



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 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](#) 

2014년 8월
석사학위 논문

하이드로 실릴레이션을 이용한
리튬 이차전지용 고분자막
제조 및 특성

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

신 경 민

2014년 8월

석사학위논문

하이그로 실릴레이션을 이용한 리튬 이차전지용 고분자막 제조 및 특성
신 경 민

하이드로 실릴레이션을 이용한
리튬 이차전지용 고분자 막
제조 및 특성

Preparation and characterization of polymer membrane using
the hydrosilylation for lithium secondary battery.

2014년 8월 25일

조선대학교 대학원

신재생 에너지 융합학과

신 경 민

신경민의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 홍진후 (인)

위 원 조선대학교 교수 김준섭 (인)

위 원 조선대학교 교수 유지강 (인)

2014년 월

조선대학교 대학원

목 차

| | |
|---|----|
| 표 목차 | iv |
| 도 목차 | v |
| ABSTRACT | vi |
| | |
| 제 1장 서론 | 1 |
| 제 2장 이론적 배경 | 3 |
| 제 1절 이차전지의 역사 | 3 |
| 제 2절 리튬이차전지의 구성 및 작동원리 | 5 |
| 1. 리튬 이차전지의 구성 | 5 |
| 2. 리튬 이차전지의 작동원리 | 10 |
| 제 3절 Hydrosilylation | 12 |
| 제 3장 실험 방법 | 14 |
| 제 1절 시약 및 기기 측정법 | 14 |
| 1. 시약 | 14 |
| 2. 기기 | 14 |
| 3. 이온전도도 측정 방법 | 14 |
| 제 2절 고분자의 합성 | 17 |
| 1. Poly(ethylene glycol) allyl methyl ether 의 합성 | 17 |
| 2. Poly(ethylene glycol) diallyl methyl ether의 합성 | 18 |
| 3. 촉매, 용매에 따른 고분자의 합성 | 19 |
| 가. 염화 백금산 촉매, toluene에서의 의 합성 | 19 |
| 나. Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex- | |

| | |
|--|----|
| solution촉매, toluene 에서의 Polymethyl[3-(2-hydroxy)phenyl] siloxane의 합성 | 20 |
| 다. Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanecomplexo lution촉매, THT 에서의 Poly{methyl[3-(2-hydroxylphenyl)]propyl siloxane}의 합성 | 20 |
| 라. Polymethylsiloxane-graft-polyoxyethylene의 합성 | 21 |
| 5. Poly{methyl[3-(2-hydroxylphenyl)]propylsiloxane}-ran-(me thylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 비율 별 합성 | 22 |
| 6. Poly{methyl[3-(2-hydroxylphenyl)]propylsiloxane}-ran-(me thylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 합성 및 첨가제 비율별 이온전도도 측정 | 23 |
| 7. 가교 Poly{methyl[3-(2-hydroxylphenyl)]propylsiloxane}-ran -(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 합성 및 이온전도 도 측정. | 23 |
| 8. 첨가제 함침 필름의 이온전도도 측정 | 24 |
| 제 4장 결과 | 25 |
| 제1절 고분자의 합성 | 25 |
| 1. 불포화 Poly(ethylene glycol) 가지, 가교제의 합성 및 분석 | 25 |
| 2. 촉매, 용매에 따른 hydrosilylation 반응 양상 | 28 |
| 3. Poly{methyl[3-(2-hydroxylphenyl)]propylsiloxane}-ran-(me thylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 비율 별 합성 | 30 |
| 4. 가교 Poly{methyl[3-(2-hydroxylphenyl)]propylsiloxane}-ran -(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 합성 | 31 |
| 2절. 액체, 고체 고분자 전해질의 이온전도도 측정 결과 ... | 34 |
| 1. Poly{methyl[3-(2-hydroxylphenyl)]propylsiloxane}-ran-(me | |

| | |
|---|----|
| thylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 비율 별 이온전도도 | 34 |
| 2. Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 첨가제 비율별 이온전도도 측정 | 36 |
| 3. 가교 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 이온전도도 측정 | 38 |
| 3절. 겔 고분자 전해질의 이온전도도 측정 결과 | 39 |
| 제5장 결론 | 41 |
| 참고문헌 | 42 |

표 목 차

| | |
|--|----|
| Table 1. 이차전지의 분류 | 3 |
| Table 2. 리튬이온전지의 역사 | 4 |
| Table 3. 주요 음극활물질의 특성 비교 | 6 |
| Table 4. 전해질에 따른 장·단점 | 7 |
| Table 5. 리튬전지용 유기용매의 물리화학적 특성 | 8 |
| Table 6. 대표적인 이차전지용 고체, 겔 전해질 종류 | 9 |
| Table 7. 합성 조건 | 22 |
| Table 8. m,n,y 합성 비율 | 32 |
| Table 9. 첨가제 배합 조건 | 36 |

도 목 차

| | |
|--|----|
| Fig. 1 리튬 이차전지의 구성 | 5 |
| Fig. 2 리튬 이차전지의 충전 | 10 |
| Fig. 3 리튬 이차전지의 방전 | 11 |
| Fig. 4 LiClO ₄ 농도에 따른 이온전도도 | 16 |
| Fig. 5 첨가제 함침 겔 전해질 이온전도도 측정 방법 | 24 |
| Fig. 6 PEG methyl ether ¹ H-NMR | 26 |
| Fig. 7 PEG allyl methyl ether ¹ H-NMR | 26 |
| Fig. 8 PEG ¹ H-NMR | 27 |
| Fig. 9 PEG diallyl ether ¹ H-NMR | 27 |
| Fig. 10 2-allylphenol과 PMHS THF상에서 반응 (1시간 후) ¹ H-NMR | 29 |
| Fig. 11 시간에 따른(Fig.17)의 a와 b의 적분 비 변화 | 29 |
| Fig. 12 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene) (2-allyl phenol 60%, PEG 40% 비율) ¹ H-NMR | 30 |
| Fig. 13 Cross linkerble Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene) n+m:y=6:4, n:m=4:6 | 33 |
| Fig. 14 PEG의 %별 이온전도도(uS/cm) | 34 |
| Fig. 15 첨가제 비율 별 이온전도도 측정 결과 | 37 |
| Fig. 16 가교 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 PEG 비율 별 이온전도도 | 38 |
| Fig. 17 시간 별 필름 두께 변화(2-allyl phenol 60%, 가교40%) | 39 |
| Fig. 18 PC함침량 별 이온전도도 | 40 |
| Scheme. 1 hydrosilylation 반응 | 12 |
| Scheme. 2 촉매의 구조 | 12 |
| Scheme. 3 Chalk-Harrod mechanism | 13 |
| Scheme. 4 Poly(ethylene glycol) allyl methyl ether 의 합성 | 17 |
| Scheme. 5 Poly(ethylene glycol) diallyl methyl ether의 합성 | 18 |
| Scheme. 6 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}의 합성 | 20 |
| Scheme. 7 Polymethylsiloxane-graft-polyoxyethylene의 합성 | 21 |
| Scheme. 8 cross-linked Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 합성 | 31 |

ABSTRACT

Preparation and characterization of polymer membrane using the hydrosilylation for lithium secondary battery.

Shin Kyung Min

Advisor: Prof. Yoo ji kang, Ph. D

Department of renewable energy

Graduate school of Chosun University

Crosslinked network polysiloxanes containing oligo ethylene oxide and phenol units, as internal free chains have been synthesized by hydrosilylation of polysiloxane precursor having PEO and phenol units with diallyl terminated poly(ethylene glycol).

The polymer electrolytes were formed by complexing with LiClO_4 electrolyte salt and exhibited lower conductive property by adding phenol units compared to them without phenols. Their mechanical properties, however, were improved by rigid aromatic structure of phenol group. The ion conductivity of the network polymer electrolytes are in the range of 6.5×10^{-7} to 1.3×10^{-5} S/cm and depends on the ratio of phenol units (in terms of Si-H amount of the siloxane precursor). The significant enhancement of the conductivity was observed when propylene carbonate was added as a plasticizer. The gel electrolyte with propylene carbonate increased the ion conductivity of 1.4×10^{-4} which can be used on a commercial LIPB.

제1장 서론

현재 인류는 주변에서 볼 수 있는 거의 모든 제품이 전기를 이용해 작동하는 자동화된 환경 속에서 살아가고 있으며 더욱 간편하고 효율적이며 자동화된 제품을 항상 선호한다. 그에 맞추어 사회는 언제 어디서나 어느 장치를 통해서든 정보를 주고받을 수 있는 유비쿼터스(Ubiquitous) 사회로 발전하고 있다. 그에 따라 간편하게 휴대할 수 있는 전자기기 들이 급속도로 발전하고 있으며 전자기기에 가장 중요한 배터리도 더욱 가볍고 안전하고 효율적이며, 친환경적으로 발전해 나가고 있다. 최근 들어 환경적인 측면이 크게 중요시되면서 일회성인 일차전지보다는 충·방전을 통해 여러 번 사용할 수 있는 이차전지가 주목받고 있다. 더불어 자연적인 열, 진동, 빛, 전파 등 친환경 에너지원에서 전기에너지를 생산하는 에너지 하베스팅(Energy Harvesting) 기술이 활발하게 연구되고 있어 이를 통해 생산된 전기에너지를 저장할 전지 역시 이차전지로 주목되고 있다.[1] 이차전지는 1859년 셀(cell) 당 기전력이 2V인 납축전지의 개발을 시작으로 1.2V급의 Ni/Cd전지, 1.2V급 Ni-MH전지가 차례대로 개발되었으며, 3.7V급의 리튬 이차전지가 개발 되었다.[2] 그 중에서도 타 전지에 비해 작동 전압 및 에너지 밀도가 높은 리튬 이차전지가 크게 각광받고 있으며, 휴대용 전자기기뿐만 아니라 수송, 전력 저장장치, 국방, 의료 등 다양한 방면으로 연구되고 있다.[1]

리튬 이차전지란 이온의 종류를 리튬이온(Li+)을 사용한 이차전지를 말한다. 음극의 종류에 따라 리튬금속 이차전지, 안정성 향상을 위해 리튬금속대신 탄소 음극을 사용하는 리튬 이차전지가 있고, 전해질에 따라 액체전해질로 하는 리튬이온전지(Lithium-ion batteries, LIB), 고분자 전해질을 하는 리튬이온 폴리머전지(Lithium-ion polymer batteries, LIPB), 통상 리튬 폴리머전지라 부른다.

