



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](#)

2011年 8月
碩士學位論文

셀룰로오스를 함유한 자외선 경화형 겔
폴리머 전해질의 전기화학적 특성 연구

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

申相鎭

셀룰로오스를 함유한 자외선 경화형 겔 폴리머 전해질의 전기화학적 특성 연구

Electrochemical properties of cellulose-based UV-cured gel polymer
electrolyte

2011 年 8 月 25 日

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

申 相 鎭

셀룰로오스를 함유한 자외선 경화형 겔
폴리머 전해질의 전기화학적 특성 연구

指導教授 金 炫 暻

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

申 相 鎭

申 相 鎭의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 崔載坤 印

委員 朝鮮大學校 教授 李昌勳 印

委員 朝鮮大學校 教授 金炫暻 印

2011 年 5 月

朝鮮大學校大學院

목 차

LIST OF TABLES	III
LIST OF FIGURES	IV
ABSTRACT	VI

제 1 장. 셀룰로오스를 함유한 자외선 경화형 겔 폴리머 전해질의 전기화학적 특성 연구

1. 서 론	1
1.1 연구 배경	1
1.2 연구의 목적	3
1.3 리튬 이차전지의 원리	6
2. 실험	9
2.1 자외선 및 Casting 조건	9
2.2 실험 재료	9
2.3 자외선 경화형 겔 폴리머 전해질 제작	11
2.4 겔 폴리머 전해질의 전기화학적 특성 분석방법	12
2.5 Photo-DSC(Photo-Differential Scanning Calorimetry)	14
2.6 이온전도도(Ionic conductivity) 측정	14
2.7 계면저항 측정(Interfacial resistance)	15
2.8 안정성 측정(Linear sweep voltammetry)	15

2.9 UTM 측정	15
2.10 SEM(Scanning electron microscopy) 측정	16
2.11 무게감소 측정	16
3. 결과 및 고찰	18
3.1 GPE의 올리고머 변화에 따른 광경화 특성 평가	17
3.2 GPE의 올리고머 변화에 따른 이온전도도 특성 비교	22
3.3 Cellulose acetate를 포함하는 겔 폴리머 전해질 특성 연구	25
3.3.1 광경화 특성 연구	25
3.3.2 가소제 함침을 평가	29
3.3.3 인장강도 평가	31
3.3.4 이온전도도 특성 분석	33
3.3.5 계면저항 특성 분석	36
3.3.6 안정성 분석	39
3.4 Micro-porous electrolyte type의 Cellulose acetate 함량에 따른 영향	42
3.4.1 가소제 함침을 평가	42
3.4.2 Uptake 및 이온전도도 분석	44
3.4.3 계면저항 분석	48
4. 결론	51
5. 참고문헌	52

LIST OF TABLE

Table 1.	Characteristics of lithium secondary batteries	5
Table 2.	Formulation of UV-curable gel polymer electrolytes composition with different oligomer content. Data values are weight percentage(content of initiator(%)-BEMA-PEGDAx3wt%)	17
Table 3.	Kinetic analysis result for the photopolymerization of A, B and C. under condition described in the legend of Figure 7	21
Table 4.	The impedance and ion conductivity for the UV curable gel polymer electrolyte samples	23
Table 5.	Formulation of UV curable gel polymer electrolytes composition with different cellulose acetate content. Data values are weight percentage(content of initiator (%) = BEMA-PEGDAx3wt%)	24
Table 6.	Kinetic analysis result for the photopolymerization of GPE-A, B, C and D. under condition described in the legend of Figure1	28
Table 7.	Weight change of various composite electrolytes as a function of time evolution at 25°C, under the conditions described in the legend of Figure 12	30
Table 8.	Ionic conductivity for the gel polymer electrolyte samples	35
Table 9.	Electrochemical impedance spectra of gel polymer electrolytes with various cellulose acetate content	37
Table 10.	Formulation of UV curable micro-porous gel polymer electrolytes composition with different cellulose acetate content. Data values are weight percentage(content of initiator(%) = BEMA-PEGDAx3wt%)	41
Table 11.	The impedance and ionic conductivity for the UV curable micro-porous gel polymer electrolyte samples	45
Table 12	Electrochemical impedance spectra of UV cured micro-porous gel polymer electrolytes with various cellulose acetate contents.	48

LIST OF FIGURES

Figure 1.	Scheme of Lithium secondary battery mechanism	4
Figure 2.	The type of electrolyte in lithium batteries	8
Figure 3.	Chemical structure of Chemical structure of (a)Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate (b)Polyethylene glycol diacrylate (c)Cellulose acetate (d)2,4,6-Trimethylbenzoyl diphenylphosphine oxide(Lucirin TPO) (e)Ethylene carbonate (f)Propylene carbonate (g)Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)	9
Figure 4.	UV-curable polymer gel electrolyte fabrication process	10
Figure 5.	UV-curable polymer gel electrolyte	10
Figure 6.	Photo-DSC extherms for the photopolymerization of A, B and C. Isothermal curing temperature : 25°C;light intensity:1.5mW/cm ² ;in nitrogen	18
Figure 7.	Percentage conversion profiles for the photopolymerization of A,B and C. under the conditions described in the legend of Figure 6	19
Figure 8.	The ionic conductivities and conversion in UV curable gel polymer electrolyte formulations	22
Figure 9.	Photo-DSC extherms for the photopolymerization of cellulose acetate content, Isothermal curing temperature:25°C;light intensity:1.5mW/cm ²	25
Figure 10.	Percentage conversion profiles for the photopolymerization of GPE-A, B, C and D, under the condition described in the legend of Figure 10	26
Figure 11.	Weight change of in-situ crosslink type gel polymer electrolytes as a function of time evolution at 25°C	29

Figure 12.	Elongation and Force curves with different cellulose acetate content	31
Figure 13.	AC impedance spectra of gel polymer electrolytes with various cellulose acetate content	33
Figure 14.	Ionic conductivity gel polymer electrolyte at various cellulose acetate content	34
Figure 15.	AC impedance spectra of various UV cured BEMA/PEGDA/Cellulose acetate composite electrolyte membrane	36
Figure 16.	Surface SEM images of gel polymer electrolytes with various cellulose acetate content	37
Figure 17.	Electrochemical stability windows of various cellulose acetate content	39
Figure 18.	Weight change of micro-porous type gel polymer electrolytes as a function of time evolution at 25°C	42
Figure 19.	Variations of electrolyte uptake and ionic conductivity in P(VdF-HFP)/BEMA-PEGDA/Cellulose acetate composite membranes with cellulose acetate content	44
Figure 20.	Surface SEM images of micro-porous gel polymer electrolytes with various cellulose acetate content	45
Figure 21.	Surface SEM images of micro-porous gel polymer electrolytes with various cellulose acetate content	48
Figure 22.	AC impedance spectra of various UV cured micro-porous P(VdF-HFP)/BEMA-PEGDA/Cellulose acetate composite electrolyte membranes	49
Figure 23.	Variations of interfacial resistance and ionic conductivity in P(VdF-HFP)/BEMA-PEGDA/Cellulose acetate composite membranes with cellulose acetate content.	50

ABSTRACT

Electrochemical properties of cellulose-based UV-cured gel polymer electrolyte

Shin Sang Jin

Advisor : Prof. Kim Hyun Kyoung, Ph.D.

Dept. of advanced parts and materials & Engineering
Graduate School of Chosun University

Novel gel polymer electrolytes (GPE)s containing cellulose acetate (CA) for lithium-ion battery have been developed. The GPEs developed herein are 1) an in-situ UV crosslink system composed of a CA host polymer/Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate(BEMA)/polyethylene glycol dimethacrylate(PEGDA) and 2) a microporous gel polymer system based on Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(PVDF-co-HFP)/CA. Their electrochemical and curing properties, and morphology have been investigated using AC impedance, linear sweep voltammetry, Photo-DSC, and scanning electron microscopy. The gel polymer electrolytes reinforced with CA improved the electrolyte leakage and showed the excellent mechanical properties, the high ionic conductivity, and good overall electro-chemical performance. Therefore these GPEs containing CA could be a promising candidate for lithium-ion battery.

제 1 장. 셀룰로오스를 함유한 자외선 경화형 겔 폴리머 전해질의 전기화학적 특성 연구

1. 서 론

1.1. 연구 배경

최근 휴대용 전자기기 산업이 급속도로 발전함에 따라 높은 효율을 갖는 배터리가 요구되고 있으며 주목 받고 있다. 또한, 그에 맞는 양극, 음극, 전해질 등 소재에 대한 연구도 꾸준히 진행되고 있으며 고성능, 고안정성의 리튬 이차전지의 확보를 위해 많은 연구가 진행되고 있다.[1-5] 현재 휴대용 전자 기기의 대면적화, 높은 해상도 등으로 인해 높은 에너지 밀도를 가지는 리튬이온 전지가 주로 사용되고 있다. 하지만 리튬이온 전해질은 누액, 폭발 위험성 등의 안정성 측면에 있어 대용량으로 제작되었을 때 문제점을 야기 시킬 수 있다. 이런 단점을 보완하고자 고분자가 도입된 리튬 폴리머 전해질에 대한 연구가 활발히 진행 되었지만 고체 폴리머 전해질의 경우에는 안정성은 매우 뛰어나지만 미비한 전기화학적 특성으로 인해 사용이 제한되고 있다.[6-7] 이런 문제를 해결하고자 겔 형태의 고분자 전해질에 대해 연구되고 있다. 겔 형태의 폴리머 전해질은 리튬 전지에 사용되는 액체 전해질을 다량 함유하고 있어서 이온전도도는 액체 전해질과 유사하여 전도도가 매우 높고, 전기화학적 특성이 기존의 액체 전해질과 유사하므로 쉽게 전지에 적용이 가능하다는 장점이 있다. 하지만 액체 전해질에 사용되는 유기용매가 고분자 전해질의 가소제로 사용되기 위해서는 액체 전해질에서 기본적으로 요구되는 특성과 고분자와의 상용성이 중요시 된다. 이유는 겔 형태의 고분자 전해질의 이온전도도는 액체 전해질과 달리 고분자의 영향을 크게 받기 때문이다. 이런 리튬이온 전지와 리튬 폴리머 전지의 구조 및 특성을 Figure 1, Table 1에 나타내었다. 겔 형태의 폴리머 전해질을 제작하는 공정 방법으로는 물리적 가교를 이용한 방법과 화학적 가교에 의해 만들어지는 방법으로 구분된다. 크게 물리적 가교

는 Micro-porous type이 있고 화학적 가교는 In-situ crosslink type 두 종류가 있다. 물리적 가교에서는 고분자 매트릭스 사슬의 상호 작용으로 결정성을 유발하게 되고 이러한 부분적인 결정화는 물리적 가교역할을 하게 되어 겔 형태의 고분자 전해질의 기계적 물성을 유지하고 화학적 가교는 고분자 사슬이 화학적 결합을 통하여 가교된다. 더 자세하게는 친화성이 있는 고분자를 사용하여 다공성 막을 제조하여 전해액에 침적시켜 겔 화 하는 방법, 반응성 올리고머 가교제를 전해액과 섞어 캐스팅하여 열 또는 UV 조사를 통해 전해질을 만드는 방법이다.[8-9] 또한 Micro-porous의 다른 형태로 전기방사를 이용하여 다공성 막을 형성하는 전해질 제작방법도 새롭게 연구되고 있다.[10-11]

1.2 연구 목적

리튬 이온전지의 단점인 전해액의 누수에 의한 폭발의 위험성, 충전, 방전시 발생하는 온도 편차로 인한 문제점을 해결하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 점을 해결하기 위해 겔 폴리머 전해질의 대체가 요구되며 리튬 이온전지와 동등한 전기적 특성을 갖추기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 리튬 겔 폴리머 전지는 크게 겔 전해질의 구조적 역할을 하는 고분자 및 극성 그룹을 갖는 호스트 폴리머가 있으며 양극에서 음극 혹은 음극에서 양극으로 이동하는 매체인 리튬염, 리튬 염을 이온상태로 해리시키고 유지시켜주는 가소제, 양극 활물질 그리고 음극활물질로 구성되어 있다. 대표 적으로 사용 되는 호스트 고분자로는 poly(methylmethacrylate)(PMMA)[12], Poly(vinylidene fluoride)-hexafluoro propylene(PVdF-co-HFP)[13-14], Polyethylene oxide(PEO)[15] and Polyethylene glycol diacrylate(PEGDA)[16], Polyvinylidene fluoride(PVdF)[17-19] 등 그밖에도 다양한 소재가 사용되고 있다.

본 논문에서는 Cellulose 계열의 Cellulose acetate를 사용하여 겔 폴리머 전해질을 제작하였다. CA의 경우에는 다량의 극성그룹을 포함하고 있어 리튬 이온의 이동을 원활하게 할 뿐만 아니라 강직한 구조로 인해 높은 기계적 특성을 갖으며 가소제와의 상용성이 매우 우수하여 우수한 전기화학적 특성 및 기계적 특성을 가질 것으로 예상되어 진다.

본 논문에서는 In-situ crosslink 방법으로 제작된 겔 폴리머 전해질에서 사용된 Oligomer로는 Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate(BEMA), Poly ethyleneglycol diacrylate(PEGDA), Cellulose acetate(CA), Micro porous 방법으로 제작된 전해질은 P(VdF-HFP) co-polymer를 추가로 첨가하였으며 이하 동일한 물질을 사용하였다. 자유라디칼 개시제로 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide(Lucirin TPO), 전해액으로 1M LiClO₄ /EC/PC, 그리고 광원으로는 Black Light 365nm 사용하여 겔 폴리머 전해질을 제작하였으며 CA의 함량에 따라 겔 폴리머 전해질의 경화거동, 전기화학적 특성, 기계적 특성을 비교 분석 하고자 한다.

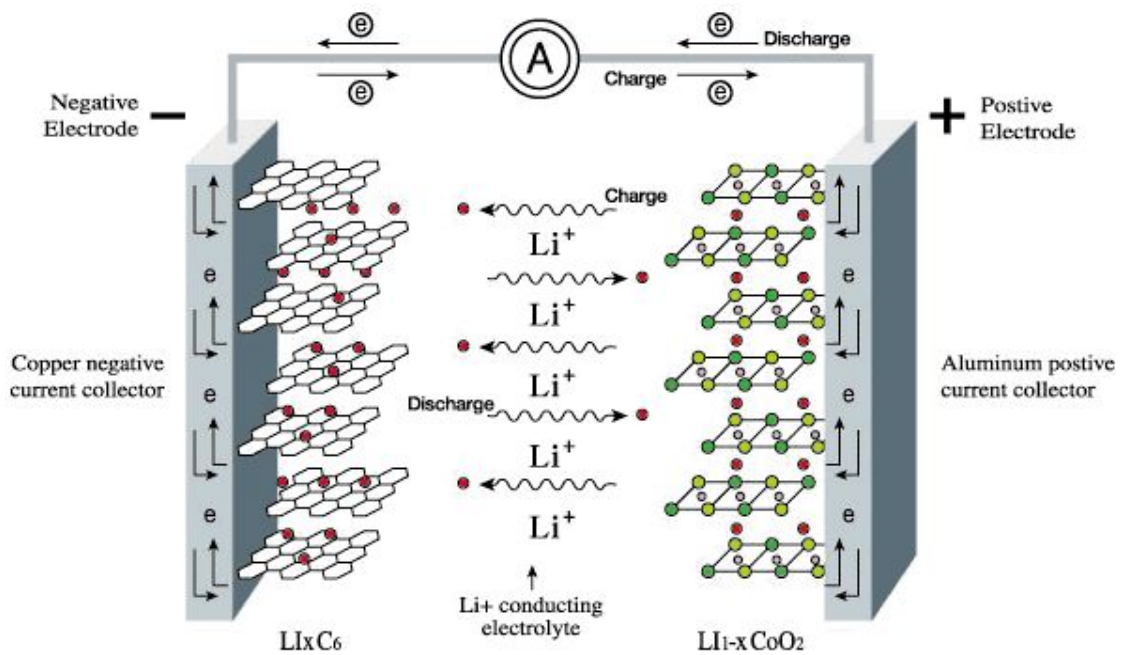


Figure 1. Scheme of Lithium secondary battery mechanism.[20]

Table 1.Characteristics of lithium secondary batteries

	Liquid electrolyte	Solid polymer electrolyte	Gel polymer electrolyte
Composition	Plasticizer + Lithium salt	Polymer + Lithium salt	Plasticizer + Polymer + Lithium salt
Ionic conductivity	$\sim 10^{-2}$ S/cm	$\sim 10^{-5}$ S/cm	$\sim 10^{-3}$ S/cm
Low temperature characteristics	Relatively good	Poor	Relatively good
High temperature stability	Poor	Excellent	Relatively good
Example	LiPF ₆ in EC/DEC	LiClO ₄ + PEO	LiPF ₆ in EC/PC + (PVdF-co-HFP)

1.3 리튬 이차전지의 원리

전지가 이차전지로서의 성질을 나타내기 위해서는 양극과 음극이 충전과 방전을 반복적으로 수행할 수 있는 구조를 가지고 있어야 한다. 이를 위해서는 전극 내에서의 이온의 삽입 및 탈 리가 용이하고 이들 과정이 진행되는 동안 전극의 구조가 안정하게 유지 되어야 하며 전해질은 이온의 전달을 용이하게 하여야한다.

