대하고 있다. 특허에 나타난 리튬전지의 고분자 전해질에 대한 기술과제를

살펴보면 1977년 이후 1999년 까지 공개된 고분자 전해질 관련 일본 특허 388건 중 이온전도성 관련이 23%인 것은 고분자 전해질의 이온전도도를 높이는 것이 최대로 중요한 과제임을 의미한다. 다음 중요 과제는 용량특성 및 사이클 수명과 안전성의 향상이다. 그리고 기타 생산성, 기계적 강도, 계면저항 등의 개선에 관련되어 었다. 특히 완전 고체 고분자 전해질에서는 전극과 전해질의 계면 접촉상태에 관련되는 계면저항이 중요한 문제로 다루어지고 있다.

완전 고체 고분자 전해질의 이온전도도를 높이는 기술로서는 고분자에 측쇄 도입, 유기합성을 통한 그의 변성, 알루미나 등 무기화합물의 미세분산과 복합화 등의 개념으로 연구되고 있다. 이러한 예로서 풀리에테르를 측쇄에 가지는 빗살형 고분자 폴리에테르 사슬과 다른 단량체와의 공중합체, 폴리에테르를 측쇄에 가지는 폴리실록산 또는 폴리포스파젠, 폴리에테르의 가교체 등이 있다. 알루미나계 미립자를 첨가해 강도를 개선함과 함께 $LiPF_6$ 등의 불소계 무기염의 음이온이 알루미나 입자 표변에 특이적으로 흡착하는 것으로써 리튬이온 전도도를 향상시키는 제안도 있다. 또 전해질염에 대해서 $LiPF_6$ 동의 무기염이 아닌 유기염 사용에 대한 제안도 있으며, 완전 고체 고분자 전해질로서 뿐만 아니라 동시에 고분자겔 전해질의 호스트 고분자로서의 발명이 많이 나타나는 경향이 있는데 이는 아직까지도 완전 고체 고분자 전해질의 이온전도도가 실용화 가능한 정도까지 향상이 곤란한 것을 엿볼 수 있다.

그렇지만 완전 고체 고분자 전해질은 금속리튬 이차전지의 덴드라이트 대책으로서 유력하며 기타 여러 가지 기대되는 장점 때문에 향후도 계속적인 진전이 예상되며 최근에 80℃ 에서의 전도도가10^{-3} S/㎝를 넘어 실용화에 근접하는 가능성을 보이자 미국에서는 전기자동차용 전원으로 연구되고 있다.

제 3 장 실험방법

제 1 절 시약 및 기기

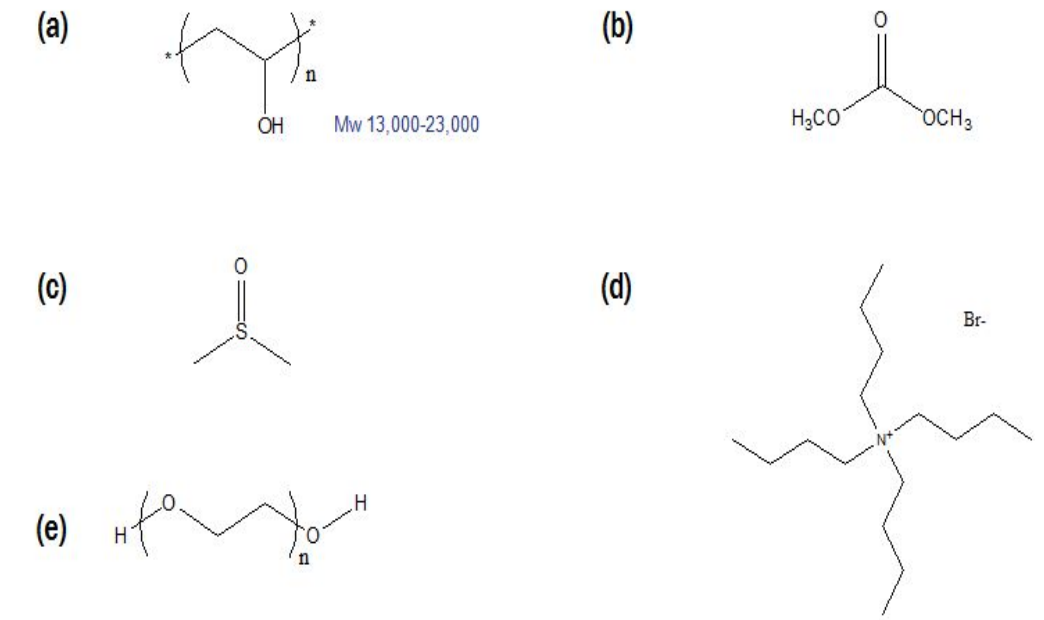
1. 시 약

본 실험에서는 Poly(vinyl alcohol) 98% hydrolyzed Mw 13,000-23,000, Dimethyl carbonate ≥99% anhydrous, Polyethylene glycol #400, Dimethyl sulfoxide 는 Aldrich사의 제품을 사용하였고, 촉매로 Tetrabutylammonium Bromide 는 TCI-ACE사의 제품을 정제 없이 사용하였다. Figure 3.에 각각의 시약을 나타내었다.

2. 기 기

본 연구의 실험과 특성조사를 위해 사용된 기기는 다음과 같다.

FT-NMR spectrometer : JEOL JNM-LA300
FT-IR spectrophotometer : Shimadzu 8601PC
TGA (Thermogravimetric Analzer) : TA Co. TGA 2050
DSC (Differential Scanning Calorimeter) : TA Co. DSC 2010
AC impedance spectra : Solatron 1260
SEM (Scanning Electron Microscopy) : Hitachi S-4800



(a) Poly(vinyl alcohol) ; ALDRICH,
(b) Dimethyl carbonate ; ALDRICH,
(c) Dimethyl sulfoxide ; ALDRICH,
(d) Tetrabutylammonium Bromide ; TCI,
(e) Polyethylene glycol #400 ; ALDRICH,

Figure 3. Chemical structure of raw materials.

제 2 절 유도체의 합성 & 필름 제작

1. Poly(vinyl alcohol) carbonate (PVAC)의 합성

Poly(vinyl alcohol) (1.01g, 0.37 mol)을 Dimethyl sulfoxide (25 ml)에 60℃로 가열하여 완전히 용해 시킨 후 Tetrabutylammonium Bromide(TBAB) (0.0730 g, 0.003 mol)와 Dimethyl carbonate (2.5 ml, 0.48 mol)를 서서히 첨가 한다. 반응 온도는 120℃에서 환류를 시키며 8시간동안 반응을 시켰다. 반응 종결 후 반응기 안의 용매를 감압증류로 Dimethyl sulfoxide 15 ml를 제거 하고, 남은 용액은 Ethanol (500 ml) 에 떨어뜨려 2시간동안 교반 후 여과 하였다. 여과된 화합물을 Ethanol로 수회 세척한 후 65℃의 고진공하에서 24시간동안 건조하였다. 연한 갈색 Gel 형태를 가진 Poly(vinyl alcohol) carbonate를 2.121 g 얻었으며, 수득률은 57.6% 였다. 이와 같은 합성과정을 Figure 4. 에 도시하였다.

FT-IR 스펙트럼 (ATR) :
1747 cm^{-1} (C=O stretching)
1251 cm^{-1} (C=O bending)
810 cm^{-1} (methylene bond in cyclic carbonate rocking)
770 cm^{-1} (methylene bond in mono carbonate)

1H-NMR 스펙트럼(DMSO-d6) :
1.4-1.6 ppm mono carbonaate
2.1 ppm cyclic carbonate
1.9 ppm crosslinking carbonate

2. Poly(vinyl alcohol) carbonate-co-Polyethylene glycol (PVAC-co-PEG)의 합성

Poly(vinyl alcohol) (1.01g, 0.37 mol)을 Dimethyl sulfoxide (25 ml)에 60℃로 가열하여 완전히 용해 시킨 후 Tetrabutylammonium Bromide(TBAB) (0.0730 g, 0.003 mol)와 Dimethyl carbonate (2.5 ml, 0.48 mol)을 서서히 첨가 한다. 반응 온도는 120℃에서 환류를 시키며 8시간동안 반응을 시켰다. 반응 8시간 이후 Polyethylene glycol (7.8 ml, 0.37 mol)을 서서히 첨가 한다. 반응 시간은 총 16시간동안 하였으며, 실온에서 진행하였다. 반응 종결 후 반응기 안의 용매를 감압증류로 Dimethyl sulfoxide 15 ml를 제거 하고, 남은 용액은 Ethanol 500 ml에 떨어뜨려 2시간동안 교반 후 여과 하였다. 여과된 침전물을 Ethanol로 수회 세척한 후 65℃의 고진공하에서 24시간동안 건조하였다. 진한 갈색 Gel 형태를 가진 Poly(vinyl alcohol) carbonate-co-Polyethylene glycol (PVAC-co-PEG)를 5.425 g 얻었으며, 수득률은 55.2% 였다. 이와 같은 합성과정을 Figure 5. 에 도시하였다.

