

2008年 12月

碩士學位論文

광경화형 고분자 겔 전해질의
경화 및 전기화학 특성에 관한 연구

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

韓 昌 昊

광경화형 고분자 겔 전해질의 경화 및
전기화학 특성에 관한 연구

Cure Kinetics and Electrochemical Characteristics of
Radiation-Curable Polymer Gel Electrolytes

2008 年 12 月 8 日

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

韓 昌 昊

광경화형 고분자 겔 전해질의 경화 및
전기화학 특성에 관한 연구

指導教授 洪 鎭 厚

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2008 年 12 月

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

韓 昌 昊

韓 昌 昊의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 柳 志 江 印

委 員 朝鮮大學校 教授 洪 鎮 厚 印

委 員 朝鮮大學校 教授 金 炫 暻 印

2008 年 12 月

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

목 차

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

ABSTRACT

제 1 장 광경화형 고분자 겔 전해질의 경화 및 전기화학 특성에 관한 연구

제 1절. 서론	1
제 2절. Background	2
1. 고분자 겔 전해질의 제조방법	2
2. 분자사슬 내부에서 리튬염의 이동 메카니즘	4
제 3절. 실험	4
1. 자외선 경화조건	4
2. 전자선 경화조건	5
3. 실험재료	5
4. 자외선 및 전자선 경화형 고분자 겔 전해질 제작 과정	6
5. Photo-DSC (Photo-differential scanning calorimetry) 측정	8
6. FT-IR spectrometer 측정	8
7. 이온전도도 측정	9
8. TGA 측정	9
9. UTM(universal testing machine) 측정	10
10. UV 에 의해 경화된 고분자 겔 전해질의 무게 변화 측정	10
11. Scanning Electron Microscopy 측정	10

제 4절. 결과 및 고찰	12
1. 물리적 및 화학적 가교형 고분자 겔 전해질의 특징	12
2. Photo-DSC를 이용한 호스트 폴리머 구조에 따른 고분자 겔 전해질 조성물의 경 화성 평가	13
3. FT-IR spectroscopy를 이용한 호스트 고분자별 자외선 조사시간에 따른 고분자 겔 전해질 조성물의 경화성 및 인장강도 평가	17
4. A.C. Impedance 와 UTM을 이용한 호스트 고분자에 따른 고분자 겔 전해질의 이 온전도도 및 인장강도 평가	20
5. 호스트 고분자에 따른 고분자 겔 전해질의 열안정성 및 시간의 경과에 따른 전해 액 누수율 평가	23
6. 호스트 폴리머별 고분자 겔 전해질의 시간의 경과에 따른 이온전도도 변화와 형 태 변화	26
7. FT-IR/ATR spectroscopy를 이용한 전자선 조사선량에 따른 고분자 겔 전해질의 경화성 평가	29
8. SEM을 통한 전자선 조사량에 따른 고분자 겔 전해질의 모폴로지 분석	31
9. FT-IR/ATR spectroscopy를 이용한 자외선 및 전자선 경화형 고분자 겔 전해질 의 경화도 평가	33
10. 자외선 및 전자선 경화형 고분자 겔 전해질의 시간에 따른 전해액 누수율 평가 ..	35
11. 자외선 및 전자선 경화형 고분자 겔 전해질의 계면저항 및 인장강도	38
12. 자외선 및 전자선 경화형 고분자 겔 전해질의 열안정성 평가	41
제 5절. 결론	43
참고문헌	44

LIST OF FIGURES

Figure 1.1. Photo-DSC exotherms for photopolymerization of UV-curable Polymer Gel Electrolyte formulations at 25°C. Sample weight:3.0mg, light intensity:35mW/cm ²	14
Figure 1.2. Conversion profiles for photopolymerization of UV-curable Polymer Gel Electrolyte formulations.	15
Figure 1.3. FT-IR spectra of UV-cured Polymer Gel Electrolyte without Hydroxypropyl Cellulose 0% according to the UV curing time. light intensity: 56mW/cm ² at 310-440nm.	18
Figure 1.4. FTIR relative intensity ratios and tensile strenghts of formulations after 60s of UV curing.	19
Figure 1.5. The A.C Impedance plots of UV-curable Polymer Gel Electrolyte formulations.	21
Figure 1.6. The Ion conductivities and Tensile Strenghts in UV-curable Polymer Gel Electrolyte formulations.	22
Figure 1.7. The TGA data of UV-curable Polymer Gel Electrolyte formulations. ...	24
Figure 1.8. Relative weight loss of UV-Curable Polymer Gel Electrolyte formulations with time in a dry atmosphere.	25
Figure 1.9. The ion conductivities of UV-curable Polymer Gel Electrolyte formulations A with prolonged storage.	27
Figure 1.10. The photogram images of UV-curable Polymer Gel Electrolyte formulations after 30 days in a dry atmosphere.	29
Figure 1.11. FT-IR/ATR spectra of EB-cured Polymer Gel Electrolyte containing Hydroxypropyl Cellulose 1% as a function of the EB radiation intensity. (a) 0 kGy, (b) 0.3 kGy, (c) 0.6 kGy, (d) 2 kGy, (e) 4 kGy (f) 6 kGy. 30	
Figure 1.12. Plot of the FT-IR/ATR Conversion profile(810cm ⁻¹) of EB-cured Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%.	30
Figure 1.13. SEM images(3000×) of the surface of EB-cured Polymer Gel	

Electrolyte containing Hydroxypropyl Cellulose 1% as a function of the EB radiation intensity. (a) 0.6 kGy, (b) 2 kGy, (c) 4 kGy (d) 6 kGy. · 32

Figure 1.14. Comparison of the FT-IR/ATR spectra of EB- and UV-curable Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%, Sample thickness : $\sim 225\mu\text{m}$ (A) EB Intensity : 0.6 kGy , (B) UV Intensity : $56\text{mW}/\text{cm}^2$ 34

Figure 1.15. Comparison of the FT-IR/ATR Conversion profile(810cm^{-1}) of EB- and UV-curable Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%,. Sample thickness : $\sim 225\mu\text{m}$, (A) EB Intensity : 0.6 kGy ; UV Intensity : $56\text{mW}/\text{cm}^2$ 34

Figure 1.16. Comparison of Relative weight loss of EB- and UV-curable Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%. 36

Figure 1.17. Comparison of The A.C Impedance plots of EB- and UV-curable Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%. 37

Figure 1.18. Comparison of Ionic conductivities of EB- and UV-curable Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%, 37

Figure 1.19. Comparison of interfacial resistances of EB- and UV-curable Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%, 39

Figure 1.20. Comparison of Tensile Strengths of EB- and UV-curable Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%. 40

Figure 1.21. Comparison of TGA data of EB- and UV-curable Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%. 42

LIST OF TABLES

Table 1.1. Formulations of UV-curable Polymer Gel Electrolytes with different Host Polymer. Data Values are weight Percentages. (content of initiator (%) = $\text{TMPTA} \times 4\%$)	11
Table 1.2. Exotherm Data Obtained by Photo-DSC on the Photopolymerization of the Formulations Listed in Table 3.1	16

ABSTRACT

Cure Kinetics and Electrochemical Characteristics of Radiation-Curable Polymer Gel Electrolytes

Chang-Ho, Han

Advisor : Prof. Jin-Who, Hong Ph.D.

Department of advanced parts and
materials & Engineering, Graduate School,
Chosun University

(1) Various polymer gel electrolytes based on the mixture of trimethylolpropane triacrylate(TMPTA) monomer, host polymers, and the liquid electrolyte (1M LiClO₄/EC/PC) were prepared by UV- and EB-curing. Specially, the influence of the structures of host polymers(hydroxypropyl cellulose (HPC), poly(acrylonitrile) (PAN), poly(ethylene oxide) (PEO), poly(vinylidene fluoride) (PVdF), poly(styrene/acrylonitrile)) on the solvent retention ability, mechanical strength, ion conductivity and curing behavior of UV- and EB-curable gel electrolytes were investigated. UV-cured gel electrolyte with HPC host polymer showed the best solvent retention ability and the ion conductivity of 3.8×10^{-3} S/cm at 25°C. with reasonable mechanical properties.

제1장 광경화형 고분자 겔 전해질의 경화 및 전기화학 특성에 관한 연구

제 1 절 서론

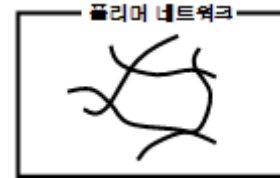
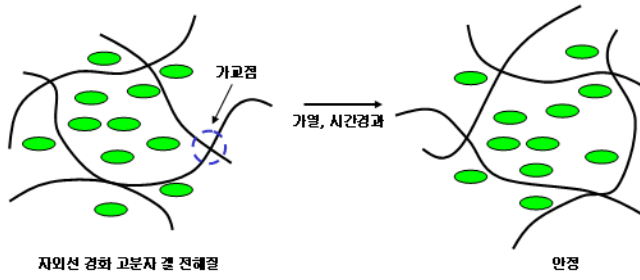
광경화형 재료들에 대한 연구는 환경친화적 특성, 수초내의 빠른 반응성 및 코팅제, 잉크재료, 치과용 재료, 광학소재, 전자재료 등과 같은 다양한 분야에 응용 가능하기 때문에 세계적으로 많은 각광을 받고 있다[1-3]. 특히, 최근들어 전자산업분야에서 고체 고분자 전해질을 제작하는데 자외선 경화형 재료들이 많이 사용되어지며, 이를 통하여 고성능 이차전지를 개발함으로써 전기자동차와 휴대용 전자제품등에 응용하여 상용화하기위한 연구 및 개발이 폭넓게 이루어지고 있다[4-5]. 전형적인 고체 고분자 전해질은 대부분 polyester-based systems 이다. 높은 이온전도도를 갖기 위해서는 국지 고분자 사슬의 완화능력 즉 무정형 고분자의 낮은 Tg 가 요구된다[6]. 지금까지 polyester-based systems에 대한 광범위한 연구가 진행되었지만, 실제 응용에서 요구되어지는 상온에서의 이온전도도 ($\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) 에 미치지 못하는 $\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 으로 제한되어 있다. 이러한 고체 고분자 전해질의 단점을 극복하기 위하여, 본 연구에서는 광경화형 고분자 겔 전해질에 대한 연구를 진행하였다. 고분자 겔 전해질은 가소제로 인한 이온의 빠른 운동성과 고분자 매트릭스에 의해 기계적 안정성을 유지할 수 있기 때문에 가장 장래성 있는 고체 고분자 전해질 시스템으로 검토된다[7]. 고분자 겔 전해질은 뼈대역할을 하는 고분자와 모노머의 물리적 혹은 화학적 가교 결합을 통하여, 가소제 및 염을 안정적으로 유지하여 대기중의 높은 이온전도도와 충분한 기계적 물성을 나타낸다. 고분자 겔 전해질의 구조적 역할을 할 수 있는 고분자로써 polyacrylonitrile (PAN)[8], poly(acrylonitrile-methyl methacrylate) (PMMA)[9], poly(vinylidene fluoride) (PVdF)[10], poly(ethylene oxide) (PEO)[11]. and poly(vinylidene fluoride)-hexafluoro propylene (PVdF-HFP) copolymer[12-13] 등이 사용되어지고 있다. 본 논문에서는 고분자로 Cellulose 계열의 Hydroxypropyl cellulose를 사용하여 다양한 폴리머들과의 특징을 비교 분석 하였다. 이러한 이유

는 Cellulose는 자연계의 풍부하게 존재하며, 우수한 기계적 특성을 나타내기 때문이다. 게다가 생분해가 가능하며, 재사용이 가능하기 때문에 이를 이용한 고분자 겔 전해질의 연구에 잠재적인 가능성이 있을 것으로 예상된다. 본 논문에서는 고분자로 Hydroxypropyl cellulose (HPC), 모노머로 Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), 자유라디칼 개시제로 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one (Darocur 1173) 그리고 전해액으로 1 M LiClO₄(EC/PC)를 사용하여 전자선 및 자외선으로 경화시켜 고분자 겔 전해질을 제조 하였고, 이에 따른 고분자 겔 전해질의 특성에 관하여 경화거동, 이온전도도, 기계적 특성의 관점에서 조사하였다.