전지에서 전극 내로 삽입되는 이온은 집전체를 통해 전극으로 들어온 전지와 전하중성을 이루어 전극 내에 전기 에너지를 저장하는 매개체가 된다. 또한 이온은 전해질 영역에서 빠른 속도로 전극 쪽으로 이동함으로써 전극 내에서의 반응속도를 크게 할 수 있다. 즉, 전지의 전체 반응속도에 크게 영향을 미치는 것은 전해질 및 전극 영역에서의 이온의 이동속도이다. 또한 저장할 수 있는 전기에너지의 양을 결정하는 것은 전하중성을 이루기 위해 전극에 삽입된 이온의 양이다. 결국, 전극의 소재와 이온의 종류가 실제 저장할 수 있는 전기 에너지 양을 결정하는 주요 요소가 되는데, 이온의 종류로서 리튬이온(Li^+)을 사용한 전지를 리튬이차전지(Lithium secondary batteries)라고 한다.

리튬은 표준 환원전위가 가장 낮아 3V이상의 높은 기전력을 얻을 수 있으며, 전극소재로 적용 시 중량 및 체적당 에너지 밀도가 높다. 리튬이차전지는 작동 전압이 물 분해 전압보다 높기 때문에 수용액 대신 유기용매를 전해질로 사용해야 하며, 전극으로는 일반적으로 Li^+ 의 삽입과 탈 리가 용이한 격자 구조를 갖는 물질들을 사용한다. 리튬이차전지는 일반적으로 전이금속화합물을 양극 소재로, 탄소를 음극소재로 사용하며, 전해질로 액체 전해질을 사용할 경우 이를 리튬이온전지(Lithium-ion batteries, LIB)라 하고 고분자 전해질을 사용하면 리튬이온폴리머전지(Lithium-ion polymer batteries, LIPB)라 부른다. 리튬이차전지의 구성으로 보면 전극은 양극 활물질과 음극 활물질로 되어있으며 양극 활물질로는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiFePO_4 등이 있으며 음극활물질로는 graphite, hard(soft)carbon, Li, Si, Sn, lithium alloy로 구성되어있으며, 전극의 기타 소재로는 도전체, 바인더, 집전체가 있다.

전해질로는 리튬이온전지의 경우 분리막이 있으며 분리 막은 폴리올레핀 계열의 Polyethylene(PE), Polypropylene(PP), Polyvinylidene fluoride(PVdF)가 있으며 리튬염

전해질 용매 첨가제로 구성 되어있다. 보다 자세하게, 리튬 염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 등 유기무기 리튬화합물로 되어있으며 전해질 용매는 비수계 유기용매로 되어있으며 그 종류로는 ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC), dimethyl carbonate(DMC), diethyl carbonate(DEC), ethylmethyl carbonate(EMC) 등이 있다. 첨가제로는 과충전방지제로 bisphenyl(BP), SEI형성 및 조절로 vinylene carbonate(VC)가 있다.

전해질은 이온을 전달하는 매개체로서, 일반적으로는 용매와 염으로 구성되어 있는데 용융 전해질 등도 포함된다. 용매가 액체인 경우 액체 전해질(liquid electrolyte), 무기화합물 또는 고분자와 같은 고체인 경우에는 고체 전해질(solid electrolyte)이라 부르고, 특히 용매가 고분자인 경우는 고분자 전해질(polymer electrolyte)이라 한다. 또 용매가 액체와 고분자가 섞인 전해질을 겔 고분자 전해질(gel polymer electrolyte)라고 하며 이는 액체전해질과 비슷한 전기화학적 특성을 갖는 전해질이다. 다음의 전해질의 종류를 Figure 2에 나타내었으며 이중 겔 고분자 전해질은 고분자, 유기용매, 리튬 염으로 구성되는 것으로, 고체 고분자 매트릭스 내에 유기 전해액을 함침 시켜 제조된다. 이들은 외형상으로는 고체 필름상태이지만, 고분자 사슬내로 스며든 전해질에 의해 이온 전도도 값이 $\sim 10^{-3}$ S/cm 수준을 나타내므로, 고체 고분자 전해질이 갖는 가공성 및 안정성과 액체 전해질의 높은 이온전도 특성을 모두 갖고 있어 리튬이차전지용 고분자 전해질로서 활발한 연구가 진행되어 왔다.[21-22]

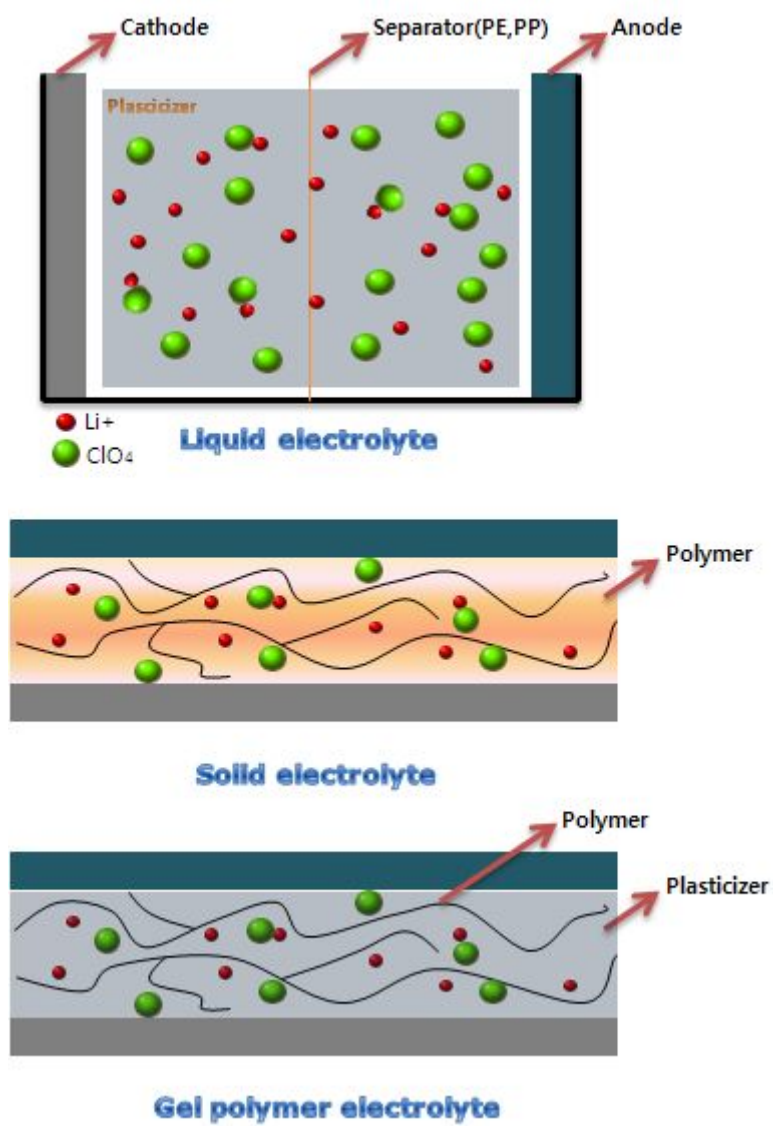


Figure 2. The type of electrolyte in lithium batteries.

2. 실험

2.1 자외선 경화 및 Casting 조건

자외선 경화형 고분자 겔 전해질을 얻기 위하여 채택된 배합물을 고속교반기를 사용하여 1 시간 동안 교반 하고 다음 Slide Glass 사이에 배합된 고분자 겔 전해질 조성물을 도포한 후 50 ~ 60 μm 두께의 겔 폴리머 전해질 도막을 얻었다. 그런 다음 Black light Lamp로 자외선을 5분간 조사하여 겔 폴리머 전해질을 얻었다.

Casting 조건은 Acetone을 상온에서 30분간 휘발시키고 Black light Lamp에 5분간 노출시켜 반응형 올리고머를 가교시켜 필름을 형성한다. 이후 증류수에 3시간 담귀 탈이온화 반응을 하며 Vacuum oven에서 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 24시간 건조 후 리튬 염을 포함한 가소제(1M LiClO_4 /EC/PC)에 1시간 함침 시켜 겔 폴리머 전해질을 제작하였다.[17-18]

2.2 실험재료

In-situ crosslink법에 의해 제작된 겔 폴리머 전해질의 기본 폴리머는 Bisphenol A ethoxylate dimetacrylate(BEMA) Mw : 1700g/mol, Polyethylene glycol diacrylate(PEGDA), MW : 572g/mol은 Aldrich, USA 사의 1급 시약을 정제 없이 사용하였다. Host Polymer 인 Cellulose acetate(CA) Mn : 30,000(GPC) 은 Aldrich, USA사의 1급 시약을 정제 없이 사용하였다. micro-porous 방법에 의해 제작된 겔 폴리머 전해질의 기본 폴리머는 In-situ crosslink 과 동일한 물질에 Poly(vinylidene-co-hexafluoropropylene)P(VdF-co-HFP) Mw : 400,000g/mol을 추가 하고 용매는 Acetone과 ethanol을 사용하였다. 가소제 및 리튬 염은 1M LiClO_4 / Ethylene carbonate(EC)/Propylene carbonate(PC)는 Techno semichem Co.,Ltd. Korea 사의 전해질을 정제 없이 사용하였다. 자유라디칼형 광개시제는 BASF 사의 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide(Lucirin TPO)를 사용하였다.

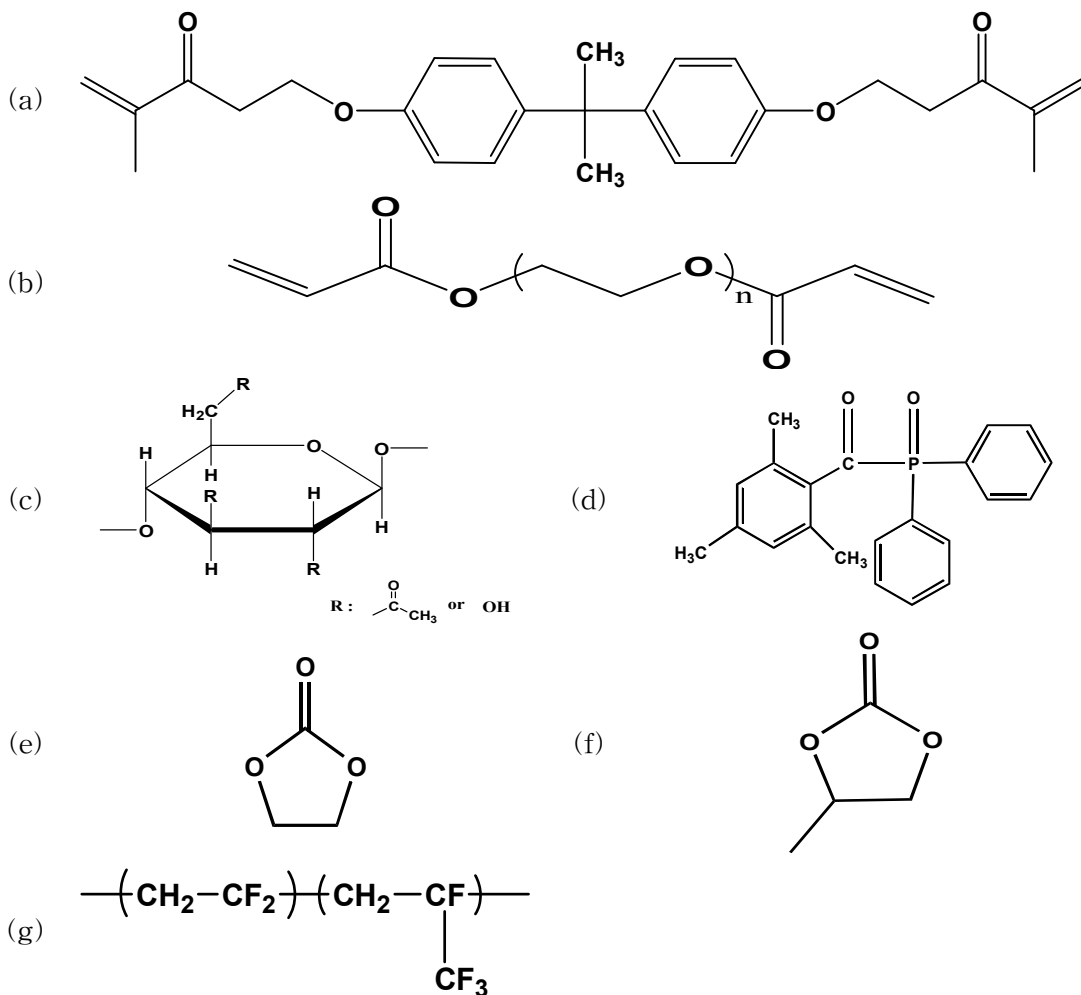


Figure 3. Chemical structure of (a) Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate (b) Polyethylene glycol diacrylate (c) Cellulose acetate (d) 2,4,6-Trimethylbenzoyl diphenylphosphine oxide (Lucirin TPO) (e) Ethylene carbonate (f) Propylene carbonate (g) poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene).

2.3 자외선 경화형 겔 폴리머 전해질 제작

본 연구의 겔 폴리머 전해질은 라미네이팅 방법으로 제작하였으며 그 과정을 Figure 5에 나타내었다. 투명한 Slide Glass 사이에 고분자 겔 전해질 조성물을 코팅 후 자외선으로 경화시켜 손쉽게 고분자 겔 전해질을 제작할 수 있었다. 고분자 겔 전해질의 두께 조절을 위하여 하단의 Slide Glass의 양쪽 끝에 지지체를 부착함으로써 두께를 조절하였다. 겔 폴리머 전해질 조성물 및 필름은 아르곤 가스분위기인 Glove Box 내에서 제작하였다.

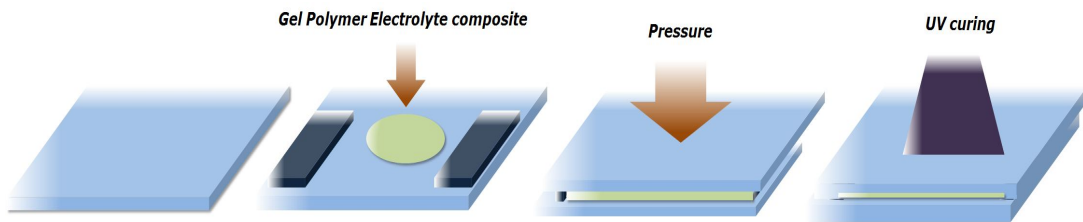


Figure 4. UV-curable polymer gel electrolyte fabrication process.

