

Di(ethylene glycol) Dimethacrylate의 열중합에 의한 Poly(propylene) 분리막으로 지지한 리튬이온 이차전지의 겔 전해질막 제조

윤미혜·권소영·정유영·조두현·구자경[†]

한국기술교육대학교 응용화학공학과

(2010년 7월 26일 접수, 2010년 9월 23일 수정, 2010년 9월 25일 채택)

Preparation of Poly(propylene) Membrane Supported Gel Electrolyte Membranes for Rechargeable Lithium Ion Batteries through Thermal Polymerization of Di(ethylene glycol) Dimethacrylate

Mihye Yun, Soyoung Kwon, Yoo-Young Jung, Doo-Hyun Cho, and Ja-Kyung Koo[†]

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education,
307 Gajeon-ri, Byungchon-myon, Chonan, Chungnam 330-708, Korea

(Received July 26, 2010, Revised September 23, 2010, Accepted September 25, 2010)

요약: 다공성 Poly(propylene) 분리막의 지지 하에 전해질 용액(EC/DEC 1:1 혼합물 내의 LiPF₆ 1 M 용액) 내에서 DEGDMA [Di(ethylene glycol) dimethacrylate]의 70°C 열중합을 통하여 겔 고분자 전해질(GPE)막이 합성되었다. 합성된 겔 고분자 전해질막의 이온전도도 및 전기화학적 안정성은 AC 임피던스법 및 CV (cyclic voltametry)법에 의하여 측정 평가하였다. 겔 고분자를 전해질로, 그리고 양극 및 음극으로는 각각 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 및 graphite로 이용하여 리튬이온전지(LIB)도 제작하였다. 열중합을 통하여 리튬 이온전지에 적합한 이온전도도(10⁻³ S/cm 이상) 및 전기화학적 안정성을 보이면서 자체적인 성상을 유지하는 겔 고분자 전해질막을 얻을 수 있었다. 단량체 함량 5%의 전구체로 제작한 겔 고분자 전지는 단량체 함량이 7.0% 및 10.0%인 경우에 비하여 우수한 고율 및 충·방전 효율을 보였다.

Abstract: Porous poly(propylene) supported gel polymer electrolytes (GPE) were synthesized by thermal polymerization of DEGDMA [Di(ethylene glycol) dimethacrylate] in electrolyte solutions (1 M solution of LiPF₆ in EC/DEC 1:1 mixture) at 70°C. AC impedance spectroscopy and cyclic voltammetry were used to evaluate its ionic conductivity and electrochemical stability window of the GPE membranes. Lithium ion battery (LIB) cells were also fabricated with LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂/graphite and GPE membranes via thermal polymerization process. Through the thermal polymerization, self sustaining GPE membranes with sufficient ionic conductivities (over 10⁻³ S/cm) and electrochemical stabilities. The LIB cell with 5% monomer showed the best rate-capability and cycleability.

Keywords: gel polymer electrolyte membrane, lithium ion battery, thermal polymerization, discharge capability, cycleability

1. 서 론

근래 휴대폰, 노트북 컴퓨터 및 디지털 카메라 등 각종 용도의 휴대용 전자제품이 널리 보급되고 있으며, 이러한 휴대용 전자제품의 전원으로서 높은 에너지밀도를 지닌 이차 전지의 필요성이 날로 증대되고 있다. 이러한 필요성을 가장 적합하게 만족시키고 있는 것이

리튬이온 이차전지이다. 리튬이온 이차전지는 충방전수명 및 고율특성에서 다른 전지에 비하여 매우 우수하다. 반면, 리튬이온 이차전지는 주로 액체 전해질을 사용하므로 전해질 누출의 위험성이 있으며, 팽창을 방지하기 위하여 금속 등의 단단한 재질의 외장재를 사용하여야 하므로 경량화가 곤란하고, 결과적으로 전지의 질량대비 에너지밀도가 저하되는 단점이 있다. 이에 대한 해결책으로 전지 내에서 기존의 액체 전해질을 고분자

[†]주저자(e-mail: jay@kut.ac.kr)