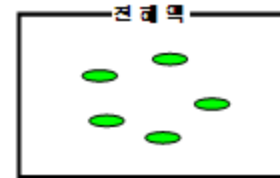
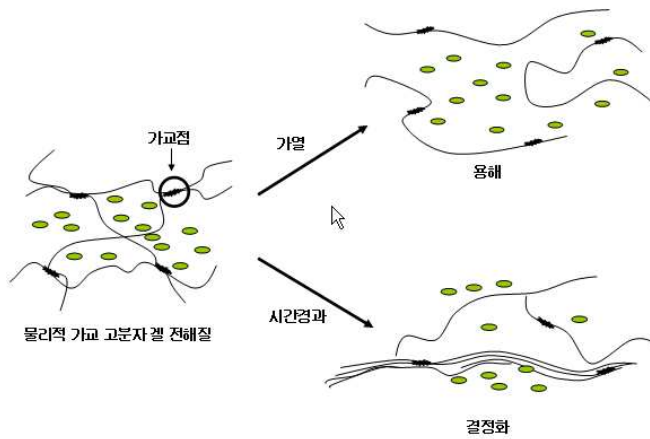
제 2 절 *Background*

1. 고분자 겔 전해질의 제조방법

고분자 겔 전해질은 다량의 유기 액체 전해질을 고분자에 함침시켜 겔화하여 얻어지는 고분자 전해질이다. 고분자 겔 전해질은 크게 물리적 가교에 의해 만들어지는 방법과 화학적 가교에 의해 만들어지는 방법으로 구분되어 진다. 고분자 매트릭스내 사슬의 상호 작용으로 결정성을 유발하게 되고 이러한 부분적인 결정화는 물리적인 가교역할을 하게 되어 고분자 겔 전해질의 기계적 물성을 유지할 수 있다. 화학적 가교는 고분자 사슬이 화학적 결합을 통하여 가교되어진다. 물리적인 가교에 의하여 제조된 고분자 전해질은 염에 의하여 팽윤되거나 용해될 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 자외선 및 전자선을 이용하여 화학적 가교에 의해 고분자 겔 전해질을 제조하였으며, 이를 Scheme 1에 나타내었다.



<화학적 가교>

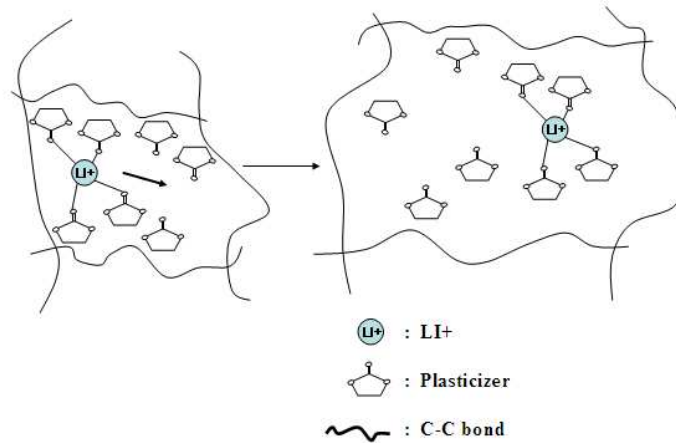


< 물리적 가교 >

Scheme 1. 물리적 및 화학적 가교에 의한 고분자 겔 전해질 모델.

2. 분자사슬 내부에서 리튬염의 이동 메카니즘

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



Scheme 2. 매트릭스 내부의 이온의 이동

제 3 절 실험

1. 자외선 경화조건

자외선 경화형 고분자 겔 전해질을 얻기 위하여 채택된 배합물을 고속교반기를 사용하여 1 시간 동안 교반 후 초음파 세척기를 사용하여 27℃에서 10 분 동안 유지하였다. 그런 다음 Slide Glass 사이에 배합된 고분자 겔 전해질 조성물을 도포한 후 225 μ m 두께의 도막을 얻었다. 그런 다음 80 W/cm의 metal halide lamp(EPOS UV System)로 윗면과 밑면을 각각 30 초동안 경화시켰고 이때 UV intensity는 56mW/cm² 였다.

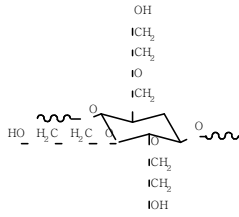
2. 전자선 경화조건

전자선 경화형 고분자 겔 전해질을 얻기 위하여 배합된 조성물을 고속교반기를 사용하여 1 시간 동안 교반 후 초음파 세척기를 사용하여 27℃에서 10 분 동안 유지하였다. 그런 다음 Slide Glass 사이에 배합된 고분자 겔 전해질 조성물을 도포한 후 225 μ m 두께의 도막을 얻었다. EB 경화기는 EB-Tech사의 Accelerator ELV-8를 사용하여 행하였으며 질소퍼징 없이 컨베이어 속도 10m/min으로 하고 실온에서 전류 1.25 mA, 가속에너지 2.5 Mev 의 조건으로 선량을 각각 0.3, 0.6, 2, 4, 6 kGy로 달리 하여 도막을 제조하였다.

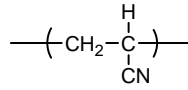
3. 실험재료

본 실험에서는 Monomer로 Sartomer사의 TMPTA(Trimethylolpropane), 광개시제로는 Ciba-Geigy사의 DC1173(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one)를 사용하였으며, Host Polymer로 높은 극성기를 가지며, 전해액과의 상용성이 우수한 Scientific Polymer Products사의 HPC(Hydroxypropyl Cellulose)와 상대적으로 상용성이 낮은 poly(acrylonitrile) (PAN), poly(ethylene oxide) (PEO), poly(vinylidene fluoride) (PVdF), poly(styrene/acrylonitrile) (PS-PAN)를 사용하였다. 전해액으로 Technosemichem사의 Ethylene carbonate(EC)/propylene carbonate(PC) (1/1, V/V) containing 1 M LiClO₄(EC/PC) 를 사용하여 Host Polymer 의 함량에 따른 배합을 하였다. 위의 재료들의 구조를 Scheme 1에 간략하게 나타내었다.

● *Host polymer*

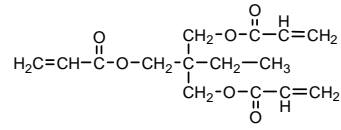


Hydroxypropyl cellulose(HPC)

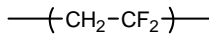


Polyacrylonitrile(PAN)

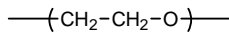
● *Monomer*



Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)

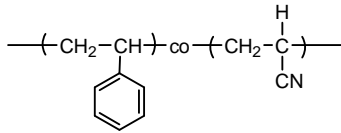


Polyvinylidene fluoride(PVdF)

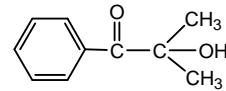


Polyethyleneoxide(P대)

● *Initiator*



Poly(styrene/acrylonitrile) (PS-PAN)

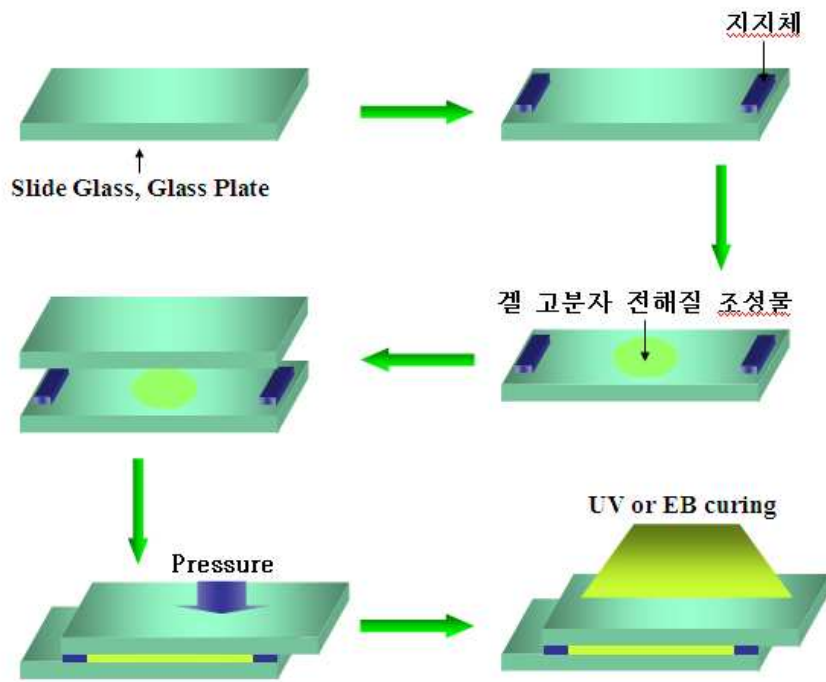


2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one
(DC1173)

Scheme 1. 재료의 구조

4. 자외선 및 전자선 경화형 고분자 겔 전해질 제작 과정

겔 고분자 전해질은 라미네이팅 방법으로 제작하였으며 그 과정을 Scheme 4에 나타내었다. 투명한 Slide Glass 사이에 고분자 겔 전해질 조성물을 코팅 후 자외선 및 전자선으로 경화시켜 손쉽게 고분자 겔 전해질을 제작할 수 있었다. 고분자 겔 전해질의 두께 조절을 위하여 하단의 Slide Glass의 양쪽 끝에 지지체를 부착함으로써 두께를 조절할 수 있었다. 이와같은 방법으로 제작된 고분자 겔 전해질은 제작과정이 간단하고, 질소 퍼징이 필요 없으며, 균일한 두께의 고분자 겔 전해질을 제작할 수 있는 장점이 있다. Scheme 5에 제작된 고분자 겔 전해질의 사진을 첨부 하였다.



Scheme 4. 광경화형 고분자 겔 전해질 제작 과정



Scheme 5. 제작된 고분자 겔 전해질 (5 cm × 8 cm)

5. Photo-DSC (Photo-differential scanning calorimetry) 측정

Photo-DSC 실험은 TA Instruments사의 TA 5000/DPC System 기기를 이용하여 진행하였다. 광원은 200 W 고압 수은 램프이며 광량은 $36\text{mW}/\text{cm}^2$ (285-440nm) 였다. 각 시료는 약 3.0 mg 정도로 질소 분위기 하에서 경화되었다. 25 °C의 등온 과정에서 얻어진 발열량은 833 W/g이었고, 이를 완전 경화된 수지의 발열량 (ΔH_{total})으로 간주하였다. Photo-DSC 실험결과는 TA Instruments Software를 이용하여 분석하였다.