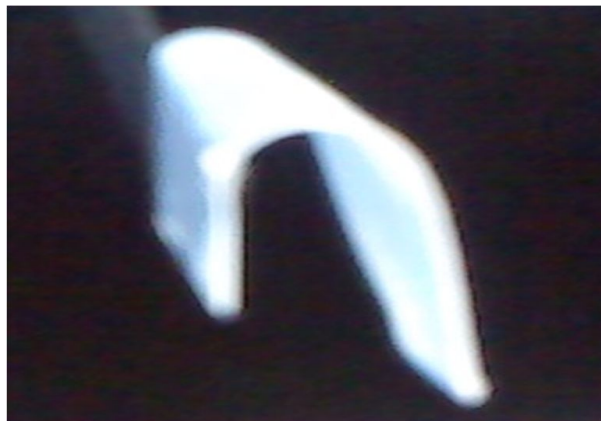


Figure 5. UV-curable polymer gel electrolyte.

2.4. 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 표면과 전극 사이에 발생하는 저항 값을 측정하는 계면저항(Interface resistance), 겔 폴리머 전해질 자체의 안정성을 측정하는 LSV(Linear sweep voltammetry), 마지막으로 전지의 수명 및 Cycle 효율을 측정할 수 있는 충·방전측정(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 μ 에 비례한다.

$$\sigma = N_A e \sum |z_i| c_i \mu_i \dots\dots\dots(1.1)$$

여기서 z 및 e 는 각각 아보가드로수와 전자의 전하량이다. 따라서 이온 전도도는 첨가된 리튬 염 중에서 이온으로 해리된 자유이온의 수가 많고, 그 이온들의 이동이 빠를수록 높아진다. 전해질의 이온 전도도가 너무 낮게 되면 충·방전과정 중에 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. 이온전도도가 낮아 고효율 충·방전 시 두 전극에서 출입하는 리튬이온을 제대로 운반하지 못하는 경우에는 전극활물질의 용량을 충분히 구현할 수 없게 된다. 전해질의 이온전도도는 전도도 측정 장치를 이용하여 측정하는데, 셀 상수를 알고 있는 전극을 전해질에 담귀 측정한 저항으로부터 이온 전도도를 구할 수 있다. 또 다른 방법으로는 교류 주파수 방법을 이용하여 전해질의 용액저항을 먼저 구한 뒤, 이온전도도=전극간 거리/(용액저항 × 전극면적)식으로부터 계산할 수도 있다.

교류 임피던스 측정 방법은 양극 과 음극에 (SUS)Stainless steel을 사용하여 전극의 전위차를 없게 하여 그 사이에 겔 폴리머 전해질 필름을 놓아 교류 전압(100mV)을 고

정으로 하며 100Khz ~ 1Hz 까지 의 주파수 범위로 측정하여 100Khz의 벌크저항 값을 이용하여 이온전도도를 산출한다.

계면저항은 단위 셀의 전지 제조에서 매우 중요한 부분을 차지한다. 겔 폴리머 전해질 자체의 이온전도도 특성이 매우 우수하더라도 완전 셀로 제작되었을 때 겔 폴리머 전해질 필름과 전극사이에 발생하는 저항 값으로 인해 전지의 충전 방전 효율을 저하 시킬 수 있다. 계면저항의 측정 방법으로는 교류 임피던스와 마찬가지로 양쪽 극에 전위차를 없애지만 양극과 음극에 존재하는 Lithium 금속과의 계면 저항을 측정하고자 하기 때문에 SUS/Li/GPE/Li/SUS 형태로 단위 셀을 제작하여 측정 한다 이때 주어지는 교류 전압은 100mV로 하여 저항 값을 측정하며 Impedance 초기 가장 작은 허수부(Impedance imaginary)에 측정되는 값은 벌크 저항 값이고 계면저항 값은 허수부가 증가하다 다시 최저값을 기록할 때의 수치가 Lithium 금속과 겔 폴리머 전해질의 계면저항 값이 된다.

전해질의 전기화학적 안정성은 전극과 산화, 환원반응을 일으키지 않는 전위 영역으로 평가된다. 전기화학적 안정성은 전위주사기(Potentiostat)를 이용하여 기준전극에 대해 작업 전극의 전위를 일정한 속도로 주사(scan)하고, 그 값이 급격하게 증가 또는 감소하는 전위가 일반적으로 분해전압에 해당한다. 또는 전류 값이 일정치 에 도달했을 때의 전위를 분해전압으로 결정하기도 한다. 이 때 작업 전극은 실험이 용이한 백금(PT), 카본(C), 스테인레스강(Stainless steel) 전극 등이 사용되며, 기준 전극으로는 리튬금속이나 Ag/AgCl 전극과 같은 유기용매용 기준전극이 사용된다. 이와 같은 실험 방법을 선형주사전위법(Linear sweep voltammetry, LSV)이라 한다. 선형주사전위법을 통해 측정되는 분해전압은 측정조건에 따라 달라지므로, 반드시 기준 전극과 주사속도(scan rate)를 언급해야 하며, 정확한 분해 전압을 측정하기 위해서는 가능한 한 느린 주사속도(1 mV/s 이하)를 사용하는 것이 바람직하다.

2.5 Photo-DSC(Photo-Differential Scanning Calorimetry)

Photo-DSC 실험은 TA Instruments사의 TA 5000/DPC System 기기를 이용하여 진행하였다. 광원은 Black light 365nm의 램프를 사용하였으며 광량은 1.5mW/cm² 이었다. 각 시료는 약 3.0 mg 정도로 질소 분위기 하에서 경화되었다. Photo-DSC 실험 결과는 TA Instruments Software를 이용하여 분석하였다.

Photo-DSC는 기본적으로 온도 조절이 가능한 환경 하에서 시료를 자외선 빛에 노출시켰을 때 시료의 광화학반응으로 수반되는 흡열 또는 발열량을 측정하는 기기이다. 이 기기는 시료의 온도를 일정 속도로 승온, 냉각 혹은 유지 시 발생하는 기준시료와 측정시료간의 열 흐름(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

2.6. 이온전도도 측정(Ionic conductivity)

이온전도도 실험은 Solatron사의 Solatron 1260 기기를 이용하여 진행하였으며, Solatron 1260 frequency response analysis(FRA)를 이용하여 분석하였다. 라미네이팅 방법으로 제작된 겔 폴리머 전해질 필름을 Slide Glass에서 분리 후 겔 폴리머 전해질 필름의 윗면과 아랫면에 SUS로된 지그를 이용하여 셀을 제작하였다. Frequency는 100kHz ~ 1Hz, Amplitude는 100mV로 하여 벌크 저항을 측정하였다. 측정된 벌크 저항을 이온전도도 식(1.1)에 대입하여 이온전도도를 구하였다.

$$\text{Ionic conductivity(S/cm)} = \frac{d}{Rb \times S} \dots\dots\dots(1.2)$$

Rb = 벌크저항

S = 넓이(cm²)

d = 두께(cm)

2.7 계면저항 측정(Interface resistance)

계면저항 실험은 solatron사의 Solatron 1260 기기를 이용하여 진행하였으며, Solatron 1260 frequency response analysis(FRA)를 이용하여 분석하였다. 제작된 겔 폴리머 전해질 필름의 윗면과 아랫면에 리튬금속(Lithium metal, Thickness : 130um)을 덧붙이고 SUS로 된 지그를 이용하여 셀을 제작하였다. Frequency는 100khz ~ 1Hz, Amplitude는 100mV로 하여 계면저항을 측정하였다.

2.8 안정성 측정(Linear sweep voltammetry)

안정성 실험은 Autolap 기기를 이용하여 진행하였다. 제작된 겔 폴리머 전해질의 윗면은 리튬금속(Lithium metal, Thickness : 130um)으로 하고 아랫면은 SUS로 하여 전위차를 발생시켰으며 SUS는 Working electrode, Lithium metal은 Reperence 와 Counter electrode로 장착하였으며 인가전압의 범위는 겔 폴리머 전해질의 1.5V ~ 6V, Scan rate(V/s)는 0.001로 설정 후 측정하였다.

2.9. UTM 측정

자외선 광경화에 의해 제작된 겔 폴리머 전해질의 인장강도는 Shimadzu사의 EZ-test, UTM을 사용하여 측정하였다. 인장 강도 측정을 위해서 Cellulose acetate 함량별로 겔 폴리머 전해질 필름을 형성 후 3cm X 5cm, 100 μ m의 필름을 제작하였다. crosshead 속도는 1mm/min, 5회 반복 측정하여 평균값을 산출하였다.

2.10. Scanning Electron Microscopy

자외선에 의해 제작된 겔 폴리머 전해질의 표면 모폴로지를 확인 하기 위하여 Hibachi사의 Hibachi S-4800을 사용하였다. 배율은 500, 3000배로 측정하였으며 전해질의 표면 및 pore를 확인하였다.

2.11. 무게감소 측정

Cellulose acetate의 영향을 확인하기 위해 함량별로 제작된 겔 폴리머 전해질 필름을 3cm x 3cm로 제작 후 시간에 따른 무게 감소량을 측정하였다. 이때 겔 폴리머 전해질에 이물질에 따른 변수를 최소화 하기위해 오븐에 보관 후 2시간 마다 무게를 측정하여 산출 하였다.

Table 2. Formulation of UV-curable gel polymer electrolytes composition with different oligomer content. Data values are weight percentage.(content of initiator (%) = BEMA-PEGDA×3wt%)

	BEMA ¹⁾	PEGDA ²⁾	1M LiClO ₄ ³⁾ in EC/PC	Lucirin TPO ⁴⁾
A	7	13	80	3
B	10	10	80	3
C	13	7	80	3

1) Aldrich, Free radical UV curable oligomer, Mw : 1,400g/mol

2) Aldrich, Free radical UV curable oligomer, Mw : 575g/mol

3) Techno semichem Co., LTd, Korea Electrolyte

4) BASF, Free radical photoinitiator

3. 결과 및 고찰

3.1 GPE의 올리고머 변화에 따른 광경화성 특성 평가

Photo-DSC를 이용하여 겔 폴리머 전해질의 광중합 과정 중에서 고분자의 구조적 영향에 따른 광경화 거동을 분석하였다. 본 조성물에는 반응에 직접적으로 참여하지 않는 비수계 유기용매인 Ethylene carbonate/Propylene carbonate가 포함되어있고 그에 따라 발생하는 반응형 올리고머, 모노머의 광경화 영향을 조사하였다. Figure 6 과 Figure 7에 자외선 경화형 겔 폴리머 전해질의 Main structure가 되는 올리고머, 모노머의 함량 비에 따른 Photo-DSC 발열곡선과 전환율을 나타내었으며, Table 3 에는 Figure 6 으로부터 얻은 ΔH , Induction Time, Peak Maximum을 정리하였다. ΔH 값은 반응형 올리고머가 반응이 진행되면서 발생하는 총 엔탈피 변화를 나타낸 것이고 Induction time은 전환율이 1%가 되는데 걸리는 시간으로써 초기 반응속도에 대한 정보를 얻을 수 있으며 Peak Maximum은 발열량이 최대값을 가지는 시간으로써 전반적인 반응속도에 대한 정보를 나타낸다. 이의 값은 반응에 참여하지 않는 EC/PC의 무게를 제외하고 산출한 값이다.

Figure 6, 7을 통해 동일한 2관능기를 가진 반응형 아크릴레이트의 분자량에 및 구조에 따른 다른 경화거동을 보인다. 분자량이 상대적으로 큰 BEMA의 함량이 많아질수록 분자내 사슬 얽힘의 분포가 많아져서 더 낮은 경화특성을 보인다. 이는 조성물 내에 존재하는 미반응 아크릴레이트가 보다 많아져 겔 폴리머 전해질의 필름의 물성상태와 리튬 이온의 이동성 저하로 인해 전기화학 특성에도 큰 영향을 주게 된다.

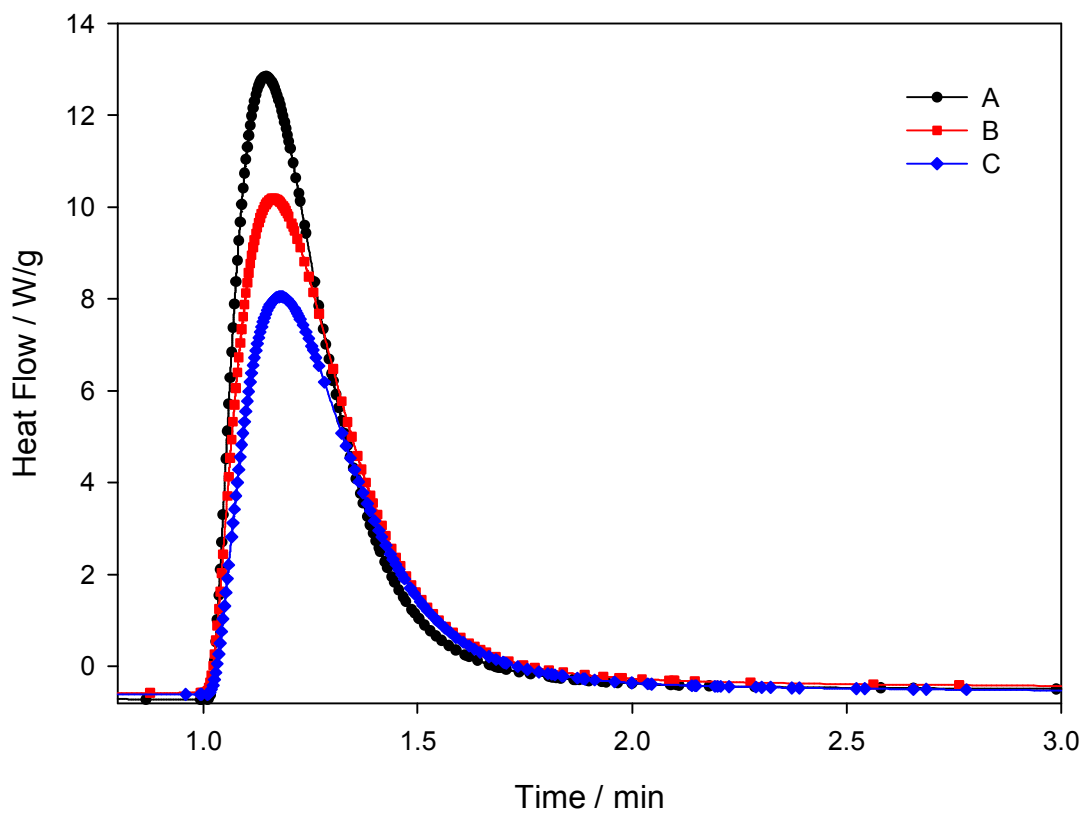


Figure 6. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of A, B and C. Isothermal curing temperature : 25°C ; light intensity : 1.5mW/cm² ; in nitrogen.