전해질로 대체하는 방안이 제시되었다[1-5]. 고분자 전해질은 크게 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte, SPE)과 겔 고분자 전해질(gel polymer electrolyte, GPE)로 나누어 연구되고 있다[2-4]. 이들 고분자 전해질은 리튬이온 이차전지 뿐만 아니라 연료전지 및 염료 감응형 태양전지[15-17] 등 다른 용도에서도 널리 연구되고 있기도 하다. 이 중 고체 고분자 전해질막의 경우 전해질의 누출 및 팽창 등 기존의 액체 전해질의 문제점을 근본적으로 해결할 수 있는 방안으로 알려져 왔다. 그러나 고체 고분자 전해질막은 상온에서의 이온전도도가 10^{-8} 에서 최고 10^{-5} S/cm 대의 매우 낮은 수치를 보이며[4], 이는 리튬이온 이차전지에서의 요구치에 크게 못 미치는 값이다. 이에 대한 대안으로 겔 고분자 전해질막이 제안, 연구되고 있다[1,8]. 겔 고분자 전해질막은 기존의 액체 전해질에 고분자가 가교 결합된 형태로 분산되어 있는 형태의 전해질막을 의미한다. 겔 전해질막은 액체 전해질에 비하여 전해질 누출의 위험성을 크게 줄일 수 있고, 그 이온전도도 값이 리튬이온 이차전지에서 사용 가능한 한계치인 10^{-3} S/cm 이상의 값을 보이며, 가교결합된 분자구조로서 팽창이 억제되어 고온에서도 안정된 성상을 유지한다는 장점이 존재한다. 겔 고분자 전해질막의 제조에 있어서 가장 널리 연구되고 있는 방법은 즉석 열중합법(in-situ thermal polymerization)으로서 액체 전해질에 중합을 위한 단량체와 개시제를 첨가하여 전구체를 제조하고, 이 전구체로서 일반 액체전해질의 경우와 같은 방법으로 전지를 제조하며, 이를 특정한 온도로 가열하여 전지 내의 전구체에서의 중합을 이루고 결과적으로 겔 고분자 전지를 제조하는 방법이다. 이러한 즉석 열중합법은 전지의 제조공정에 있어서 기존의 리튬 이온전지의 제조공정과 동일하다는 장점이 있다. 즉석 열중합법을 위한 각종 단량체들 중 EO (ethylene oxide)기를 함유하는 단량체는 전기화학적인 안정성과 전해질 내의 전해질염에 대한 높은 친화도 및 높은 이온 전도도로 인하여 액체 전해질을 대체할 수 있는 겔 고분자 전해질막의 원료로서 높은 관심을 끌고 있다. Kang *et al.*[18]은 중합 단량체로서 EO 기를 갖는 BPAEDA (bisphenol A ethoxylate diacrylate)를 사용한 결과를 발표하였다. Kim *et al.*은 TEGDMA [tri(ethylene glycol) dimethacrylate] 및 TEGDA [tetra(ethylene glycol) diacrylate]를 단량체로 사용한 결과를 발표하였다[8,19]. Kim *et al.*은 또한 EO 기를 포함하는 POAGA [Poly(oxyalkylene glycol) acry-

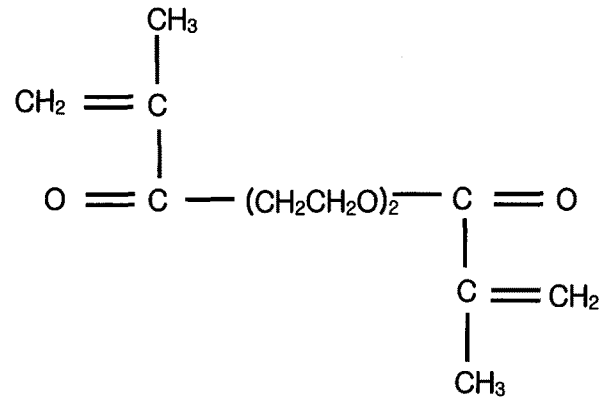


Fig. 1. Chemical structure of DEGDMMA.

late]와 TEGDMA를 혼합하여 겔 고분자 전해질막을 제조하였으며 이를 이용한 겔 전해질 전지가 우수한 성능을 보임을 발표하였다[20].