Photo-DSC는 기본적으로 온도 조절이 가능한 환경 하에서 시료를 UV에 노출시켰을 때 시료의 광화학반응으로 수반되는 흡열 또는 발열량을 측정하는 기기이다. 이 기기는 시료의 온도를 일정 속도로 승온, 냉각 혹은 유지 시 발생하는 기준시료와 측정시료간의 열흐름(heat flow)의 차이를 측정함으로써 시료의 흡열/발열 혹은 열용량(heat capacity)의 변화에 의한 전이점을 측정하는 DSC(Differential Scanning Calorimeter)에 UV를 조사할 수 있게 개조한 열분석기의 일종이다.

6. FT-IR spectrometer 측정

자외선 조사시간에 따른 고분자 겔 전해질의 경화도는 Perkin Elmer GX spectrometer를 이용 측정하였다. 측정용 sample KBr window 한쪽에 소량의 고분자 겔 전해질 조성물을 도포 후 KBr window로 덮고 일정시간 압력을 가하여 제작 하였다. 측정시 resolution은 4cm^{-1} 이었으며, 스캔횟수는 각 sample 마다 128회 실시하였다.

전자빔에 의해 경화된 고분자 겔 전해질의 경화도는 ATR 악세사리 (PIKE)가 장착된 Perkin Elmer GX spectrometer를 이용 측정하였다. 전자선에 의해 경화된 고분자 겔 전해질을 Slide Glass에서 분리하여 적외선 분광기의 적외선이 입사광 45° 각도로 투과 반사되는 ZnSe cell에 일정 압력으로 눌러 고정 시킨 후 측정하였다. ZnSe cell의 샘플 투과 깊이는 $2\mu\text{m}$ 이다.

7. 이온전도도 측정

이온전도도 실험은 Solatron 사의 Solatron 1260 기기를 이용하여 진행 하였으며, Solatron 1260 frequency response analysis (FRA)를 이용하여 분석하였다. 겔 고분자 전해질 수지를 Slide Glass 사이에 도포 후 자외선 및 전자선 경화에 의해 제작된 고분자 겔 전해질 기재에서 분리 후 서스판에 결합하여 셀을 제작하였다. Frequency는 1Hz~1MHz, Amplitude는 1V로 하여 벌크저항과 계면저항을 측정하였다. 측정된 벌크저항을 이온전도도 식(1.2)에 대입하여 이온전도도를 구하였다.

$$\text{이온전도도}(\sigma) = \frac{d}{Rb \times S} \dots\dots\dots(1.2)$$

$$Rb = \text{저항} \left(\frac{1}{\sigma} \right)$$

$$S = \text{넓이} (\text{cm}^2)$$

$$d = \text{두께} (\text{cm})$$

8. TGA 측정

경화된 겔 고분자 전해질의 열안정성을 조사하기 위해 Thermogravimetric Analyzer(TGA)를 사용하였다. TGA를 이용하여 질소 분위기 하에서 300℃까지 승온속도 10℃/min로 하여 측정하였다.

9. UTM(*universal testing machine*) 측정

경화된 겔 고분자 전해질의 인장강도는 Tinius Olsen사의 UTM(*universal testing machine*) H5KS를 사용하여 측정하였다. 인장강도 측정을 위하여 겔 고분자 전해질 수지를 Slide Glass 사이에 도포 후 자외선 및 전자선 경화에 의해 제작된 고분자 겔 전해질 기재에서 분리 후 두께 225 μ m, 넓이 2cm \times 4cm의 시편을 제작하였다. crosshead 속도는 50mm/min, 5회 반복 측정하여 평균값을 산출하였다.

10. 자외선 및 전자선에 의해 경화된 고분자 겔 전해질의 무게 변화 측정

자외선에 및 전자선에 의해 경화된 고분자 겔 전해질을 Slide Glass에서 분리하여 일정시간이 지난 후 전해액이 새어나와 증발된 무게를 측정하였다. UV 경화에 의해 경화된 고분자 겔 전해질의 초기 무게는 Slide Glass에서 분리 후 표면의 묻어 있는 전해액을 닦은 후 측정하였으며, 240min 간격으로 3120min 까지의 무게 변화를 측정하였다.

11. Scanning Electron Microscopy

자외선 및 전자선에 의해 경화된 고분자 겔 전해질의 표면 모폴로지를 확인하기 위하여 Hitachi사의 Hitachi S-4800을 사용하였다. 배율은 3000배로 하였으며, 표면의 전해액의 균열을 확인하였다.

Table 2.1. Formulations of UV-curable Polymer Gel Electrolytes with different Host Polymer. Data Values are weight Percentages. (content of initiator (%) = TMPTA×4%)

Component	HPC	PVdF	PEO	PS-PAN	PAN
Hydroxypropyl cellulose	1	-	-	-	-
Polyvinylchloride	-	1	-	-	-
Polyethyleneoxide	-	-	1	-	-
Poly(styrene/acrylonitrile)	-	-	-	1	-
Polyacrylonitrile	-	-	-	-	1
TMPTA	19	19	19	19	19
1M LiClO ₄ (EC/PC)	80	80	80	80	80
DC1173	4	4	4	4	4

제 4 절 결과 및 고찰

1. 물리적 및 화학적 가교형 고분자 겔 전해질의 특징

일반적으로 고분자 겔 전해질은 다량의 유기 액체 전해질을 고분자에 함침시켜 겔화하여 얻어지는 고분자 전해질이다. 고분자 겔 전해질은 크게 물리적 가교에 의해 만들어지는 방법과 화학적 가교에 의해 만들어지는 방법으로 구분되어 진다.

고분자 매트릭스내 사슬의 상호 작용으로 결정성을 유발하게 되고 이러한 부분적인 결정화는 물리적인 가교역할을 하게 되어 고분자 겔 전해질의 기계적 물성을 유지할 수 있다. 화학적 가교는 고분자 사슬이 화학적 결합을 통하여 가교되어 진다. 물리적인 가교에 의하여 제조된 고분자 겔 전해질은 열에 의하여 팽윤되거나 용해될 수 있으며, 시간이 지남에 따라 용매가 유출되는 단점을 가지고 있다.

그러나 화학적 가교에 의하여 제조된 고분자 겔 전해질은 열적으로 안정하여 시간에 따른 구조의 변화가 거의 없다[13-15]. 본 연구에서는 전해액에 용해된 고분자에 광경화 모노머와 개시제가 포함된 조성물에 자외선을 조사시켜 고분자 겔 전해질을 제조하였다. 고분자 겔 전해질에 사용되는 고분자들은 HPC(Hydroxypropyl Cellulose), poly(acrylonitrile) (PAN), poly(ethylene oxide) (PEO), poly(vinylidene fluoride) (PVdF), poly(styrene/acrylonitrile) (PS-PAN)을 사용하였으며, 용매로는 고분자를 잘 녹이며, 유전율이 높아 전해질 염을 잘 해리시킬 수 있고, 비등점이 높아 필름 형태로 만든 후에도 함량의 변화가 작고, 고분자 필름 속에서 가소제의 역할을 할 수 있는 propylene carbonate (PC), ethylene carbonate (EC)를 사용하였다. Table 1.1에 1 M LiClO₄(EC/PC) 와 TMPTA 그리고 개시제에 고분자의 종류별로 추구하여 구성된 자외선 경화형 고분자 겔 전해질 조성물의 배합을 나타내었다.

2. Photo-DSC를 이용한 호스트 폴리머 구조에 따른 고분자 겔 전해질 조성물의 경화성 평가

Photo-DSC를 이용하여 고분자 겔 전해질의 광중합과정중의 동력학적 거동을 파악할 수 있으므로, 고분자의 구조적 영향에 따른 동력학적 거동을 비교 분석하였다. 또한 Photo-DSC로 얻은 발열데이터로 전환율에 미치는 호스트 폴리머의 영향을 조사하였다. Figure 1.1과 Figure 1.2에 자외선 경화형 고분자 겔 전해질의 Photo-DSC 발열곡선과 전환율을 나타내었으며, Table 1.2에는 Figure 1.1로부터 얻은 ΔH , Conversion, Induction Time, Peak Maximum을 정리하여 나타내었다.

Figure 1.2와 Table 1.2를 통하여 호스트 폴리머로 HPC를 사용한 조성물의 ΔH 와 Conversion이 가장 높은 값을 나타내는 것을 확인하였다. 또한 경화속도의 척도가 되는 Induction Time과 Peak Maximum의 수치가 가장 낮음을 알 수 있는데, 이는 경화속도가 다른 고분자 겔 전해질 조성물의 비하여 빠르다는 것을 의미한다[16-17]. 위의 결과로부터 호스트 폴리머로 HPC를 사용하였을 경우 다른 조성물에 비해 월등히 높은 경화도와 경화속도를 나타내는 것을 알 수 있는데, 이는 HPC의 구조에 포함된 에테르기가 용매에 대한 우수한 용해도 특성을 나타내어 고분자 겔 전해질 조성물의 상용성을 높여주었으며 사슬들간 연쇄 결합의 확산 운동성을 증가시켜 고분자 겔 전해질의 경화반응을 향상 시켜주었다.

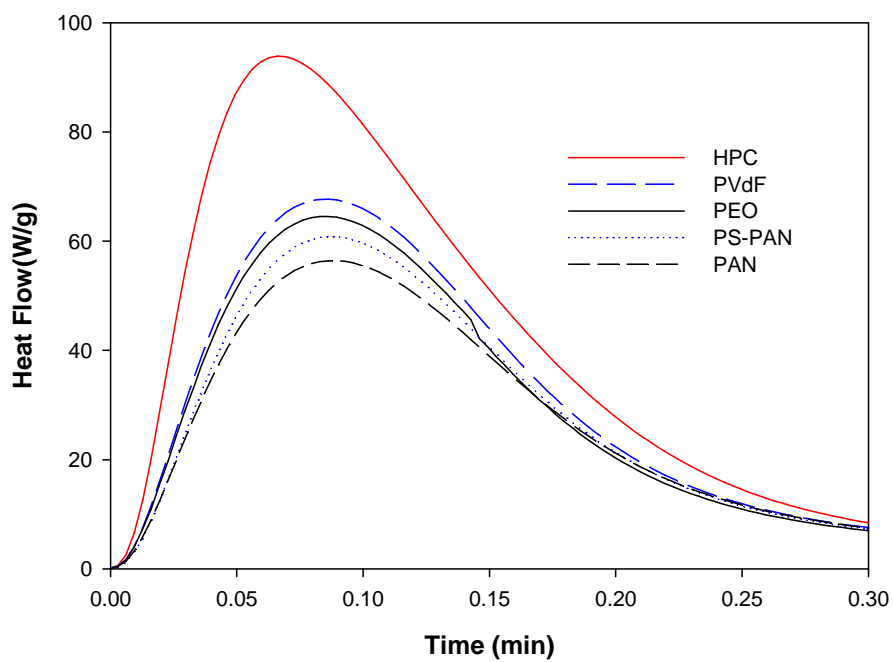


Figure 1.1. Photo-DSC exotherms for photopolymerization of UV-curable Polymer Gel Electrolyte formulations at 25°C. Sample weight:3.0mg, light intensity:35mW/cm²