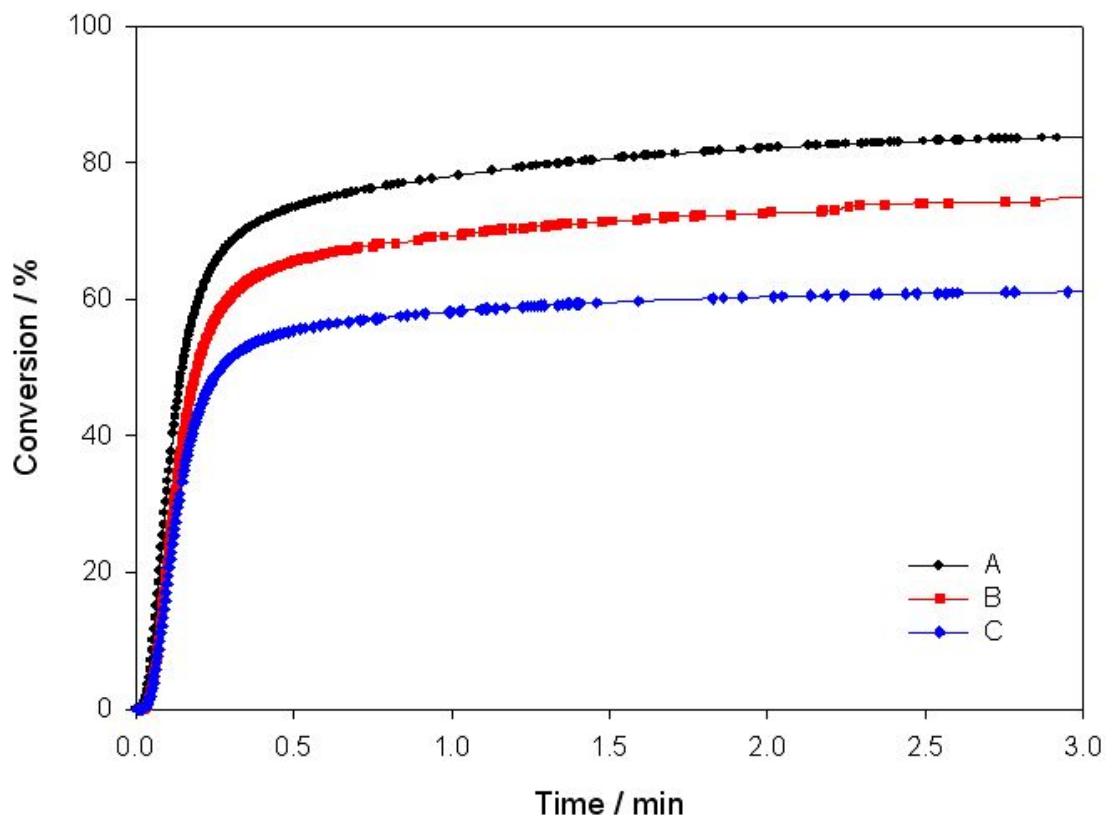


Figure 7. Percentage Conversion profiles for the photopolymerization of A, B and C. under the conditions described in the legend of Figure 7.

Table 3. Kinetic analysis result for the photopolymerization of A, B and C. under condition described in the legend of Figure 7.

	Induction time(s)	Peak maximum(min)	Conversion(%)	$\Delta H(J/g)$
A	2.88	0.15	84	45.80
B	2.96	0.16	68	41.34
C	3.12	0.16	56	33.42

3.2 GPE의 올리고머 변화에 따른 이온전도도 특성 비교

겔 폴리머 전해질 조성물의 올리고머 함량에 따른 전환율과 리튬이온의 이동의 척도가 되는 이온전도도 및 측정 결과 값을 Figure 8과 Table 4에 정리하였다. 이온전도도의 값은 Impedance analysis에 의해 측정되는 100kHz에서의 벌크 저항과 겔 폴리머 전해질의 넓이를 곱한 값에 두께로 나뉘어서 구하게 된다. Photo-DSC를 통해 확인한 겔 폴리머 전해질 조성물 중 BEMA의 함량이 많아질수록 이온전도도 값이 감소되는 것을 확인할 수 있다. 겔 폴리머 전해질로 사용하기 위해서는 상온(25°C)에서 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이상의 이온전도도 값을 요구한다. BEMA와 PEGDA의 함량에 따라 제작된 겔 폴리머 전해질 모두 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이상의 이온전도도 값을 나타내지만 BEMA의 함량이 가장 작은 A조성물이 그중에서도 가장 높은 이온전도도 값을 나타내었다. 이는 Photo-DSC를 통해 확인한 미 반응물에 따른 리튬이온의 이동성 감소에 영향을 준다는 것을 의미한다.

또한 고분자 매트릭스 내부에 단단한 구조를 갖는 BEMA의 함량이 증가할수록 겔 폴리머 전해질 필름의 유연성의 감소로 인해 리튬이온의 이동성이 저하되기 때문에 이온전도도에 영향을 주게 된다.

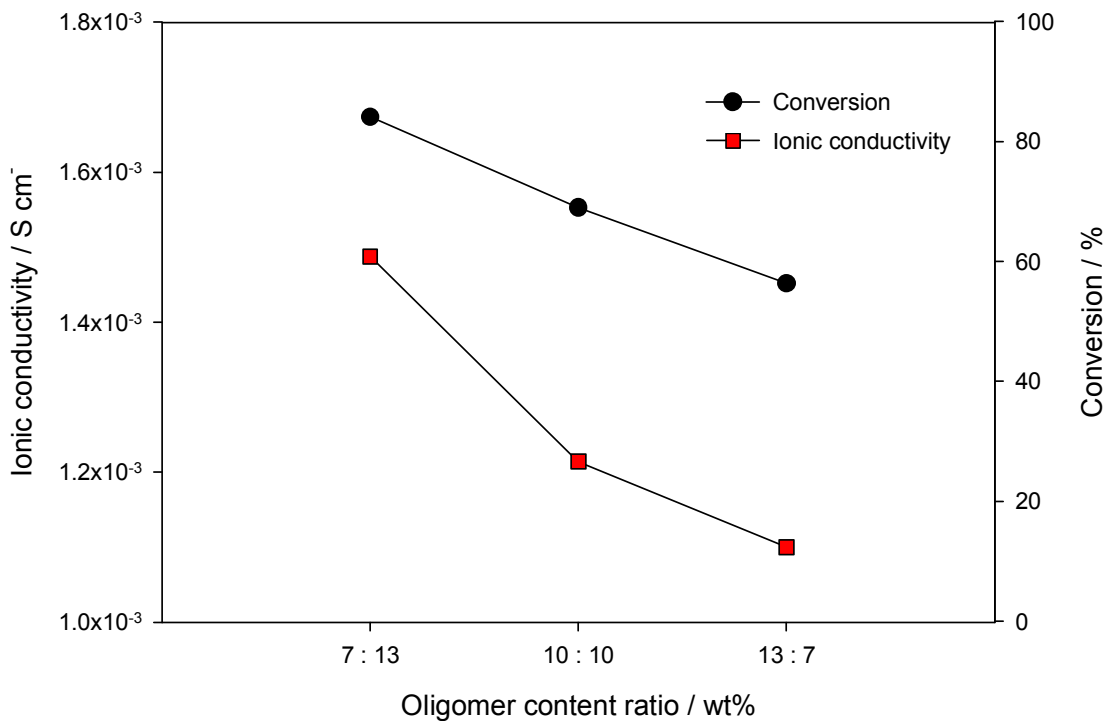


Figure 8. The Ionic conductivities and Conversion in UV curable gel polymer electrolyte formulations.

Table 4. The impedance and ion conductivity for the UV curable gel polymer electrolyte samples.

	A	B	C
Impedance(Ω)	2.1412	2.2541	2.9541
Thickness(cm)	0.0056	0.0048	0.0057
Width(cm ²)	1.76	1.76	1.76
Ionic conductivity (S/cm)	1.49E-03	1.21E-03	1.10E-03

Table 5. Formulation of UV curable gel polymer electrolytes composition with different cellulose acetate content. Data values are weight percentage.(content of initiator (%) = BEMA-PEGDA×3wt%)

	BEMA ¹⁾	PEGDA ²⁾	Cellulose acetate ³⁾	1M LiClO ₄ in EC/PC ⁴⁾	Lucirin TPO ⁵⁾
GPE-A	7	13	0	80	3
GPE-B	7	13	1	80	3
GPE-C	7	13	3	80	3
GPE-D	7	13	5	80	3

1) Aldrich, Free radical UV curable oligomer, Mw : 1,400g/mol

2) Aldrich, Free radical UV curable oligomer, Mw : 575g/mol

3) Aldrich, 39.8 acetyl content, Mn Ca. 30,000(GPC)

4) Techno semichem Co., LTd, Korea Electrolyte

5) BASF, Free radical photoinitiator

3.3. Cellulose acetate를 포함하는 겔 폴리머 전해질 특성 연구

올리고머의 함량에 따른 광경화 및 이온전도도 특성으로 확인된 광경화형 겔 폴리머 전해질 조성물에 전기화학 특성의 개선을 위해 호스트 폴리머(Host polymer)를 첨가하여 전기화학 특성 및 광경화 특성을 확인하였다. 첨가된 호스트폴리머는 Cellulose 계의 Cellulose acetate를 첨가 하였으며 호스트 폴리머의 함량은 1, 3, 5wt%로 증가시키며 광중합거동과 전기화학적 특성을 확인 하였다.

3.3.1. 광경화 특성 연구

본 실험에서는 전기화학적 특성 향상을 위해 첨가된 Cellulose acetate의 함량에 따라 변화되는 광경화 특성을 확인하기 위해서 Cellulose acetate 함량에 변화를 주어 Photo-DSC를 통해 측정하였다. 겔 폴리머 전해질 조성물은 전해액이 포함된 상태에서 측정하였으며 배합된 조성물은 Cellulose acetate의 함량이 증가할수록 겔 폴리머 전해질 조성물의 점도가 향상되었으며 그에 따라서 다른 경화 특성을 보였다. 이는 Cellulose acetate 고유 성질로 높은 흡습성으로 전해액의 가소제인 Ethylene carbonate, Propylene carbonate와 수소 결합을 이루면서 점도가 증가하여 광경화 특성에 영향을 보였다.

Figure 9, 10은 Cellulose acetate의 함량에 따라 발열 곡선과 전환율 곡선을 나타내었다. 호스트 폴리머로 첨가된 Cellulose acetate는 광중합에 직접적으로 참여하지 않으며 점도 상승으로 다소 광경화 거동에 영향을 준다. Cellulose acetate의 함량이 3wt% 이상 첨가 되었을 때 벌크한 분자 구조로 인해 다소 Heat Flow 곡선이 감소하는 경향을 보이고 전환율 또한 감소함을 확인 하였다.

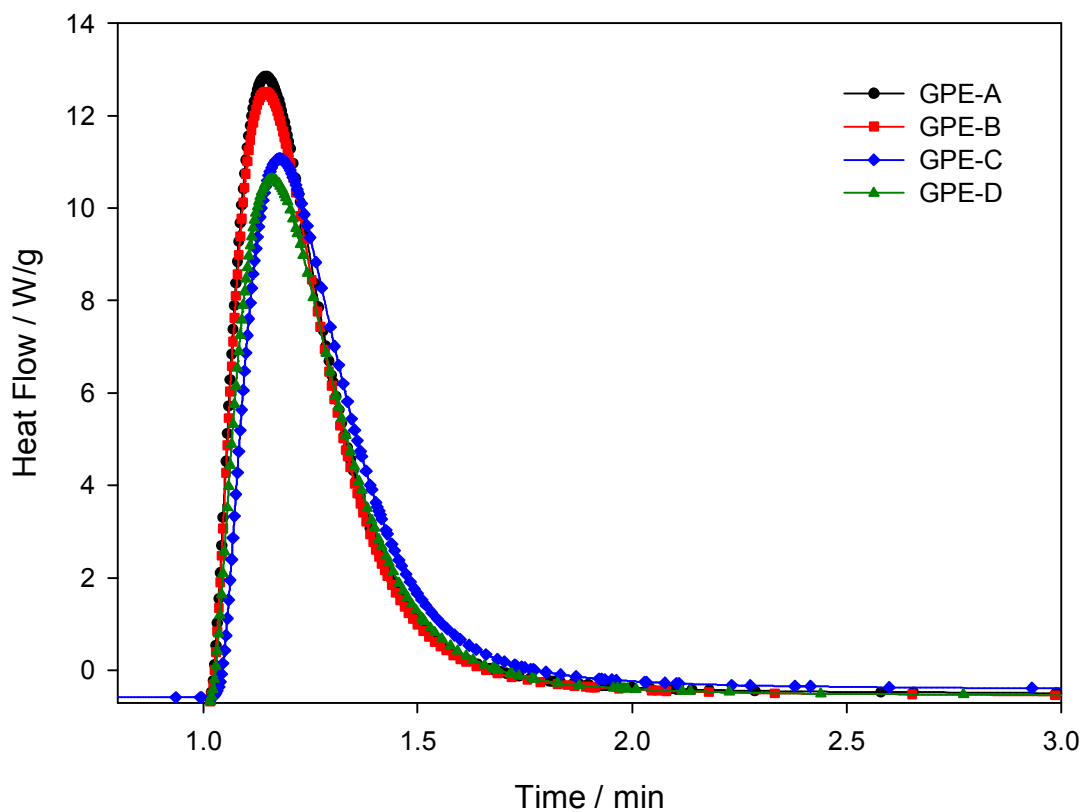


Figure 9. Photo-DSC extherms for the photopolymerization of Cellulose acetate content. Isothermal curing temperature : 25°C ; light intensity : 1.5mW/cm⁻² ; in nitrogen.

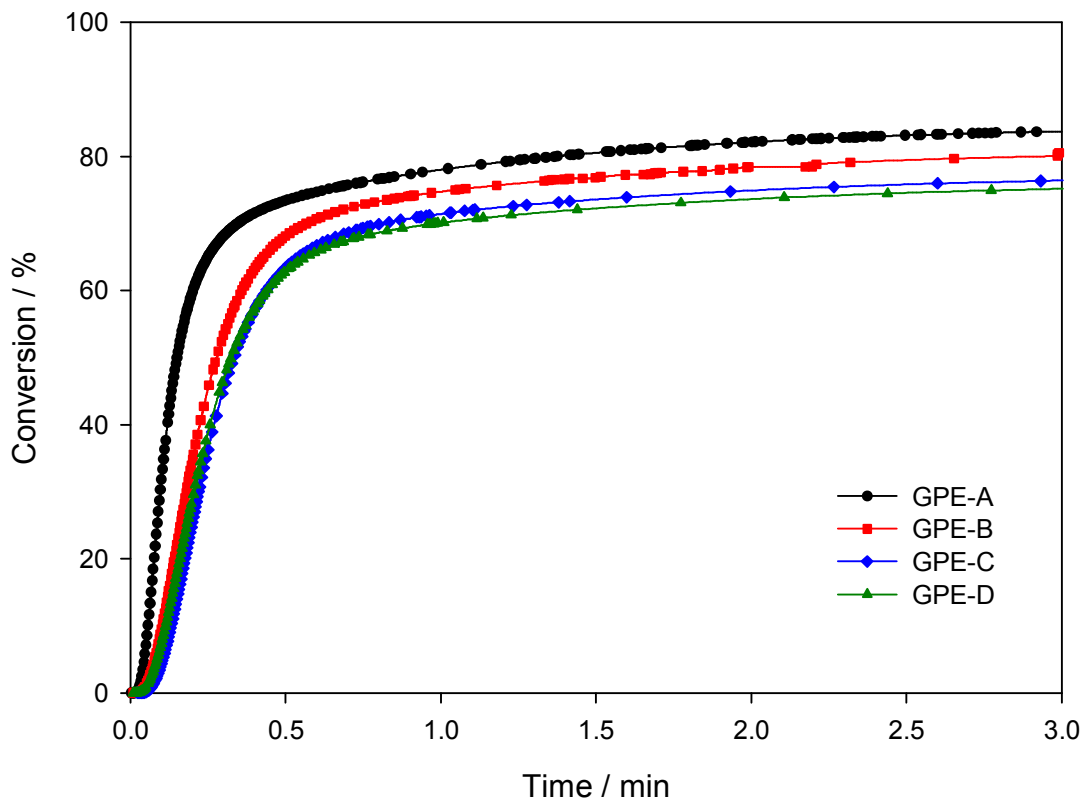


Figure 10. Percentage Conversion profiles for the photopolymerization of GPE-A, B, C and D. under the conditions described in the legend of Figure 10.

Table 6. Kinetic analysis result for the photopolymerization of GPE-A, B, C and D. under condition described in the legend of Figure 10.