일반적으로 LIB에 사용되는 액체전해질이 LIPB에 사용되는 고체전해질보다 이온전도도가 높고, 전극-전해질의 계면상태가 좋아 전지의 성능이 우수하다.[3] 하지만 안정성 면에서 가연성 액체전해질의 누액 문제 때문에 고체전해질 보다 취약하다는 단점이 있다. 하지만 고체전해질을 사용할 경우 어떤 모양이든 성형이 가능하고, 전지의 모양이 변형되어도 누액의 염려가 없다. 특히 근래에 각광받고 있는 Flexible Display에 맞추어 연구되고 있는 Flexible Battery의 경우 전지의 형태가 자주 변하게 되므로 누액의 문제가 전혀 없는 고체 전해질을 사용하는 LIPB가 훨씬 유리하다. 전해액의 누액은 상당히 큰 문제를 야기한다. 연구결과에 따르면 리튬이차전지가 연소성 액체를 포함하

며, 파손 시 열을 발생하는 반응을 일으켜 폭발, 화재를 일으킬 수 있기 때문에 일반적인 이차전지보다 안정성 면에서 더 떨어진다. 안정성 문제는 앞에서 언급한 환경문제 못지않은 중요한 문제이기 때문에 전해질의 누액이 문제시되는 액체전해질의 리튬이온전지를 고체전해질인 리튬폴리머전지로 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.[4]

리튬 폴리머전지에 사용되는 고분자 전해질은 Poly(ethylene oxide)계열, Poly-siloxane계열, Methacrylate계열 등 주로 산소나 질소, 황과 같은 극성원소가 많이 들어있는 고분자가 주로 연구되고 있다. 이러한 원소들은 해리된 리튬이온과 배위결합을 함으로써, 고분자-리튬이온 착제를 형성한다. 현재 가장 널리 연구된 물질은 Poly(ethylene oxide)-리튬 염 전해질이다. PEO계열의 고분자 전해질은 상온에서 약 $10^{-8}\text{S/cm}(20^{\circ}\text{C})$ 의 전도도를 나타낸다. 이러한 고체전해질 내에서의 리튬이온의 움직임은 고분자 사슬의 움직임과 밀접한 관련이 있다. 따라서 고분자의 결정영역에서는 사슬의 움직임에 크게 제한이 있으므로, 결정영역을 최소화 하는 방향으로 연구가 되고 있다. 하지만 전 고체 전해질은 상온에서 10^{-3}S/cm 이상의 높은 이온전도도를 나타내지 못하고 있는 실정이다.[5]

또한 고분자를 매트릭스로 하여 이온전도도가 높은 유기용매 혹은 가소제를 혼합시켜 상온에서 10^{-3}S/cm 이상의 높은 이온전도도를 나타낼 수 있는 겔형 고분자 전해질도 활발한 연구가 되고 있다. 앞에서 설명한 PEO계열의 고분자 전해질의 경우 (Ethylene carbonate : propylene carbonate 20mol%혼합) 이온전도도가 10^{-3}S/cm 까지 올라가며 가교 PEO의 경우 (propylene carbonate 50wt% 혼합) $8 \times 10^{-8}\text{S/cm}$ 까지 나오는 연구결과가 있다.[5]

본 연구에서는 Polyhydrosiloxane 에 hydrosilylation을 이용하여 Poly(ethylene oxide)와 Poly(ethylene glycol)methyl ether acrylate를 graft시켜 결정성을 낮추고 낮은 물성을 보완하기 위하여 극성원소인 산소를 포함하는 2-Allyl phenol을 Poly-(ethylene oxide)와 함께 비율별로 도입하였고, 염으로 LiClO_4 를 고분자에 직접 이온화시킨 후, 양 말단에 불포화결합을 갖는 Poly(ethylene oxide)를 이용하여 가교를 시켜 필름을 제작 후 이온전도도를 조사하였다. 또한 염을 첨가하지 않고 필름을 만들어 1M LiClO_4 (in propylene carbonate)용액에 함침시켜 이온전도도를 조사하였다.

제2장 이론적 배경

제1절 이차전지의 역사

전지란 전기화학 반응을 이용하여 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 시스템으로 정의한다.

1800년대 볼타(Volta)가 두 금속판 사이에 알칼리용액으로 적신 헝겊 여러 겹을 쌓은 후 양 끝에 전선을 연결한 볼타의 전퇴(Volta's pile)를 발표한 것을 시작으로 다양한 전지들이 개발되었다.[6] 최초로 상용화된 망간전지(1865.Le Clanche)를 시작으로 알칼리전지, 공기-아연전지, 산화 은 전지 등이 개발되었고 1970년대 리튬금속을 음극으로 적용한 리튬 일차전지가 상용화 되었다.

이차전지는 1859년 프랑스의 플랑떼(plante)에 의해 고안된 과산화납을 양극으로, 납을 음극으로 사용하고, 묽은 황산을 전해액으로 사용하는 납축전지이며 현재도 자동차용 축전지로 사용되고 있다. 이후 Ni/Cd전지가 1948년에 상용화 되어 많이 사용되어 졌으나 카드뮴의 환경유해성으로 사용이 제한되었다. 이후 1990년대 Ni-HM전지가 상용화 되었고, 이어서 일본의 SONY사에서 리튬이온전지(원통형)를 최초로 상용화 하였다. 기존의 이차전지보다 작동전압이 3배정도 높은 리튬이온전지의 등장으로 에너지밀도가 크게 향상되어 전지의 소형화, 경량화가 가능하게 되어 소형가전시장을 리튬이차전지가 주도하게 되었다.[1] 주요 이차전지의 작동전압을 Table. 1에 나타내었다.

Table. 1 이차전지의 분류

| 항목 | 납축전지 | Ni/Cd전지 | Ni/MH전지 | LiB | LiPB |
|-----|-------|---------|---------|------|------|
| 전압 | 2.0V | 1.2V | 1.2V | 3.7V | 3.7V |
| 전해액 | 산 수용액 | 알칼리 수용액 | 알칼리 수용액 | 유기용매 | 고분자 |

자료: 한국과학기술정보연구원, 한국기술평가, 신기술아이디어사업타당성평가 결과보고서(휴대전지정보기기용 리튬이온폴리머 2차전지), 중소기업청, 2002,p5

원통형 리튬 이차전지가 등장한 후 기술의 발달로 다양한 모양과 용도로 상용화 된 여러 종류의 전지가 개발되었다. 1996년에는 각형전지, 1999년에는 파우치형, 2003년에는 전동공구용 원통형전지가 개발되었고, 2009년에는 전기차용 중대형 전지가 개발되었으며, 그에 맞추어 전지용량은 크고 더 가벼우며 작게 만들려는 연구가 활발히 진행되고 있으며 Table. 2에 나타내었다.

Table. 2 리튬이온전지의 역사

| 출시년도 | 1991 | 1996 | 1999 | 2003 | 2009 |
|------|---|---|---|--|---|
| 사진 |  |  |  |  |  |
| 형태 | 원통형 | 각형 | 파우치형 | 공구용원통형 | 중대형 |
| 용도 | 소형가전 | 휴대폰 | 휴대폰 | 전동공구 | 전기차 |
| 전지용량 | 1,000mAh | 1,200mAh | 1,800mAh | 2,200mAh | 3,000mAh |

자료: 한국전자정보통신산업진흥회(2009.11)

제2절 리튬 이차전지의 구성 및 작동원리

1. 리튬 이차전지의 구성

리튬 이차전지는 크게 음극기재와 음극 활물질, 양극기재와 양극 활물질, 분리막과 전해질 그리고 캡으로 구성된다.

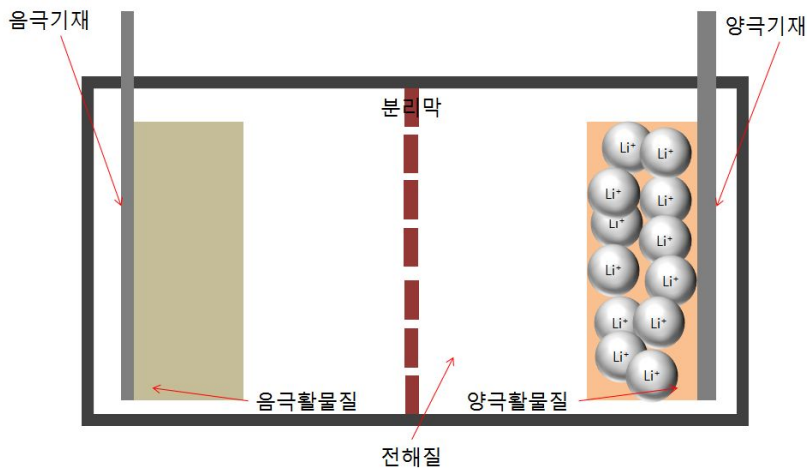


Fig. 1 리튬 이차전지의 구성

각 기재는 활물질의 전기화학반응에 의해 생성된 전자를 모으거나 전기화학반응에 필요한 전자를 공급하는 역할을 하며 리튬이온전지의 음극기재로는 구리, 양극기재로는 알루미늄을 사용한다. 각 활물질은 전기화학반응이 일어나는 곳이며 리튬이 삽입, 탈리가 일어나는 공간이다. 또한 분리막의 역할은 전지 내부단락을 막아주는 역할을 하며 전해질은 리튬이온이 이동하는 공간이 된다.

음극 활물질로는 초기에는 리튬금속을 사용하였으나 낮은 용융온도와 산화-환원반응 시 형태학적 비가역성의 문제점이 드러났다. 특히 리튬금속의 와해와 재형성에서 침상의 성장물이 전지내부단락의 큰 요인이 되었다.[7-8] 이후 리튬과의 전기화학 반응 전위가 가까우며, 결정구조의 변화가 적고 우수한 사이클 수명을 나타내는 흑연을 사용하게 되었다. 그 외에도 코크스, 실리콘, 주석 등을 사용하는 연구가 진행되고 있으며 각 활물질의 특성을 Table. 3에 나타내었다.[9]

Table. 3 주요 음극활물질의 특성 비교

| 재료명 | 이론용량 (mAh/g) | 유효용량 (mAh/g) | 리튬삽입 평균전위 (V) | 진밀도 (g/cc) |
|-----|-----------------|-----------------|---------------------|---------------|
| 리튬 | 3,800 | - | 0.0 | 0.535 |
| 흑연 | 382 | ~360 | ~0.1 | 2.2 |
| 코크스 | - | ~170 | ~0.15 | <2.2 |
| 실리콘 | 4,200 | ~1,000 | ~0.16 | 2.36 |
| 주석 | 790 | ~700 | ~0.4 | 7.30 |

양극 활물질로는 처음으로 LiCoO_2 가 적용되었고 도핑, 표면 개질기술 등의 발전으로 성능이 많이 향상되었다. 하지만 높은 가격과 응용기기의 복잡성으로 더욱 강화된 요구조건으로 새로운 양극 활물질들의 개발이 요구되었다. 전극에서의 최대 목적은 제한된 공간 내에 최대한의 용량을 구현하는 것이기 때문에 양극재의 특성에 크게 좌우된다. 중요 특성으로는 입자크기, 크기분포, 입자밀도, 형태학적 구조 등이 있고 그에 맞게 많은 양극 활물질이 개발되고 있다. 대표적인 것들은 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y-\text{Co}_z]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 등이 있고, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 와 같은 안정성이 우수한 재료도 개발되었다.[10]

분리막은 주로 Polyethylene, Polypropylene 등 올레핀계열로 이루어진 얇은 미세 다공성의 막이다. 분리막의 요구물성은 얇은 두께, 투과성, 절연성, 높은 젖음성, 화학적 안정성, 기계적강도, 열안정성, 형상 유지력, shutdown 특성이 있으며 전지 내부의 단락을 막는데 목적이 있으므로 shutdown 특성이 중요하다. shutdown 특성이란 낮은 용융온도에 기인하여 전지내부의 이상거동으로 온도가 증가할 경우 용융되어 리튬이온의 이동을 막는 특성이다. 전지의 고 용량화 달성을 위해 두께를 줄이는데 목적을 두고 있으며 세라믹과 복합재료로 쓰는 방향도 연구 중이다. 분리막은 거의 올레핀계 수지가 이용되고 있고, 재료의 개발과 동시에 가공 측면에서 많은 연구가 이루어지고 있다.[11-13]

전해질은 리튬이온이 지나가는 통로로써 크게 액체전해질과 고체전해질로 나뉜다. 액체전해질은 앞에 언급한대로 높은 이온전도도와 높은 계면특성을 갖고 있어 전지성능이 우수하다. 하지만 누액의 위험이 있다는 것이 단점이다. 반대로 고체전해질은 누액의 위험은 없고, 성형성은 우수하지만 이온전도도가 낮다는 단점이 있다. 각 장단점을 절충한 겔 전해질도 연구 중이다. 각 장단점을 Table. 4에 나타내었다.