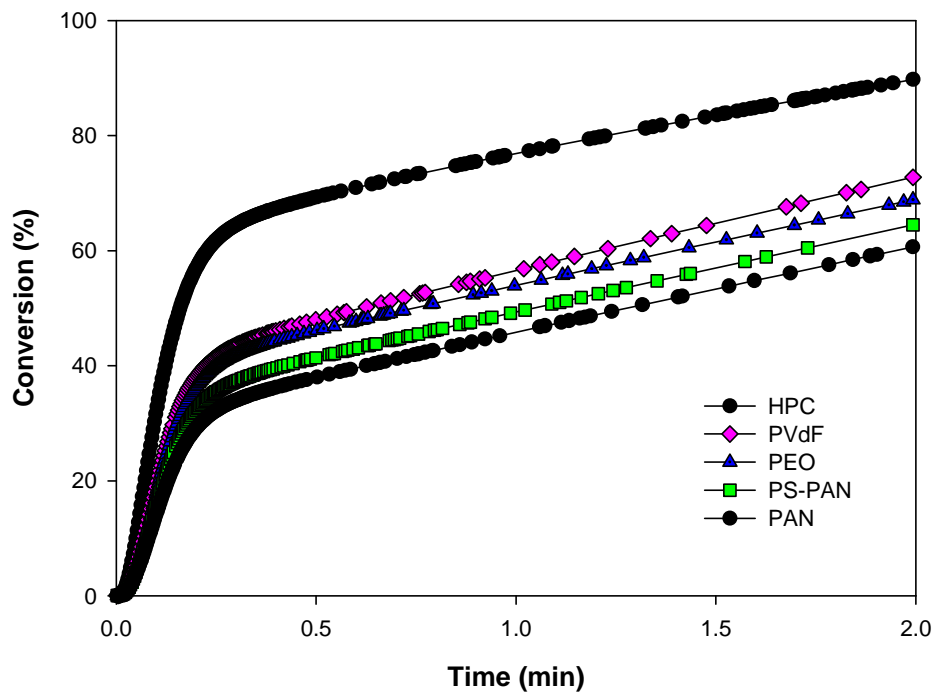


Figure 1.2. Conversion profiles for photopolymerization of UV-curable Polymer Gel Electrolyte formulations.

Table 1.2. Exotherm Datas Obtained by Photo-DSC on the Photopolymerization of the Formulations Listed in Table 2.1.

Formulation	$\Delta H(W/g)$	Conversion (%)	Induction Time (sec)	Peak Maximum (sec)
HPC	833	90	1.10	0.05
PVdF	666	72	1.32	0.07
PEO	631	68	1.38	0.08
PS-PAN	592	64	1.40	0.09
PAN	555	60	1.45	0.09

3. FT-IR spectroscopy를 이용한 호스트 고분자별 자외선 조사시간에 따른 고분자 겔 전해질 조성물의 경화성 및 인장강도 평가

Figure 1.3.은 FT-IR spectroscopy를 이용하여 호스트 폴리머로 HPC를 함유한 고분자 겔 조성물의 자외선 조사 시간에 따른 스펙트럼 결과이다.

여기서 2989 cm^{-1} 의 흡수피크는 CH_2 의 C-H stretching vibration에 의한 것으로서 광경화반응이 일어나는 동안 상대적으로 안정할 것으로 생각되어 내부 기준피크로 사용하였고, 810 cm^{-1} 의 흡수피크는 아크릴레이트기의 =CH deformation modes에 의한 것으로서, 광경화반응이 진행되는 동안 크기가 계속 감소하기 때문에 경화도의 척도로서 사용하였다[18-19].

Figure 1.4.는 구조적으로 다른 고분자를 함유한 고분자 겔 전해질 조성물들에 60sec동안 자외선을 조사후 ($810\text{cm}^{-1}/2989\text{cm}^{-1}$)의 피크를 이용하여 Relative Intensity와 인장강도를 비교하여 나타낸 것이다. HPC의 Relative Intensity가 가장 낮은 값을 나타내었으며, PAN을 함유한 고분자 겔 전해질 조성물의 값이 가장 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 HPC외의 다른 고분자들의 경우 상용성이 좋지 못하여, 자외선 경화시 고분자 입자들이 빛을 차단하는 역할을 함으로써 아크릴레이트 그룹의 반응성을 저하시켜 결국에는 경화반응을 저하시키는 원인으로 작용하였으며, 경화반응이 높을수록 고분자 겔 전해질의 인장강도는 증가하였다. 이러한 결과를 통하여 고분자 겔 전해질 조성물의 경화반응성이 인장강도에 직접적인 영향을 미치는 것을 확인 하였다.

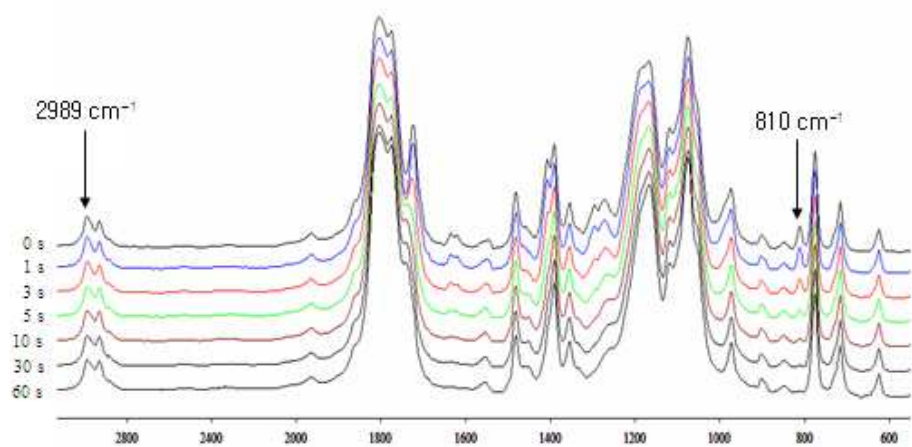


Figure 1.3. FT-IR spectra of UV-cured Polymer Gel Electrolyte without Hydroxylpropyl Cellulose 0% according to the UV curing time. light intensity: 56mW/cm² at 310-440nm.

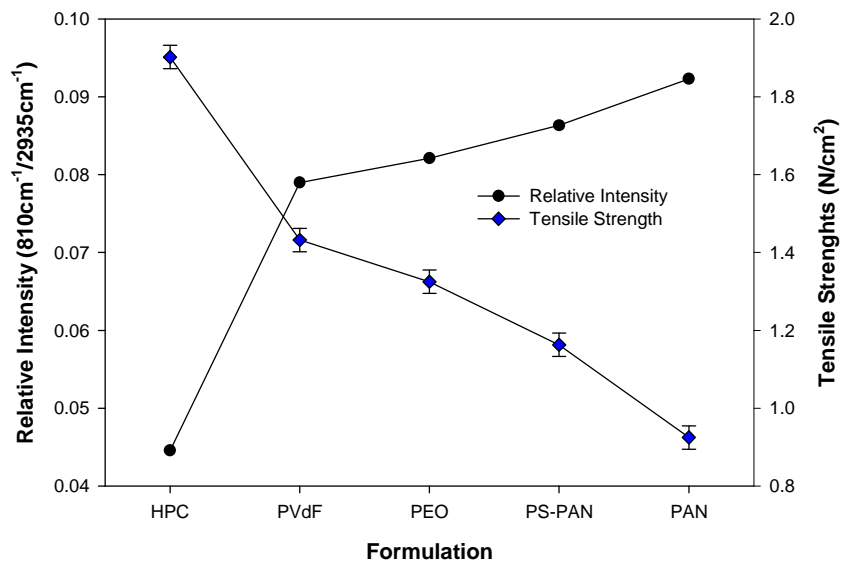


Figure 1.4. FT-IR relative intensity ratios and tensile strengths of formulations after 60s of UV curing.

4. A.C. Impedance 와 UTM을 이용한 호스트 고분자에 따른 고분자 겔 전해질의 이온전도도 및 인장강도 평가

Figure 1.5은 고분자 종류에 따른 고분자 겔 전해질의 A.C. Impedance plots을 나타낸 것이며, 여기서 얻어진 벌크저항 값을 이온전도도 수식에 대입하여 이온전도도 값을 구하였으며, 이를 인장강도와 함께 그려 Figure 1.6에 나타내었다. 상대적으로 가교밀도가 낮을수록 이온 전도도 값이 높게 나타났으며, 가교밀도가 가장 낮은 PAN을 함유한 고분자 겔 전해질의 이온전도도의 경우 상온에서 $4.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 를 나타내어 가장 높은 이온전도도를 나타내었다. 그러나 HPC를 함유한 고분자 겔 전해질의 이온전도도가 $3.8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 로 PAN과 거의 비슷한 성능을 나타내었다. 가장 높은 가교밀도를 보이는 HPC가 예상외의 우수한 이온전도도를 갖는 원인은 전해액과 경화조성물과의 높은 상용성으로 인해 고분자 겔 전해질 내에서 이온의 이동시 장애를 최소화 하여 주기 때문이다. 그러나 HPC를 제외한 다른 고분자들은 고분자 겔 전해질을 이루는 주성분들과 혼합되지 못하여 입자들이 따로 분리됨에 따라 이온의 이동성을 방해함으로써 저항값을 증가시켜 이온전도도를 감소시키는 요인으로 작용 하였다. 이로인하여 고분자의 우수한 상용성은 고분자 겔 전해질의 가교밀도를 향상시켜 우수한 기계적 물성과 높은 이온전도도를 갖는데 중요한 요인으로 작용하는 것을 확인하였다.

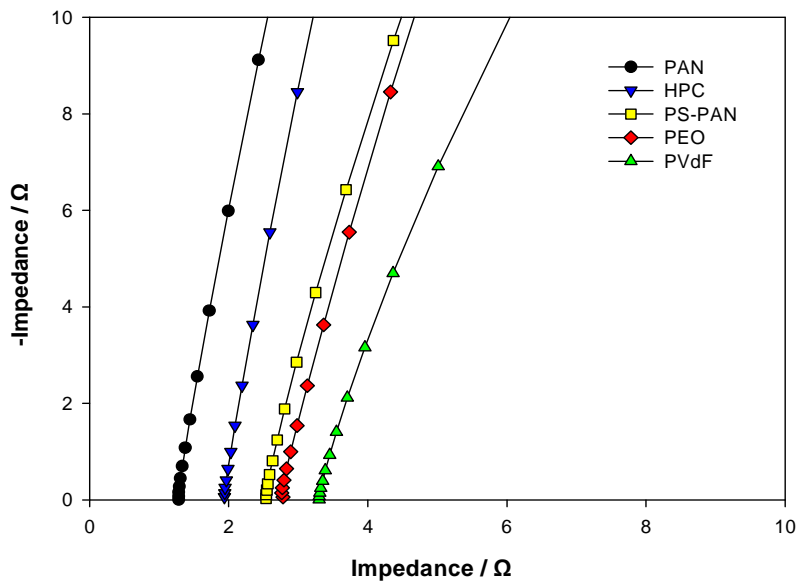


Figure 1.5. The A.C Impedance plots of UV-cured Polymer Gel Electrolyte formulations.