본 연구에서는 구조적으로, 그리고 전기화학적으로 안정하고, 액체 전해질을 대체할 수 있는 겔 고분자 전해질막을 개발하기 위하여 ethylene oxide 기를 함유하는 DEGDMMA [di(ethylene glycol) dimethacrylate]를 이용하여 겔 고분자 전해질막을 합성하였고, 겔 고분자 전해질막을 이용하여 겔 고분자 전지를 제작하였으며, 겔 고분자 전해질막의 전기화학적 특성과 전지의 성능을 측정 평가하였다.

2. 실험

2.1. 겔 고분자 전해질막의 합성

겔 고분자 전해질막의 합성을 위하여 단량체로는 Fig. 1과 같은 구조를 갖는 Di(ethylene glycol) dimethacrylate (DEGDMMA, Aldrich)를 사용하였으며, 개시제로는 2,2'-azo-bis-iso-butyronitrile (AIBN, 98%, Aldrich)를 사용하였고 액체전해질은 EC (ethylene carbonate)와 DEC (diethylene carbonate) 간의 1:1 혼합물에 LiPF_6 를 1 M의 농도로 용해하여 제조한 제품(panax-tec)을 사용하였다. 단량체는 구입 직후 저압 증류법을 통하여 수분을 제거하여 사용하였으며, 개시제 및 액체 전해질은 구입 후 추가의 정제과정 없이 사용하였다. 액체 전해질에 단량체 및 개시제를 주입한 후 70°C 의 오븐 내에서 1시간 동안의 열중합을 통하여 겔 고분자 전해질막을 합성하였다.

2.2. 겔 고분자 전해질막의 전기화학적 특성 측정

겔 고분자 전해질막의 이온전도도는 AC 임피던스법에 의하여 측정하였다. 측정을 위한 시료를 제작하는 과정으로 백금으로 코팅한 FTO 유리전극 사이를 전구체로 채운 후 알루미늄 파우치 봉지 내에서 진공포장하여 외부로부터의 오염을 방지하였으며, 이를 오븐 내에서 열중합하여 제작하였다. 제작한 시료는 임피던스 측정기(WEIS510, Wonatech)에 연결한 후 AC 임피던스법에 의하여 10 Hz~1 MHz의 주파수 범위와 5 mV의 진폭으로 시행 되었으며 온도에 따른 이온전도 특성은 -20~-40°C 구간에서 측정하였다. 겔 고분자 전해질막의 전기화학적 안정성은 CV (cyclic voltametry)로 측정하였다. CV를 위한 시료는 스테인레스 전극과 Li 포일로 도포한 스테인레스 전극 사이에 전구체를 주입한 후 알루미늄 파우치 내에서 진공포장 하였으며, 이를 오븐 내에서 열중합하여 사용하였다. 시료는 임피던스 측정기(WEIS510, Wonatech)에 연결한 후 VOC (open circuit voltage)에서 4.5 V까지 10 mV/sec의 주사 속도로 스캔한 후에 -0.5 V까지 전위를 변화시키며 전류를 측정하였다. AC 임피던스 측정과 CV 측정을 위한 시료는 열중합 과정을 제외하고는 모든 과정이 습기를 배제한 Ar 분위기에서 이루어졌다.

2.3. 겔 고분자 전지의 제작

겔 고분자 전지는 즉석 열중합법으로 제작하였다. 우선 알루미늄 파우치 내에 각각 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 및 graphite 재질의 양극과 음극 및 그 사이에 PP 재질의 separator (Celgard2320, 두께 25 μm , 공극률 40~50%, 공극직경 0.1 μm)를 장착한, 후 전구체를 주입하였으며, 이를 진공밀폐하였다. 진공밀폐한 파우치를 오븐 내에서 1시간 동안 70°C로 가열하여 열중합을 이룸으로써 겔 고분자 전지를 제작하였다.