Table. 4 전해질에 따른 장·단점

| 전해질 종류 | 장점 | 단점 |
|--------|---|--|
| 액체 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 높은 이온전도도 2. 확립된 기술 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 전지 파손 시 전해질의 누액 2. 내부단락과 누액을 방지하기 위해 비싼 분리막과 캔의 사용 3. 전해질의 산화 |
| 고체 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 누액이 없음 2. 높은 성형성 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 낮은 이온전도도 2. 전해질의 정제가 어려움 |
| 겔 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 높은 이온전도도 2. 높은 성형성 3. 누액이 없음 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 상용성문제 2. 고체전해질에 비해 낮은 물성 3. 낮은 전기화학적 안정성 |

액체전해질로 가장 많이 쓰이는 유기용매는 Ethylene carbonate(EC), Propylene carbonate(PC), Dimethyl carbonate(DMC), Ethylmethyl carbonate(EMC), Diethyl carbonate(DEC)등이 있으며 혼합하여 사용하기도 한다. 각 유기용매의 특성은 Table. 5에 나타내었다.[14]

Table. 5 리튬전지용 유기용매의 물리화학적 특성

| 용매(약어) | 융점(°C) | 비점(°C) | 점도(cP) | 이온전도도 ($\times 10^{-3} \text{S/cm}$ 1M LiPF ₆) |
|--------|--------|--------|------------|---|
| EC | 39 | 248 | 1.86(40°C) | 7.2 |
| PC | -49.2 | 241.7 | 2.53 | 5.8 |
| DMC | 0.5 | 90 | 0.59 | 7.1 |
| EMC | -55 | 108 | 0.65 | 4.6 |
| DEC | -43 | 126.8 | 0.75 | 3.1 |

※이온전도도는 25°C에서 측정한 값

고체 고분자 전해질은 기본적으로 액체전해질보다 염의 해리와 이온의 이동에 제약이 있다. 따라서 이온전도도가 낮아 전지의 성능이 떨어진다. 하지만 뛰어난 안정성과 성형성으로 이온전도도와 계면특성에 관하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 고체 고분자 전해질에 사용될 고분자는 효과적인 염의 해리와 이온의 이동을 위하여 다음 네 가지의 특성을 만족해야 한다.

1. 이온 배위능을 가지는 극성기가 사슬 내에 존재하고, 인접사슬의 극성기가 이온과 협동배위를 할 수 있어야 한다.
2. 사슬의 공간적 배열이 염을 해리하기에 적절해야 한다.
3. 극성기의 구조는 양이온을 강하게 용매화 할 수 있어야 한다.
4. 낮은 Tg를 가져 고분자 사슬의 유연성이 높아야 한다.

가장 연구가 활발하게 되고 있는 재료는 Poly(ethylene oxide)(PEO)이고, 이 외에 polyphosphazene, polysiloxane 등 극성원소를 많이 포함하는 고분자이며, 이에 대한 유도체 연구가 활발하게 되고 있다. 이밖에도 겔 고분자 전해질로 Polyacrylonitrile(PAN)계, Poly(vinylidene fluoride)(PVdF)계, Poly(methyl methacrylate)(PMMA)계, Poly(ethylene oxide)(PEO)계 고분자 들이 연구되고 있다. Table. 6에 각 고분자 전해질, 겔 전해질의 이온전도도를 나타내었다.[15]

Table. 6 대표적인 이차전지용 고체, 겔 전해질 종류

| 구분 | 고분자 | 고분자-염 | 이온전도도 (S/cm, 20℃) |
|-------------|--|--|-------------------------|
| 전 고체 전해질 | Poly(ethylene oxide) (PEO) | (PEO) ₈ -LiClO ₄ | 10 ⁻⁸ |
| | Poly(oxymethylene) (PMO) | (POM)-LiClO ₄ | 10 ⁻⁸ |
| | Poly(propylene oxide) (PPO) | (PPO) ₈ -LiClO ₄ | 10 ⁻⁴ |
| | Poly(oxymethylene-oligo-oxyethyl ene) (POO) | (POO) ₂₅ -LiCF ₃ SO ₅ | 3×10 ⁻⁵ |
| | Poly(dimethyl siloxane) (DMS) | DMS-LiClO ₄ | 10 ⁻⁴ |
| | Poly[(2-methoxy)ethyl glycidyl ether] (PMEGE) | (PMEGE) ₈ -LiClO ₄ | 10 ⁻⁵ |
| | PEO-grafted polysiloxane (PGPS) | PGPS-LiClO ₄ | 10 ⁻⁴ |
| 겔 전해질 | Poly(ethylene oxide) (Linear PEO) | (PEO) ₈ -LiClO ₄ (EC:PC, 20mol%) | 10 ⁻³ |
| | Poly(ethylene oxide) (Crosslinked PEO) | (PEO) ₈ -LiClO ₄ (PC, 50wt.%) | 8×10 ⁻⁴ |
| | Poly(vinylidene fluoride) (PVdF) | PVdF-LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ (EC:PC, 75wt.%) | 1.5×10 ⁻³ |
| | Ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) | EGDMA-(LiClO ₄ :PC, I M) | 2×10 ⁻³ |
| | Poly(acrylonitrile) (PAN) | PAN(EC:PC:LiClO ₄) (38-33:21:8mol%) | 10 ⁻³ |

2. 리튬 이차전지의 작동원리

기본적으로 리튬 이차전지는 리튬이온의 이동으로 충·방전이 이루어진다. 음극 양극에 관한 정의는 관점에 따라 약간 차이가 있지만 이 논문에서는 전지의 +극을 양극, -극을 음극이라 정의하겠다. Fig.2과 3에 나타낸 것과 같이 이차전지의 충·방전 시 리튬이온이 반복적으로 삽입-탈리되며 전기에너지를 소비하거나 일으킨다. 기존의 이차전지와 같이 전기화학적 반응에 의해 반응물의 상태가 화학적으로 변하는 것이 아니라 리튬이온이 직접 전극재료의 층간에 삽입-탈리가 되는 것으로 가역성이 우수하여 보다 좋은 수명특성을 나타낸다.

충전 시에는 자발적인 반응이 아니므로 전지가 에너지의 소비원으로 작용한다. 양극에 있던 리튬이온이 외부에서 공급된 전기에너지에 의하여 음극으로 이동하여 삽입되며 양극의 리튬 함량은 점차 감소하게 되고 음극의 리튬 함량은 증가하면서 배터리 내부의 전압이 상승하게 된다. 각 전극에서 일어나는 반응은 다음과 같다.

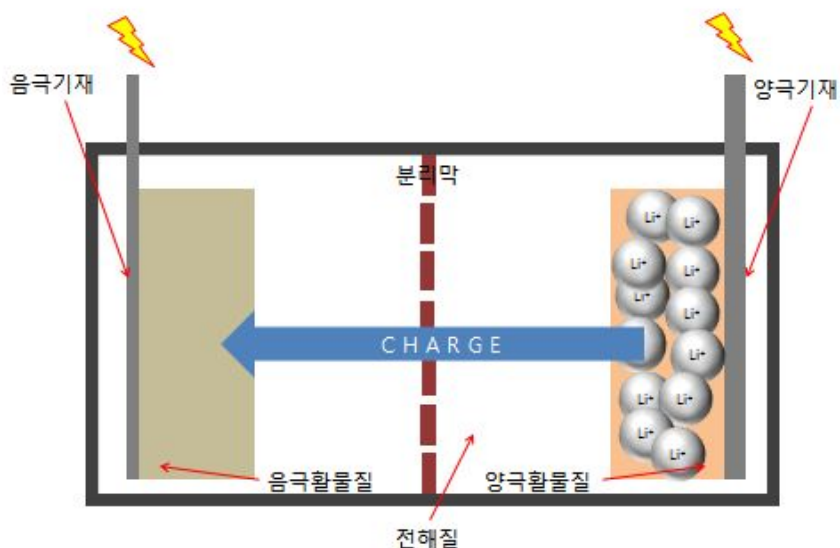
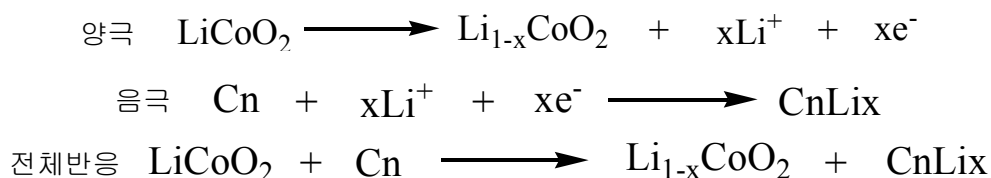


Fig. 2 리튬 이차전지의 충전

방전 시에는 충전과 반대로 자발적인 반응이므로 전지는 에너지원으로 작용한다. 음극에 있던 리튬이온이 자발적으로 양극으로 이동하며 동시에 이 때 생성된 전자가 외부 도선을 따라 양극으로 이동하면서 일을 하게 된다. 방전이 진행되면서 충전과 반대로 음극의 리튬함량은 감소하게 되고 양극의 리튬함량은 증가하면서 배터리 내부전압은 감소하게 된다. 각 전극에서 일어나는 반응은 다음과 같다.

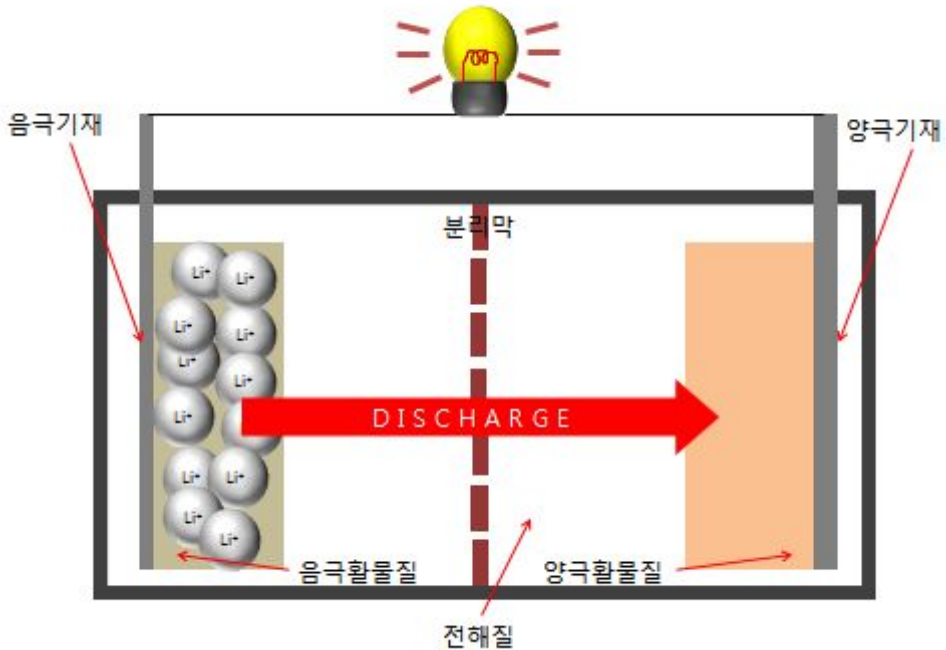
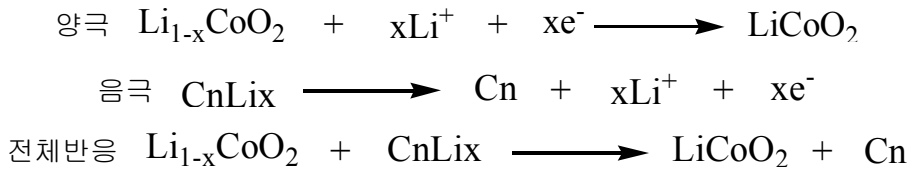
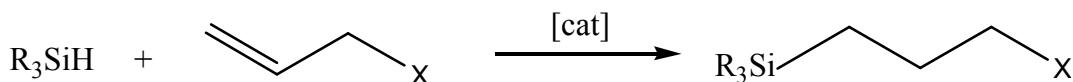


Fig. 3 리튬 이차전지의 방전

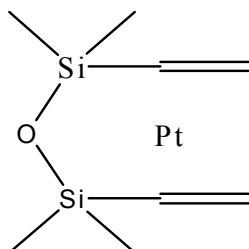
제3절 Hydrosilylation

본 연구에서는 주쇄인 Polyhydromethylsiloxane에 ally기의 이중결합을 첨가하는 hydrosilylation 반응을 사용한다. hydrosilylation이란 1947년 Sommer에 의해 발견된 반응으로 siloxane에 존재하는 Si-H 작용기를 C=C 불포화 결합에 첨가시키는 반응으로 백금 촉매 하에 70~80℃의 온도에서 일어나는 반응이다. 반응식은 다음과 같다.