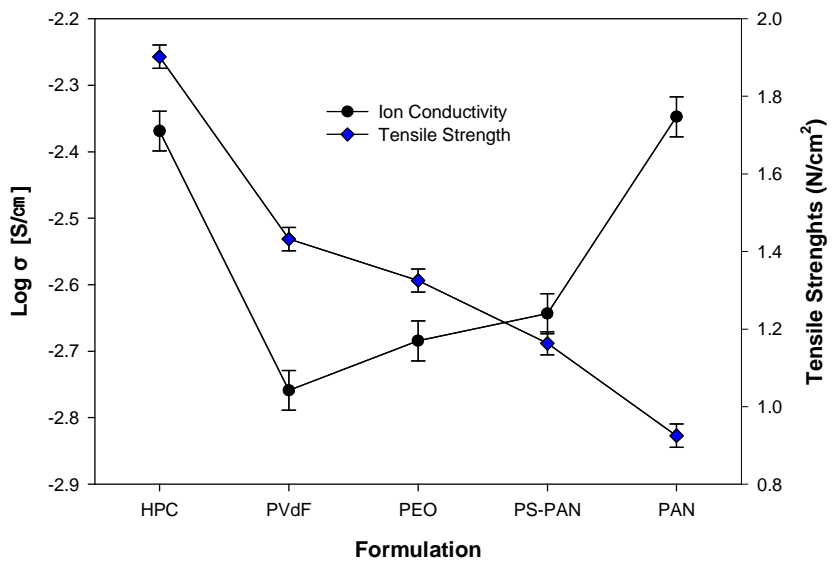


Figure 1.6. The Ion conductivities and Tensile Strengths in UV-cured Polymer Gel Electrolyte formulations.

5. 호스트 고분자에 따른 고분자 겔 전해질의 열안정성 및 시간의 경과에 따른 전해액 누수율 평가

Figure 1.7은 다양한 고분자를 함유한 고분자 겔 전해질의 TGA 측정 결과를 나타낸 것으로 가교밀도가 높아질수록 가소제의 최초 분해되는 온도가 점차 증가되며 고온에서 열안정성이 향상되는 것을 확인하였다. 이러한 이유는 이미 앞에서 언급했듯이 고분자 겔 전해질의 cross-link density가 높아져 치밀한 매트릭스내에 가소제가 안정적으로 함침 됨으로써 전해액의 누수로 인한 증발이 최소화 되었으며, 특히 높은 상용성을 보이는 HPC를 함유한 고분자 겔 전해질의 경우 가소제의 초기 분해온도와 최종 분해온도가 다른 호스트 폴리머로 구성된 고분자 겔 전해질들과 비교하였을 때 월등히 높게 나타남에 따라 높은 이온전도도와 기계적 물성과 함께 우수한 열안정성을 나타내는 것으로 나타났다. HPC로 구성된 고분자 겔 전해질의 고온에서 가소제의 증발이 특히 낮은 또 다른 이유로는 HPC의 말단에 위치한 하이드록시기(O-H)가 가소제의 카보닐기(C=O)와 강한 수소결합을 함으로써 매트릭스로부터 전해액이 해리되는 것을 방지하였기 때문이다. 이러한 수소결합 매커니즘을 Scheme 6.에 나타내었다. Figure 1.8은 UV 경화 고분자 겔 전해질을 실온상태에서 방치 후 시간이 경과됨에 따라 전해액이 누수되어 증발되면서 나타나는 고분자 겔 전해질내의 전해액의 무게 변화를 나타낸 것이다. 측정대상 고분자 겔 전해질 모두 시간이 경과됨에 따라 전해액이 점차 증발되어 전체적인 무게가 감소하는 경향을 나타내었지만, HPC가 함유된 고분자 겔 전해질의 경우 시간이 경과하여도 전해액 누수가 가장 적게 나타났다. 이는 HPC가 높은 극성기를 지니고 있으며, 높은 유전상수로 인해 고분자 겔 전해질내의 전해액이 누수 되어 증발되는 것을 방지해주며, 또한 다른 고분자들과 비교하여 높은 상용성으로 인한 높은 가교밀도로 인해 치밀한 구조로 형성된 네트워크가 전해액 누수를 최소화 시켜준 것으로 생각된다.

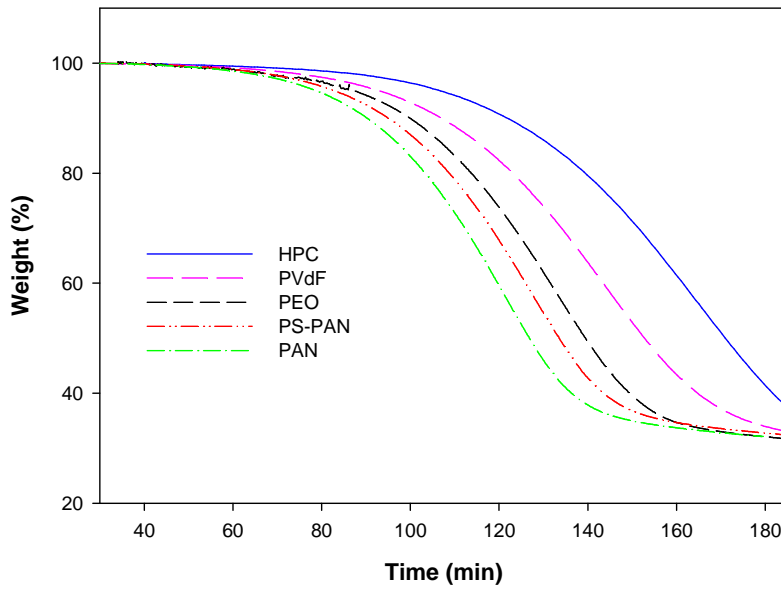
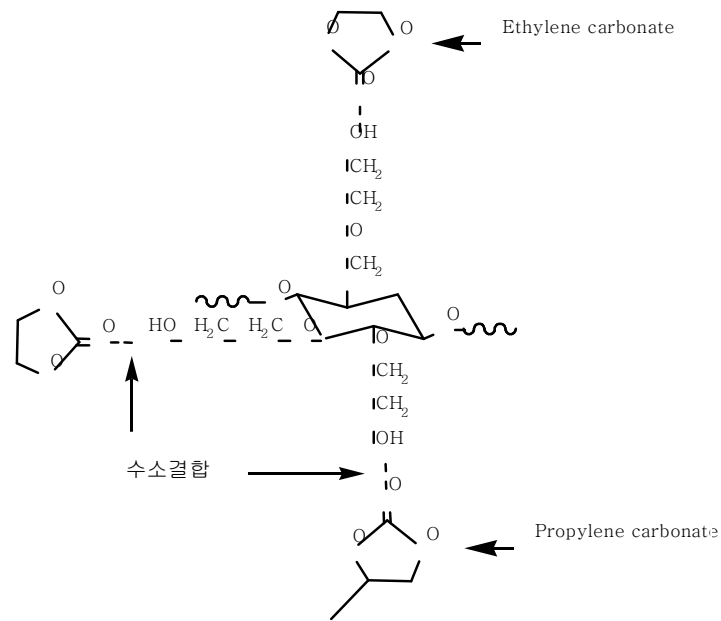


Figure 1.7. The TGA datas of UV-cured Polymer Gel Electrolyte formulations.



Scheme 6. 가소제와 HPC의 수소결합 형태.

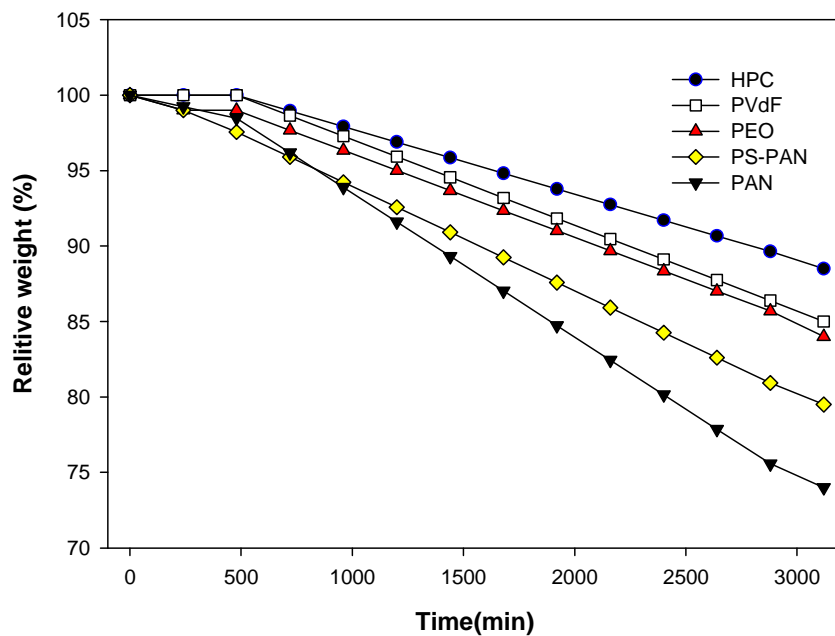


Figure 1.8. Relative weight loss of UV-Cured Polymer Gel Electrolyte formulations with time in a dry atmosphere.

6. 호스트 폴리머별 고분자 겔 전해질의 시간의 경과에 따른 이온전도도 변화와 형태 변화

Figure 1.9는 고분자 겔 전해질의 시간의 경과에 따른 이온전도도를 나타낸 것이다. 전반적으로 시간이 지남에 따라 고분자 겔 전해질의 전해액 누수로 인하여 이온전도도가 감소하였다. 특히 PAN을 함유한 고분자 겔 전해질의 초기 이온전도도는 $4.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 로 높은 값을 나타내었지만 30일 경과 후 $5.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 로 급격히 저하되어 가장 낮은 이온전도도를 나타내었다. 그렇지만 HPC를 함유한 고분자 겔 전해질의 경우 30일 경과 후에도 초기와 비슷한 수준의 이온전도도를 나타내었다. Figure 1.10은 고분자 겔 전해질을 상온에서 30일 동안 방치 후 형상의 변화를 사진으로 찍어 나타낸 것이다. 유일하게 HPC를 함유한 고분자 겔 전해질을 제외하고 나머지는 모두 파손된 것을 확인 하였다.

HPC 이외의 다른 고분자를 함유한 고분자 겔 전해질의 경우 전해액과의 낮은 상용성으로 인하여 경화 후 치밀하고 튼튼한 네트워크를 형성하지 못하게 됨으로써 시간이 지남에 따라 전해액의 누수가 점차 증가되어 네트워크 내부의 수축이 진행됨으로 인하여 사슬들간의 약한 결합이 끊어져 고분자 겔 전해질이 파손된 것으로 판단된다.

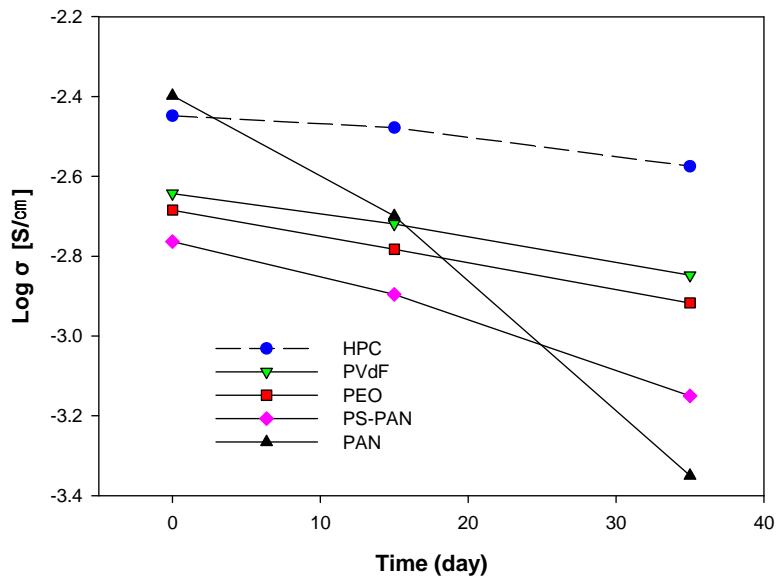


Figure 1.9. The ion conductivities of UV-cured Polymer Gel Electrolyte formulations with prolonged storage.