제작된 겔 고분자 전지에 대하여서는 전기화학적 특성과 함께 방전을 및 사이클수명 등을 측정하여 평가하였다. 전기화학적 특성에 대하여서는 주파수 10 Hz~1 MHz의 구간에서 impedance 측정을 하여 전지 내의 전해질 및 전해질과 전극 간의 접촉에 대한 저항을 측정하였다. 이때에 전지가 가지고 있는 자체 전압의 효과를 배제하기 위하여 impedance 실험은 전지가 제작된 직후 충방전이 이루어지기 전에 시행하였다. 방전율에 따른 방전특성을 평가하기 위하여 대상 전지를 0.2 C의 전류로 4.2 V까지 정전류 충전한 후 4.2 V에서 전류가

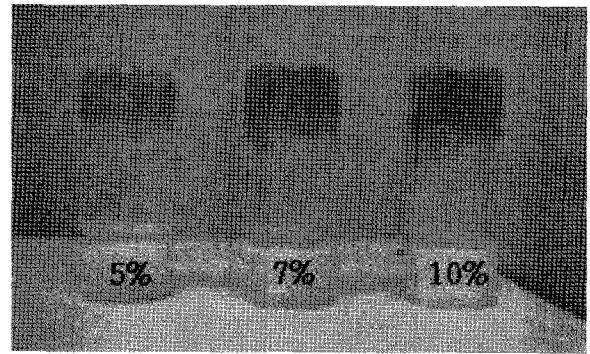


Fig. 2. Photography of gel polymer electrolytes with different monomer contents.

0.1 C가 될 때까지 정전압 충전을 하였다. 충전 후에는 30분간 휴지한 후 각각 0.2, 0.5, 1.0 및 2.0 C의 전류로 전지의 전압이 3.0 V가 될 때까지 방전하였다. 사이클 특성은 1.0 C/1.0 C의 조건 하에서 300회의 충방전을 이루며 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 겔 고분자 전해질의 성상

AC 임피던스 실험과 CV 측정을 위한 시료, 그리고 겔 고분자 전지를 제작할 시 동시에 전구체를 바이알에 주입한 후 시료 및 전지와 함께 열중합하여 중합반응의 진행을 점검하였다. 기존의 여러 연구에 있어서는 대체적으로 5~10% 함량의 전구체를 사용하였으며 60~100°C 구간의 온도 하에서 1시간 내외의 열중합을 통하여 겔 고분자 전해질을 얻을 수 있음을 보였다[8,13, 19,20]. 본 연구에서도 단량체 함량이 5, 7 및 10%인 전구체는 70°C 하에 40분 이내에 겔 형성이 이루어지는 것을 볼 수 있었다. 이에, 본 연구에서는 모든 함량의 전구체에서 동등하게 충분한 열중합이 이루어질 수 있는 조건을 제공하기 위하여 70°C의 온도 하에 1시간 동안의 열중합을 통하여 겔 고분자 전해질을 합성하였다. Fig. 2는 각각 단량체 함량이 5.0, 7.0 및 10.0 %인 전구체를 바이알 내에서 70°C의 온도조건 하에 1시간 동안의 열 중합을 통하여 합성한 겔 고분자 전해질의 성상을 보인다. 모든 전구체는 열중합을 통하여 자체의 성상을 유지하는(self sustaining) 안정된 겔 고분자 전해질을 생성하였으며 이로 인해 열중합 후 바이알을 거꾸로 세운 상태에서도 겔 고분자 전해질은 여전히 바이알의 바닥에 부착된 상태로 존재하는 것을 볼 수 있었다.

Table 1. Ionic Conductivities of Gel Polymer Electrolytes at Various Temperatures