FT-IR 스펙트럼 (ATR) :

1746 cm^{-1} (C=O stretching)

1270 cm^{-1} (C=O bending)

1100 cm^{-1} (C-O stretching)

1H-NMR 스펙트럼(DMSO-d6) :

4.5 4.2 3.7 ppm aliphatic (3H, s, -CH2CH2O-)

3.5 ppm (1H, s, -CH3CH2OH)

3.4 ppm (5H, s, -CH3CH2OH)

3. 열 경화형 겔 폴리머 전해질 제작

본 연구의 겔 폴리머 전해질은 캐스팅 방법으로 제작하였으며 그 과정을 Figure 6.에 나타내었다. 알루미늄 철판위에 테플론 필름을 지지체로 사용하여 합성한 PVAC-co-PEG 조성물을 테플론 필름에 3 ml 캐스팅 한 후 100℃ 진공 오븐에 6시간 진공 건조하여 필름을 만든 후 남아있는 용매 또는 미 반응물은 에탄올과 아세톤을 사용하여 수회 세척하여 다시 진공오븐에 24시간 건조를 하여 고분자 필름을 제조하였다. 얻어진 필름의 두께는 50~60μm이었다. 이후 이 필름을 1 M LiPF6 (EC/DEC)에 함침시켜 겔 폴리머 전해질을 제작할 수 있었다.

각각의 필름은 DMC와 PEG의 함량을 다르게 하여 제작하였으며 이를 Table 1. Figure 6, 7.에 나타내었다.

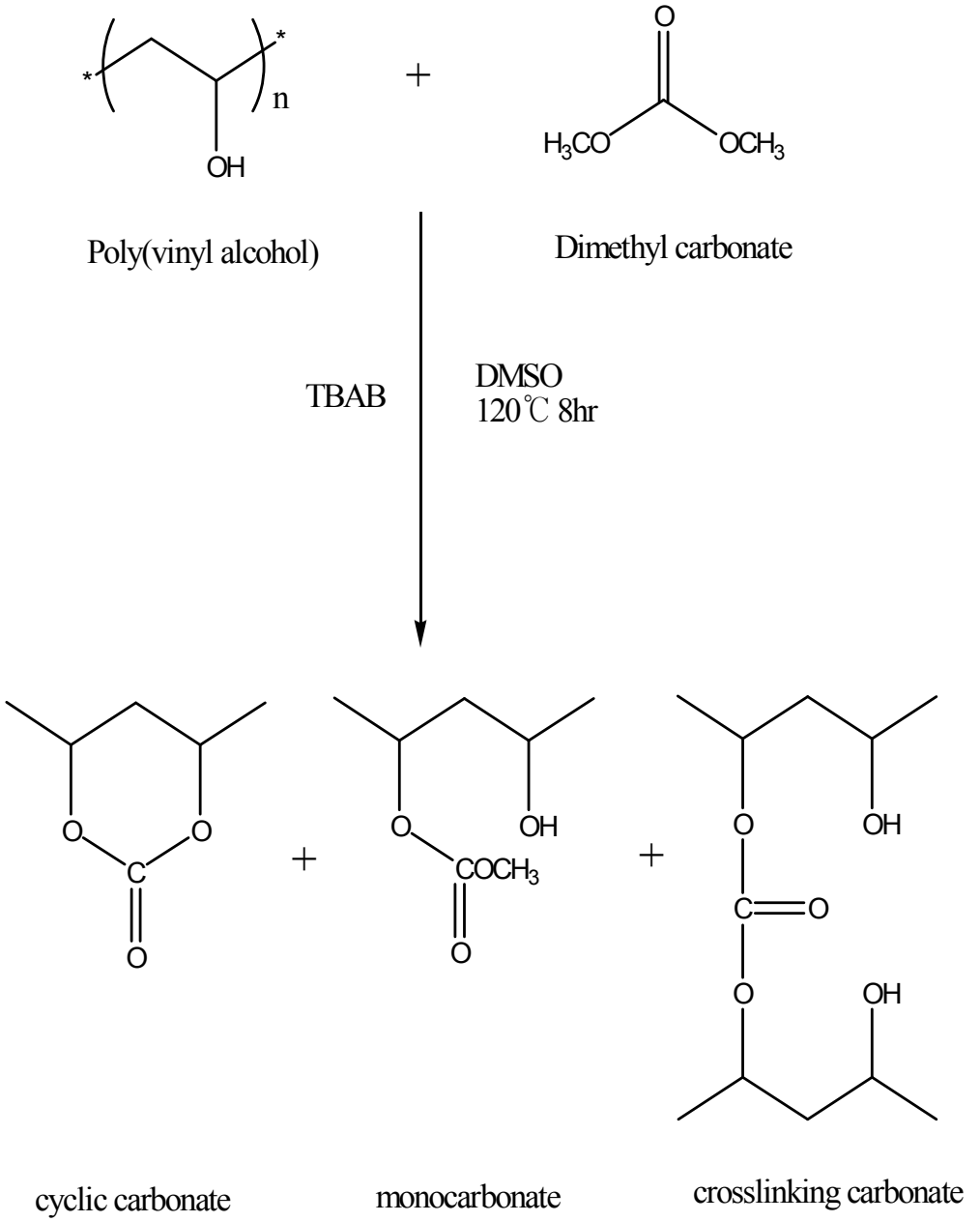


Figure 4. The synthesis mechanizm of Poly(vinyl alcohol) carbonate (PVAC).

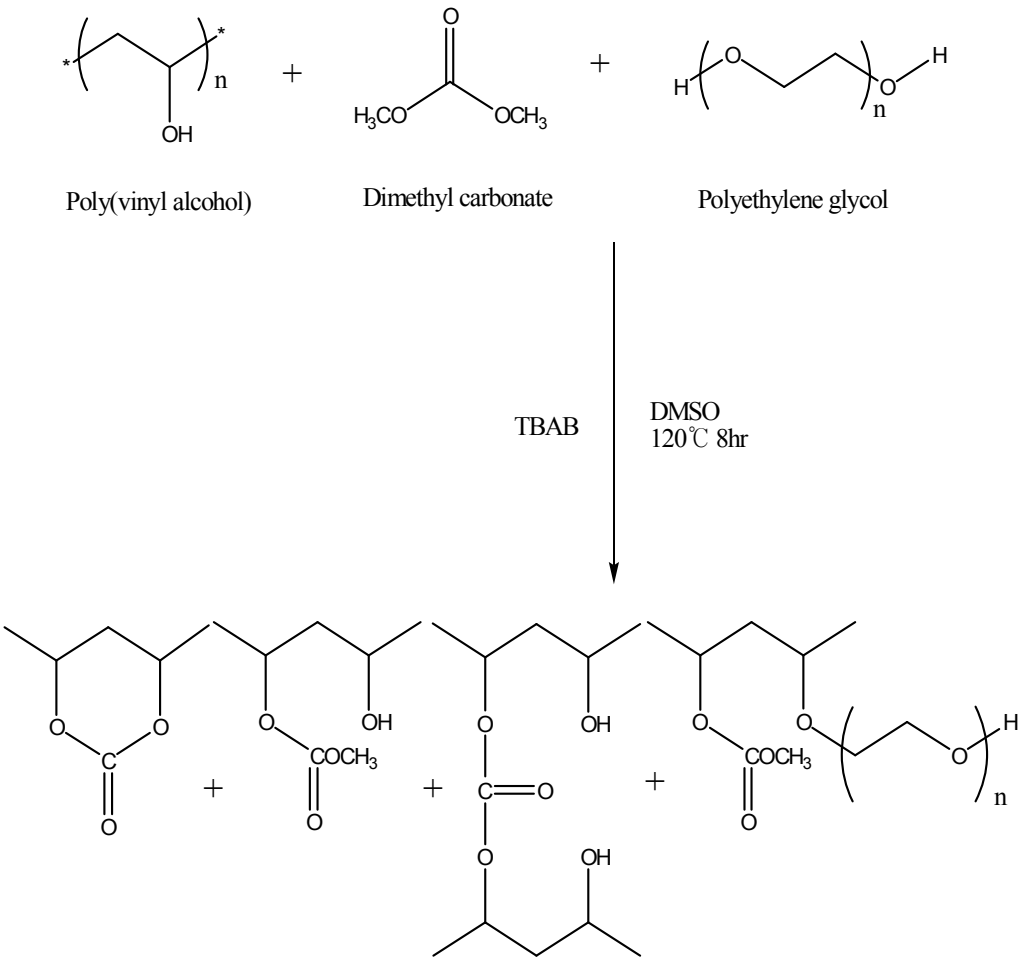


Figure 5. The synthesis mechanizm of PVAC-co-PEG.