HPC



PVdF



PEO



PS-PAN



PAN

Figure 1.10. The photogram images of UV-cured Polymer Gel Electrolyte formulations after 30 days in a dry atmosphere.

7. FT-IR/ATR spectroscopy를 이용한 전자선 조사선량에 따른 고분자 겔 전해질의 경화성 평가

일반적으로 공업용 전자선(EB) 가속기는 대개 100 Kev ~ 10 Mev 의 에너지를 갖고 있으며 적외선(IR), 자외선(UV)등의 전자파 에너지와 비교해 에너지가 훨씬 높기 때문에 물체에 대한 높은 투과도를 나타낸다. 따라서 EB 경화시스템은 원료를 직접 이온화시켜 라디칼을 발생시키므로 광개시제가 필요하지 않다[20-22]. 이에 따라 이온전도도와 물성에 대한 위의 실험결과로부터 고분자 겔 전해질의 이온전도도와 기계적 물성 및 열안정성이 우수한 배합으로 판단된 배합 HPC (HPC/TMPTA 함량비 1/19)에 광개시제를 제외한 나머지 조성물로 EB 경화시스템의 배합물을 제조하였다. EB 조사선량에 따른 경화된 고분자 겔 전해질의 경화도를 알아보기 위해 FT-IR/ATR spectroscopy를 이용하여 분석하였고, 얻어진 FT-IR/ATR 스펙트럼을 Figure 1.11에 나타내었다. 여기서 2989 cm^{-1} 의 흡수피크는 C-H stretching vibration of CH_2 에 의한 것으로서 광경화반응이 일어나는 동안 상대적으로 안정할 것으로 생각되어 내부 기준피크로 사용하였고, 810 cm^{-1} 의 흡수피크는 아크릴레이트기의 = CH deformation modes에 의한 것으로서 이 흡수피크는 광경화반응이 진행되는 동안 크기가 감소하기 때문에 경화도의 척도로서 사용하였다.

HPC의 함유량 및 조사선량에 따른 810 cm^{-1} 흡수피크의 전환율(Conversion)을 Figure 1.12에 나타내었다. 조사선량이 증가할수록 전환율이 증가함을 알 수 있는데, 이는 조사선량이 커질수록 고분자 겔 전해질의 경화반응이 더 많이 진행되었음을 의미한다. 또한 HPC가 함유됨으로 인하여 전환율이 감소함을 알 수 있는데, 이는 HPC의 함유로 인해 점도가 증가하여 propagating chains 확산 운동성이 감소하여 고분자 겔 전해질의 경화반응이 더 적게 진행되었다.

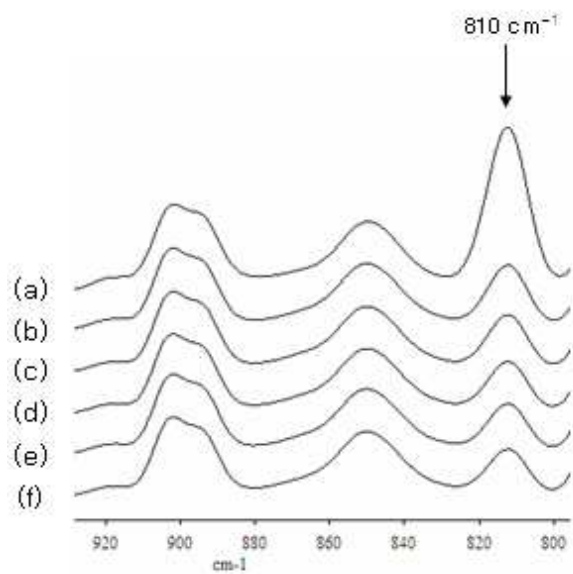


Figure 1.11. FT-IR/ATR spectra of EB-cured Polymer Gel Electrolyte containing Hydroxypropyl Cellulose 1% as a function of the EB radiation intensity. (a) 0 kGy, (b) 0.3 kGy, (c) 0.6 kGy, (d) 2 kGy, (e) 4 kGy (f) 6 kGy.

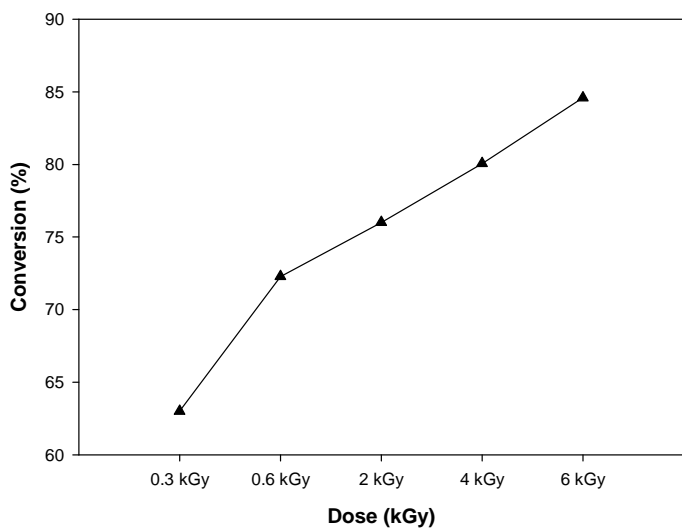


Figure 1.12. Plot of the FT-IR/ATR Conversion profile(810cm^{-1}) of EB-cured Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%

8. SEM을 통한 전자선 조사량에 따른 고분자 겔 전해질의 모폴로지 분석

Figure 1.13에 전자선 조사선량에 따른 표면의 Morphology를 나타내었다. HPC를 1% 함유한 고분자 겔 전해질이 표면은 EB 조사선량이 2 kGy 이상부터는 표면의 균열이 발생하였으며, 전자선 조사선량이 강해질수록 균열이 심하게 나타났으며, 이로 인하여 표면이 매우 거칠게 나타나는 것을 확인하였다. 그러나 전자선 조사선량이 0.6 kGy로 경화된 고분자 겔 전해질의 표면에서는 균열이 나타나지 않았다. 이러한 표면의 모폴로지와 경화도를 통하여 0.6 kGy로 경화된 전자선 경화형 고분자 겔 전해질을 자외선 경화시스템과 이온전도도와 기계적 물성 및 열안정성을 비교 분석하는데 가장 적합할 것으로 판단하였다. 특히 전자선 경화시스템의 높은 에너지는 개시제를 사용하지 않고도 고분자 겔 전해질 조성물의 경화를 가능하게 하지만, 분자내 사슬결합의 손상을 일으키는 부작용을 유발시킬 수 있으므로, 전해액의 누수, 벌크저항 및 계면저항과 기계적 물성을 측정하여 자외선 경화시스템과 비교 분석 함으로써 전자선 경화시스템의 장·단점을 세밀히 살펴볼 수 있을 것으로 생각된다.

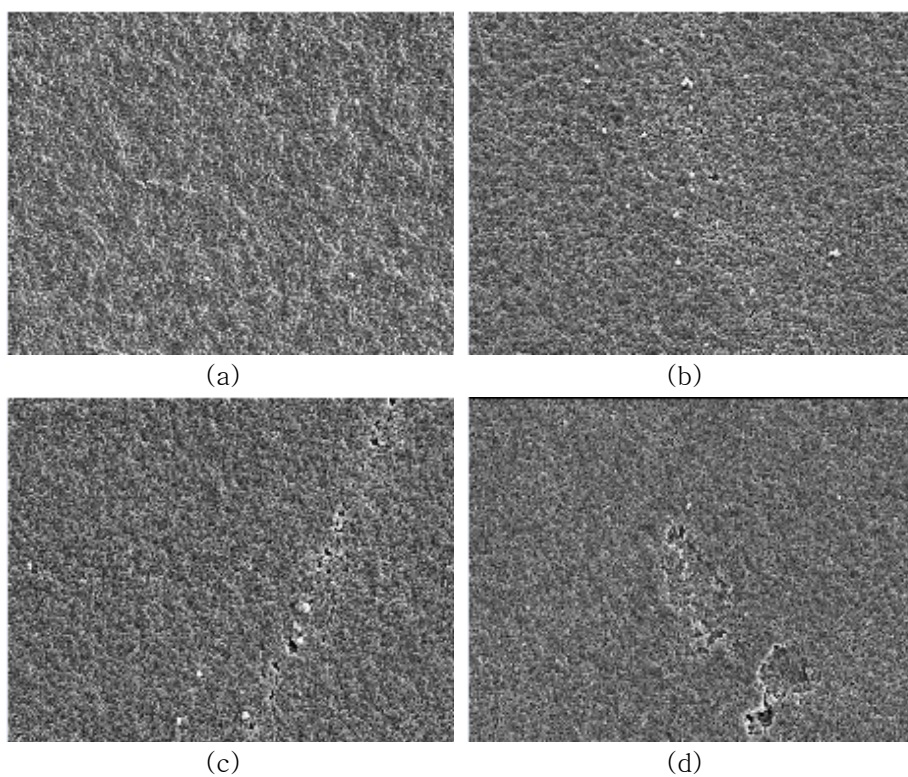


Figure 1.13. SEM images(3000 \times) of the surface of EB-cured Polymer Gel Electrolyte containing Hydroxypropyl Cellulose 1% as a function of the EB radiation intensity. (a) 0.6 kGy, (b) 2 kGy, (c) 4 kGy (d) 6 kGy.

9. FT-IR/ATR spectroscopy를 이용한 자외선 및 전자선 경화형 고분자 겔 전해질의 경화도 평가

전자선과 자외선을 이용하여 제작된 고분자 겔 전해질의 경화도를 알아보기 위해 FT-IR/ATR spectroscopy를 이용하였다. 에너지가 강한 전자선 시스템의 경우 투과깊이가 자외선에 비해 깊기 때문에 0.6 kGy의 조사선량으로 고분자 겔 전해질 조성물이 들어있는 Slide Glass 윗면에 한번만 조사하여도 충분하며, 윗면과 밑면의 경화도가 일정하였다. 하지만 자외선 시스템의 경우 투과깊이의 제한으로 인하여 고분자 겔 전해질 조성물이 들어있는 Slide Glass 윗면과 아랫면에 각각 조사를 하여 경화를 시켜야만 했다. Figure 1.14에 전자선과 자외선을 이용하여 제작된 고분자 겔 전해질의 FT-IR/ATR spectroscopy를 나타내었고, 이로부터 얻어진 810 cm^{-1} 흡수피크의 전환율(Conversion)을 Figure 1.15에 나타내었다. 자외선에 비해서 상대적으로 에너지가 강한 전자선의 최종전환율이 오히려 낮게 나타났다. 이러한 결과는 EB의 경우 매우 빠른 시간에 강한 에너지를 조사함에 따라 경화반응 속도는 매우 빠르게 일어나지만, 반응에 참여하지 못한 미반응 아크릴레이트 그룹이 많이 남아있는 것으로 생각된다. 하지만 자외선으로 경화된 고분자 겔 전해질의 경우 전자선에 비해서 상대적으로 낮은 에너지로 좀 더 오랜 시간동안 조사 경화반응을 진행함으로써, 미반응 아크릴레이트의 잔여량이 적게 나타난 것으로 생각된다.