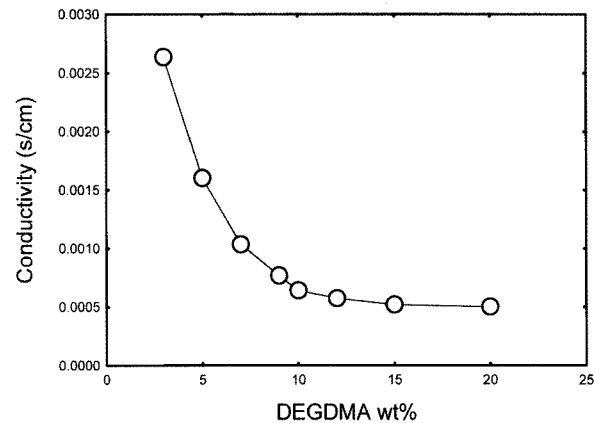
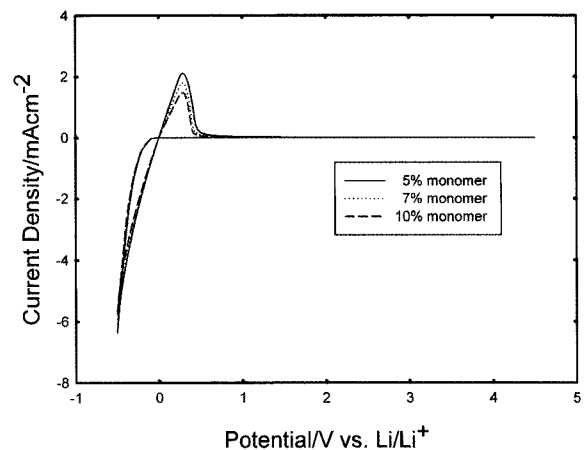
T(°C)	Conductivity (mS/cm)		
	5% monomer	7% monomer	10% monomer
-20	0.47066	0.338875	0.26088
-10	0.714548	0.514474	0.396064
0	0.984108	0.708557	0.545477
20	1.75	1.26	0.97
40	2.507335	1.805281	1.38978

3.2. 겔 고분자 전해질막의 이온전도도

Table 1은 본 연구에서 사용된 겔 고분자 전해질막에 대하여 -20°C에서 40°C의 온도구간에서 이온전도도를 측정된 결과이다. Fig. 3은 상온에서의 겔 고분자 전해질막 내의 단량체 함량에 따른 이온전도도의 변화를 보인다. 전구체 내의 단량체 함량이 5%에서 3%로 줄면서 시료의 이온전도도가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 단량체 함량이 3%인 경우 충분한 열중합이 이루어지지 않아서 액체로 존재하기 때문이었다. 본 연구에서 사용된 단량체 함량 5~10% 범위의 겔 고분자 전해질막은 상온에서의 이온전도도 값이 10^{-3} S/cm 부근에 존재하는 것을 볼 수 있었다. 이 중 단량체 함량이 각각 5, 7% 및 10%인 경우 그 이온전도도는 10^{-3} S/cm를 근소하게 넘었으며, 10%인 경우 겔 고분자 전해질막의 이온전도도는 10^{-3} S/cm에 약간 못 미치는 것을 볼 수 있었다. 이상의 결과로부터 본 연구에 사용된 겔 고분자 전해질막은 다른 연구결과에[13,14] 비하여 다소 낮은 값을 보였으며 이는 본 연구에서 사용한 단량체는 그 구조상 중합 후에 기존의 연구에서 사용한 다른 연구결과에 비하여 높은 가교결합 구조를 갖게 되기 때문임으로 판단된다. 그러나 본 연구를 통하여 합성된 겔 고분자 전해질막도 이차전지에서 사용되기 위한 최소 이온전도도(상온에서 1 S/cm)를 초과하므로 겔 고분자 전지의 전해질막으로 사용하기 위한 기준은 만족시켰다고 볼 수 있었다.

3.3. 겔 고분자 전해질막의 전기화학적 안정성

Fig. 4는 겔 고분자 전해질막의 전기화학적 안정성을 평가하기 위한 CV 실험의 결과를 나타낸다. 실험 초기 전위차 0 V에서 0.5 V의 구간에서는 전해질막 내의 Li^+ 가 환원하여 금속으로 석출되는 과정을 통해 전류가

**Fig. 3.** Relationship between ionic conductivity of gel-polymer electrolyte membrane and monomer content at 20°C.**Fig. 4.** Cyclic voltammogram of the gel polymer electrolyte membranes.