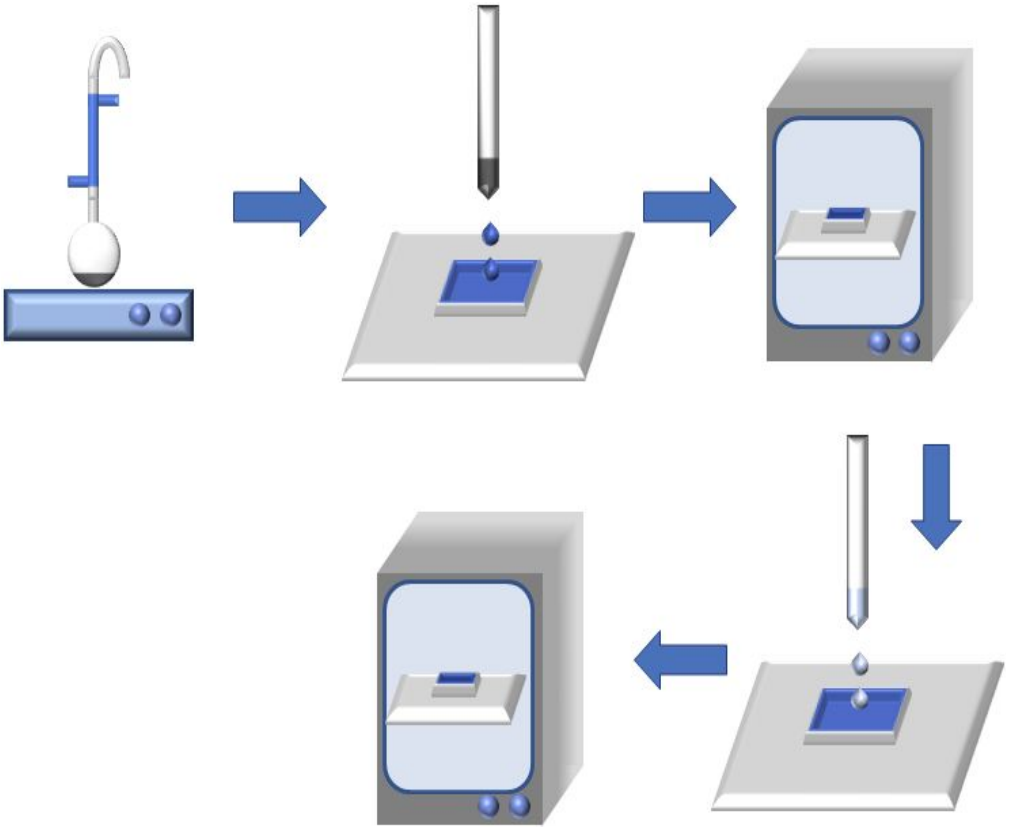


Figure 6. thermal-curable polymer gel electrolyte fabrication process.

Figure 7. thermal-curable polymer gel electrolyte (4 cm x 4 cm).

Table 1. Formulation of thermal-curable gel polymer electrolytes composition with different oligomer(PEG) and monomer(DMC) content.

	PVA (g)	DMC (ml)	PEG (ml)	DMSO (ml)	TBAB (g)
GPE1-1	1.01	1.5	7.8	25	0.085
GPE1-2	1.01	2.5	7.8	25	0.085
GPE1-3	1.01	3.5	7.8	25	0.085
GPE1-4	1.01	X	7.8	25	0.085

	PVA (g)	DMC (ml)	PEG (ml)	DMSO (ml)	TMAB (g)
GPE2-1	1.01	2.5	3.9	25	0.085
GPE2-2	1.01	2.5	7.8	25	0.085
GPE2-3	1.01	2.5	11.7	25	0.085
GPE2-4	1.01	2.5	X	25	0.085

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 유도체 합성 및 분석

1. Poly(vinyl alcohol) carbonate (PVAC)의 합성 및 분석

PVAC를 합성하기 위하여 TBAB촉매를 사용하였다. 일반적으로 TBAB는 상전이 촉매(PTC)로 많이 사용되어 지지만 이 실험에서는 열역학적 촉진제로 사용하여 실험을 실시하였다. DMSO 용매에 고분자 지지체로 사용할 Poly(vinyl alcohol)을 녹인 후 Dimethyl carbonate와 반응시켜 3가지 구조를 갖는 PVAC를 합성하였다. 각각의 실험은 DMC의 함량을 달리하여 진행하였으며 그 외의 조건은 같게 하였다. 이를 Table 2. 에 나타내었다.

FT-IR과 FT-NMR 스펙트럼을 Figure 8,9과 10,11에 각각 도시하였으며 FT-IR 분석결과 PVA에서 확인 할 수 없던 C=O stretching 피크 (1747 cm^{-1})와 C=O bending (1251 cm^{-1})를 확인하였으며 이로인해 고분자 사슬내에 Ester그룹이 존재함을 확인하였다.

문헌[]에 의하면 (810 cm^{-1})과 (770 cm^{-1})의 피크는 각각 cyclic carbonate와 monocarbonate임을 알 수 있는데 DMC의 함량이 증가함에 따라서 이 피크의 증가를 확인할 수 있었다. cyclic carbonate와 monocarbonate의 증가함을 Figure 9.에 나타내었고, Figure 9.을 보면 cyclic carbonate의 합성은 바로 이루어지는 것이 아니라 일단 monocarbonate의 합성이 이루어 진 다음에 점차적으로 cyclic carbonate의 구조가 증가함을 알 수 확인할 수 있다.

FT-NMR 스펙트럼을 살펴보면 δ 1.4-1.6 mono carbonate δ 2.1 cyclic carbonate δ 1.9 crosslinking carbonate 피크가 브로드 하게 관찰되었다. PVA의 입체 규칙성을 나타내는 -OH피크 δ 4.6(iso) δ 4.4(hetero) δ 4.2(syndio)의 피크 중 δ 4.6을 제외한 다른 피크의 감소를 확인 하였고, δ 5.0의 -CH 와 δ 1.3의 -CH2 피크를 확인하였다. 단량체와는 다르게 고분자의 경우 피크가 브로드하게 나타남을 확인 할 수 있었고, 소량이지만 아직 존재하는 불순물 피크들이 관찰 되었다. Figure 11.을 보면 DMC의 함량이 높아질수록 δ 1.4-1.6 의 monocarbonate 그룹의 가장 많이 증가됨이 보여지고, 다음으로 δ 2.1 cyclic carbonate 와 δ 1.9 crosslinking carbonate 피크가 증가함을 확인 할 수 있었다. 하지만 3 mol의 DMC를 첨가하였을때는 낮은 피크가 확인

되었는데 이는 가교밀도의 증가로 인해 PVAC가 DMSO-d_6에 잘 용해되지 않은 것으로 사료된다.

Table 2. Formulation of PVAC composition with different monomer(DMC) content.

PVA (g)	DMC (ml)	DMSO (ml)	TBAB (g)
1.01	1.052	25	0.085
1.01	2.104	25	0.085
1.01	3.156	25	0.085
1.01	5.260	25	0.085

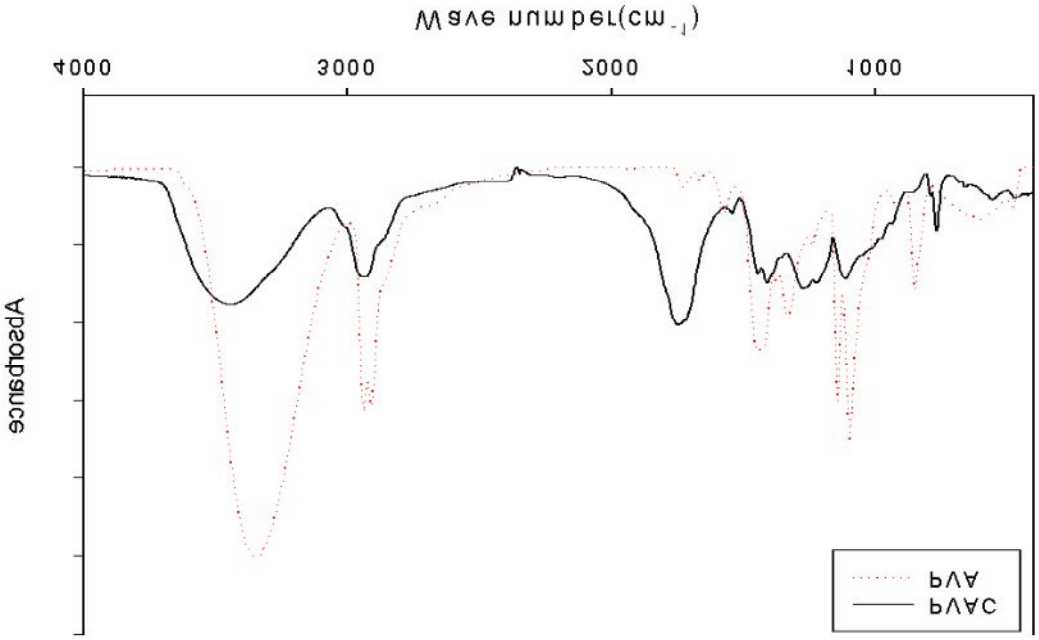


Figure 8. FT-IR spectrum of the poly(vinyl alcohol) carbonate (ATR).

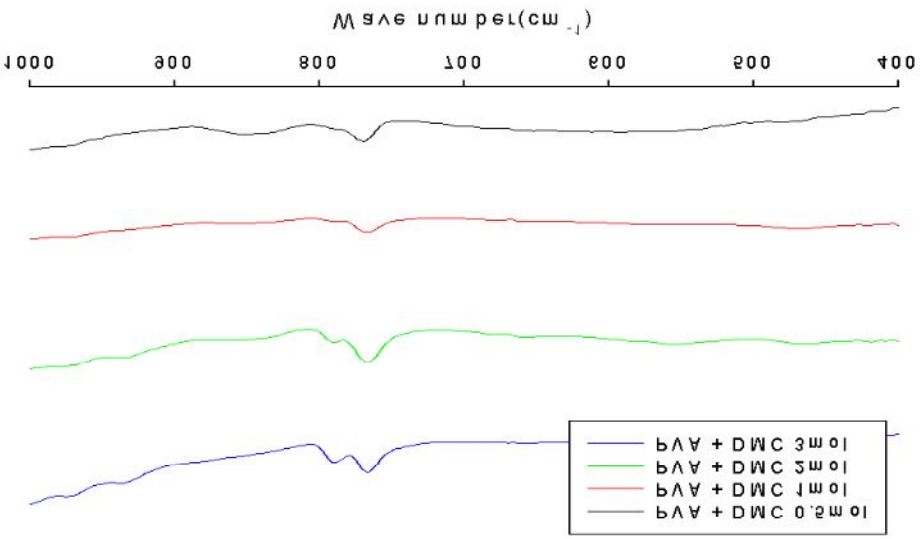


Figure 9. FT-IR spectrum of the poly(vinyl alcohol) carbonate with different DMC content.(ATR).