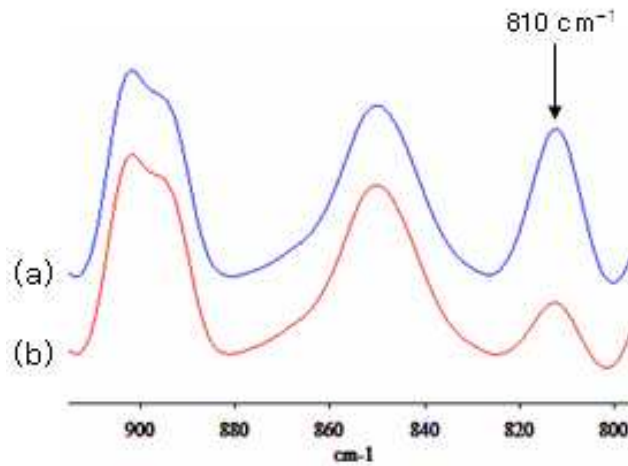


Figure 1.14. Comparison of the FT-IR/ATR spectra of EB- and UV-cured Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%, Sample thickness : $\sim 225\mu\text{m}$ (A) EB Intensity : 0.6 kGy , (B) UV Intensity : $56\text{mW}/\text{cm}^2$

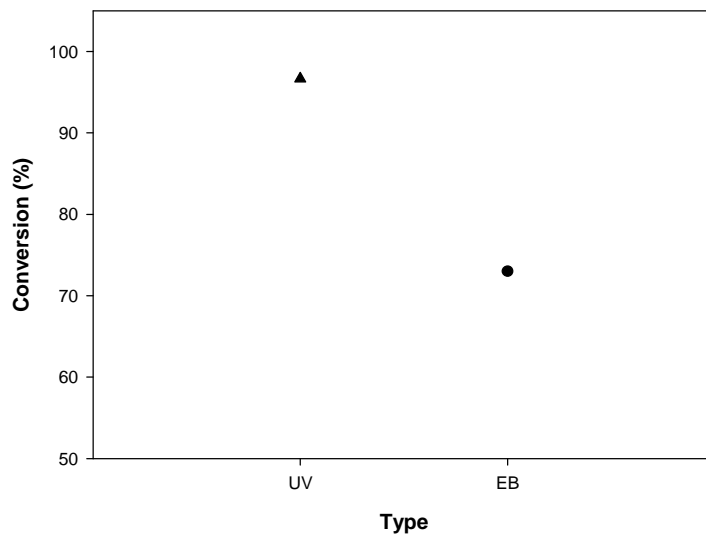


Figure 1.15. Comparison of the FT-IR/ATR conversion profile(810cm^{-1}) of EB- and UV-cured Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%,. Sample thickness : $\sim 225\mu\text{m}$, (A) EB Intensity : 0.6 kGy ; UV Intensity : $56\text{mW}/\text{cm}^2$

10. 자외선 및 전자선 경화형 고분자 겔 전해질의 시간에 따른 전해액 누수율 평가

Figure 1.16은 전자선과 자외선 이용하여 제작된 고분자 겔 전해질의 시간의 경과됨에 따라 전해액이 누수되어 증발됨으로 인해 고분자 겔 전해질의 무게가 감소하는 것을 나타낸 것이다. 고분자 겔 전해질의 경화 후 초기 무게는 자외선 시스템이 전자선 시스템에 비해 높았으며, 시간이 경과되어도 전자선 시스템에 비해 전해액 누수가 적게 일어나는 것을 알 수 있었다. 이러한 이유는 자외선을 이용한 고분자 겔 전해질의 cross-link density가 전자선 시스템에 비해 높기 때문에 전해액의 누수를 최소화 시켜주는 것으로 생각된다. 전해액의 누수를 방지함으로 인해 이온전도도와 계면저항 및 기계적 물성의 저하를 최소화 시킬 것으로 예상된다. Figure 1.17와 Figure 1.18은 전자선과 자외선에 의해 제작된 고분자 겔 전해질의 벌크저항과 이온전도도를 나타낸 것이다. 전자선에 비하여 자외선으로 경화된 고분자 겔 전해질의 이온전도도가 높게 나타났다. 이러한 이유는 자외선 경화형 고분자 겔 전해질의 높은 cross-link density로 인하여 다량의 전해액을 안정적으로 함유하고 있기 때문으로 생각된다.

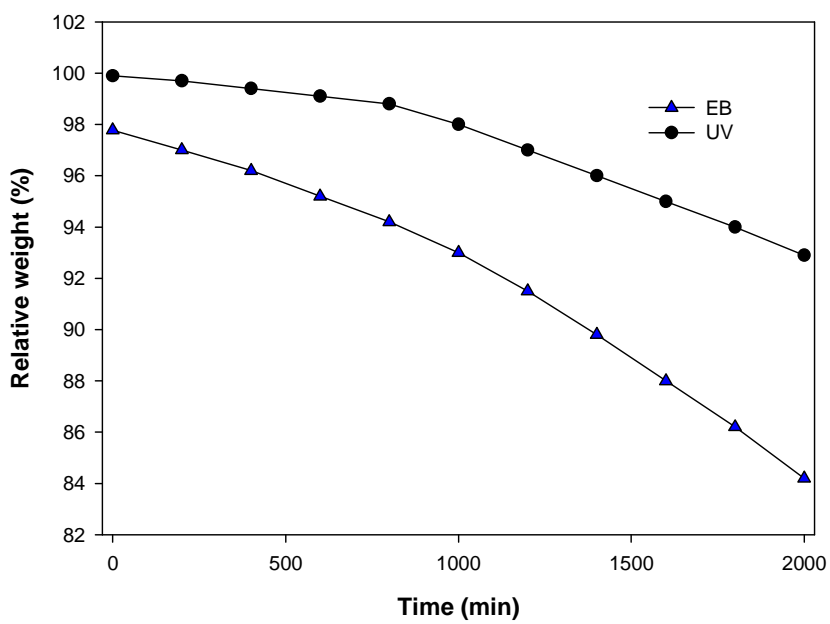


Figure 1.16. Comparison of Relative weight loss of EB- and UV-cured Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%,.

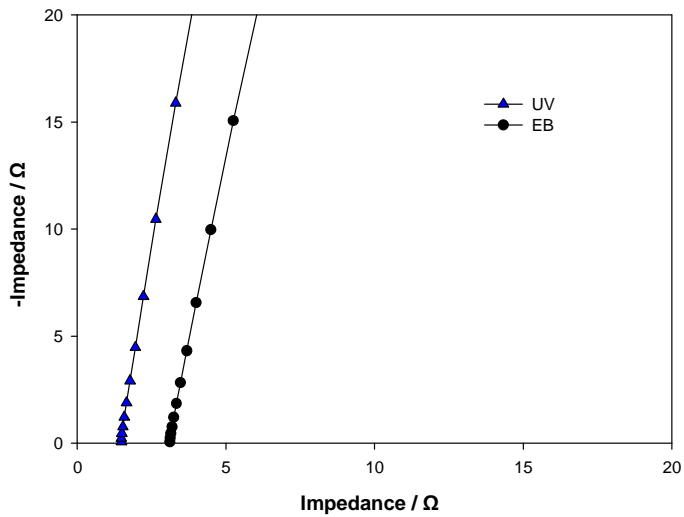


Figure 1.17. Comparison of The A.C Impedance plots of EB- and UV-cured Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%.

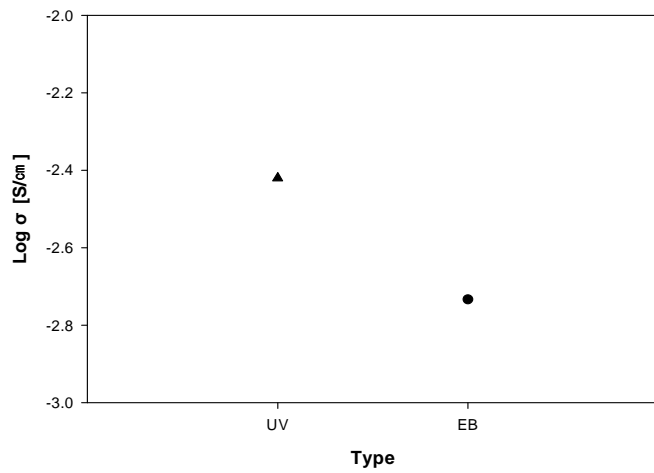


Figure 1.18. Comparison of Ionic conductivities of EB- and UV-cured Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%.

11. 자외선 및 전자선 경화형 고분자 겔 전해질의 계면저항 및 인장강도

전자선과 자외선을 이용하여 제작된 고분자 겔 전해질의 계면저항을 Figure 1.19에 나타내었다. 전자선 시스템의 비하여 자외선을 이용하여 제작된 고분자 겔 전해질의 계면저항이 낮게 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 이유는 자외선에 비해 전자선을 이용하여 제작된 고분자 겔 전해질 표면의 전해액 누수가 많이 일어나 전극과의 접촉성이 저하되어 계면저항이 높게 나타난 것으로 생각된다. 결과적으로 자외선에 비해 낮은 cross-link density를 갖은 전자선 시스템이 전해액의 누수량이 많아 전극과의 접촉성을 저하시켜 계면저항이 높게 나타난 것이다.

Figure 1.20는 전자선과 자외선을 이용하여 제작된 고분자 겔 전해질의 인장강도 측정 결과를 나타낸 것으로, 전자선에 비해 자외선을 이용하여 제작된 고분자 겔 전해질의 기계적 물성이 다소 높음을 확인할 수 있었다. 이는 두 시스템의 에너지 세기의 차이로 인한 경화반응의 차이가 크게 작용하는 것으로서, 자외선 시스템이 전자선 시스템에 비해 안정적인 경화반응을 통해 높은 cross-link density에 도달하여 인장강도가 높게 나타난 것이다.

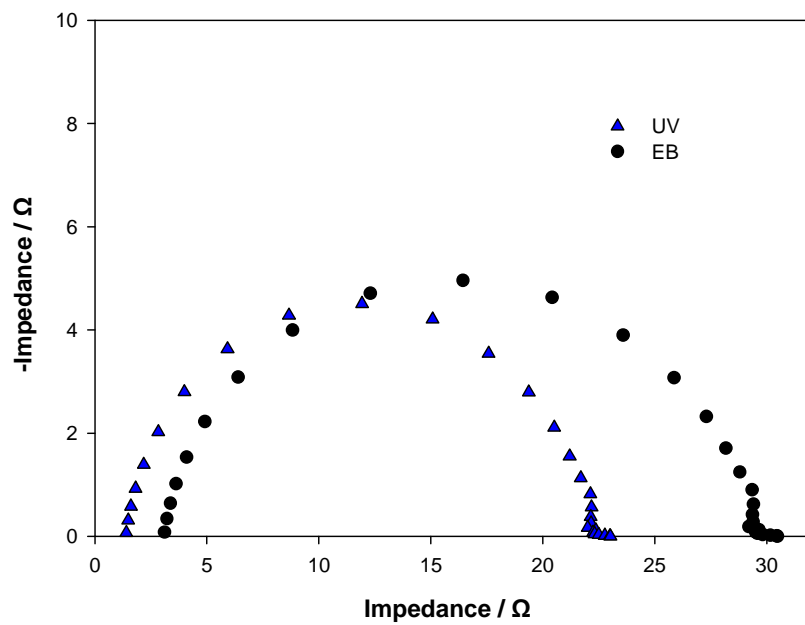


Figure 1.19. Comparison of interfacial resistances of EB- and UV-cured Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%,.