Scheme. 1 hydrosilylation 반응

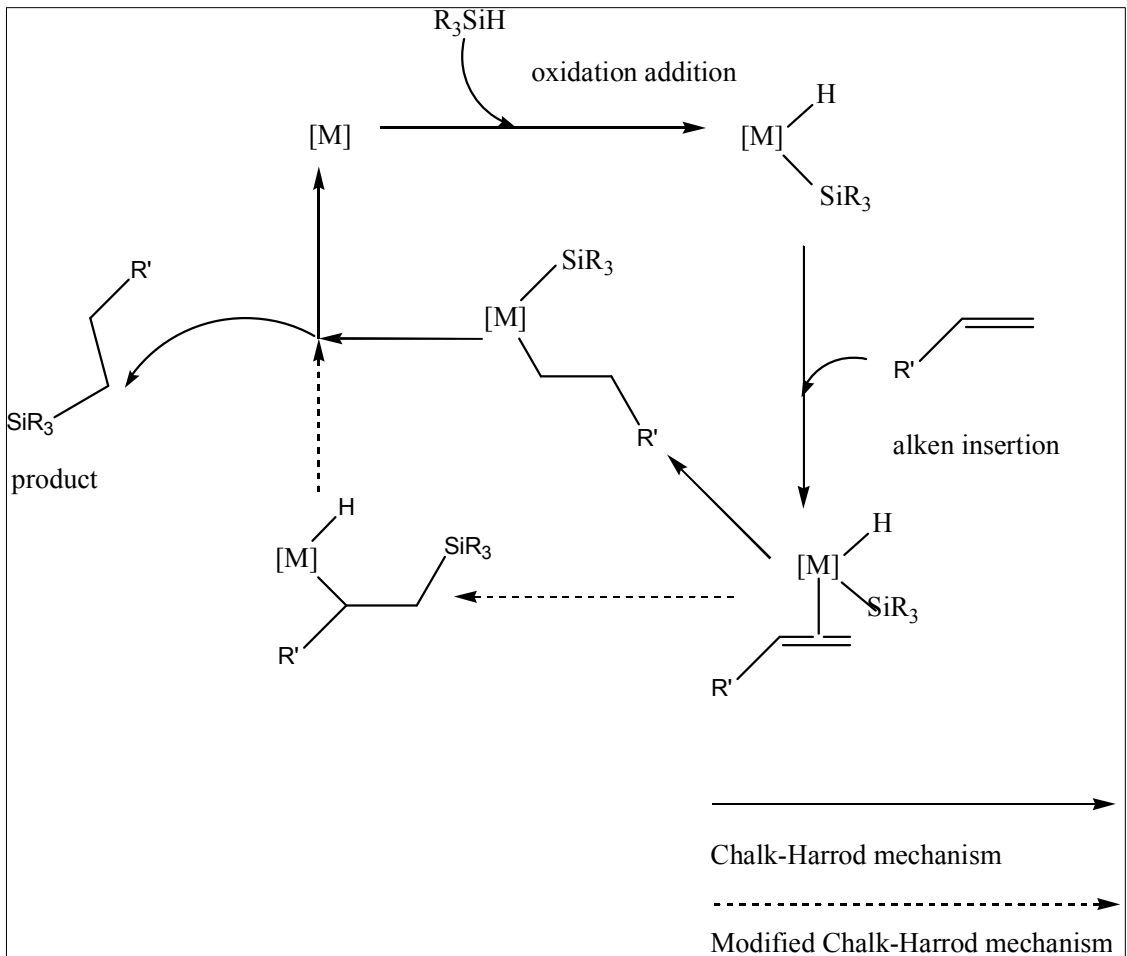
촉매는 일반적으로 백금 촉매를 쓰며 염화백금산(hexachloroplatinic acid)이 균일계 촉매로 가장 널리 알려져 있으며 그 밖의 백금 착물 촉매가 다양하게 개발되고 있다. 그 중에서도 vinyl siloxane 리간드를 함유하는 착제는 높은 촉매활성과 높은 용해도를 갖는다. 본 연구에서는 수분에 민감한 반응을 포함하고, 반응용액이 물과는 섞이지 않고 불균일계를 형성하므로 수용액 상태의 염화백금산을 사용하지 않고 Platinum(0) -1,3 -divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution을 사용한다.[16,17]



Scheme. 2 촉매의 구조

hydrosilylation은 초기에 Chalk-Harrod mechanism 에 의해 진행될 것이라 생각되었으나 예비촉매나 vinyl silane형성에 관한 메커니즘을 설명할 수 없었다. 따라서 개선된 Chalk-Harrod mechanism(modified Chalk-Harrod mechanism)이 제안되었고 현재 이 메커니즘에 따라 hydrosilylation이 진행될 것이라 생각되고 있다.

Chalk-Harrod mechanism을 다음 그림에 나타내었다.[18]



Scheme. 3 Chalk-Harrod mechanism

제3장 실험 방법

제 1절 시약 및 기기 측정법

1.시약

본 실험에서는 고분자 사슬 주쇄로 Polymethylhydrosiloxane(PMHS, Mw 1700~3200, Aldrich),를 사용 하였고, 가지 사슬로 MethoxyPoly(ethylene glycol) 350(Mw 350, Aldrich), 2-Allylphenol(98%+, AlfaAesar)를 사용하였으며, 가교제로 Poly(ethylene glycol)(Mw 400, Aldrich), Poly(ethylene glycol)(Mw 200, Aldrich)을 사용하였다. 또한 반응 중 참여한 화합물로는 Allyl bromide(98% Aldrich), Sodium hydride(60% dispersion in mineral oil) 을 사용하였고, 촉매로 hydrogen hexachloroplatinate(IV)solution(염화백금산 8% 수용액, Aldrich), Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution (2% in xylene, Aldrich)를 사용하였으며, 모든 시약은 정제를 거치지 않았다.

2.기기

본 연구의 실험과 특성을 조사하기 위해 사용된 기기는 다음과 같다.

FT-NMR spectrometer : JEOL JNM-LA300

액체 이온전도도 측정 : Forston Labs사의 Lab Navigator

고체 이온전도도 측정 : Solatron 1260

필름 두께 측정: TESA u-hite

3.이온전도도 측정 방법

본 연구에서는 궁극적으로 전 고체 전해질에 중점을 두었으나 고체전해질의 가교 전 액체상태의 이온전도도를 측정하고 경향성을 파악 하였으며, 가교 후 전 고체 전해질

의 이온전도도를 측정하였고, 가교 후 첨가제의 함침을 통해 겔 전해질로서의 이온전도도를 측정 하였다.

가교 전 액상의 전해질의 경우 Forston Labs사의 Lab Navigator를 이용하여 전극을 액체 전해질에 담가 이온전도도를 측정하였고, 고체나 겔 전해질의 경우 한국 정보통신 기술협회에서 표준(TTAK.KO-10.0652)으로 지정한 고체전해질 이온전도도 측정법에 사용된 임피던스 측정법을 사용하였다.

측정법은 다음과 같다. (TTAK.KO-10.0652 인용)

- 1) 임피던스를 측정하기 위해 일정한 넓이(A)와 두께(L)를 가지는 고체전해질 샘플을 준비한다.
- 2) 판상의 샘플 양면에 이온 차단 전극(Ion blocking electrode)로써 전자전도성이 우수한 백금 또는 구리 전극을 건식 증착을 통해 제작한다.
- 3) 샘플 양면의 전극을 통하여 교류전압을 인가한다. 이때 인가 조건은 일반적인 액체 전해질을 이용한 2차전지의 임피던스 측정에 적용하는 5 mV ~ 10 mV의 진폭으로 측정 주파수 범위는 0.1 Hz ~ 1 MHz의 범위로 설정한다.
- 4) 측정된 임피던스 궤적의 반원이 실수축과 만나는 교점으로부터 벌크전해질의 저항 (R_b)을 구하고 아래의 수식과 같이 샘플의 넓이(A)와 두께(t)로부터 이온전도도(δ)를 구한다.

$$\text{측정 식은 } \delta(\Omega \cdot \text{cm})^{-1} = \frac{L}{R_b \cdot A} \text{ 로 구해진다.}$$

본 실험에서 전압 측정에 사용된 양극으로는 구리판을 이용하였으며 나머지 조건은 TTAK.KO-10.0652에서 고지한 방법과 동일하게 진행되었다.

사용된 염의 경우 LiClO_4 를 사용하였으며 농도는 PMHS 주쇄에 2-Allylphenol을 100%를 반응시킨 고분자에 LiClO_4 의 농도를 변화시켜가며 첨가한 고분자-염 용액의 이온전도도를 측정하여 가장 최적의 농도를 찾아 냈으며 결과는 다음과 같다. 실험결과(Fig. 4)에 나타낸 바와 같이 실험을 통해 1M이 가장 적당하다고 판단하여 1M의 농도에서 이온전도도를 측정하였다.

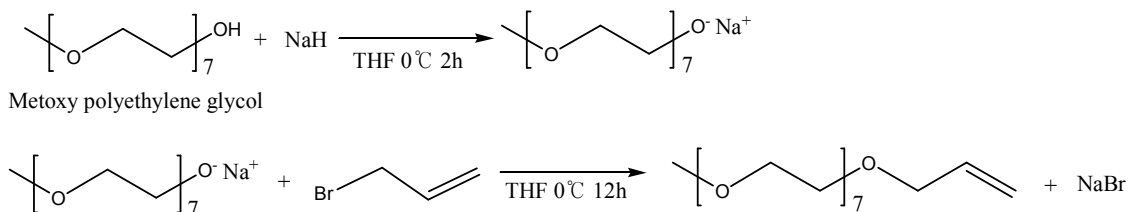
Fig. 4 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)] propylsiloxane}의 LiClO_4 농도에 따른 이온전도도

제 2절 고분자의 합성

1. Poly(ethylene glycol) allyl methyl ether 의 합성

1000ml 3구 플라스크에 THF 100ml에 NaH 8.8g(0.22mol)을 녹인 후 0°C에 안정화 시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 양쪽에 설치하고 한쪽에는 Methoxy poly ethylene glycol 70ml(0.2mol)을 넣고 다른 한쪽에는 Allyl bromide 19ml(0.22mol)를 넣는다. 3구 플라스크 중간 입구에는 drying tube를 설치 한 후 sealing한다. NaH(THF)용액이 0°C에서 안정화 된 후 poly(ethylene glycol) methyl ether 70ml (0.2mol)을 천천히 적가 한다. 빠른 적가는 과도한 기체생성으로 폭발의 위험이 있으므로 주의한다. PEG를 모두 적가한 후 2시간 교반한다. 교반 후 Allyl bromide 을 천천히 적가 한 후 하루 반응 시킨다.