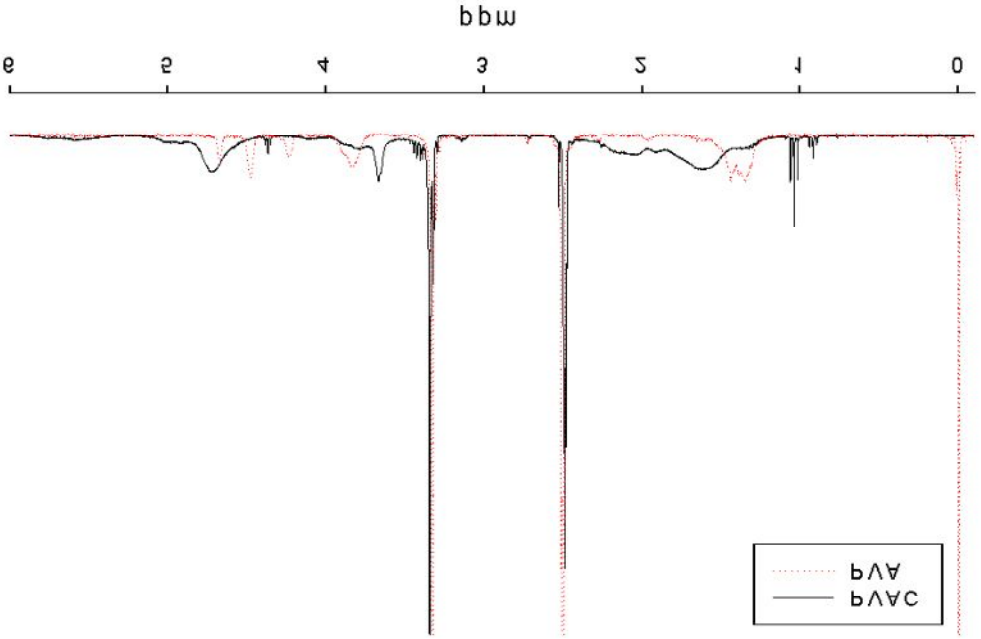


Figure 10. ^{1}H-NMR spectrum of the poly(vinyl alcohol) carbonate (DMSO-d_6).

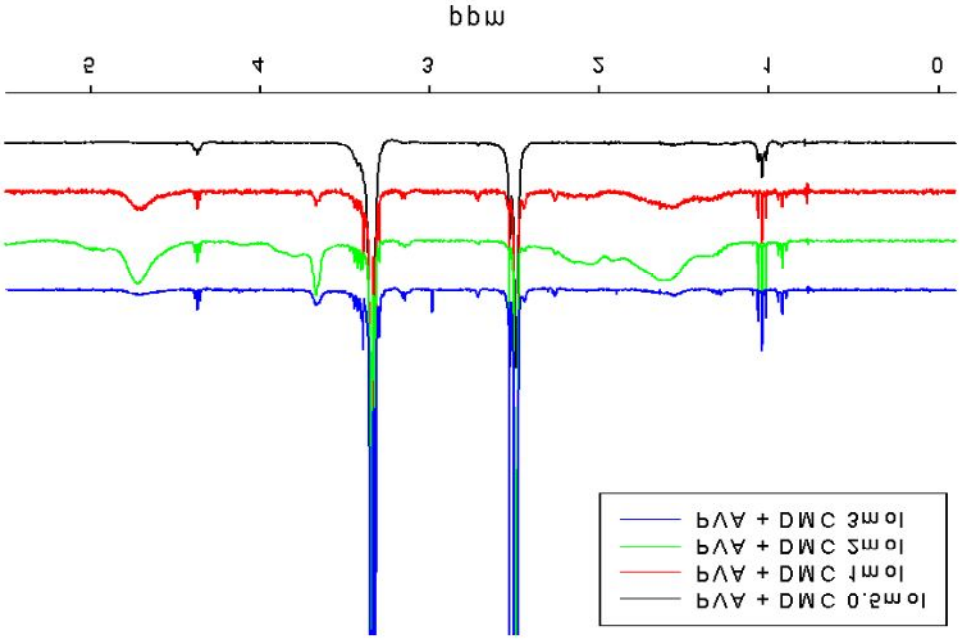


Figure 11. ^{1}H-NMR spectrum of the poly(vinyl alcohol) carbonate with different DMC content.(DMSO-d_6).

2. Poly(vinyl alcohol) carbonate-co-Polyethylene glycol (PVAC-co-PEG)의 합성 및 분석

PVAC-co-PEG의 합성은 초기 유도체인 PVAC의 합성과 동일한 방법을 이용하여 실험을 진행하였으며 DMC의 함량과 PEG의 함량을 다르게 하여 실험을 진행하였고, 이를 Table 3.에 나타내었다.

FT-IR과 FT-NMR 스펙트럼을 Figure 12.와 13-15.에 도시하였으며 FT-IR 분석결과 PEG의 특징 피크인 Aliphatic C-H (2934 cm^{-1}) 와 Ether C-O stretching (1109 cm^{-1})가 기존의 PVAC에 비해 높게 증가함을 확인하였고, C=O (1720 cm^{-1})의 피크도 확인 하였다. 그리고 PEG의 함량이 증가함에 따라 C-H (2934 cm^{-1})와 C-O (1109 cm^{-1})의 증가함을 확인할 수 있었다. 따라서 PVAC와 PEG의 공중합이 잘 이루어졌다고 사료된다.

FT-NMR 스펙트럼을 살펴보면 δ 4.5(m, 2H)와 δ 4.2(t, 2H), δ 3.7(t, 2H)에서 aliphatic -CH2CH2- 가 각각 나타났으며, PVAC의 δ 1.4-1.6 mono carbonate δ 2.1 cyclic carbonate δ 1.9 crosslinking carbonate 피크도 함께 존재함을 확인하였다. 따라서 FT-IR과 FT-NMR의 데이터를 비교해 보았을 때 PVAC-co-PEG의 합성이 잘 이루어졌음을 확인 할 수 있다.

Table 3. Formulation of PVAC composition with different monomer(DMC) content.

PVA (g)	DMC (ml)	DMSO (ml)	TBAB (g)
1.01	1.052	25	0.085
1.01	2.104	25	0.085
1.01	3.156	25	0.085
1.01	5.260	25	0.085

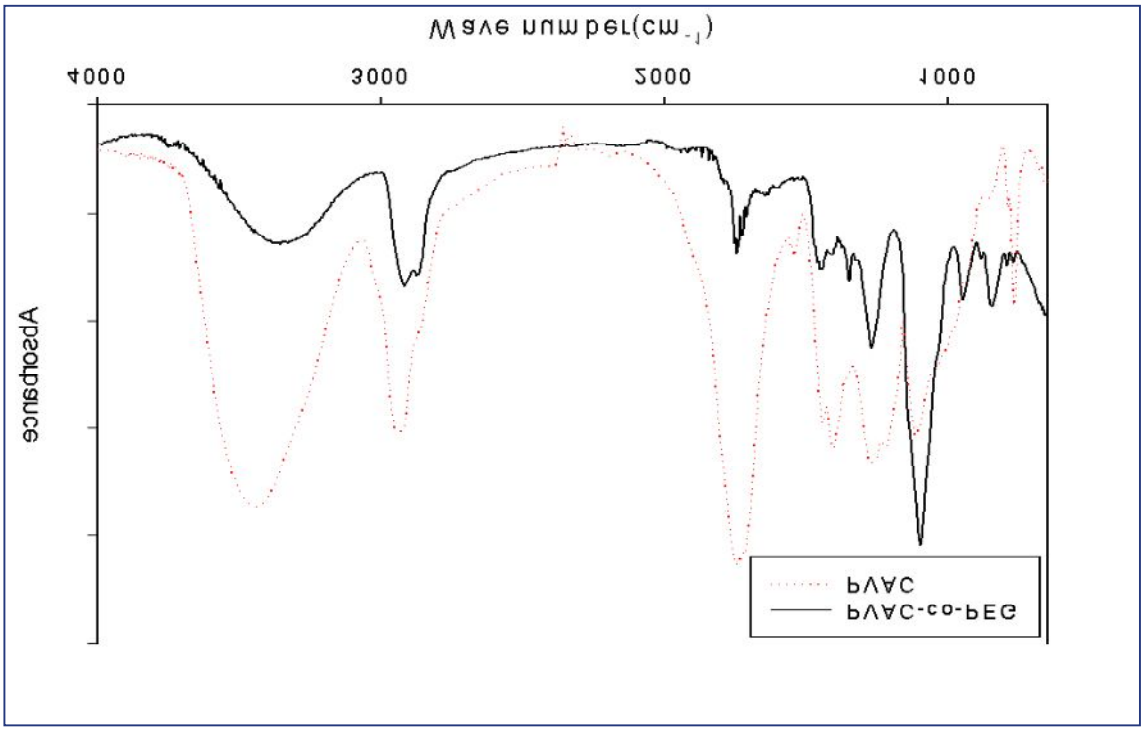


Figure 12. FT-IR spectrum of the Poly(vinyl alcohol) carbonate-co-Polyethylene glycol (PVAC-co-PEG) (ATR).