형성되는 것을 볼 수 있었다. 이후 전위차가 증가하면서 전해질막 내의 Li^+ 가 소진된 이후 전위차가 최대치인 4.5 V를 지나 0 V로 돌아오는 모든 과정에서 전류는 거의 흐르지 않았다. 이후 전위차 0 V에서 -0.5 V의 구간에서는 Li 전극이 산화, 용해되어 전류가 발생하는 것을 볼 수 있었다. 이상의 결과를 통하여 본 연구에서 합성한 겔 고분자 전해질막은 4.5 V의 전위차 전 구간에서 전기화학적으로 충분히 안정하였으며, 이는 일반적인 리튬이온 이차전지의 사용 전위구간인 4.2 V에서 충분히 사용할 수 있다는 결론을 내릴 수 있었다.

3.4. 겔 고분자 전지의 전기화학적 특성

겔 고분자 전지에서의 전해질막 및 전해질막과 전극 간의 접촉면에서의 저항을 측정평가하기 위하여 im-

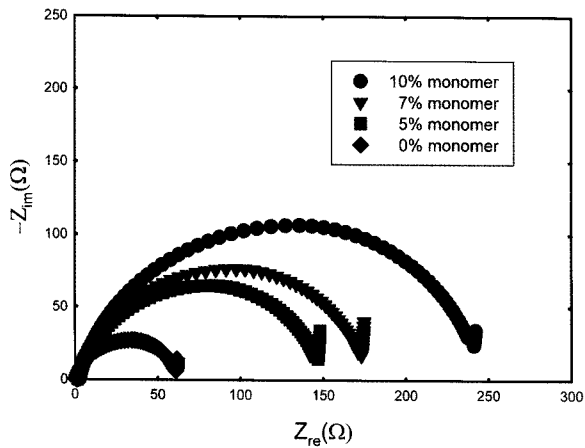


Fig. 5. Impedance spectra of the batteries with various monomer contents.

pedance 실험을 수행하였다. Fig. 5는 액체전해질 및 겔 고분자 전해질막으로 제작한 전지의 임피던스 실험 결과이다. 전지별 임피던스 실험의 결과로 납작하게 눌린 형태의 반원을 얻을 수 있었다. Fig. 5에서 반원 좌측의 실수축과의 접점은 전해질막에 의한 저항을 나타내며, 반원의 실수축 방향 직경은 전해질막-전극 간의 전하 전달저항(charge transfer resistance)으로 위시되는 전해질막-전극 간의 접촉 저항을 나타내는 것으로 알려져 있다[21]. Fig. 5에서 겔 고분자 전해질막으로 제작된 전지의 impedance 실험결과는 액체전해질로 제작된 전지에 비하여 큰 직경의 반구를 이루는 것을 볼 수 있으며 전구체 내에서의 단량체 함량이 증가하면서 반원의 직경은 더욱 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 단량체 함량 증가에 따른 전해질-전극 간의 접촉효율 저하로 인한 것으로 보이며, 전구체 내의 단량체의 함량이 증가하면서 그 점도가 증가하며 이로 인해 전극 내의 함침이 저하되는 것이 그 주된 원인으로 볼 수 있다. 더 나아가 단량체가 열중합을 통하여 고분자로 전환되고 겔 고분자 전해질막이 형성되면서 전구체는 다소 수축하며 이는 전해질막-전극 간의 간극 형성이 야기될 수도 있다. 이러한 이유로 겔 전해질막 내의 단량체 함량이 증가하면서 전해질막-전극 간의 접촉 효율은 낮아지는 것을 볼 수 있었다.

3.5. 겔 고분자 전지의 방전효율

Fig. 6은 단량체 함량 5%의 전구체로 제작된 겔 고분자 전지의 최초 충 방전 특성의 곡선을 나타낸다. 그림에서 보듯이 충전 및 방전 특성은 평균 충방전 전압

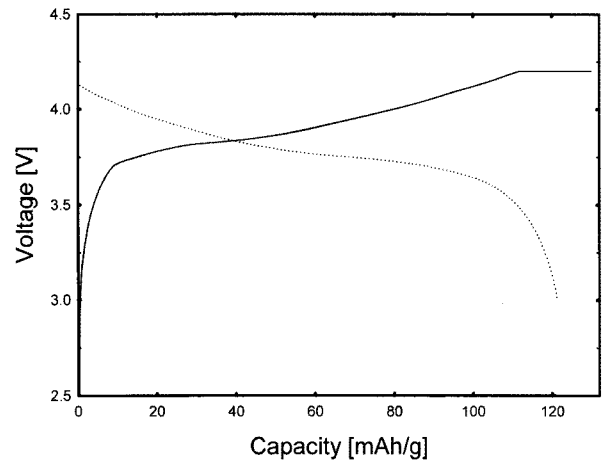


Fig. 6. Initial charge-discharge curves of gel polymer battery.