반응 후 노란 액체를 filter 하여 생성된 NaBr과 미반응 NaH를 걸러내고, 걸러진 용액을 Rotary evaporator를 이용하여 THF와 미반응 allyl bromide를 제거한다. 제거 후 얻어진 노란 오일에 증류수 100ml를 넣고 toluene 50ml 로 3회 추출하여 미반응 된 Methoxy poly(ethylene glycol)를 제거한다. 제거 후 남은 물 층을 다시 chloroform 100ml로 Poly(ethylene glycol) allyl methyl ether를 3회 추출해 낸다. 추출된 chloroform 층을 다시 Rotary evaporator를 이용하여 chloroform을 제거하여 연한 노란색 오일 상의 Poly(ethylene glycol) allyl methyl ether 30.1757g을 얻었으며 85.9%의 수득률을 보였다.[19]

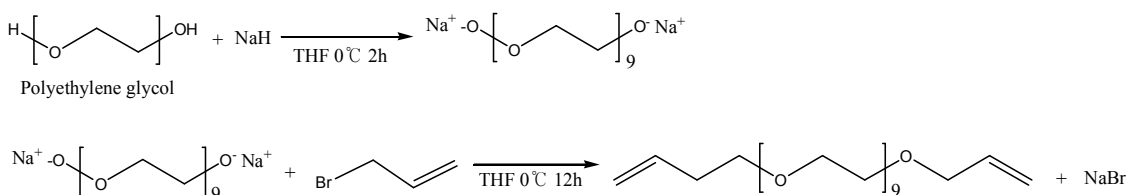


Scheme. 4 Poly(ethylene glycol) allyl methyl ether 의 합성

2. Poly(ethylene glycol) diallyl methyl ether의 합성

1000ml 3구 플라스크에 THF 100ml에 NaH 8.8g(0.22mol)을 녹인 후 0°C에 안정화 시킨다. 적가플라스크를 3구 플라스크 양쪽에 설치하고 한쪽에는 양 말단이 OH인 Poly(ethylene glycol) 35.4ml(0.1mol)을 넣고 다른 한쪽에는 Allyl bromide 19ml(0.22mol)를 넣는다. 3구 플라스크 중간 입구에는 드라이튜브를 설치 한 후 sealing한다. NaH(THF)용액이 0°C에서 안정화 된 후 Poly(ethylene glycol) 35.4ml(0.1mol)을 천천히 적가 한다. 빠른 적가는 과도한 기체생성으로 폭발의 위험이 있으므로 주의한다. PEG를 모두 적가한 후 2시간 교반한다. 교반 후 Allyl bromide 을 천천히 적가 한 후 하루 반응 시킨다.

반응 후 노란액체를 filter하여 생성된 NaBr과 미반응 NaH를 제거 한 후, 걸러진 용액을 Rotary evaporator를 이용하여 THF와 미반응 allyl chloride를 제거한다. 제거 후 얻어진 노란 오일에 증류수 100ml를 넣고 toluene 50ml 로 3회 추출하여 미반응 된 Methoxy poly(ethylene glycol)를 제거한다. 제거 후 남은 물 층을 다시 chloroform 100ml로 Poly(ethylene glycol) allyl methyl ether를 3회 추출 해 낸다. 추출 된 chloroform 층을 다시 Rotary evaporator를 이용하여 chloroform을 제거하여 연한 노란색 오일 상의 Poly(ethylene glycol) diallyl ether 38.4288g을 얻었으며 80%의 수득률을 보였다. [19]



Scheme. 5 Poly(ethylene glycol) diallyl methyl ether의 합성

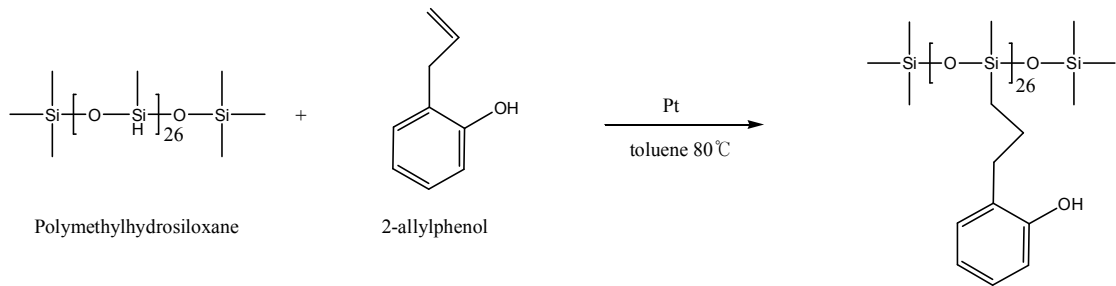
3. 촉매, 용매에 따른 고분자의 합성

가. 염화 백금산 촉매, toluene에서의 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}의 합성

250ml 3구 플라스크에 toluene 30ml, PMHS 8ml(단위체 0.133 mol), 염화백금산 촉매 0.39ml(0.08mmol)를 넣고, 콘덴서와 온도계를 설치한 후 적가 플라스크에 2-allyl phenol 17.5ml(0.133mol)을 넣고 설치 후 질소 분위기, 0℃에서 교반, 적가한다. 완전히 적가 된 후 5분 뒤에 온도를 70℃까지 올려주면 거품이 나면서 반응이 시작되는데 온도는 65~80℃를 유지시키면서 하루를 교반한다. 교반 후 고형화 된 촉매를 제거하기 위하여 활성탄 0.8g를 넣고 2시간 교반 후 거른다. 거른 용액을 80℃ 온도에서 Rotary evaporator를 이용하여 toluene을 날리고 남은 용액을 취한다. 생성물은 22.1467g을 얻었으며 85.54%의 수득률을 보였다.[19-20]

나. Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution 촉매, toluene 에서의 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}의 합성

250ml 3구 플라스크에 toluene 30ml, PMHS 8ml(단위체 0.133mol), 촉매 (Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution) 20ul를 넣고, 콘덴서와 온도계를 설치한 후 적가 플라스크에 2-allyl phenol 17.5ml (0.133mol)을 넣고 설치 후 질소 분위기에서 교반, 적가한다. 온도를 70℃까지 올려주면 거품이 나면서 반응이 시작되는데 온도는 65~80℃를 유지시키면서 하루를 교반한다. 교반 후 불균일 촉매가 아니므로 활성탄, filter를 거치지 않고 생성된 용액을 80℃온도에서 Rotary evaporator를 이용하여 toluene을 날리고 남은 용액을 취한다.[19-20]



Scheme. 6 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}의 합성

다. Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution 촉매, THT 에서의 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}의 합성

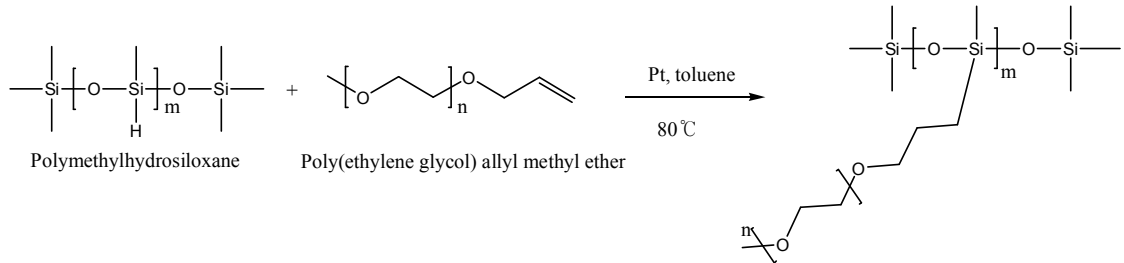
250ml 3구 플라스크에 THF 30ml, PMHS 8ml(단위체 0.133mol), 촉매(Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution) 20ul를 넣고, 콘덴서(-20℃)와 온도계를 설치한 후 적가 플라스크에 2-allyl phenol 17.5ml(0.133mol)을 넣고 설치 후 질소 분위기에서 교반, 적가한다. 온도를 70℃까지 올려주면 거품이 나오면서 반응이 시작되는데 온도는 65~80℃를 유지시키면서 하루를 교반한다. 교반 후 불균일 촉매가 아니므로 활성탄, filter를 거치지 않고 생성된 용액을 80℃온도에서 Rotary evaporator를 이용하여 THF를 날리고 남은 용액을 취한다.[19-20]

라. Polymethylsiloxane-graft-polyoxyethylene의 합성

3구 플라스크에 toluene 30ml, PMHS 3g(0.05mol), 염화백금산 촉매 0.15ml를 넣고, 콘덴서와 온도계를 각각 설치한 후 2절 1의 Poly(ethylene glycol) allyl methyl ether 20g(0.05128mol)을 적가플라스크에 넣고 설치한다. 질소분위기를 만들어 준 후 온도를 65℃로 올리고, Unsaturated Polyoxyethylene를 천천히 온도를 유지하면서 교반, 적가한다. 이 상태로 하루를 적가한 후 filter로 걸러주고, 80℃온도에서 Rotary evaporator를 이용하여 toluene을 날리고 남은 용액을 취한다. 16.1159g을 얻었으며

70%의 수득률을 보였다.

위와 마찬가지로 촉매를 Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution 로 하여 실험한 결과 같은 양상을 보였고, 균일한 용액이 얻어졌다.[19-20]



Scheme. 7 Polymethylsiloxane-graft-polyoxyethylene의 합성

5. Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 비율 별 합성

3구 플라스크에 PMHS 4ml(단위체 0.133mol)과 촉매 20ul, toluene 30ml를 넣고 0°C에서 교반한다. 교반과 동시에 콘덴서, 적가플라스크, 온도계를 설치한 후 적가 플라스크에 2-allyl phenol, Poly(ethylene glycol) allyl methyl ether를 Table.7의 합성 조건에 맞게 넣고 잘 섞어준다. 섞어준 후 0°C에서 천천히 적가한다. 모두 적가 한 후 온도를 80°C까지 올리고 하루를 교반시킨다. 반응 후 Rotary evaporator를 이용하여 toluene을 증발시킨다. toluene이 빠진 반응물에 시약급 THF 30ml과 LiClO₄ 1M에 해당하는 양을 넣고 완전히 녹인 다음 THF를 Rotary evaporator를 이용하여 상온에서 증발시킨다. 거품이 나지 않으면 2torr 이상의 압력으로 상온에서 채로 12시간 진공을 주어 THF를 완전히 제거한다. 모든 과정이 끝난 반응물을 vial에 넣고 빛을 차단 한 다음 sealing 하여 보관한다. 모든 비율의 합성이 끝난 후 실온에서 이온 전도도를 측정한다.[19-20]

Table 7 합성 조건

| PMHS: 4ml(0.06666mol의 단위체) 촉매: 20ul | | | | | |
|-------------------------------------|---------------|-------|--------|------|---------------------------|
| PEG(%) | 2-allylphenol | | PEG | | LiClO ₄ (g) |
| | mol | ml | mol | ml | |
| 100 | 0 | 0 | 0.0666 | 26 | 3.202 |
| 90 | 0.0067 | 0.874 | 0.0600 | 23.4 | 3.018 |
| 80 | 0.0133 | 1.747 | 0.0533 | 20.8 | 2.835 |
| 70 | 0.0200 | 2.620 | 0.0467 | 18.2 | 2.651 |
| 60 | 0.0267 | 3.494 | 0.0400 | 15.6 | 2.467 |
| 50 | 0.0333 | 4.368 | 0.0333 | 13 | 2.284 |
| 40 | 0.0400 | 5.241 | 0.0267 | 10.4 | 2.100 |
| 30 | 0.0466 | 6.115 | 0.0200 | 7.8 | 1.916 |
| 20 | 0.0533 | 6.989 | 0.0133 | 5.2 | 1.733 |
| 10 | 0.0600 | 7.862 | 0.0067 | 2.6 | 1.549 |
| 0 | 0.0666 | 8.736 | 0 | 0 | 1.366 |

6. Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 합성 및 첨가제 비율별 이온전도도 측정.