Figure 13. ^{1}H-NMR spectrum of the Poly(vinyl alcohol) carbonate-co-Polyethylene glycol (PVAC-co-PEG) (DMSO-d_6).

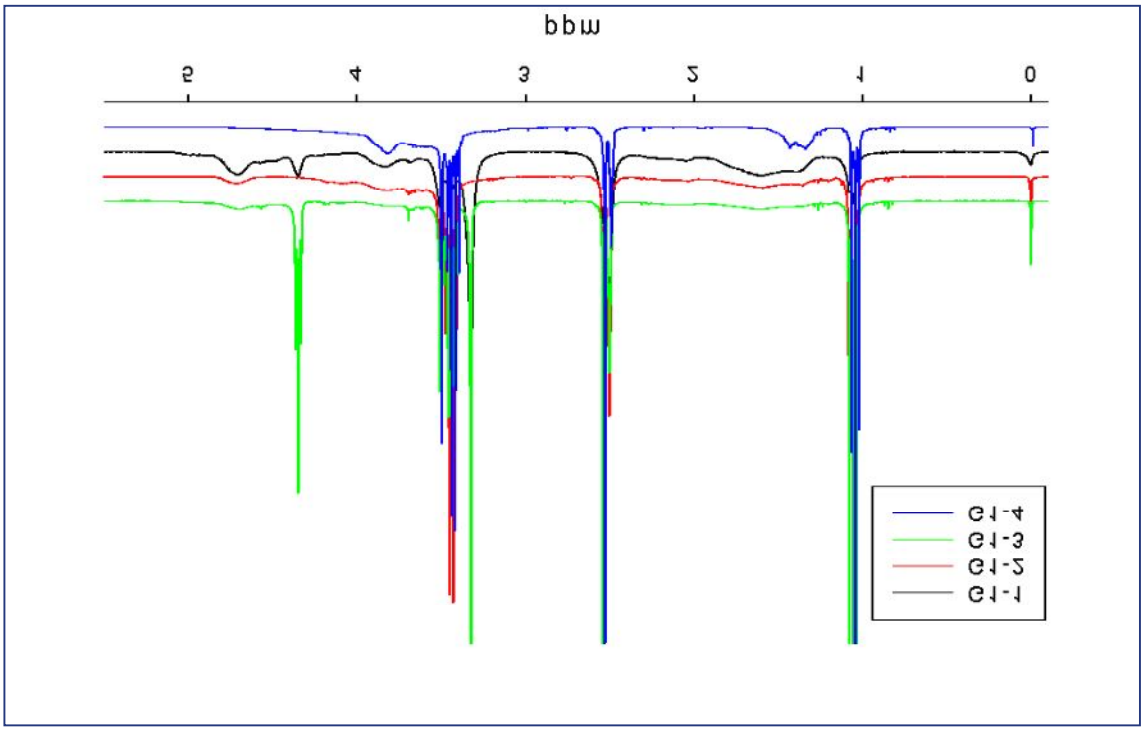


Figure 14. ^{1}H-NMR spectrum of the poly(vinyl alcohol) carbonate-co-Polyethylene glycol (PVAC-co-PEG) with different DMC content.(DMSO-d_6).

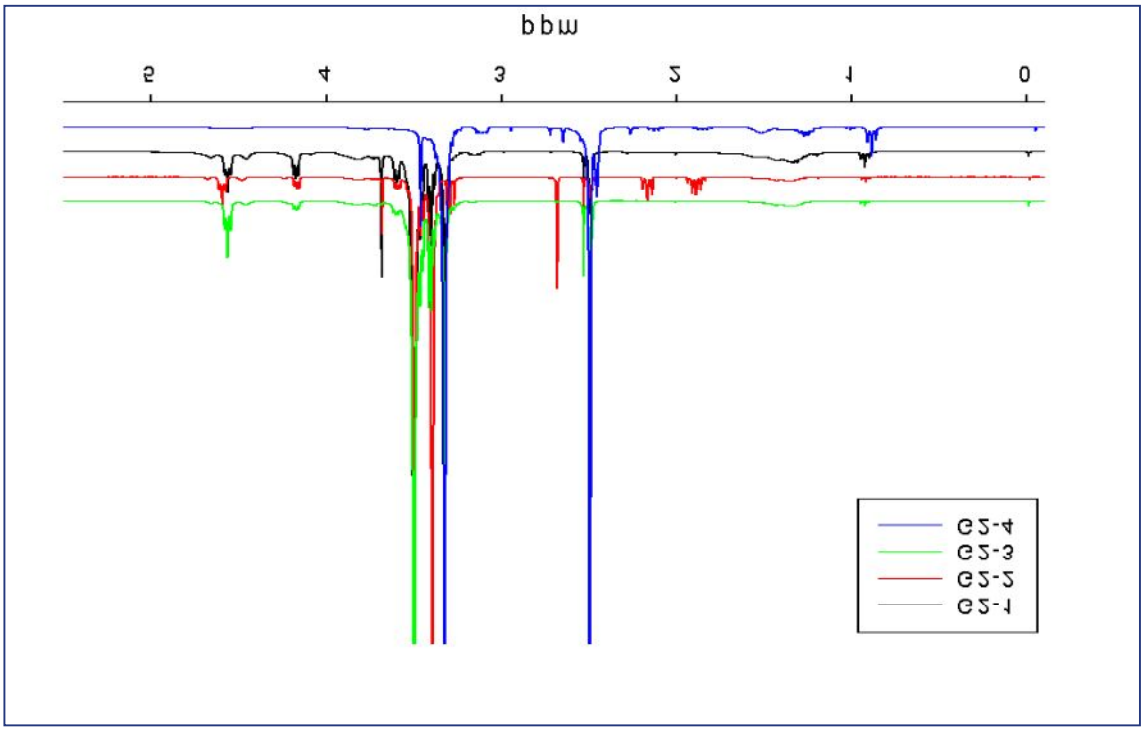


Figure 15. ^{1}H-NMR spectrum of the poly(vinyl alcohol) carbonate-co-Polyethylene glycol (PVAC-co-PEG) with different PEG content.(DMSO-d_6).

제 2 절 겔 폴리머 전해질의 특성 분석

1. PVAC-co-PEG의 열적 특성

합성한 유도체의 열적 특성을 관찰하기 위하여 TGA (Thermogravimetric Analyzer)와 DSC (Differential Scanning Calorimeter)를 사용하였다. 일반적으로 리튬2차전지로 구성된 노트북 및 전자기기들을 장시간 사용하다보면 열이 발생하게 된다. 이러한 열의발생은 인해 리튬2차전지의 성능 및 수명을 저하시키는 원인이 되므로 열안정성이 매우 뛰어나야 한다. TGA 측정 실험은 TA Instrument사의 TGA (Model. TGA2050)를 사용하여 수행하였으며, 50℃로 평형을 유지한 후, 각각의 조성물에 대하여 질소분위기하에서 10℃/min의 동일한 승온속도로 500℃까지 가열하면서 실험하여 열분해 곡선을 얻었다. Table 4. 에 조성물을 Figure 16, 18. 에 GPE Group1,2의 열분해 곡선을 각각 나타내었다.

그룹1의 경우 DMC의 함량을 달리한 필름을 사용하여 측정을 하였고, G1-4의 경우는 DMC가 들어가지 않아 가교가 이루어질 수 없으므로 필름을 만들 수 없어 파우더 형태의 시료를 사용하였다. 초기분해 온도가 200℃(Loss 5%)로 높은 열안정성을 확인할 수 있었다. 이후의 거동은 DMC의 함량이 증가할수록 중량 잔존함이 증가하였음을 알 수 있는데 이는 DMC의 경화반응에 의한 망상구조를 간접적으로 증명하는 것이다. 그룹2의 경우 PEG의 함량을 달리한 필름을 사용하였다. 역시 초기분해 온도가 200℃(Loss 5%)로 높은 열안정성을 알 수 있으며 PEG에 의해서 가교밀도의 감소와 PEG 공중합에 의해 고분자가 더 유연해졌다는 것을 (무정형 영역의 증가함) 간접적으로 알 수 있다.

또한, TA Instrument 사의 DSC (Model. DSC 2010)를 사용하여 열적 특성 실험을 수행하였다. DSC는 Tg와 Tm, Tc를 확인할 수 있다. 하지만 겔 폴리머 전해질에서 높은 이온전도도를 갖기 위해서는 높은 Tg와 결정성 영역인 Tc가 발견 된다면 좋지 않은 소재일 것이다. 열적 오차를 없애고 각 시료의 열 이력을 동일하게 해주기 위해서 First run을 실행한 후 급냉 시킨 뒤 Second run까지 수행하였다. 모든 시료에 대하여 10℃/min의 동일한 승온속도로 측정하였다. Figure 17, 19. 에서 보는 거와 같이 Tg는 확인을 할 수 없었고, Tc역시 뚜렸히 나타나지 않음을 확인할 수 있다. Tg의 경우는 -100℃이하로 냉각을 하지 않아 확인을 할 수 없었지만 낮은 온도에서 나타날 것이라 생각되고, 결정성 영역이 없으므로 겔 폴리머 전해질로서 사용할 수 있다. 여기에 사용된 필름은 아직 전해액 1 M LiPF6 (EC/DEC)에 함침시키기 전 단계에서 DSC 및 TGA를

측정을 하였는데 일반적으로 전해액에 함침을 시키면 융점이 더욱 낮아지게 된다. 이를 생각하면 저온 특성도 더 좋아질 것이라 판단된다.