	Induction time(s)	Peak maximum(min)	Conversion(%)	$\Delta H(\text{J/g})$
GPE-A	2.88	0.15	84	45.80
GPE-B	3.03	0.15	80	44.68
GPE-C	3.81	0.18	76	42.70
GPE-D	4.05	0.19	75	41.70

3.3.2. 가소제 함침을 평가

호스트 폴리머로 사용된 Cellulose acetate의 큰 특징으로는 셀룰로오스의 히드록시기가 대부분 아세틸기로 변함에 따라 소수성을 띄게 되어 발수성이 우수하다. 또한 유연성을 갖으며 흡수율이 우수하여 가소제인 Ethylene carbonate/Propylene carbonate를 겔 폴리머 전해질 필름에 장시간 지속적으로 존재하게 한다.

Cellulose acetate가 함량별로 첨가된 겔 폴리머 전해질을 3 × 3cm 로 각각 제조하여 진공오븐에서 25℃의 온도에서 보관하고 이를 1시간당 한 번씩 무게를 측정하여 가소제의 함침량을 비교하여 Figure 11에 나타내었다. 겔 폴리머 전해질의 무게감소비는 아래의 식(1.3)에 따라 산출하였으며, 진공오븐을 사용한 이유는 외부에서 발생하는 오차범위를 최소화하기 위함이다.

Figure 11의 무게 감소량을 보면 겔 폴리머 전해질 필름을 제작 후 1시간이 지난 후 첫 측정 시에 Cellulose acetate가 첨가되지 않은 GPE-A 필름의 경우에는 상대적으로 급격하게 무게가 감소한 것을 확인 할 수 있었으며, 그에 반해 Cellulose acetate가 첨가된 필름의 경우 1200분이 지난 후 1wt%는 15%, 3wt%는 13% 5wt%는 8%가 감소하였으며 첨가되지 않은 GPE-A의 경우에는 24%가 감소된 것을 확인하였다. 이는 Cellulose acetate가 갖는 고유의 흡수율에 의한 것으로 Cellulose acetate의 첨가량이 많아질수록 가소제를 유지하는 효율이 우수한 것을 확인하였다.

$$\text{무게 변화량(\%)} = \frac{\text{초기 무게}(g)}{\text{변화된 무게}(g)} \times 100 \dots \dots \dots (1.3)$$

Table 7. Weight change of various composite electrolytes as a function of time evolution at 25°C, under the conditions described in the legend of Figure 12.

	120	360	600	840	1020	1200	Time (min)
GPE-A	90.35	83.92	80.70	78.13	77.49	76.84	%
GPE-B	94.22	91.59	89.84	87.39	86.17	85.82	%
GPE-C	95.84	92.33	90.73	89.45	88.81	88.49	%
GPE-D	98.19	95.60	94.57	93.54	92.76	92.24	%

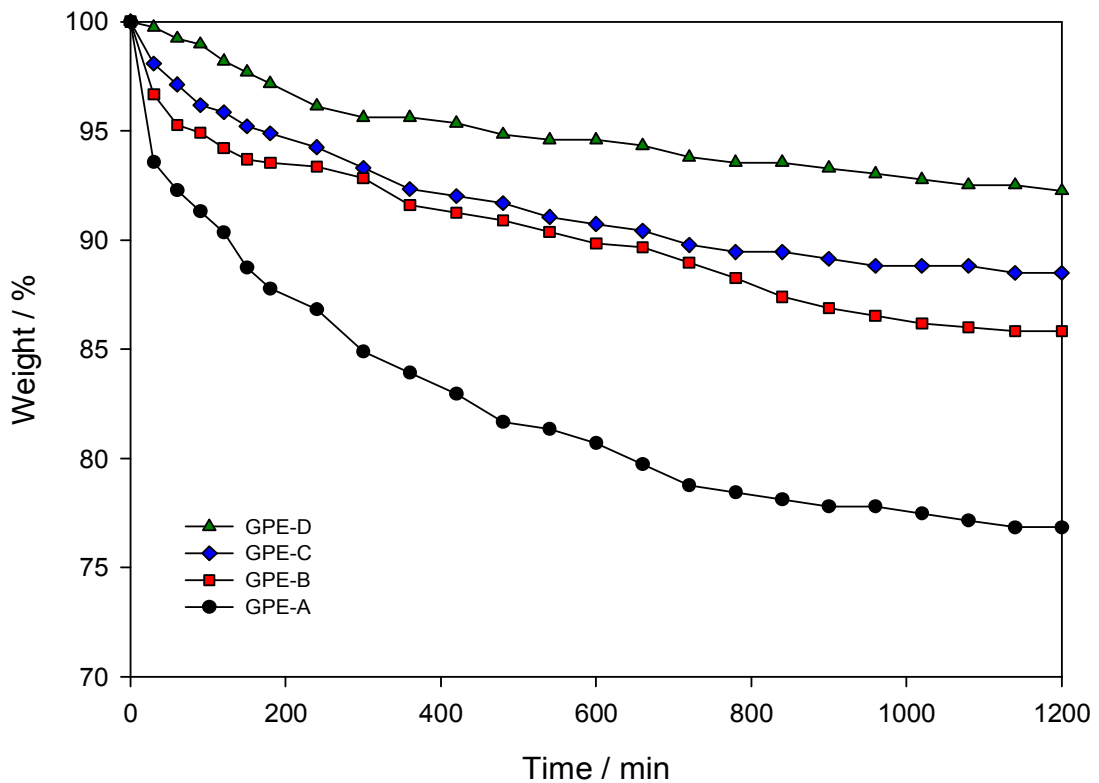


Figure 11. Weight change of insitu-crosslink type gel polymer electrolytes as a function of time evolution at 25°C.

3.3.3. 인장강도 평가

자외선 광경화에 직접적으로 참여 하지 않는 Cellulose acetate가 함량 변화에 따라 기계적 강도에 어떤 영향을 주는지를 알아 보기위해 Shimadzu사의 EZ-test를 사용하여 인장강도를 측정하였다. 측정된 샘플 크기는 6 x 1 cm 로 각 샘플을 5회 측정하여 평균값을 Figure 12에 나타내었다.

Cellulose계의 폴리머의 경우에는 높은 결정성을 갖고 강직한 구조로 인해 딱딱한 특성을 갖는다. 그렇기 때문에 가소제의 함량이 80wt%를 갖는 겔 폴리머 전해질 내부에 화학적 2차결합을 통해 상대적으로 기계적 물성을 향상시키게 된다. Figure 12에 따르면 Cellulose acetate의 함량이 증가할수록 Elongation 과 Force 값이 비례하여 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 앞에서 말한 것처럼 Cellulose acetate가 겔 폴리머 전해질 내부에 다량으로 함침되어있는 Carbonate 계열의 가소제 및 아크릴레이트와 2차결합을 이루게 되고, Cellulose acetate의 특징인 유연성의 증가로 인해 겔 폴리머 전해질 필름의 기계적 특성이 향상 되었음 확인할 수 있었다.

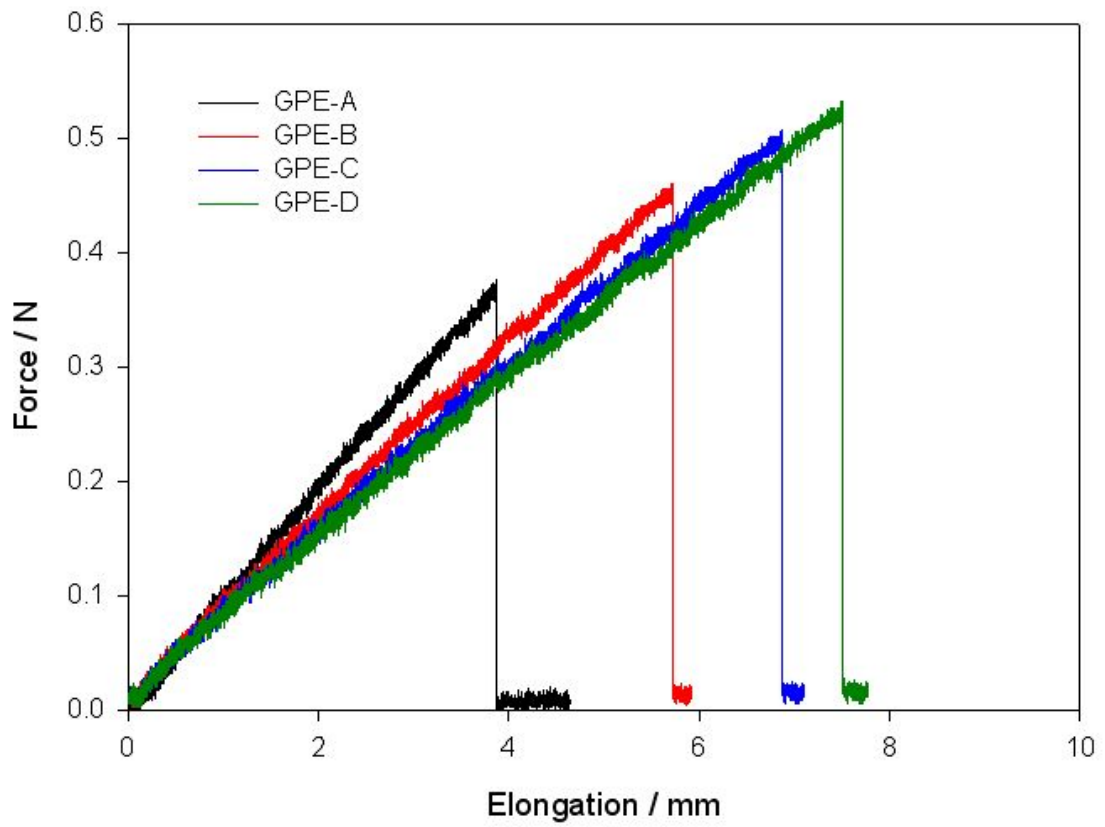


Figure 12. Elongation and Force curves with different Cellulose acetate content

3.3.4. 이온전도도 특성 비교

앞서 측정된 올리고머 함량 변화에 따른 광경화 및 이온전도도 특성을 살펴 보았을 때 그 결과 BEMA : PEGDA의 함량이 35 : 65 일 때 가장 우수한 광경화 및 이온전도도 특성을 보였다. 이러한 결과를 토대로 호스트 폴리머인 Cellulose acetate를 1, 3, 5wt%를 첨가하여 그에 따른 전기화학적 특성을 살펴보았다. Figure 13는 AC Impedance spectra를 통해 측정된 Nyquist 그래프이며 Cellulose acetate의 함량이 증가할수록 저항이 감소하는 것으로 나타났다. 그중 3wt% 일 때 벌크저항 특성이 가장 우수하였으며 5wt%가 첨가되었을 때는 오히려 벌크저항이 증가하여 이온전도도 특성이 감소되는 경향을 보였다. Cellulose acetate가 5wt% 첨가되었을 때 가소제와의 2차 결합으로 인해 점도가 급격히 증가하여 Lithium 이온의 이동이 원활하게 이루어지지 않기 때문이다.

가소제를 지속적으로 함침 하는 Cellulose acetate의 특성으로 인해 추가로 가소제를 함침 하여 이온전도도 특성이 변화되는지를 확인하기 위해 겔 폴리머 전해질 샘플 제작 후 즉시 이온전도도 측정한 것과, 가소제에 1시간 Swelling 후 이온전도도를 측정하여 비교하였으며 그 결과를 Figure 14에 나타내었다. Cellulose acetate가 3wt%첨가되었을 때 우수한 이온전도도 특성을 보였으며 1시간 Swelling 후 이온전도도를 측정하였을 때 보다 높은 이온전도도 특성을 나타낸 것을 확인하였다. 이온전도도의 증가폭을 Table 5에 정리하였으며 그 결과 Cellulose acetate의 첨가량이 많아질수록 이온전도도 값이 보다 많이 향상되는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 Cellulose acetate의 특성에 의해 제작된 겔 폴리머 전해질내부에 추가적으로 전해질을 흡수함에 따라 이온전도도가 향상 되는 것으로 생각된다.

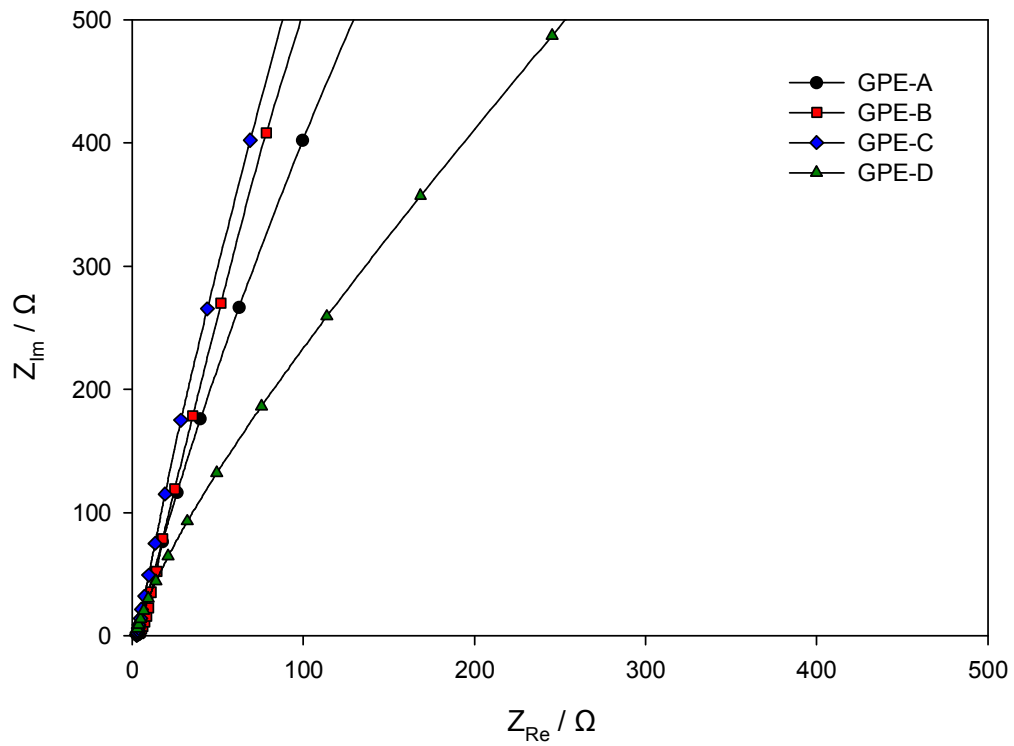


Figure 13. AC impedance spectra of gel polymer electrolytes with various Cellulose acetate contents.

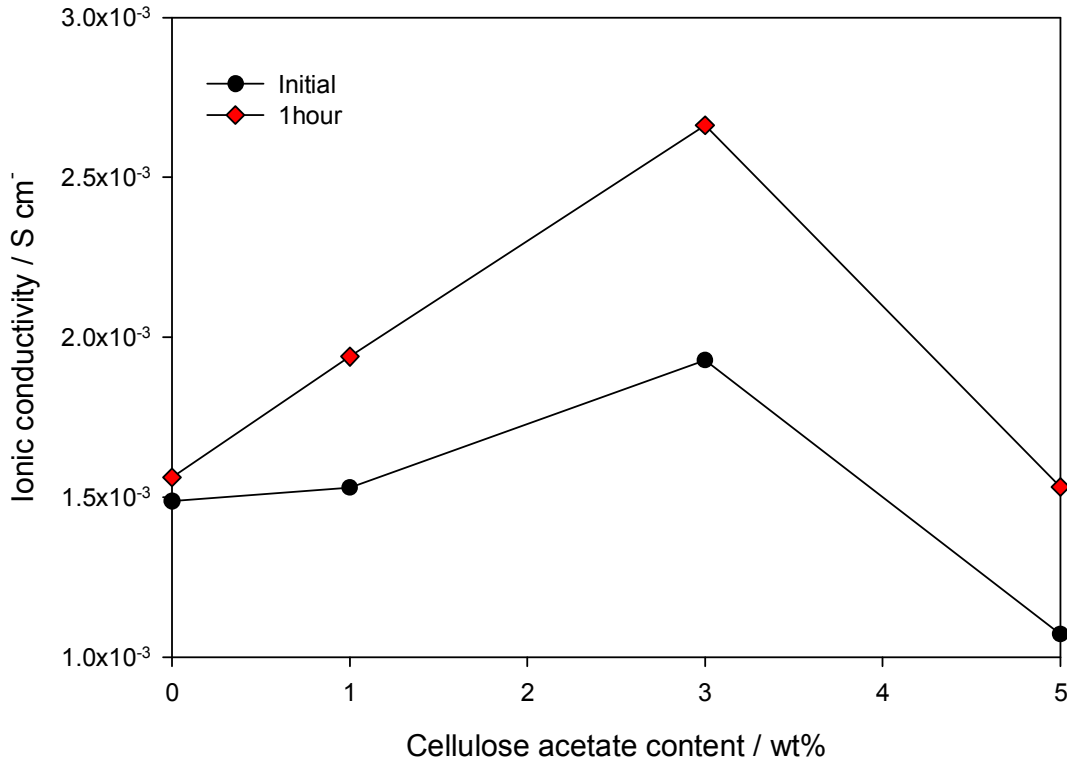


Figure 14. Ionic conductivity gel polymer electrolyte at various Cellulose acetate content.