3구 플라스크에 PMHS 25ml(단위체 0.417mol)과 촉매 100ul, toluene 50ml를 넣고 0°C에서 교반한다. 교반과 동시에 콘덴서, 적가플라스크, 온도계를 설치한 후 적가 플라스크에 2-allyl phenol 32.75ml(0.25mol 60%), Poly(ethylene glycol) allyl methyl ether 65ml(0.167mol)를 넣고 잘 섞어주고 0°C에서 천천히 적가한다. 모두 적가 한 후 온도를 80°C까지 올리고 하루를 교반시킨다. 반응 후 Rotary evaporator를 이용하여 상온에서 toluene을 증발시킨다. 거품이 나지 않으면 2torr의 압력으로 12시간 toluene을 완전히 제거한다. 제거가 끝나면 Propylene carbonate를 전체 15ml의 (3%~18%까지) 부피 비율별로 vial에 넣은 다음 LiClO₄를 전체가 1M이 되도록 (1.59585g)넣고 혼합한 후 toluene이 빠진 반응물을 15ml가 되게 채운다. 혼합이 잘 되도록 섞어준 후 Shaker water bath에 70°C로 5시간 교반 후 21°C로 온도를 낮추어 평형에 이른 후 이온전도도를 측정한다.[19-20]

7. 가교 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 합성 및 이온전도도 측정.

3구 플라스크에 PMHS 4ml(단위체 0.133mol)과 촉매 20ul, toluene 30ml를 넣고 0°C에서 교반한다. 교반과 동시에 콘덴서, 적가플라스크, 온도계를 설치한 후 적가 플라스크에 2-allyl phenol, Poly(ethylene glycol) allyl methyl ether를 비율에 맞게 넣고 잘 섞어준 후 0°C에서 천천히 적가한다. 모두 적가 한 후 온도를 80°C까지 올리고 하루를 교반시킨다. 반응 후 Rotary evaporator를 이용하여 toluene을 증발시킨다. toluene이 빠진 반응물에 시약급 THF 30ml과 LiClO₄ 1M에 해당하는 양(가교제 포함)을 넣고 완전히 녹인 다음 가교제로 Poly(ethylene glycol) diallyl ether를 남은 Si-H 그룹의 몰수에 맞추어 첨가하고 교반시킨다. 1시간 교반 후 상온에서 진공상태에서 12시간 THF를 제거한다. Applicator를 사용하여 필름두께를 조정 하고 유리판에 합성 물을 도포 후 80°C오븐에 이틀간(48시간) 가교시킨다.

이들 후 필름은 유리판에서 떼어내어 임피던스 측정을 통해 이온전도도를 측정한다.[19-20]

8. 첨가제 함침 필름의 이온전도도 측정

구리판에 필름 Applicator를 이용하거나, 적당한 두께의 필름을 대고 가로 세로 각 1cm이상의 넓이에 합성물을 도포한다. 도포된 구리판을 오븐에 넣고 80℃로 36시간 가교시킨다. 가교가 끝난 후 유리판에 가교된 구리판을 대고 PP필름을 가로 세로 1cm의 구멍을 뚫어 가교 부분에 댄다. 그 후 다른 구리판을 그 위에 덮고 유리판을 다시 덮는다. 두 유리판을 클립으로 단단히 고정한 후 양 구리판 끝에 전극을 물리고 임피던스 측정을 한다.

가교가 끝난 후 가교된 구리판을 Propylene carbonate LiClO₄ 1M용액에 시간별로 담근 후 같은 방법으로 임피던스 측정을 한다.

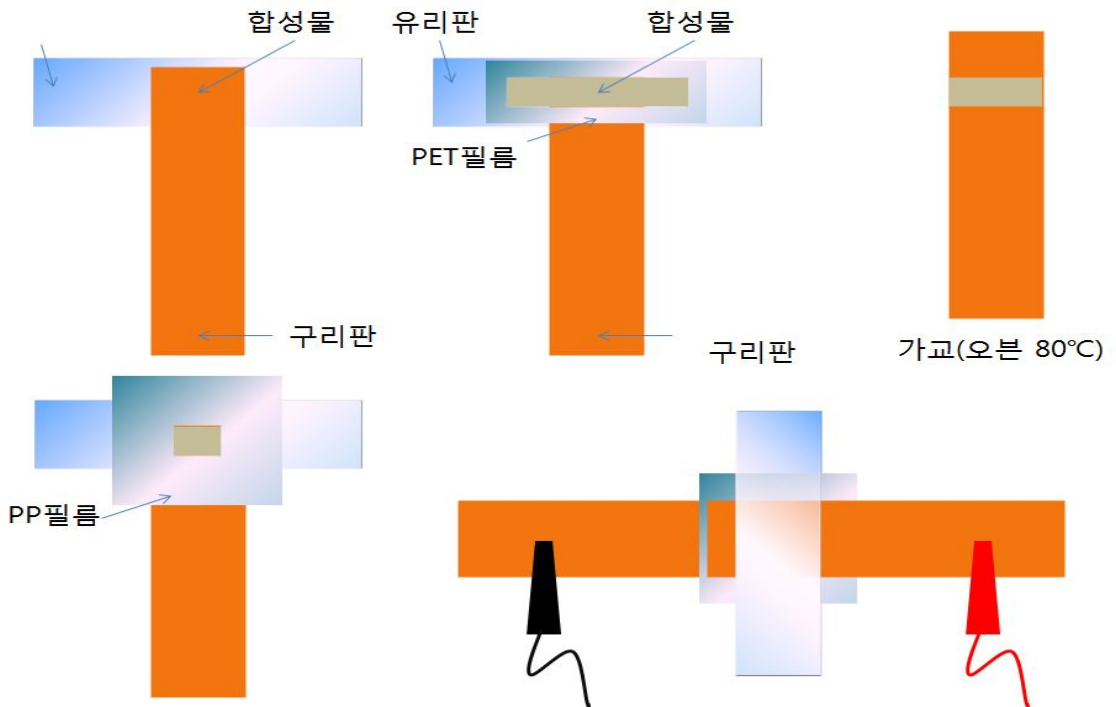


Fig. 5 첨가제 함침 겔 전해질 이온전도도 측정 방법

제4장 결과

제1절 고분자의 합성

1. 불포화 Poly(ethylene glycol) 가지, 가교제의 합성 및 분석

Scheme 4,5에서 볼 수 있는 대로 Poly(ethylene glycol)의 말단 -OH를 염으로 만들어주기 위하여 NaH를 사용 하였고, 염이 만들어 진 후 Allyl bromide를 사용하였다. 같은 방법으로 Allyl chloride를 사용할 수 있으나 filter 시 생성된 NaCl과 NaH의 mineral oil이 뒤엉켜 시간이 오래 걸린다는 단점이 있다. 또한 PEG의 분자량의 경우 200, 350, 400의 실험을 하였고, 200의 경우 추출 단계에서 물과 chloroform 중 물에 더 잘 녹는 것을 확인 하였다. 따라서 본 실험에서는 PEG의 분자량은 350과 400두 가지로 실험을 진행하였다.

생성된 Poly(ethylene glycol) allyl methyl ether 과 Poly(ethylene glycol) diallyl ether의 각각 반응 전 후의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 다음 그림에 나타내었다.

한쪽 말단이 -OH인 PEG의 경우 반응 전 화학적 이동 값(δ)은 말단 OH의 δ 2.6(1H), 말단 CH_3 의 δ 3.38(3H), 그리고 반복단위의 δ 3.54~3.72(40H)로 나타난다. allyl bromide와 반응 후 OH가 없어지고 이중결합이 생기게 된다. 결합 자리 탄소의 수소(Fig. 7 의 d)의 δ 4.0(2H)로 보아 합성이 된 것을 알 수 있고, 말단 이중결합에서 δ 5.9(1H), δ 5.2(2H)로 나타났으며 반응 전의 PEG에서와 마찬가지로 말단 CH_3 의 δ 3.37(3H) 그리고 반복단위 δ 3.53~3.7(40H)로 나타난 것을 알 수 있다.

양쪽 말단이 -OH인 PEG의 경우에도 마찬가지로 기존 말단의 -OH의 δ 2.9(1H)가 사라지고 결합자리 탄소의 수소(Fig. 9의 c)의 δ 4.0(2H)로 보아 합성이 된 것을 알 수 있다. 이 외의 반복단위의 수소 δ 3.58~3.7(27H)와 이중결합에 존재하는 수소 δ 5.9(1H), δ 5.2(2H)가 각각 나타나는 것을 알 수 있다.

Fig. 6 PEG methyl ether $^1\text{H-NMR}$

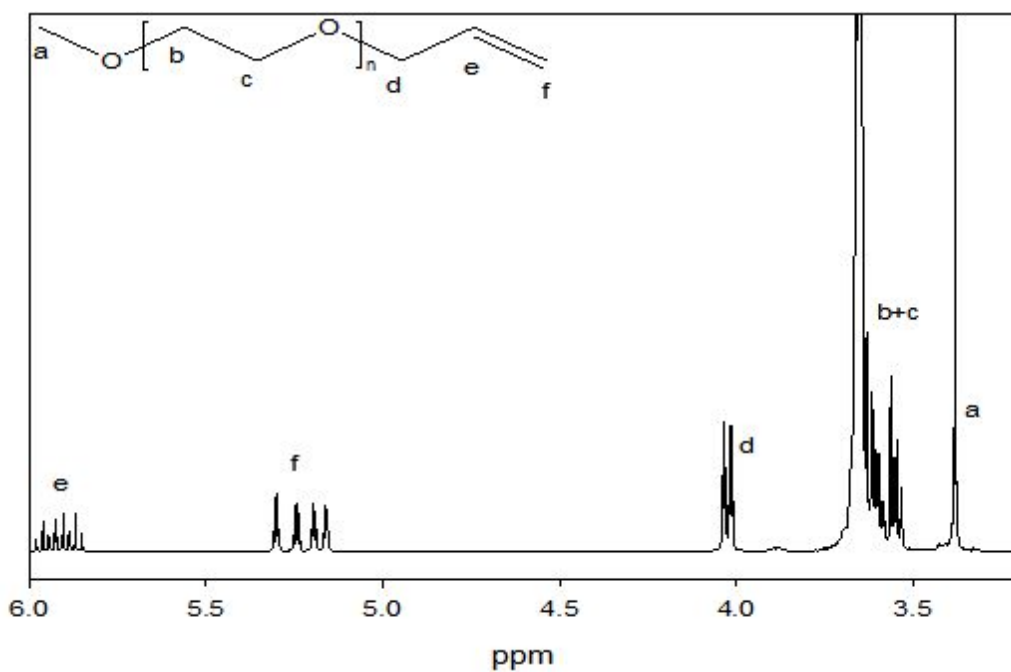


Fig. 7 PEG allyl methyl ether $^1\text{H-NMR}$

Fig. 8 PEG $^1\text{H-NMR}$

Fig. 9 PEG diallyl ether $^1\text{H-NMR}$

- 27 -

2. 촉매, 용매에 따른 hydrosilylation 반응 양상

촉매와 용매에 따른 hydrosilylation 반응 양상을 확인하기 위하여 PMHS와 2-allylphenol을 사용하였다. Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution (2% xylene) 촉매, toluene 용매에서는 Si-H의 δ 4.6의 peak가 모두 없어지고 2.54 ppm에서의 새로운 peak의 발생으로 합성이 된 것을 확인 할 수 있다. 염화백금산, 혹은 용매를 THF로 바꾸었을 때 같은 양상을 보인다. 하지만 염화백금산 촉매를 사용할 경우 높은 온도의 반응기구 내에서 수분이 증발하여 불균일 촉매로 변환되어 부분적으로 반응열 조절이 어렵고, 피독된 백금 촉매를 반응이 끝난 후 걸러내야 한다. 또한 가교 시 다시 첨가하여 반응을 하여야 하나 수용액은 반응에 참여하는 화합물과 섞이지 않아 균일한 가교가 힘들어 사용에 어려움이 있다.