Table 4. Formulation of thermal-curable gel polymer electrolytes composition with different polymer content.

	PVA (g)	DMC (ml)	PEG (ml)
GPE1-1	1.01	1.5	7.8
GPE1-2	1.01	2.5	7.8
GPE1-3	1.01	3.5	7.8
GPE1-4	1.01	X	7.8

	PVA (g)	DMC (ml)	PEG (ml)
GPE2-1	1.01	2.5	3.9
GPE2-2	1.01	2.5	7.8
GPE2-3	1.01	2.5	11.7
GPE2-4	1.01	2.5	X

Figure 16. TGA thermograms of GPE1 at the heating rate of 10℃/min.

Figure 17. DSC thermograms of GPE1 (in N2).

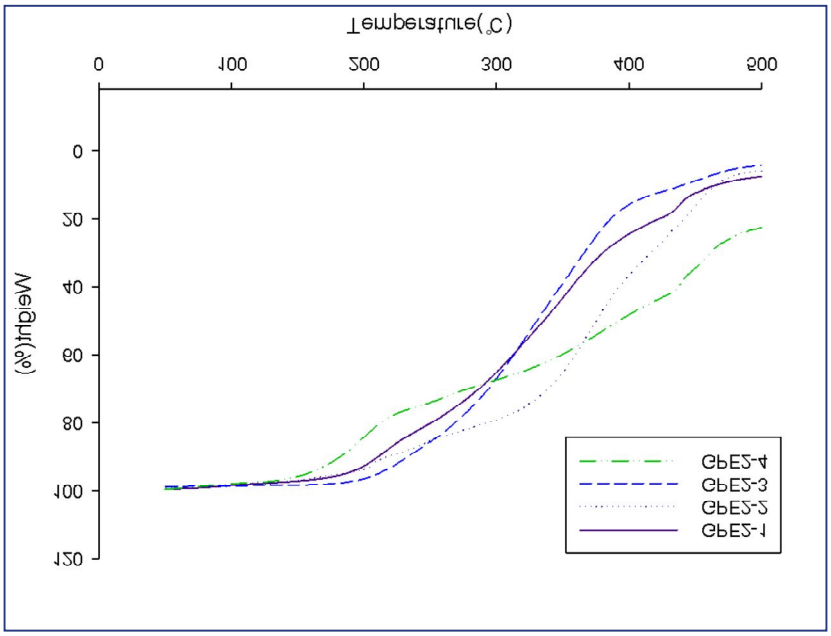


Figure 18. TGA thermograms of GPE2 at the heating rate of 10℃/min.

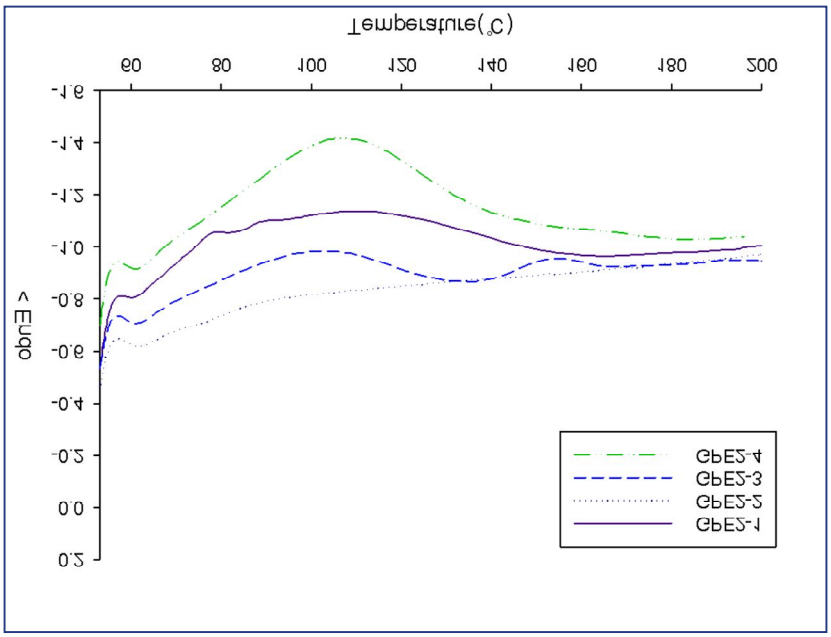


Figure 19. DSC thermograms of GPE2 (in N2).

2. 겔 폴리머 전해질의 전기화학적 특성 분석

겔 폴리머 전해질의 전기화학적 특성 분석방법으로는 기본적으로 겔 폴리머 전해질 필름내부에 리튬 이온의 이동성을 확인할 수 있는 교류 임피던스(AC Impedance), 전해질의 표편과 전극 사이에 발생하는 저항값을 측정하는 계면저항(Interface resistance), 겔 폴리머 전해질 자체의 안정성을 측정하는 LSV(Linear sweep voltammetry), 마지막으로 전지의 수명 및 Cycle 효율을 측정할 수 있는 충방전측정(Charge-Discharge)이 있다.

전해질의 이온 전도도는 전지의 출력(rate) 특성 등 전지 성능에 직접적으로 연관되므로 매우 중요한 성질이다. 전해질의 이온 전도도 식(1.1)과 같이 이온을 수송하는 역할을 맡는 이온종(Ionic species) I의 전하수 z, 농도 c, 및 이동도 μ에 비례한다.

$$\sigma = N_A e \sum |z_i| c_i \mu_i \quad \text{.....(1.1)}$$

여기서 z 및 e는 각각 아보가드로수와 전자의 전하량이다. 따라서 이온 전도도는 첨가된 리튬염 중에서 이온으로 해리된 자유이온의 수가 많고, 그 이온들의 이동이 빠를수록 높아진다. 전해질의 이온 전도도가 너무 낮게 되면 충방전과정 중에서 한 전극에서 생성되는 리튬이온을 상대 전극으로 이동시키기가 어려워져 전지가 정상적으로 작동되기 어렵다. 일반적으로 리튬이온전지용 전해질에 대해 요구되는 이온 전도도는 상온에서 10-3 S/cm 이상이다. 이온 전도도가 낮아 고효율 충방전 시 두 전극에서 출입하는 리튬이온을 제대로 운반하지 못하는 경우에는 전극활물질의 용량을 충분히 구현할 수 없게 된다. 전해질의 이온 전도도는 전도도 측정 장치를 이용하여 측정하는데, 셀 상수를 알고 있는 전극을 전해질에 담구어 측정한 저항으로부터 이온 전도도를 구할 수 있다. 또 다른 방법으로는 교류 주파수 방법을 이용하여 전해질의 용액저항을 먼저 구한 뒤, 이온 전도도=전극간 거리/(용액저항 x 전극면적)식으로부터 계산할 수도 있다.

교류 임피던스 측정 방법은 양극과 음극에 (SUS)Stainless steel을 사용하여 전극의 전위차를 없게 하여 그 사이에 겔 폴리머 전해질 필름을 놓아 교류 전압(100mV)을 고정으로 하며 100Khz ~ 1Hz 까지 의 주파수 범위로 측정하여 100Khz의 벌크저항 값을 이용하여 이온 전도도를 산출한다.

겔 폴리머 전해질 조성물의 DMC와 PEG 함량에 따른 AC Impedance spectra와 리튬이

온의 이동의 척도가 되는 이온전도도 및 함침률 (Uptake %) 측정 결과값을 Table 5.과 Figure 20, 21. 에 정리하였다. 이온전도도의 값은 Impedance analysis에 의해 측정되는 100kHz에서의 벌크 저항과 겔 폴리머 전해질의 넓이를 곱한 값에 두께로 나눠서 구하게 된다. Figure 20.을 보면 DMC의 함량이 증가함에 따라 교류 Impedance의 증가를 확인 할 수 있고, PEG의 함량이 증가할수록 저항값이 감소함을 알 수 있다. 이는 DMC의 경우 함량이 증가할수록 가교도가 증가하여 딱딱하고 깨지기 쉬운 필름이 만들어지는데 이런 구조에 기인하여 저항값은 증가하고 이온전도도는 감소됨을 확인 하였다. GPE1-4의 경우는 가교에 필요한 crosslinking carbonate가 존재하지 않아 필름이 형성되지 않았으며 본 실험에서는 측정이 불가 하였다. 반면에 PEG의 함량이 증가함에 있어서는 저항값이 낮아지고 이온전도도는 증가함을 확인 할 수 있었고, 좀 더 유연하고 부드러운 필름을 얻을 수 있었다. 이는 PEG의 분자구조 특성으로 인하여 고분자매트릭스 내에 사슬의 유연성의 증가됨과 사슬분절에서의 리튬염의 이동이 좀 더 원활해 졌음을 알 수 있다. PEG가 없는 PVAC의 경우(GPE2-4)는 높은 저항값과 10^{-5}의 낮은 이온전도도를 확인 할 수 있었고, GPE2-4와 GPE1의 결과값으로 알 수 있듯이 PEG와 공중합으로 인하여 필름내 리튬염의 이동에 PEG가 상당한 영향을 주고 있음을 확인 할 수 있다. 겔 폴리머 전해질로 사용하기 위해서는 상온(25℃)에서 10^{-3} S/cm 이상의 이온전도도 값을 요구한다. Table 5.의 조성물 중 GPE2-3의 조성물이 그중에서도 가장 높은 이온전도도 값을 나타내었다.