Table 8. Ionic conductivity for the gel polymer electrolyte samples.

	GPE-A	GPE-B	GPE-C	GPE-D
Initial	1.48E-3	1.53E-3	1.95E-3	1.07E-3
Swell in plasticizer	1.56E-3	1.93E-3	2.64E-3	1.53E-3
Increase in Ionic conductivity(%)	5	27	38	43

3.4.5. 계면저항 특성 비교

AC Impedance spectra를 통해 계면 저항을 측정하였으며 이때 사용된 주파수 범위는 100kHz ~ 100mhz의 범위로 측정 하였으며 Cellulose acetate 함량에 따른 계면저항 변화를 Figure 15에 나타 내었으며 벌크 저항과 계면 저항 수치를 Table 6에 표시하였다. Cellulose acetate의 함량 3wt% 때까지는 계면 저항이 감소하여 우수한 경향을 보이다가 5wt%가 첨가 되었을 때 벌크 저항 및 계면 저항이 증가하는 현상을 볼 수 있다. 이는 Cellulose acetate 함량이 증가할수록 전해질의 표면이 부드러워 지는 것을 Figure 16의 SEM을 통해 확인할 수 있다. 하지만 5wt%가 첨가되었을 때는 표면은 매우 부드럽지만 완전히 용해되지 않은 Cellulose acetate가 전해질 표면에 석출되어 계면 저항에 영향을 주게 된다. 따른 이온전도도 특성과 Figure 16의 SEM 이미지를 통해서 확인할 수 있다. Figure 14에서 보듯이 Cellulose acetate의 함량이 증가할수록 리튬이온을 포함하는 가소제의 함침 량이 증가하여 이온전도도가 증가하는 것을 확인 하였다. 또한 전해액을 함침하는 양이 증가함에 따라 고분자 매트릭스와 리튬전극과의 저항이 감소하여 계면특성 또한 향상됨을 확인 하였다.

계면저항은 필름과 기준전극과의 접촉 정도에 따라서 변하게 된다. 필름의 상태가 균일하게 생성되면 전극과의 단위 면적당 접촉 면적이 증하여 저항이 감소하게 되고 불규칙적인 표면을 형성하고 있다면 부분적인 접촉으로 저항이 높아지게 된다. 이를 SEM 이미지 통해 확인해 보면 Cellulose acetate가 첨가 되지 않은 GPE-A의경 우에는 매우 불규칙적이고 균일하지 않는 필름이고 Cellulose acetate 첨가량이 많아질수록 표면이 매끄러워 지는 것을 확인 할 수 있다. 하지만 5wt%가 첨가 되었을 때는 전체적으로는 균일한 필름을 형성하지만 완전히 용해되지 않은 Cellulose acetate로 인해 부분적으로 결정이 형성 돼 있는 것을 확인할 수 있다. 그렇기 때문에 상대적으로 3wt%보다는 매끄럽지만 계면 저항이 높게 측정되는 것을 확인 하였다. 이는 이온전도도와 같은 경향성을 보였으며 전도도와 계면저항은 3wt%가 우수한 것으로 확인 되었다.

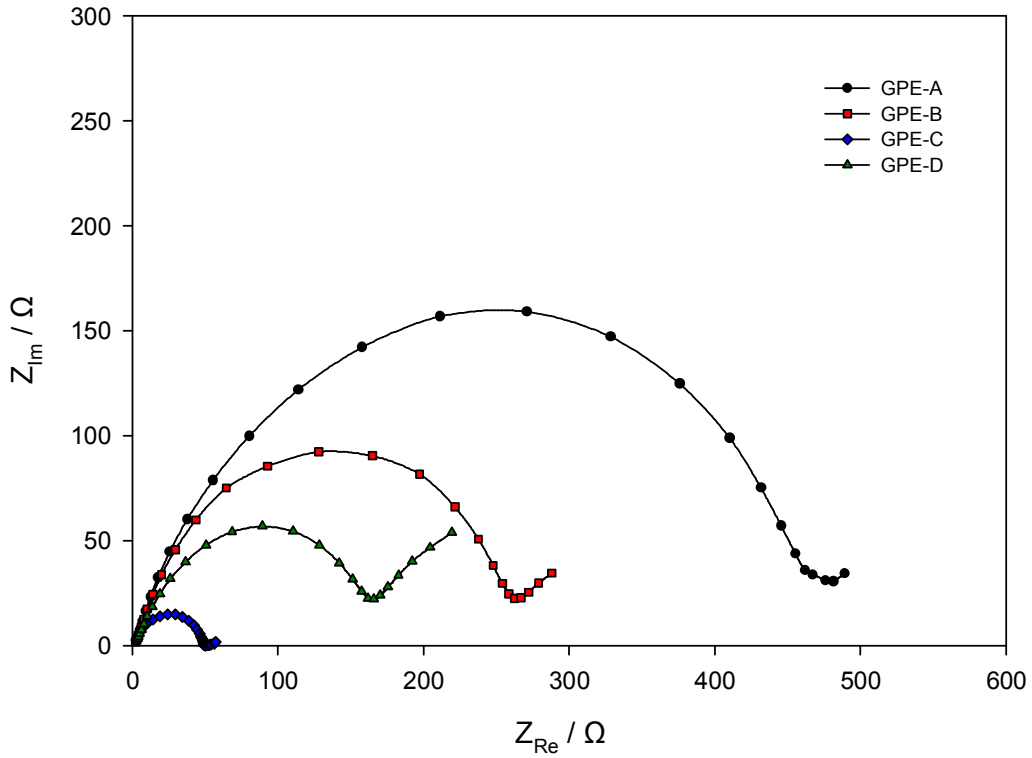
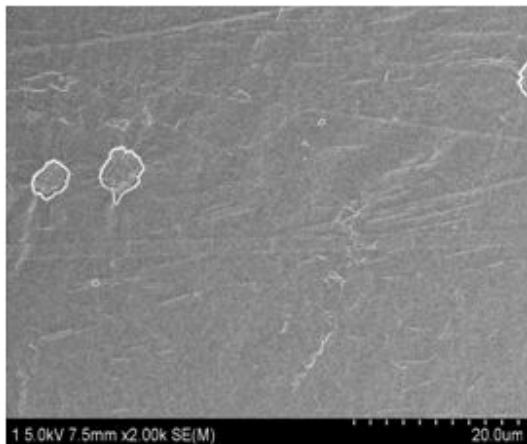


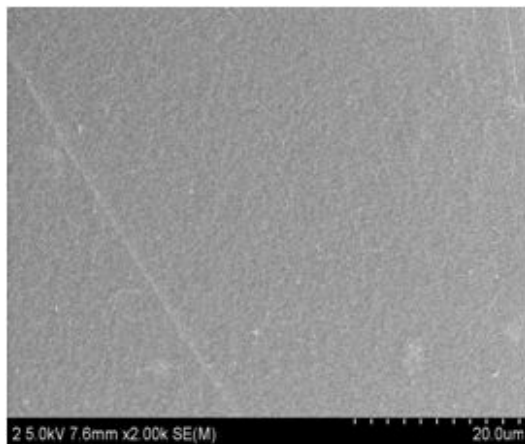
Figure 15. AC impedance spectra of various UV cured BEMA/PEGDA/Cellulose acetate composite electrolyte membranes.

Table 9. Electrochemical impedance spectra of gel polymer electrolytes with various cellulose acetate contents.

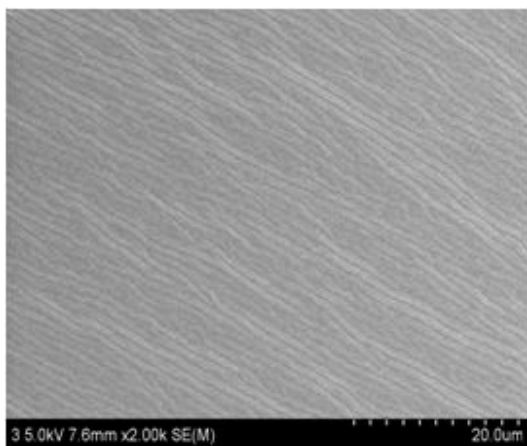
Membrane	Bulk electrolyte resistance R_b (Ω)	Interfacial resistance R_{in} (Ω)
GPE-A	3.54	481.46
GPE-B	2.39	262.60
GPE-C	1.76	50.56
GPE-D	3.05	166.05



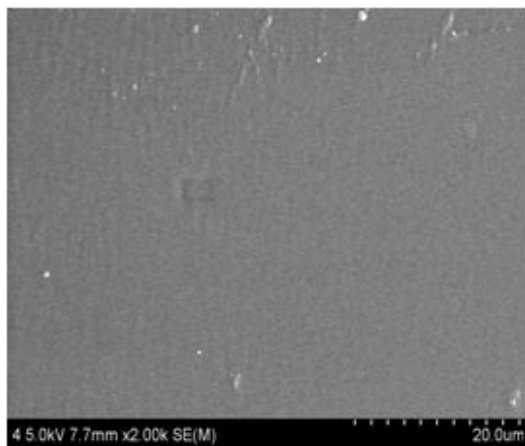
GPE - A



GPE - B



GPE - C



GPE - D

Figure 16 . Surface SEM images of gel polymer electrolytes with various cellulose acetate content.

3.3.6. 안정성 비교

Figure 17은 Cellulose acetate의 함량별 겔 폴리머 전해질의 전기화학적 안정성에 관한 Data이다. 겔 폴리머 전해질 샘플에 대한 조건은 1.5 ~ 6.0V범위와, 25°C, 주사 속도는 1mV/s로 선형주사전위법(Linear sweep voltammetry)으로 측정 하였으며 셀의 구성은 Li/GPE/SUS의 형태로 제작 되었다. 이때 리튬금속은 기준전극으로 사용되었으며 SUS는 반응전극으로 사용되었다.

Cellulose acetate가 첨가 되지 않은 GPE-A의 경우 4V 부근에서 미미한 전류의 변화가 일어나고 4.6V에서 큰 전류 변화가 일어나게 된다. 이는 4.6V이상에서는 전기화학 셀 내부에서 산화/환원 반응이 일어남을 의미하고 4.6V이전 영역까지는 전해질이 안정한 전기화학적 특성을 나타냄을 의미한다. 반면에 Cellulose acetate가 첨가된 GPE-B의 경우에는 4.7 ~ 4.9V에서 미미한 전류 변화가 있고 5.1V에서 산화/환원 반응이 일어남을 확인 할 수 있다. 또한 Cellulose acetate가 3wt%, 5wt%가 첨가된 GPE-C, GPE-D는 5.2V에서 산화/환원 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있다.

Cellulose acetate의 함량에 따른 안정성을 나열하면 0wt% < 1wt% < 3wt% < 5wt% 이며 Cellulose acetate가 첨가될수록 전해질의 안정성이 향상 됨 을 확인 하였다.

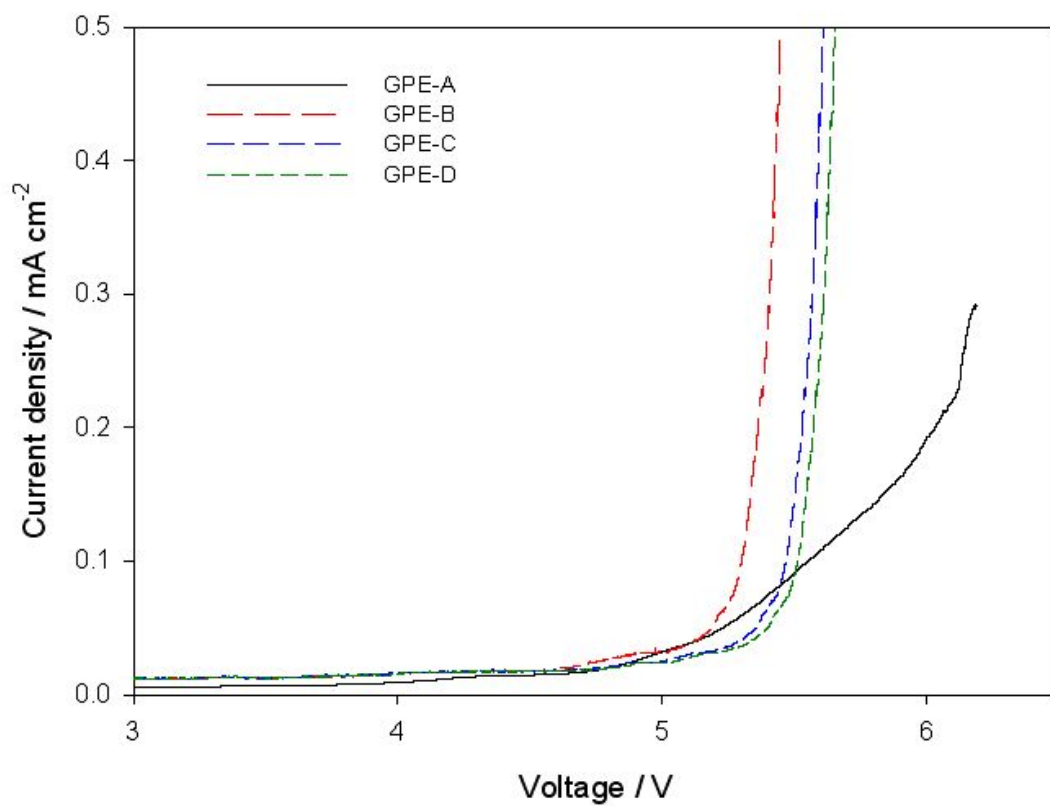


Figure 17. Electrochemical stability windows of various cellulose acetate content.

Table 10. Formulation of UV curable micro-porous gel polymer electrolytes composition with different cellulose acetate content. Data values are weight ratio.(content of initiator (%) = BEMA-PEGDA×3wt%)

	P(VdF-HFP) ¹⁾	BEMA- PEGDA ²⁾	Cellulose acetate ³⁾
Micro porous-A	1	0.05	0.03
Micro porous-B	1	0.05	0.06
Micro porous-C	1	0.05	0.1
Micro porous-D	1	0.05	0.2

1) Aldrich, copolymer, Mw : 400,000g/mol

2) Aldrich, Free radical UV curable oligomer, Mw : 1400, 575g/mol

3) Aldrich, 39.8 acetyl content, Mn Ca. 30,000(GPC)

4) BASF, Free radical photoinitiator

3.4. Micro-porous electrolyte type의 Cellulose acetate 함량에 따른 영향

다공성막 침적법이란 리튬이온전지에서 이미 실제로 사용되고 있는 것과 동일한 미세 다공 막을 제조하여, 이를 전해질에 함침시킴으로써 겔화된 고분자 전해질을 얻는 방법이다. 리튬이온전지에 사용되고 있는 소수성 올레핀 다공성막과는 달리, 다공성 막 침적 법에서 제조되는 다공성 고분자 막은 전해질과 적절한 친화성을 가지는 극성의 고분자이다. 다공성막 침적 법에서 가장 대표적으로 사용되는 고분자는 PVdF계 공중합체인P(VdF-co-HFP)이다[23-24].