반대로 Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution (2% xylene) 촉매는 반응에 참여하는 화합물들과 잘 섞여 균일상을 형성하므로 반응 후에 filter 단계를 거칠 필요 없이 용매만 제거한 후 바로 가교제를 첨가하여 반응시킬 수 있는 장점이 있었다.

또한 용매로 THF를 사용했을 경우 합성이 끝난 후 toluene을 제거하고 다시 염과 가교제를 함께 THF에 녹이는 단계 없이 합성이 끝난 후 온도만 낮추고 가교제와 염을 첨가하여 녹이면 되기 때문에 한 단계를 줄일 수 있는 장점이 있다. 이 점을 고려하여 THF로 용매를 바꿀 경우 반응 양상을 지켜보았다. 다음 Fig. 10은 용매로 THF를 사용하여 한 시간 반응 후의 $^1\text{H-NMR}$ 이다. 그림에 나타난 바와 같이 기존에 없던 δ 2.54 peak가 새로 생기고 기존의 Si-H의 δ 4.6은 줄어드는 것을 관찰 할 수 있었다. 하지만 5시간이 지나면서 b의 면적이 줄고 더 이상 늘지 않는 것을 관찰 할 수 있었다. 용매를 THF로 사용했을 경우 Si-H 작용기와 이중결합의 반응이 일정 수준 이상 늘어나지 않는 것으로 보아 100% 반응은 어렵다고 판단되었다. 따라서 용매의 극성이 hydro-silylation 반응에 영향을 주는 것으로 판단되었다.

Fig. 10 2-allylphenol과 PMHS THF상에서 반응 (1시간 후) $^1\text{H-NMR}$

Fig. 11 시간에 따른(Fig.10)의 a와 b의 적분 비 변화(b/a)

- 29 -

3. Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 비율 별 합성

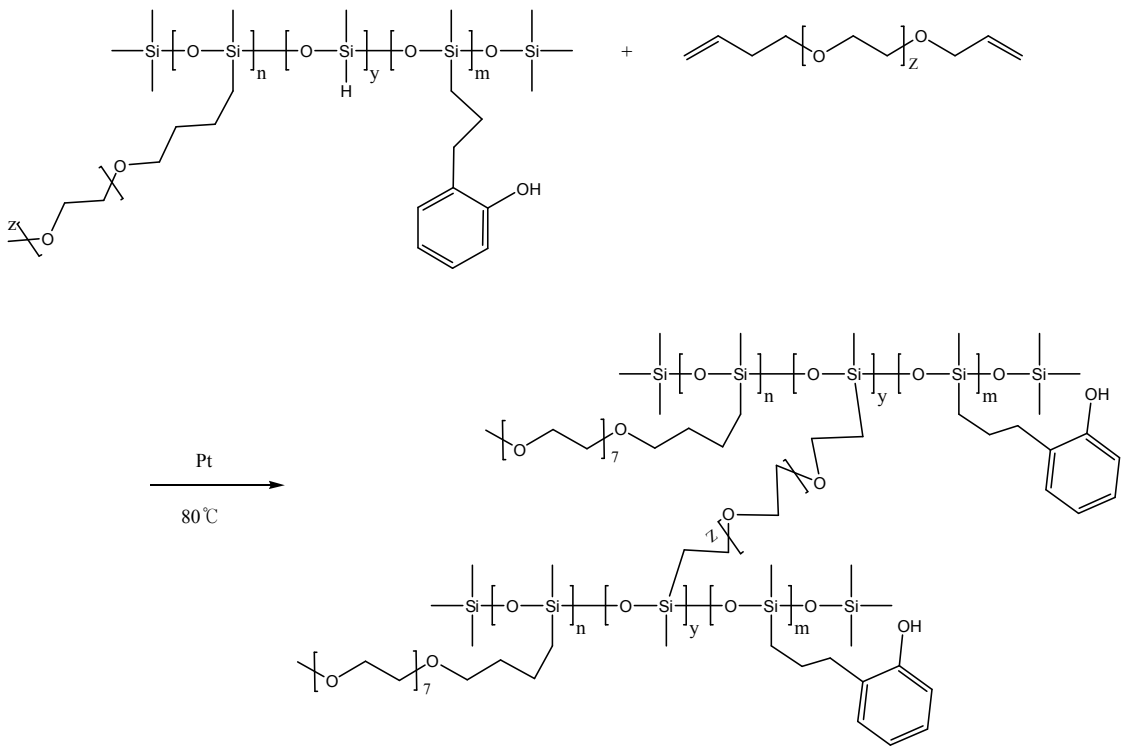
Crosslinked-Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)을 합성하기에 앞서 액체상태의 합성물의 이온전도도 경향을 알아보았다. 가교 점에 쓰일 Si-H을 남기지 않고 2-allyl phenol과 불포화 PEG를 비율별로 섞어 합성하였으며(Table 7) 합성 결과는 다음 Fig. 12(2-allyl phenol 60% : PEG 40%)와 같다. 각 peak들이 겹쳐 나와 명확한 비율 비교가 어렵기 때문에 그림의 a와 b peak를 기준으로 비율계산을 하였다. Fig. 12에서 a와 b의 peak면적은 각각 0.54, 0.55 이다. 또한 각각 3H와 2H 이기 때문에 각각의 비율은 0.18 : 0.27 전체를 1로 놓았을 때 4 : 6이 나온다.

Fig. 12

Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene) 2-allyl phenol 60%, PEG 40% 비율의 $^1\text{H-NMR}$

4. 가교 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 합성

가교된 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 구조를 다음 Scheme. 13에 나타내었다.



Scheme. 13 cross-linked Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 합성

그림에서 볼 수 있듯이 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)에서 미반응 Si-H 작용기를 남겨두고 합성 한 후 hydrosilylation을 한번 더 이용한 가교반응이다. 반복단위는 n, y, z 의 비율로 조절을

하였는데 $n+m : y$ 를 먼저 조절 한 후 남은 작용기에서 $n : m$ 을 조절하였다. 최초 가교 점 비율별로 필름 특성을 조사하였는데 본 논문의 중요 요점중 하나인 standing film 생성을 위해 PEG없이 2-allyl phenol100%를 이용하여 가교 점 %별로 특성을 조절하였다. 각각 10%, 20%, 40%, 50%를 조사하여 40% 이하에서는 유리판에서 필름을 떼어낼 수 없을 만큼 낮은 물성을 보였고 50% 이상에서는 유연하지 못한 필름이 생성되어 40% 가교가 가장 적절한 것으로 판단하였다.

즉 $n+m : y$ 를 6 : 4로 조절 한 후 6에서 $n:m$ 을 비율별로 조절하였다. 각 조절 비율은 다음 Table 8에 나타내었다.

Table 8 m,n,y 합성 비율

| n : m | PEG(n) | | 2-AP(m) | | 가교% |
|-------|--------|-------|---------|-------|-----|
| | mol수 | 양(ml) | mol수 | 양(ml) | |
| 8 : 2 | 0.032 | 4.16 | 0.008 | 3.12 | 40 |
| 6 : 4 | 0.024 | 3.14 | 0.016 | 6.24 | |
| 4 : 6 | 0.016 | 2.09 | 0.024 | 9.36 | |
| 2 : 8 | 0.008 | 1.04 | 0.032 | 12.48 | |

각 비율 별로 합성을 하여 NMR 판독을 한 후 실험을 진행하였다. 대표적으로 $n : m$ 이 4 : 6일 경우의 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 부피로 실험을 진행하여 정확한 비를 알 수 없으므로 $^1\text{H-NMR}$ peak를 바탕으로 비율을 파악하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 겹치는 peak를 제외하고 면적 비를 비교하기 가장 쉬운 peak가 a,b,c이다. 이 중 a는 3H, b는 2H, c는 1H 이므로 각 peak 면적 비인 2.7, 1.4, 1을 각각 수소수로 나누어주면 $a : b : c$ 는 0.9 : 0.7 : 1이 된다. 이를 전체를 $a+b : c$ 로 환산을 하면 1.6 : 1로 전체를 1로 맞추면 0.615 : 0.38의 비가 되므로 38% 가교가 맞게 된 것을 알 수 있다. 또 한 남은 1.6를 $a : b$ 로 나타내면 0.77 : 0.85 전체를 1로 보았을 때 0.56 : 0.44의 비가 되어 정확한 실제 비율을 알 수 있다. 최초 Si-H 작용기 몰수를 $^1\text{H-NMR}$ 비율로 계산하여 가교제 첨가량을 조절하고 가교 실험을 하였다. 또한 정확한 $n : m$ 비율을 토대로 이온전도도 측정실험 결과를 정리하였다.

Fig. 13 Crosslinkerble
Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyox
yethylene) $n+m:y=6:4$, $n:m=4:6$

2절. 액체, 고체 고분자 전해질의 이온전도도 측정 결과

1. Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 비율 별 이온전도도

1절의 3과 같은 방법으로 비율 계산을 하면서 각각의 비율에 맞추어 합성을 하였고 THF를 이용해 염(LiClO₄)은 일정하게 1M농도(THF 제외 농도)로 녹인 후 THF를 제거하는 방법으로 용액을 제조하였다. THF 제거 시간은 모두 동일하게 상온에서 12시간으로 하였다. 용액 제조 후 Forston Labs사의 Lab Navigator 이온전도도 측정 전극으로 상온에서 이온전도도를 측정하였다.

Fig. 14 PEG의 %별 이온전도도(uS/cm)
PEG%의 나머지는 2-allyl phenol이며 염의 농도는 1M, 온도는 21.4°C이다.

위의 측정 결과에 따르면 PEG의 %가 작아질수록 이온전도도의 급격한 감소를 가져오며 60% 이하의 비율에서는 이온전도도가 0이 되는 것을 확인할 수 있다. 이는 전극의 측정범위 이하의 전도도가 나오기 때문이며, 이온전도도의 감소는 2-allyl phenol의 증가에 따라 방향 고리의 증가로 사슬 유동성이 감소함에 원인이 있을 것으로 생각된다. 실제로 2-allyl phenol의 함량이 증가할수록 육안으로 관찰이 가능할 정도로 점도의 증가를 보였다. 또한 100% 2-allyl phenol로 치환된 실리콘은 vial에 넣었을 때 병을 뒤집어 놓아도 흐르지 않을 정도의 강한 점성을 보였다. 점성이 높을수록 가교 후의 필름의 물성이 증가 하는 반면에 이온전도도는 감소하므로 적절한 2-allyl phenol 함량을 60%로 결정하여 시행하기로 하였다.

2. Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 첨가제 비율별 이온전도도 측정.

2절 1. 의 결과를 토대로 실험은 이온전도도가 0이 되는 지점에서 약간 아래인 PEG 40%의 합성물을 이용하여 실험하였다. 실험조건은 다음의 Table 9와 같으며 온도는 20°C에서 측정하였다. 이온전도도 측정결과는 Fig. 15 에 나타내었다.