함침률(Uptake %)에서는 DMC와 PEG의 함량이 증가될수록 낮아지는 경향을 보였고, PEG가 없었을 때 가장 높은 함침률을 확인 할 수 있었다.

Table 5. The AC Impedance and ion conductivity for the thermal-curable gel polymer electrolyte samples.

Ionic conductivity							
	GPE1-1	GPE1-2	GPE1-3	GPE2-1	GPE2-2	GPE2-3	GPE2-4
저항(Ω)	13.04799	15.94531	28.08201	9.40896	4.129838	3.127737	56.27491
두께(cm)	0.0144	0.0137	0.0215	0.0103	0.0114	0.0144	0.0095
면적(cm2)	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76
이온전도도	6.27×10^{-4}	4.88×10^{-4}	4.35×10^{-4}	6.03×10^{-4}	1.53×10^{-3}	2.10×10^{-3}	9.59×10^{-5}
함침률(%)	378	360	352	376	495	570	312

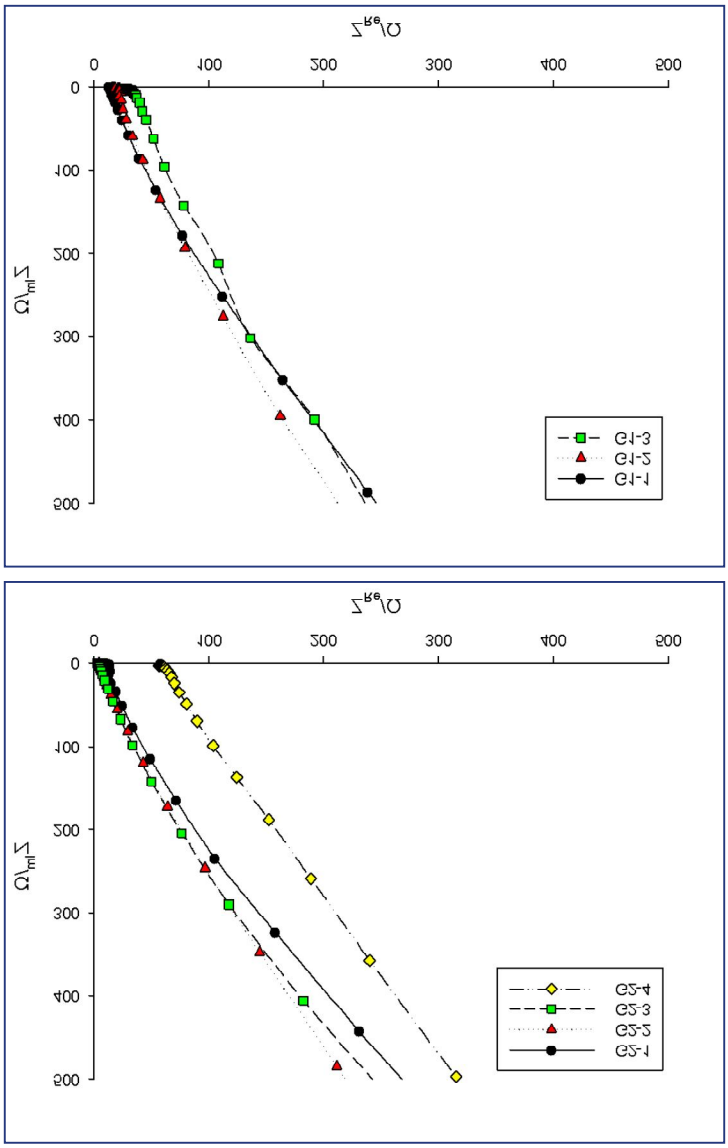
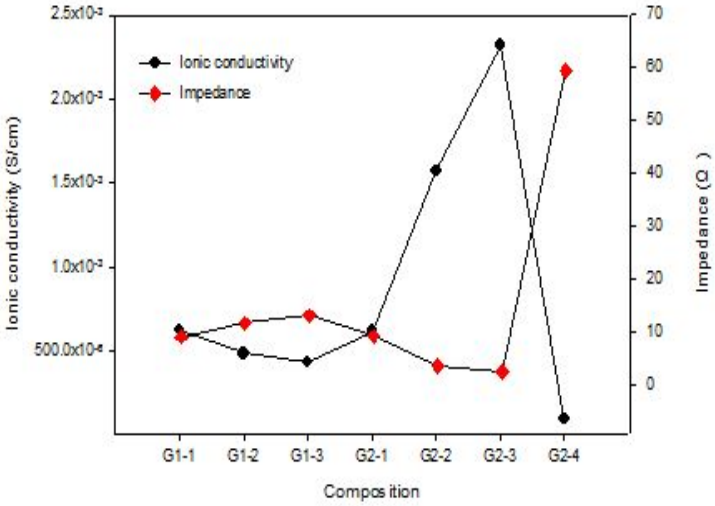


Figure 20. AC Impedance spectra of gel polymer electrolyte with various DMC & PEG contents.



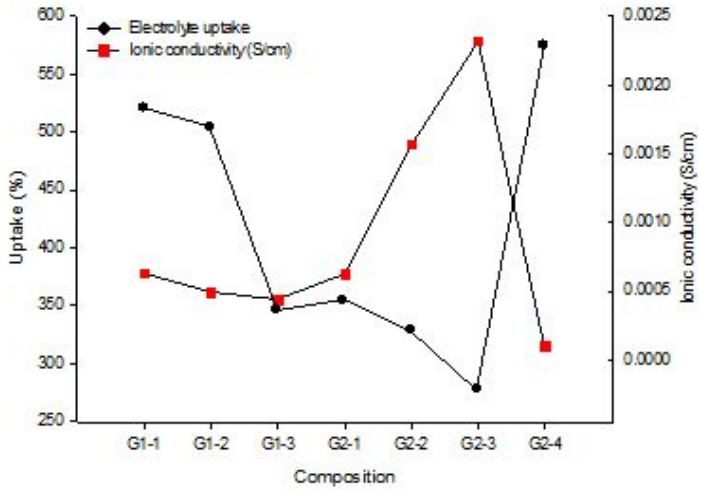


Figure 21. Variations of electrolyte impedance and ionic conductivity & uptake and ionic conductivity with GPE1, GPE2.

3. 겔 폴리머 전해질의 표면 특성 분석

열경화에 의해 제작된 겔 폴리머 전해질의 표면 모폴로지를 측정하기 위하여 Hitachi사의 Hitachi S-4800을 사용하였다. 배율은 3000배로 측정하였으며 전해질의 표면을 확인하였다. Figure 22.에 DMC와 PEG의 함량에 따른 표면 Morphology를 나타내었다. DMC의 함량이 증가함에 따라 초기의 매끄러웠던 표면에서 불규칙적이고 균일하지 않는 필름으로 형성되는 것을 확인 하였고, PEG역시 마찬가지로 균일하지 않는 표면을 갖음을 확인하였다. 앞에서 교류 Impedance의 측정결과처럼 필름의 상태가 균일하게 생성되면 전극과의 단위 면적당 접촉면적이 증가하여 저항이 감소하게 되고 불규칙적인 표면을 형성하고 있다면 부분적인 접촉으로 저항이 높아짐을 확인 할 수 있었다. 하지만 PEG가 첨가되지 않았을 때에는 전체적으로는 균일한 필름을 형성하지만 필름이 너무 딱딱하고 가교밀도가 높아 전해질의 함침에 있어서 시간도 오래걸리고 높은 저항이 측정되는 것을 확인 하였다. 이는 이온전도도와 같은 경향성을 보였으며 전도도와 저항은 GPE2-3의 조성이 가장 우수한 것으로 확인 되었다.

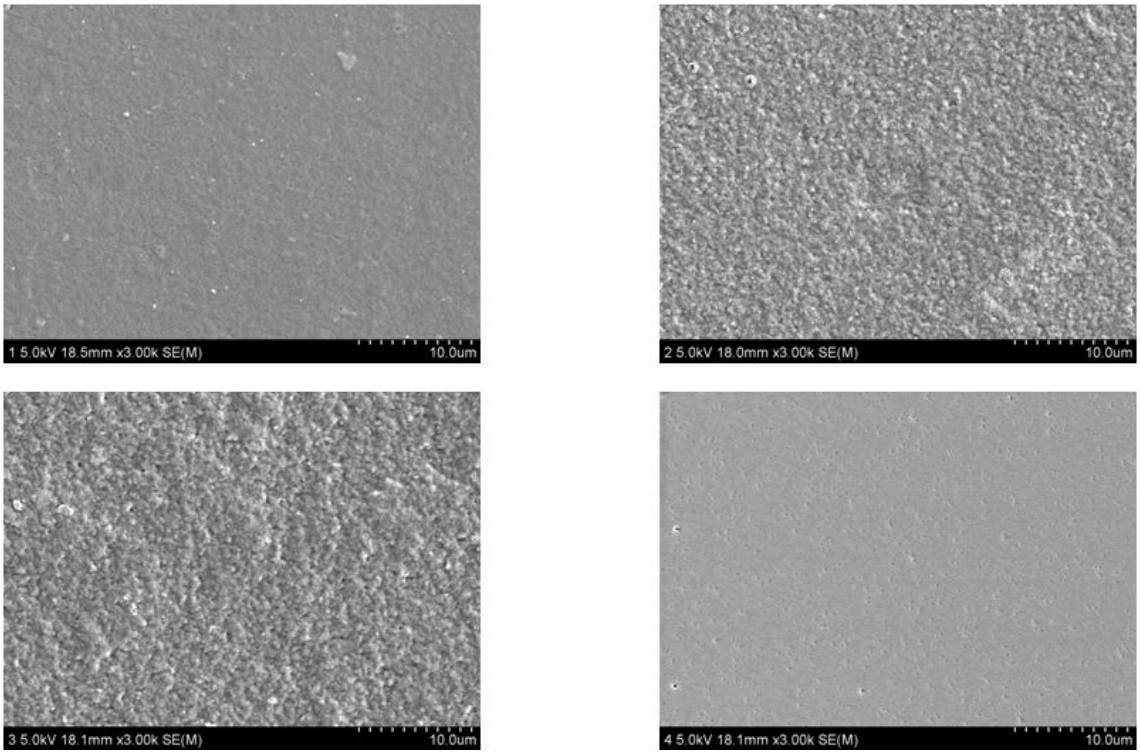


Figure 22. Surface SEM images(3000×) of thermal-curable gel polymer electrolyte with various DMC & PEG contents.