본 연구에서는 자외선 경화형 조성물인 BEMA-PEGDA이 소량 첨가되는 Micro-porous electrolyte membrane을 형성하여 Cellulose acetate의 함량을 3, 6, 10, 20wt%를 첨가하여 함량에 따른 전기화학적 특성을 살펴보았다.

3.4.1. 가소제 함침을 평가

Figure. 18는 Micro-porous 으로 제작된 자외선 경화형 겔 폴리머 전해질의 Cellulose acetate 함량에 따른 무게 감소 그래프이다. 앞서 설명한 In-situ crosslink으로 제작된 겔 폴리머 전해질 과 동일하게 Cellulose acetate의 함량이 증가할수록 시간이 지남에 따라 가소제가 누수 되거나 휘발하는 양이 감소함을 확인 하였다. 하지만 in-situ 방법으로 제작된 겔 폴리머 전해질보다 Cellulose acetate의 함량이 많음에도 가소제를 오랜시간동안 함침 하지 못하는 것으로 확인되었다. in-situ 방법으로는 3~5wt%가 첨가되었을 때 가소제를 90%이상 함침하고 있었지만 micro-porous 방법은 20wt%가 첨가 되었음에도 불구하고 35%정도의 미비한 함침 율을 보였다.

in-situ 방법으로 제작된 겔 폴리머 전해질은 필름 내부에 가교된 폴리머 분자 사이에 가소제가 적절히 섞여 있는 반면에 micro-porous 방법은 가소제가 외부에 노출 되어 Cellulose acetate의 함량이 많아도 휘발되는 양이 많아지기 때문이다.

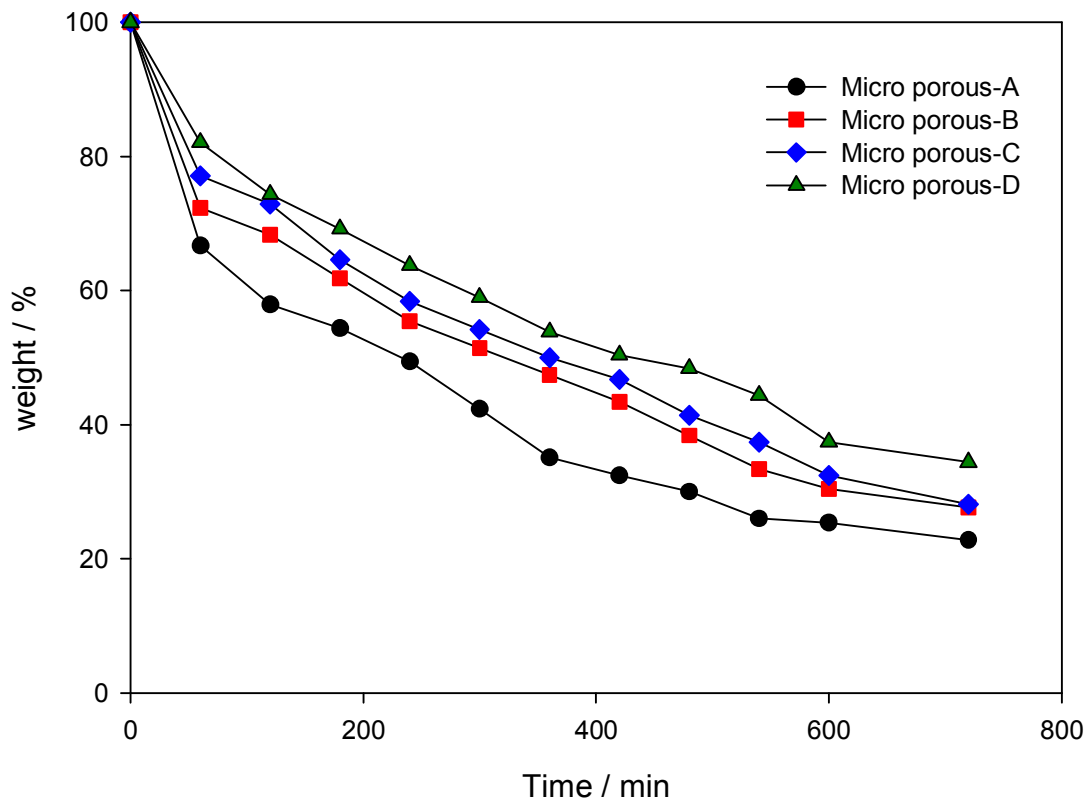


Figure 18. Weight change of micro-porous type gel polymer electrolytes as a function of time evolution at 25°C.

3.4.2. Uptake 및 이온전도도 분석

자외선 경화형 Micro-porous 방법으로 제작된 필름을 1M LiClO₄ /EC/PC에 1시간 적셔 겔 폴리머 전해질을 제작하였다. Micro-porous 방법으로 제작된 겔 폴리머 전해질의 uptake는 morphology에 영향을 받고 그중 pore structure, porosity에 영향을 받는다. Figure 19는 P(VdF-HFP)/BEMA-PEGDA/Cellulose acetate 조성물에서 Cellulose acetate의 함량을 3, 6, 10, 20wt%로 변화를 주어 상온(25℃)에서 측정하였다. 제작된 모든 샘플이 쉽게 전해액을 흡수하여 팽창상태로 변하고 uptake 값이 330에서 410%까지의 범위를 갖으며 Cellulose acetate의 함량이 많아질수록 uptake 값이 증가하는 것을 확인 할 수 있다. uptake 값은 식 (1.4)에 의해 구해지며 변화된 무게에서 초기무게를 제외하고 초기무게로 나뉘준 후 백분율로 환산하여 구해지게 된다[25].

Electrolyte uptake를 통해 micro-porous 방법으로 제작된 전해질은 Cellulose acetate가 10wt%일 때 가장 많이 전해액을 함침 하는 것을 확인 하였다. 그리고 Uptake는 이온전도도 향상에 결정적인 요인이 된다. 이온전도도는 주로 액체 전해액을 기공구조에 얼마나 많이 가지고 있느냐에 따라 달라진다.[26] Figure 19에서 Ionic conductivity 값을 보면 10wt%일 때 $1.82 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 로 가장 높은 이온전도도 값을 갖으며 함량이 작아질수록 이온 전도도가 감소하는 경향을 확인 하였다. 하지만 20wt%가 첨가되었을때는 다시 이온전도도가 감소하는 경향을 보였다. 이는 SEM을 통해 확인한 결과 과도한 Cellulose acetate 함량은 pore의 생성이 제한되며 동일한 크기의 pore이 생성 되지 않게 한다. 그렇기 때문에 20wt%일 때 이온전도도 및 Electrolyte uptake가 감소하게 된다.

$$\text{Electrolyte Uptake (\%)} = \left(\frac{W - W_0}{W_0} \right) \times 100 \dots (1.4)$$

W : 변화된 무게

W₀ : 초기 무게

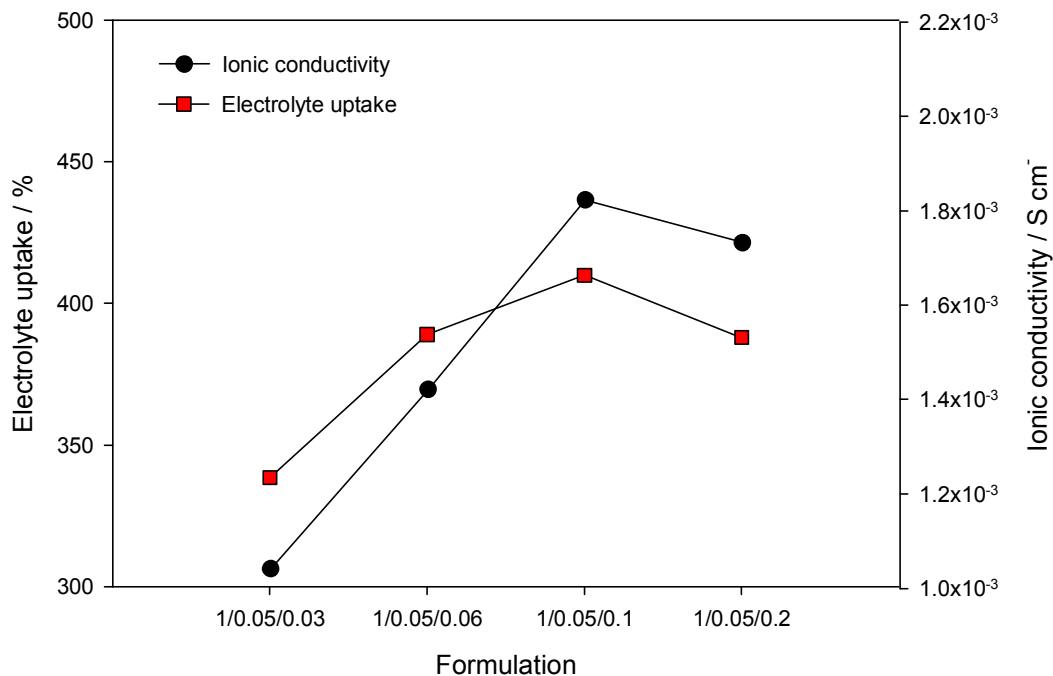
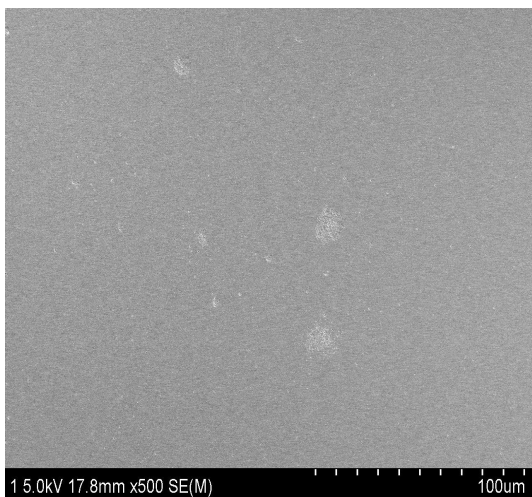


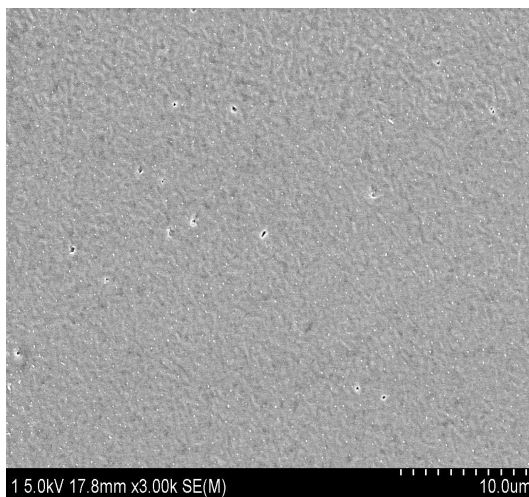
Figure 19. Variations of electrolyte uptake and ionic conductivity in P(VdF-HFP)/BEMA-PEGDA/Cellulose acetate composite membranes with cellulose acetate content.

Table 11. The impedance and ionic conductivity for the UV curable micro-porous gel polymer electrolyte samples.

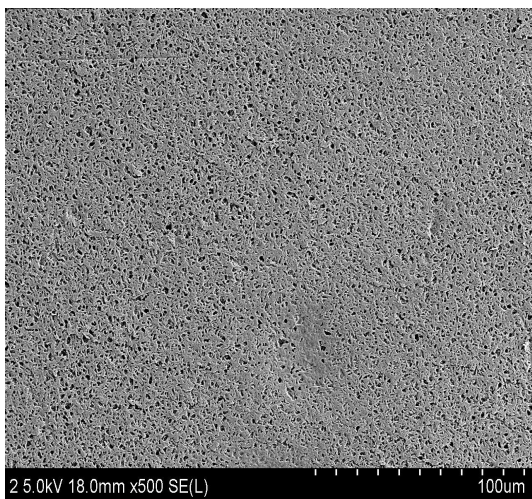
	Micro-porous-A	Micro-porous-B	Micro-porous-C	Micro-porous-D
Impedance(Ω)	4.9645	2.0385	1.9322	1.6395
Thickness(cm)	0.0091	0.0051	0.0062	0.005
Width(cm ²)	1.76	1.76	1.76	1.76
Ionic conductivity (S/cm)	1.04E-3	1.42E-3	1.82E-3	1.73E-3



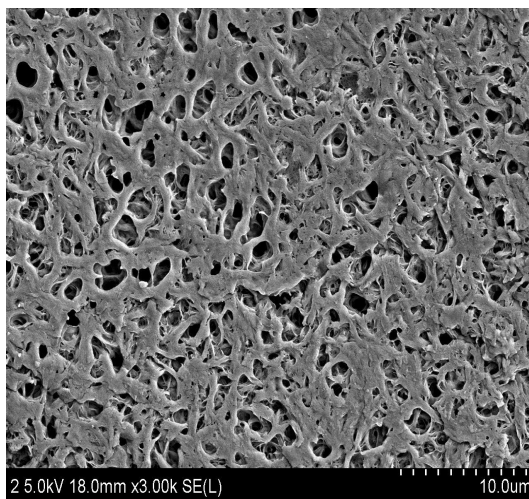
Microporous - A/500



Microporous - A/3000

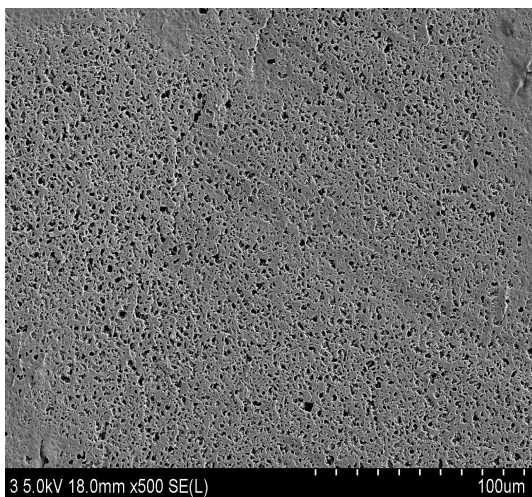


Microporous - B/500

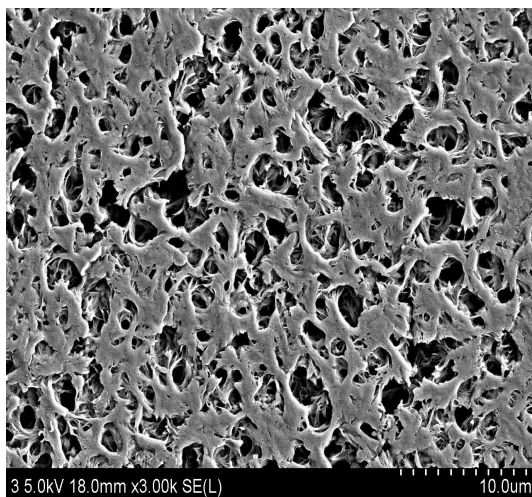


Microporous - B/3000

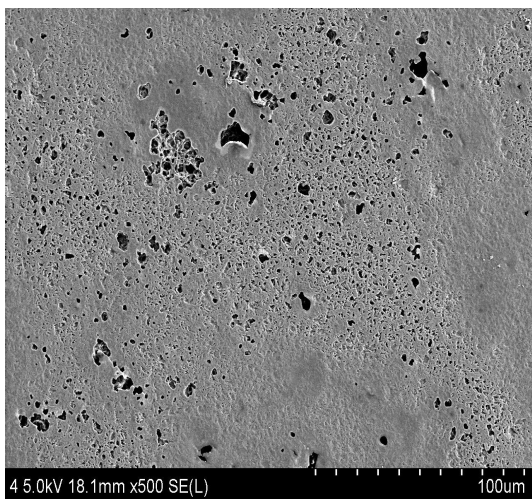
Figure 20. Surface SEM images of micro porous gel polymer electrolytes with various cellulose acetate content.