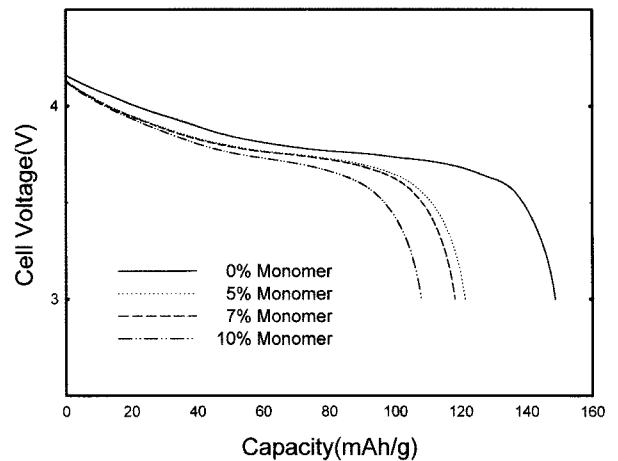


Fig. 7. Discharge curves of the batteries with various monomer contents in electrolyte membranes.

인점 구간에서 매우 완만한 곡선을 나타내었다. 최초의 방전은 121.4 mAh의 용량을 보였으며, 이는 충전용량 대비 93.4%이고 이 수치는 액체전해질을 사용한 리튬이온전지의 전기화학 특성과 유사한 결과를 보였다.

Fig. 7은 액체전해질과 단량체 함량 5, 7 및 10%의 전구체로 제작된 겔 고분자 전지가 0.2 C의 방전율에서 보인 방전용량을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 액체 전해질을 사용한 경우에 비하여 겔 고분자 전해질막을 사용한 경우 방전용량이 다소 떨어지며, 방전용량은 전구체 내에서의 단량체 함량이 증가하면서 더욱 저하되는 것을 볼 수 있다. 이는 전해질막 내 이온의 그 이동도 감소가 그 첫 번째 이유이며, 두 번째 이유는 전해질막-전극 간의 접촉효율 저하를 들 수 있

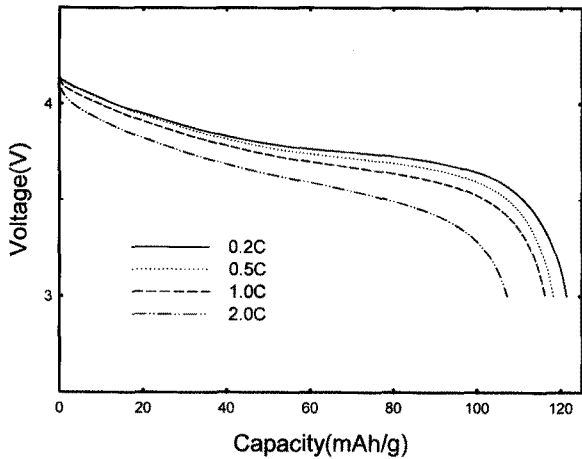


Fig. 8. Discharge curves of the batteries with 5 wt% monomer in various current rates.

다. 이온전도도 측정결과에서 이미 보았듯이 전해질막 내에 존재하는 망상구조의 고분자 구조는 전해질막 내의 이온의 이동을 저하시키며 이는 높은 방전율에서 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 전해질막-전극 간의 접촉 효율 면에 있어서도 전구체 내의 단량체 함량이 증가하면서 전해질막-전극 간의 접촉효율이 크게 저하되는 것을 앞서 확인한 바 있다.