제 5 장 결론

본 연구에서 Poly(vinyl alcohol)을 기초로 한 Poly(vinyl alcohol) carbonate를 합성한 후 Polyethylene glycol과 공중합하여 고분자 Film을 제조하고 이를 전해액 1 M $LiPF_6$(EC/DEC)에 함침시켜 겔 고분자 전해질막을 제조 하였다. 전해질막의 특징은 다음과 같다.

1. 가소제로 사용되는 ethylene carbonate(EC)와 유사한 구조를 사슬 내에 갖는 고분자 Poly(vinyl alcohol) carbonate (PVAC)를 합성하였다.

2. 리튬염의 사슬분절운동에 도움을 주는 Polyethylene glycol을 공중합하여 Poly(vinyl alcohol) carbonate-co-Polyethylene glycol (PVAC-co-PEG)를 합성하였다.

3. DMC의 함량이 증가함에 따라 PVA내에 mono-carbonate 구조와 cyclic-carbonate 구조의 증가를 확인하였다.

4. 합성한 PVAC와 (PVAC-co-PEG)의 열적성질을 관찰한 결과 200℃까지 높은 열안정성을 확인하였으며, DMC의 함량이 증가할수록 중량 잔존량이 증가하였음을 알 수 있는데 이는 DMC의 경화반응에 의한 망상구조를 간접적으로 증명하는 것이다. 그리고 뚜렷한 Tc가 확인되지 않고 분해됨을 확인하였다.

5. DMC의 함량이 증가하면 이온전도도가 감소하고, PEG 함량이 증가하면 이온전도도가 증가함을 확인하였다. DMC 함량의 증가는 cyclic-carbonate 구조의 증가를 가져오고 이에 따라 표면이 거칠어지며 이는 교류 저항값을 올라가게 하는 요인이 되어서 이온전도도를 감소시키는 작용을 하는 것으로 추정된다. PEG 함량의 증가는 PEG의 반복단위가 $-CH_2CH_2O-$ 로서 유연한 구조이며 리튬염과의 ion-dipole 상호작용을 할 수 있어 segemental 운동으로 이온전도도를 향상 시키는 것으로 판단된다.

6. 최대 이온전도도는 GPE2-3의 데이터이고 상온에서 2.1 x 10^{-3}의 이온전도도를 갖는다. DMC의 함량과 PEG의 적절한 배합비로 겔 폴리머 전해질에 적용하였을 때 열적, 전

기화학적 특성 향상으로 더 넓은 범위에서 적용가능하다.

참고문헌

1. B. D. Ghosh, K. F. Lott, and J. E. Ritchie, *Chem. Mater.*, **17**, 661 (2005).
2. V. Di Noto, M. Vittadello, S. G. Greenbaum, S. Suarez, K. Kano, and T. Furukawa, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18832 (2004).
3. J. A. Johnson *et al., J. Chem. Phys.*, **109**, 7005 (1998).
4. K. M. Abraham, Z. Jiang, and B. Carroll, *Chem. Mater.*, **9**, 1978 (1997).
5. M. A. Ratner and A. Nitzan, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88**, 19 (1990).
6. M. B. Armand, J. R. MacCallum, and C. A. Vincent, Eds., in *Polymer Electrolyte Review-1*, Elsvier, New York, p 1 (1987).
7. C. Chiu, H. Chen, S. Kuo, C. Huang, and F. Chang, *Macromolecules*, **37**, 8424 (2004).
8. W. Xu, J. Belieres, and C. A. Angell, *Chem. Mater.*, **13**, 575 (2001).
9. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, *Polymer Electrolyte Reviews*, Elsevier Applied Science, New York, 1989.
10. M. Watanabe, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, *Macromolecules*, **19**, 188 (1986).
11. K. Nagoka, H. Naruse, I. Ahinohara, and M. Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 659 (1984).
12. G. Liu, M. Reinhout, B. Mainguy, and G.L. Baker, *Macromolecules*, **39**, 4726 (2006).
13. Y. Tada, M. Sato, N. Takeno, Y. Nakacho, and K. Shigehara, *Chem. Mater.*, **62**, 7 (1994).
14. K. Inoue, Y. Nishikawa, and T. Tanigaki, *Macromolecules*, **24**, 3646 (1991).
15. D. Fish, I. M. Khan, E. Wu, and J. Smid, *Br. Polym. Adv, Technol.*, **4**, 281 (1988).
16. 류광선, 김광만, 박남규, 장순호, 리튬 폴리머 2차전지의 현황과 전망, 정보통신산업진흥원 주간기술동향 통권 1018호 (2001).
17. J. K. Park, "Lithium secondary batteries", 홍릉과학, 6 (2010).
18. K. H. Lee, J. K.Park, W. J. Kim, Electrochim. Acta 45 (2000) 1301.
19. B. Scrosati, Electrochim. Acta 45 (2000) 2461.

20. X. Sun, Y. Lin, and X. Jing, *Solid State Ionics*, **83**, 79, 306 (1995).
21. M. Watanabe and Nishimota, *Solid State Ionics*, **79**, 306 (1995).
22. P. Basak S. V. K. Singh, and O. Parkash, *J. Phys. Chem*. B, **109**, 1174 (2005).
23. M. Alamgir and K. M. Acrahama, *J. Power Sources*, **54**, 40 (1995).
24. M. Alamgir and K. M. Acrahama, *J. Electrochem. Soc*., **140**, L96 (1993).
25. E. Jiang, B. Carroll, and K. M. Abraham, *Electrochim. Acta*, **422**, 667 (1997).
26. H. Tokuda, S. Tabata, M. A. B. Susan, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11995 (2004).

감사의 글

지난 2년 동안의 대학원 생활은 저에게 많은 가르침을 주었고, 부족한 면을 일깨워 준 소중한 시간이었습니다. 지금의 제가 있기까지 관심과 격려로 저에게 큰 힘이 되어 주신 모든 분들께 감사의 마음을 전합니다.

먼저 이 논문이 완성되기까지 지도는 물론 깊은 관심과 배려로, 때로는 질책으로 진정한 학문의 길을 몸소 보여주신 유지강 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 많은 가르침과 조언을 아끼지 않으신 최재곤 교수님, 홍진후 교수님, 김준섭 교수님, 그리고 조훈 교수님, 김현경 교수님, 이창훈 교수님, 손정선 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

대학원 과정 동안 실험실에서 고락(苦樂)을 함께 했던 찬덕이형 지홍이 그리고 옆에서 따뜻하게 지켜봐 준 동훈, 상진, 희주, 찬호, 두영, 재현, 다은, 수연, 경민, 윤지, 은희 그리고 주명이형, 광환이형, 준연이 누나 및 대학원 생활동안 많은 것을 챙겨주신 여러 선배님을 비롯한 대학원 선·후배님께 감사드립니다. 그리고 항상 내 옆에서 든든한 힘이 되어준 소중한 친구들인 명호, 경준, 준완, 인석, 시호, 현준 (외부인 출입금지-외출)을 포함한 말로 다 표현하지 못한 소중한 인연들에게 감사의 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 여러 어려움 속에서도 아낌없는 사랑과 정성으로 배움을 허락해 주신 아버지와 어머니, 동생에게 이 논문을 바치며 그분들이 주신 큰사랑에 깊은 감사와 존경을 표합니다. 더욱 정진하는 모습으로 보답하겠습니다.

2011년 6월

劉 亨 周

저작물 이용 허락서

학 과	첨단부품소재공학과	학 번	20097305	과 정	공학석사
성 명	한글 : 유 형 주 한문 : 劉 亨 周 영문 : You Hyung Joo				
주 소	광주광역시 북구 운암동 한국 APT 105-1002				
연락처	E-MAIL : you10207259@naver.com				
논문제목	한글 : 가교된 폴리비닐 알콜계 화합물을 이용한 리튬 2차전지용 고분자막 합성 및 특성연구 영문 : Synthesis and characterization of crosslinked polyvinyl alcohol-based membranes for lithium ion battery				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(0) 조건부 동의( ) 반대( )

20011 년 8 월

저작자: 유 형 주 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하