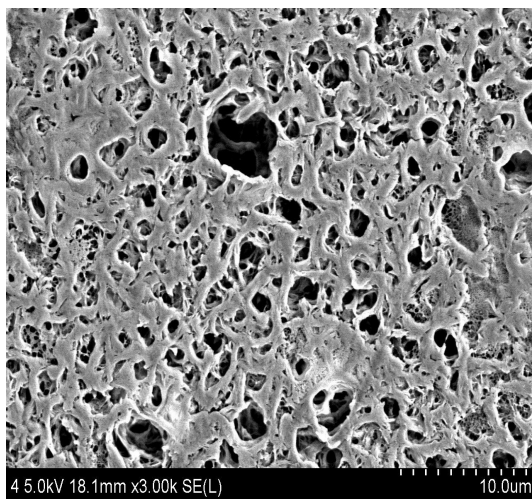
Microporous - C/500



Microporous - C/3000



Microporous - D/500



Microporous - D/3000

Figure 21. Surface SEM images of micro porous gel polymer electrolytes with various cellulose acetate content.

3.4.3. 계면저항 분석

Figure 22는 AC Impedance spectra를 이용하여 100kHz에서 100mHz의 범위의 주파수를 사용하여 Cellulose acetate 함량의 변화에 따른 계면 저항 특성을 나타낸 것이다. 벌크저항과 계면저항의 값은 Table 12에 나타내었다.

In-situ crosslink 방법에 의해 제조된 겔 폴리머 전해질과 동일하게 Cellulose acetate의 함량이 증가할수록 벌크저항 및 계면저항이 감소하는 경향을 보였다. Cellulose acetate의 함량이 3wt%일 때는 벌크 저항 및 계면 저항이 10.92Ω, 486.02Ω이지만 6wt%이상 첨가 되었을 때부터 급격히 저항이 감소되는 것을 확인하였으며, 20wt%부터는 다시 계면 저항 및 벌크 저항이 증가하는 것을 현상을 보였다. 20wt%일 때는 Figure 21의 SEM 결과에서 보듯이 pore의 크기가 균일하지 못하고 pore이 생성되지 않는 부분도 존재한다. 그 결과 계면 저항이 다시 증가 하게 되고 전기화학적 특성이 저하된다. Figure 23은 이온전도도와 계면저항을 비교하는 값이며 이온전도도가 증가할수록 계면저항이 향상되는 결과를 나타낸 Data이다.

이러한 결과는 겔 폴리머 전해질 필름의 형태 및 전해질 Uptake, Ionic conductivity 결과와 대응하게 된다. 전해질의 uptake 값에서 보듯이 보다 많은 전해액을 함침하게 될 경우 고분자 매트릭스와 전해액간의 저항인 벌크저항이 감소하게 되고, 고분자 매트릭스의 단위면적당 전해액의 양이 많을 경우 전극(Li metal)간의 저항인 계면 저항이 감소하게 된다[27].

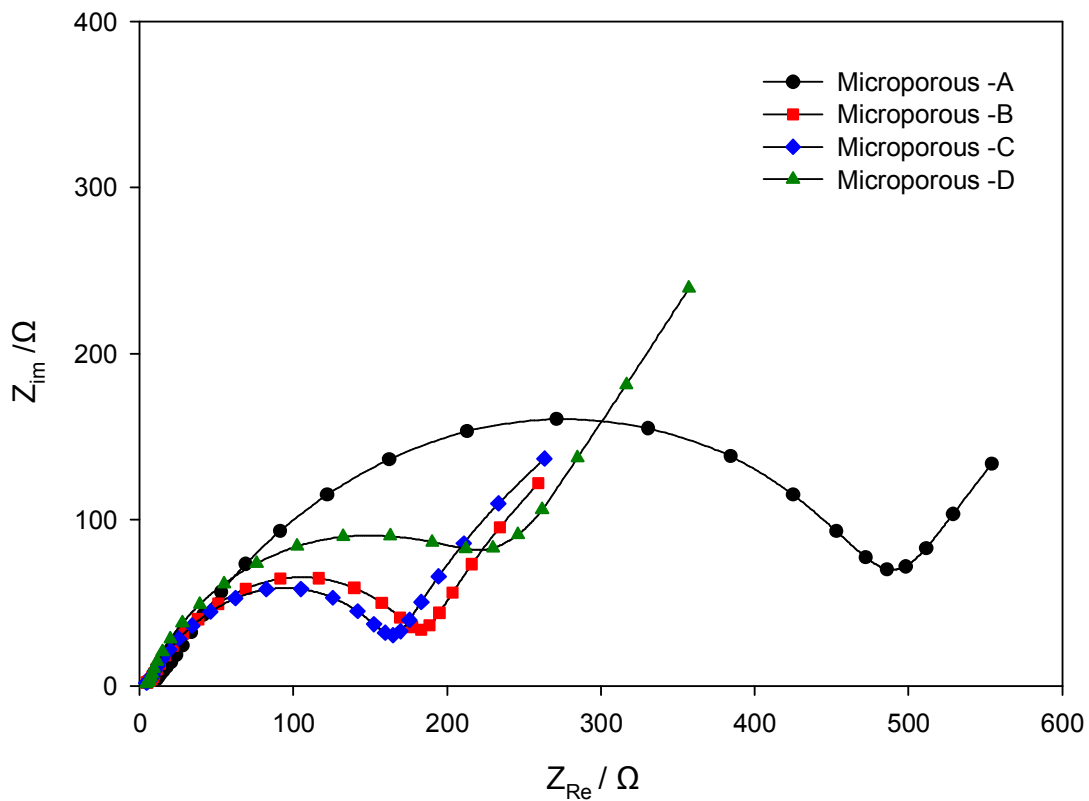


Figure 22. AC impedance spectra of various UV cured micro-porous P(VdF-HFP)/BEMA-PEGDA/Cellulose composite electrolyte membranes.

Table 12. Electrochemical impedance spectra of gel polymer electrolytes with various cellulose acetate contents.

Membrane	Bulk electrolyte resistance R_b (Ω)	Interfacial resistance R_{in} (Ω)
Micro porous-A	10.92	486.02
Micro porous-B	4.78	183.12
Micro porous-C	4.30	164.81
Micro porous-D	4.33	212.12

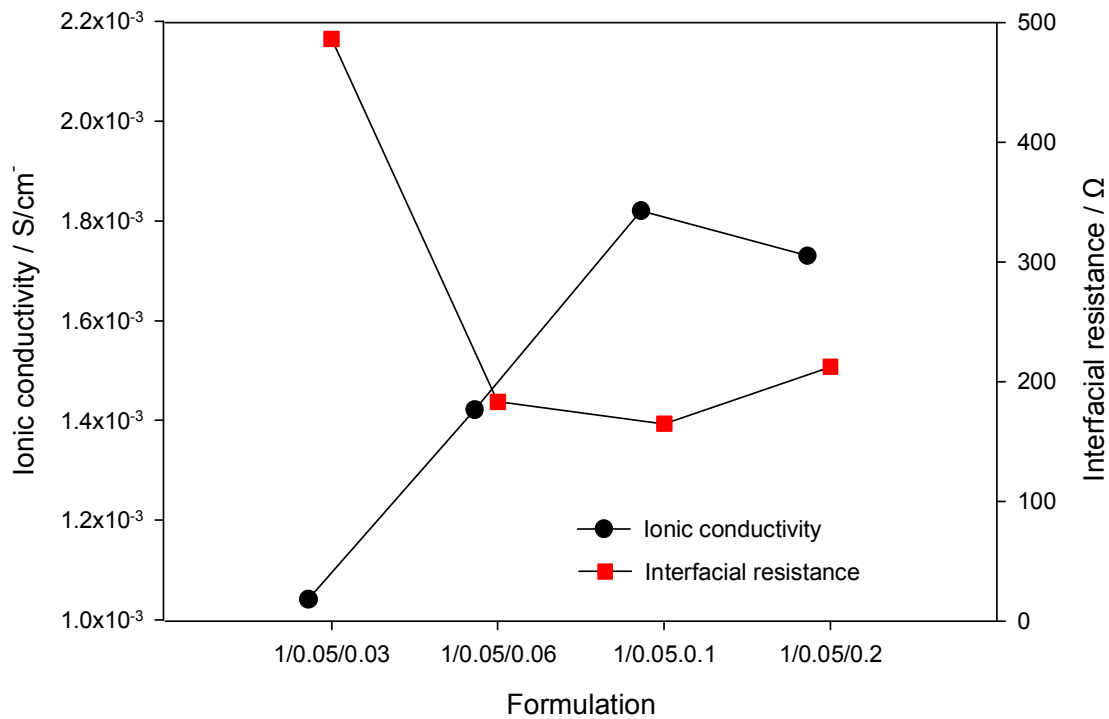


Figure 23. Variations of interfacial resistance and ionic conductivity in P(VdF-HFP)/BEMA-PEGDA/Cellulose acetate composite membranes with cellulose acetate content.

4. 결론

1. Cellulose acetate를 포함하는 겔 폴리머 전해질을 자외선 광경화를 이용하여 In-situ crosslink 방법과 Micro-porous 방법으로 제작하였다. 전해질 제작 속도 측면에서는 In-situ crosslink 방법이 매우 효율적이고 빠르게 제작가능 하나 무수 분위기가 항상 요구되어야 하는 단점이 있다. 반면에 Micro-porous 방법은 제작 시간은 30시간으로 매우 길지만 필름 형성 후 무수 분위기의 요구 시간이 짧고 선택적인 필름 제작이 가능 하였다.

2. In-situ crosslink 방법에 의해 제작된 겔 폴리머 전해질은 Cellulose acetate의 첨가량이 많아질수록 전해액의 점도가 상승하고 그에 따라서 다른 광경화 및 전기화학적 특성을 확인하였다. 이온전도도 및 계면저항의 특성은 Cellulose acetate가 3wt% 첨가되었을 때 매우 우수한 특성을 나타내었고 그 이상 첨가 되었을 때는 전기화학적 특성이 저하 되는 것을 확인하였다. 이는 높은 점도로 인해 리튬 이온의 이동이 저하되고 그에 따라 저항이 증가함으로써 전지의 전체적인 성능이 저하되기 때문이다.

3. Micro-porous 방법에 의해 제작된 겔 폴리머 전해질은 Cellulose acetate함량에 따라 필름의 Hole 크기가 변화 하였으며 그에 따라 전기화학적 특성이 변하였다. 10wt%가 첨가 되었을 때 가장 pore의 크기가 균일하고 단위면적당 개수가 많았으며 20wt%일 때는 불균일 적인 pore 생성이 이루어 졌으며 그에 따라서 전기화학적 특성이 다소 감소함을 확인하였다.

4. 결과 적으로 host polymer인 Cellulose acetate의 첨가로 인해 겔 폴리머 전해질의 이온전도도, 계면저항, 기계적 특성, 전해질의 안정성, 가소제의 함침성이 향상되는 것을 확인하였으며 과도하게 첨가 되었을 때는 다소 감소하였다. Cellulose acetate를 적절한 배합비로 겔 폴리머 전해질에 적용하였을 때 가소제의 유지, 전기화학적 특성의 향상으로 보다 넓은 범위에서 적용이 가능할 것으로 보인다.

참고문헌

- 1 K.L. Heitner, *J. Power Sources* 89 (2000) 128.
- 2 A.I. Gopalana, K.P. Leea, K.M. Manesha and P. Santhosha, Poly(vinylidene fluoride) - polydiphenylamine composite electrospun membrane as high-performance polymer electrolyte for lithium batteries, *J. Membr. Sci.* 318 (2008) 422.
- 3 Y.J. Wang and D. Kim, The effect of F127 addition on the properties of PEGDA/PVdF cross-linked gel polymer electrolytes, *J. Membr. Sci.* 312 (2008) 76.
- 4 J.M. Tarascon and M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414 (2001) 359.
- 5 F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi and B. Scrosati, Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries, *Nature* 394 (1998) 456.
- 6 F.R. Kalhammer, *Solid State Ionics* 135 (2000) 315.
- 7 B. Scrosati, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2461.
- 8 M. K. Song, J. Y. Cho, B. W. Cho, H. W. Rhee, *J. Power Sources* 110 (2002) 209.
- 9 A. Kumar, M. Deka, S. Banerjee, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 609.
- 10 Y.W. Ju, G.R. Choi, H.R. Jung, W.J. Lee, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5796.
- 11 H.R. Jung, D.H. Ju, W.J. Lee, X. Zhang, R. Kotek, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3630.
- 12 S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, *Solid State Ionics*, 158 (2003) 375.
- 13 V. Arcella, A. Sanguineti, E. Quartane, P. Mustarelli, *J. Power Sources*, 81 (1999) 790.
- 14 S. K. Kim, Y. Kang, H.-W. Rhee, and C. Lee, *Polymer*, 25 (2001) 568.
- 15 B. Scrosati, F. Croce, L. Persi, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1718.

- 16 M. K. Song, J. Y. Cho, B. W. Cho H. W. Rhee, *Power Sources*, 110 (2002) 209.
- 17 K. S. Kim, S. Y. Park, S. J. Choi, H. Lee, *J. Power Sources* 155 (2006) 385.
- 18 A. M. Stephan, S. G. Kumar, N.G. Renganathan, M.A. Kulandainathan, K. S. Kim, S, Y. Park, S. J. Choi, H. Lee, *Eir. Polym. J.* 41 (2005) 15.
- 19 D. Bansal, B. Meyer, M. Salomon, *J. Power Sources* 178 (2008) 848.
- 20 J. K. Park, "Lithium secondary batteries", *홍릉과학*, 6 (2010)
- 21 M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) 40.
- 22 J. W. Braithwaite, A. Gonzales, G. Nagasubramanian, S. J. Lucero, D. E. Peebles, J. A. Ohlhausen, W. R. Cieslak, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 448
- 23 H. T. Kim, K. B. Kim. S. W. Kim, J. K. Park, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4001.
- 24 K. H. Lee, J. K. Park, W. J. Kim, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1301.
- 25 A. Subramania, N. T. K. Sundaram, A.R. S. Priya, G. V. Kumar, *J. Membrane Science*, 294 (2007) 11.
- 26 Z. H. Li, H. P. Zhang, P. Zhang, G. C. Li, Y. P. Wu, X. D. Zhou, *J. Membrane Science*, 322 (2008) 418-419.
- 27 H. R. Jung, D. H. Ju, W. J. Lee, X. Zhang, R. Kotec, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 3633.

감사의 글

지난 2년 동안의 대학원 생활은 저에게 많은 가르침을 주었고, 부족한 면을 일깨워준 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 홍진후 교수님, 김현경 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 많은 가르침과 조언을 아끼지 않으신 최재곤 교수님, 유지강 교수님, 김준섭 교수님, 그리고 조훈 교수님, 이창훈 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

대학원 과정 동안 실험실에서 고락(苦樂)을 함께 했던 찬호, 희주 옆에서 많은 도움을 준 형주, 두영, 가을, 고을, 수민, 상미에게 진심으로 감사합니다. 그리고 힘들고 지칠 때 큰 힘이 되어준 상섭, 권석을 비롯한 소중한 친구들인 강일, 혜성, 슬옹, 현진 그리고 말로 다 표현하지 못한 소중한 인연들에게 감사의 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 지금의 제가 있기까지 여러 어려움 속에서도 아낌없는 사랑과 정성으로 배움을 허락해 주신 아버지, 어머니, 누나 염려와 관심으로 지켜봐 주신 친지 분들, 그리고 한평생 함께할 사랑하는 향숙이에게 이 논문을 바치며 그 분들이 주신 큰사랑에 깊은 존경과 감사를 드립니다.

2011年 8月

申相鎭