Table 9 첨가제 배합 조건

| PC비율 | PC양 (ml) | 합성물 양 (ml) | 전체 양 (ml) | 염의 양 (g) | 몰농도 (M) | 이온전도도 (uS/cm) |
|------|-------------|---------------|--------------|-------------|------------|------------------|
| 0.03 | 0.045 | 14.55 | 14.595 | 1.6004 | 1.03 | 0 |
| 0.06 | 0.09 | 14.1 | 14.19 | 1.6007 | 1.06 | 0 |
| 0.09 | 1.35 | 13.65 | 15 | 1.6020 | 1.00 | 0 |
| 0.12 | 1.8 | 13.2 | 15 | 1.6026 | 1.00 | 2 |
| 0.15 | 2.25 | 12.75 | 15 | 1.5956 | 0.99 | 10 |
| 0.18 | 2.7 | 12.3 | 15 | 1.6014 | 1.00 | 28 |

PC배합비율이 12%이상 되어야 10^{-6} 이상의 이온전도도가 나오는 것을 확인 할 수 있다. 필름 함침시 함침량에 따라 이온전도도가 다르게 나오는 것은 당연 할 것으로 예상되나 가교 후가 가교 전 보다 사슬의 유동이 어렵다는 점으로 미루어 보았을 때 이온전도도는 더 낮아질 것으로 예상된다. 하지만 아래 Fig. 15의 결과를 보면 함침율이 증가할수록 급격한 이온 전도도의 증가를 보이는 것으로 보아 PC의 함침율이 높을 시에는 원하는 이온전도도가 나올 것으로 예상되며 합성물과 PC의 혼합물이 균일상을 형성하는 것으로 보아 함침율은 50% 이상일 것으로 예상된다.

Fig. 15 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methyl siloxane-graft-Polyoxyethylene) 이온전도도 측정 결과 (온도: 22℃)

3. 가교 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 이온전도도 측정.

Fig. 16 가교

Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 PEG 비율 별 이온전도도

가교 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 PEG 비율 별 이온전도도를 Fig. 16에 나타내었다. 액상에서와 마찬가지로 PEG의 비율이 높을수록 이온전도도가 높게 측정되었다. 또한 가교 후 액상보다 약간의 차이는 있지만 낮게 나왔으며 PEG 비율이 60% 이하에서는 10^{-7} 이하의 이온전도도를 보였다. 하지만 가교 후 이온전도도가 10배 미만범위에서 줄어드는 것을 볼 수 있다.

3절. 겔 고분자 전해질의 이온전도도 측정 결과

가교 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 2-allyl phenol 60% 비율의 합성물을 LiClO₄ 1M(propylene carbonate; PC) 용액에서 시간에 따라 함침 시키고 두께 변화와 이온전도도를 Fig. 17~18에 각각 나타내었다.

Fig. 17 시간 별 필름 두께 변화(2-allyl phenol 60%, 가교40%)

최초 필름의 두께는 0.1095mm 였다. LiClO₄ 1M 용액에 함침 시킨 결과 16분까지 점점 필름두께가 빠르게 증가하다가 이후 증가율이 급격한 감소를 보이면서 두께의 증가가 서서히 일어나는 것을 볼 수 있다. 1시간 정도의 시간이 지나면 두께는 원래두께의 160% 정도로서 거의 한계에 도달함을 알 수 있었다.

Fig. 18 PC함침량 별 이온전도도(2-allyl phenol 60%, 가교 40%, 온도:22℃)

함침 량 별 이온전도도를 Fig. 18에 나타내었다. 필름의 두께가 늘어 날수록 증가하다가 $1.4 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 를 넘어서면서 감소하는 것을 볼 수 있다. 감소 전 까지 로지스틱 곡선 형태를 띄 게 되는데 이는 이온전도도에 영향을 미치는 각 인자들의 미치는 영향이 달라서 그런 것으로 예측된다. 0.135mm(13%) 까지는 염이 포함되어 있지 않은 가교 Poly{methyl[3-(2-hydroxyphenyl)]propylsiloxane}-ran-(methylsiloxane-graft-Polyoxyethylene)의 영향으로 증가폭이 낮다가 0.135mm(13%)부터 용액의 영향이 커져 이온 전도도 증가폭이 점점 커지게 된다. 이 후 변곡점을 지나면서 두께의 증가로 감소 폭이 점점 줄어들다가 최고점 0.1686mm(53%)을 지나 이온전도도가 감소한 것으로 생각 된다.

제5장 결론

Polymethylhydrosiloxane의 Si-H 그룹에 hydrosilylation 이용하여 이중결합을 갖는 Poly(ethylene glycol)과 phenol을 공중합 시키고, 양 말단에 이중결합을 갖는 Polyethylene glycol을 이용하여 가교고분자를 합성하였다. Si-H 그룹의 몰수에 따라 각 가지와 가교량을 조절하였으며 합성된 고분자의 가교 전·후의 특징은 다음과 같다.

1. 액체 상태의 고분자의 경우 phenol 가지의 비율이 늘어날수록 점성이 높아지는 것을 눈으로 관찰 할 수 있을 만큼 높은 점성을 보였으며 그에 따른 이온전도도의 감소를 볼 수 있었다. 액체상태의 고분자의 경우 첨가제를 첨가 할수록 이온전도도는 급격히 증가하였고, 0.18%(부피비)일때 $2.8 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 였다.
2. 합성물을 가교시켰을 경우 액체 상태와 마찬가지로 phenol 가지의 비율이 늘어날수록 이온전도도는 10^{-5}S/cm 부터 급격히 감소하다가 phenol 비율이 60%가 넘어가면서 이온전도도 값은 10^{-7}S/cm 로 거의 일정해지는 것을 볼 수 있었다.
3. 가교시킨 합성물 중 이온전도도가 10^{-7}S/cm 이하로 떨어진 phenol 비율 60%의 합성물을 Propylene carbonate(LiClO₄ 1M) 용액을 이용하여 함침 시킨 결과 전고체 전해질로 사용했을 경우 10^{-7}S/cm 였던 이온 전도도가 함침비율 54%(두께)에서 10^{-4} 까지 증가한 것을 볼 수 있으며 이후의 두께에서는 이온 전도도의 감소를 보여 이온 전도도와 두께에 계산 식 이외의 영향이 있음을 알 수 있었다.
4. 생성된 합성물은 기본적으로 말랑말랑하고 투명한 고무의 형태를 가졌으며 가교된 합성물의 배합 비에 따라 온전한 필름을 합성할 수 있으나 phenol 비율 20 ~40%의 합성물의 경우 다루기 매우 어려울 만큼의 낮은 물성을 갖고 있었으며, 60 ~80%의 경우 인장강도를 측정할 정도의 물성은 아니지만 phenol 비율이 늘어날수록 강도가 늘어난 것은 확인 할 수 있었다.

참고문헌

1. J.Besenhard, Handbook of battery Materials, WILEY-VCH(1998)
2. 전기전자재료 24권 제6호(2011)23
3. A. Karthikeyan, P. Vinatier, and A. Levasseur, 'Study of lithium glassy solid electrolyte/ electrode interface by impedance analysis' Bull. Mater. Sci., 23, 179 (2000).
4. Kwon, Kyungok, Kim, Yeongeun and Ma, Jin Soo 'Safety Evaluation for the risk of explosion on Lithium Batteries' 한국화재소방학회 2011년도 춘계학술논문 발표회 논문집 2011 Apr. 22 , pp.371 - 375 , 2011
5. F. B. Dias, L. Plomp, J. B. Veldhuis, J. Power Sources 88,169 (2000).
6. C.A.Vincent, B. Scrosati, Modern Batteries An introduction to Electrochemical Power Sources, 2ndEd.,Arnold,London(1997)
7. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes,Noyes Publications, William Andrew Publishing, Park Ridge NJ. (1993).
8. Chemistry and Physics of carbon - A series of Advances, 5: Walker PL Jr, Deposition, Structure and properties of Pyrolytic Carbon, Marcel Dekker, CRC Press, Boca, Florida. (1969).
9. Kim, Sungsoo 'Recent Developments in Anode Materials for Li Secondary Batteries' Journal of the Korean Electrochemical Society Vol. 11, No. 3, 2008, 211-222
10. Park, Hongkyu 'The Research and Development Trend of Cathode Materials in Lithium Ion Battery' Journal of the Korean Electrochemical Society Vol. 11, No. 3, 2008, 197-210
11. P. Arora, Z.Zhang, Chem. Rev. 104, 4419 (2004).
12. Y. M. Lee, J. W. Kim, N. S. Choi, J. A. Lee, W. H. Seol, J. K. Park, J. Power Sources 139, 235 (2005).
13. G. Venugopal, J. Moore, J. Howard, S. Pandalwar, J. Power Sources 77, 34 (1999).

14. B.E. Blomgren, Lithium Batteries, Academic Press, New York(1983)
15. F. B. Dias, L. Plomp, J. B. Veldhuis, J. Power Sources 88, 169 (2000).
16. L.N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R.E. Colborn, G. Hutchins, Platinum Metals ev. 41 (1997) 66–75.
17. J. Stein, L.N. Lewis, Y. Gao, R.A. Scott, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 3693–3703.
18. Dennis Troegel, Jürgen Stohrer. ‘Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view’ Coordination Chemistry Reviews 255 (2011) 1440–1459
19. Z.C. Zhang, J.J. Jin, F. Bautista, L.J. Lyons, N. Shariatzadeh, D. Sherlock, K. Amine, R. West. Solid State Ionics 170 (2004) 233–238
20. Xiaosong Du, Zhidong Wang, Jia Huang, Silu Tao, Xianzhong Tang, Yadong Jiang. J Mater Sci (2009) 44:5872–5876

감사의 글

지난 대학원생활은 저에게 많은 것을 알게 해준 소중한 시간들이었습니다. 그동안 알게 된 모든 분들 그 소중한 분들께 감사의 말씀을 전합니다.

먼저 학부 때부터 약 5년 동안 항상 저에게 관심을 갖고 지켜봐주시고 이번 논문이 완성되기까지 세심한 지도와 배려로 많은 가르침을 주시고, 지금의 제가 있기 까지 아낌없는 도움을 주신 유지강 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 평생 지도교수님으로서 그 이상의 관심을 가져주시며 항상 저를 걱정해 주시던 최재곤 교수님, 항상 미소로 대해주시며 격려해주신 김준섭 교수님, 홍진후 교수님, 조훈 교수님 그리고 이창훈 교수님께도 감사의 말씀을 전해드립니다. 또한 다른 실험실 제자임에도 연구에 많은 조언을 주신 김현경 교수님과 대학원 생활에 있어서 많은 조언과 관심을 주신 손정선 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

논문이 완성되기까지 많은 도움을 주시며 격려해주신 물성 실험실 선배님들 정재원 선배님, 찬덕이형, 형주형, 지홍이형께 깊은 감사를 드리며, 실험실 생활동안 항상 정신적 지주가 되어주신 한아람 누님과 준연이누나 광환이형, 영민이형께 감사의 말씀을 전합니다. 그리고 항상 저를 도와주고 걱정해준 물성 실험실에 지은이와 란희, 또 대학원 사람들 슬비, 은정이, 규용이, 순종이, 혜련이, 은희, 희영이, 수경이, 흥곤이, 연웅이, 졸업한 진우와 종수와 성윤이에게도 감사의 말을 전합니다.

대학원 과정동안 처음부터 항상 함께하며 지금까지 저와 함께하고 있는 사랑하는 나래와 나래보다 늦게 알게 되었지만 사랑하는 예빈이 그리고 아버지, 어머니, 장인어른과 장모님 그리고 동생들, 처제에게 이 논문을 바치며 깊은 감사의 말씀을 드립니다.