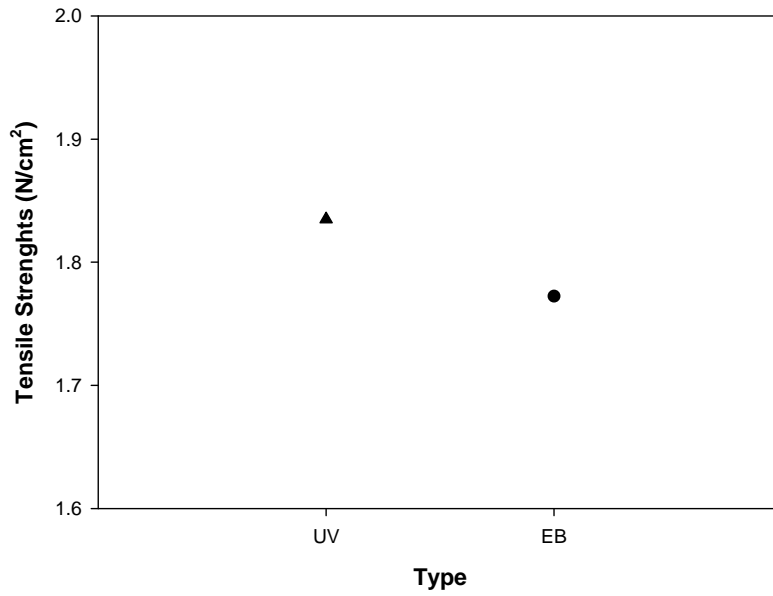


Figure 1.20. Comparison of Tensile Strengths of EB- and UV-cured Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%.

12. 자외선 및 전자선 경화형 고분자 겔 전해질의 열안정성 평가

일반적으로 리튬이차저지로 구성된 노트북 및 전자기기들을 장시간 사용하다 보면 열이 발생하게 된다. 이러한 열발은 인해 리튬이차전지의 성능 및 수명을 저하시키므로 열안정성이 매우 뛰어나야 한다. Figure 1.21은 전자선과 자외선을 이용하여 제작된 고분자 겔 전해질의 TGA 측정 결과를 나타낸 것으로 고분자 겔 전해질 내부에 함침된 가소제의 분해가 전자선 시스템에 비해 자외선을 이용하여 제작된 고분자 겔 전해질에서 최초 분해되는 온도가 높게 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 이유는 자외선 시스템이 전자선 시스템에 비해 안정적인 경화반응을 통해 높은 cross-link density에 획득하여 고분자 겔 전해질 내부에 함침된 가소제가 열에 의한 분해가 더 적게 일어나는 것을 알 수 있었다. 그러나 160°C 이상의 고온에서는 오히려 전자선 시스템이 더 안정적인 반응을 나타내었다. 이러한 원인은 안정적이고 조밀적인 자외선 경화형 고분자 겔 전해질과 다르게 전자선 시스템의 경우 강한 에너지가 초기에 매우 치밀한 형태의 네트워크 형성되어 고온 영역에서 가소제의 분해가 자외선 시스템에 비하여 열적으로 안정된 특징을 나타내지만 상대적으로 미반응된 아크릴레이트가 많아 느슨하고 약한 사슬결합으로 인하여 표면에 가소제 누수가 됨으로써 초기 분해온도가 빠르게 일어난 것으로 판단된다.

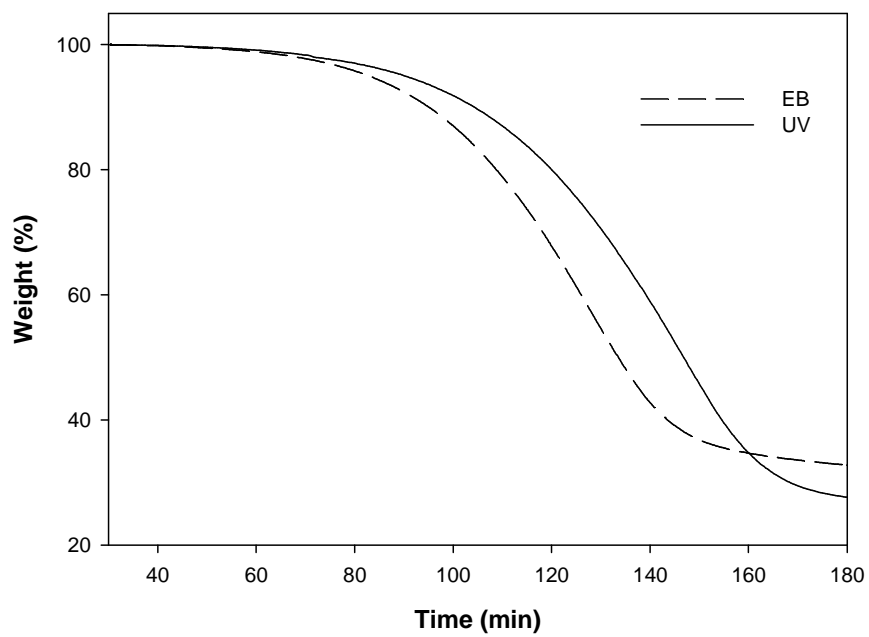


Figure 1.21. Comparison of TGA data of EB- and UV-cured Polymer Gel Electrolyte Containing Hydroxypropyl Cellulose 1%.

제 5 절 결론

본 연구는 리튬전지에 응용가능한 광경화형 고분자 겔 전해질에 관한 것으로 다양한 호스트 폴리머들의 특성에 따른 경화 및 이온전도도와 기계적 물성을 평가하였고, 자외선 및 전자선을 이용하여 제작된 고분자 겔 전해질의 성능을 비교하였다.

HPC로 구성된 고분자 겔 전해질이 높은 기계적 물성과 열안정성을 나타냄과 동시에 상온에서 3.8×10^{-3} S/cm 의 높은 이온전도도를 나타내었다. 이는 상용성이 좋은 HPC가 가소제에 용해가 잘되어 안정된 안정되고 치밀한 네트워크를 구성하였기 때문이며, 결과적으로 오랜 시간이 경과 하여도 초기와 비슷한 성능을 유지시켜 주는 역할을 하였다.

전자선과 자외선을 이용하여 제작된 고분자 겔 전해질을 비교 분석한 결과에 의하면, 경화반응 과 이온전도도, 기계적 물성 및 열안정성에서 자외선으로 제작된 고분자 겔 전해질이 우수하게 나타났다. 이러한 이유는 전자선 시스템의 경우 매우 빠른 시간에 강한 에너지를 조사함에 따라 경화반응 속도는 매우 빠르게 일어나지만, 최종 cross-link density는 낮은 에너지로 좀 더 오랜 시간동안 경화반응을 진행한 자외선 시스템이 높기 때문에 전해액의 누수를 최소화하여 이온전도도와 계면저항 및 기계적 물성이 자외선 시스템에 비해 낮게 나타난 것으로 생각된다.

참고문헌

- (1) P. K. T. Oldring, Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings Inks & Paints, Vols. 1-4. SITA Technology, London, (1991).
- (2) A. Reiser, Photoreactive Polymers, Wiley, New York, (1989).
- (3) C. G. Roffey, Photopolymerization of Surface Coatings, Wiley, New York, (1982).
- (4) K. L. Heitner. J. Power Sources, 89, 128, (2000).
- (5) F. R. Kalhammer, Solid State Ionics, 135, 315, (2000).
- (6) F. M. Gray, Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications, VCH Publisher, London, New York, (1991).
- (7) Z. Yue, I. J. McEwen, J. M. G. Cowie, Solid State Ionics, 156, 155, (2003).
- (8) K. M. Abraham, M. Alamgir, J. Electrochem. Soc. 136, 1657, (2003)
- (9) S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, Solid State Ionics, 158, 375, (2003).
- (10) F. Boudin. X. Andrieu, C. Jehoulet, I. I. Olsen, J. Power Sources, 81, 804, (1999).
- (11) B. Scrosati, F. Croce, L. Persi, J. Electrochem. Soc. 147, 1718, (2000).
- (12) V. Arcella, A. Sanguineti, E. Quartane, P. Mustarelli, J. Power Sources, 81, 790, (1999).
- (13) S. K. Kim, Y. Kang, H.-W. Rhee, and C. Lee, Polymer, 25, 568 (2001).
- (14) B. Oh, Y.-E. Hyung, D. R. Vissers, and K. Amine, Electrochim. Acta, 48, 2215 (2003)
- (15) B. Oh, D. Vissers, Z. Zhang, R. West, H. Tsukamoto, and K. Amine, J. Power sources, 119-121, 442 (2003)
- (16) H. Huang, S. L. Wunder, J. Electrochem. Soc, 148, 279, (2001).
- (17) S. C. Clark, C. E. Hoyle, S. Jonsson, F. Morel, and C. Decker, Polymer, 40, 5063 (1999).
- (18) J. D. Cho, Y. B. Kim, H. T. Ju, and J. W. Hong, Macromol. Res., 13, 362 (2005).
- (19) S. J. Allen, S. J. Hardy, A. F. Jacobine, D. M. Glaser, B. Yang and D. Wolf, Euro. Polym. J. 26, 1041 (1990)

- (20) N. S. Choi, Y. G. Lee, J. K. Park, and J. M. Ko, *Electrochim. Acta*, 46, 1581 (2001)
- (21) W. D. Davies, A. Hancock, I. Hutchinson, and B. Williams, *Proceedings of RadTech North America*, Baltimore, USA, 522 (2000).
- (22) H. J. Byeon and Y. C. Nho, *Polymer (korea)*, 12, 389 (1998)

감사의 글

많은 배움을 통해 지금의 저로 성장할 수 있게 한 지난 대학원 생활은 아쉬움을 남긴 채 돌아서야 하지만 저에게 소중한 시간이었으며 즐거운 추억으로 기억 될 것 같습니다.

먼저 이 논문이 완성되기까지 지도는 물론 깊은 관심과 배려로, 때로는 질책으로 진정한 학문의 길을 몸소 보여주신 홍진후 교수님, 김현경 교수님, 유지강 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 많은 가르침과 조언을 아끼지 않으신 최재곤 교수님, 유지강 교수님, 김준섭 교수님, 조훈 교수님, 이창훈 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 실험실에서 많은 도움을 주었던 김권석, 이상섭 선배님, 민주, 기호, 춘희누나, 종원, 수진, 환석, 동훈, 항상 내 옆에서 든든한 힘이 되어준 소중한 친구들인 노재환, 정지훈, 정양현, 김완주, 차호성, 박준하, 정동희, 김성균, 김 철, 김종현, 전종진과, 강창민 형에게 감사의 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 여러 어려움 속에서도 아낌없는 사랑과 정성으로 배움을 허락해 주신 아버지와 어머니, 매형, 누나, 형 그리고 사랑스런 나의 조카들 김지효, 김은지 에게 논문을 바치며 그분들이 주신 큰사랑에 깊은 감사와 존경을 표합니다. 더욱 정진하는 모습으로 보답하겠습니다.

2008년 12월

韓 昌 昊

저작물 이용 허락서

학 과	첨단부품소재공학과	학 번	20077281	과 정	공학석사
성 명	한글 : 한 창 호 한문 : 韓 昌 昊 영문 : Han Chang Ho				
주 소	광주광역시 북구 중흥 3동 536				
연락처	E-MAIL : hch81424@nate.com				
논문제목	한글 : 광경화형 고분자 겔 전해질의 경화 및 전기화학 특성에 관한 연구 영문 : Cure Kinetics and Electrochemical characterisits of Radiation-Curable Polymer Gel Electrolytes				

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(O) 조건부 동의() 반대()

2009 년 2 월 일

저작자: 한 창 호 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하