Fig. 8은 5% 함량의 전구체로 제작된 겔 고분자 전지의 방전율에 따른 방전특성을 나타낸 것이다. 충전은 0.2 C로 하였으며, 방전시의 방전율은 0.2, 0.5, 1.0 및 2.0 C로 조절하였다. 단량체 함량 5%의 전구체로 제작된 겔 고분자 전지는 방전율이 0.2, 0.5, 1.0 및 2.0 C로 증가함에 따라 방전용량은 121.4, 118.2, 116.4 및 107.4 mAh/g의 값을 보였고 이는 0.5, 1.0 및 2.0 C의 고율방전에서 얻은 방전용량의 값이 0.2 C 방전용량 대비 97.4, 95.8 및 88.4%의 값을 보임을 알 수 있다.

Table 2는 단량체의 함량에 따른 겔 고분자 전지의 방전용량을 나타낸다. 표에서 알 수 있듯이 모든 전지

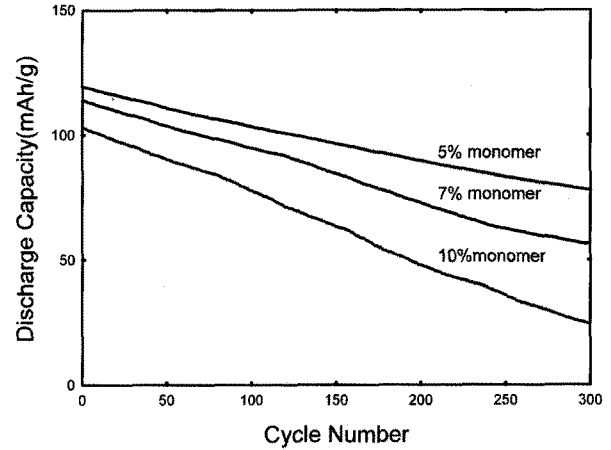


Fig. 9. Cycle performances of gel polymer batteries with charge/discharge cycling.

에서 방전율이 증가함에 따라 방전용량이 감소하는 것을 볼 수 있다. 더 나아가 방전을 증가에 따른 방전용량의 감소추세는 전구체 내에 포함된 단량체의 함량이 증가하면서 더 뚜렷하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 앞서 지적한 바와 같이 겔 전해질막 내에 존재하는 망상구조 고분자의 비율이 증가하면서 이온의 이동을 방해하는 현상과 전해질막-전극 간의 접촉효율 저하현상이 심화되는 것을 그 요인으로 볼 수 있었다. 이러한 이온의 이동방해는 고분자 함량이 높은 전지에서 그리고 높은 방전율에서 확연하게 나타났다.

Fig. 9는 겔 고분자 전지의 사이클 특성을 나타낸다. 이 경우 충방전은 모두 1.0 C의 방전율로 상온에서 시행하였다. 이러한 실험과정에서 충방전이 거듭되면서 겔 고분자 전해질막 내의 단량체 함량별 방전용량의 차이는 더욱 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 5% 겔 고분자 전지의 경우 300회의 충방전이 이루어진 후 원래 방전용량에 있어서 초기 방전용량 대비 65%의 준수한 용량을 유지함을 볼 수 있었다. 5% 겔 고분자 전지

Table 2. Discharge Capacity of Gel Polymer Batteries with Different Current Rates

Monomer (wt%)	0.2 C rate		0.5 C rate		1.0 C rate		2.0 C rate	
	Discharge capacity (mAh/g)	Ratio (%)	Discharge capacity (mAh/g)	Ratio (%)	Discharge capacity (mAh/g)	Ratio (%)	Discharge capacity (mAh/g)	Ratio (%)
0.0	148.6	100.0	147.7	99.4	141.7	95.4	134.3	90.4
5.0	121.4	100.0	118.2	97.4	116.4	95.8	107.4	88.4
7.0	118.2	100.0	110.1	93.1	103.3	87.4	75.8	64.3
10.0	108.0	100.0	98.2	91.0	85.9	79.5	44.3	41.0

의 경우는 또한 119.2 mAh/g의 초기 방전용량에서 60회의 충방전 사이클이 경과한 후 109.0 mAh/g으로 감소하였으며 이는 초기용량 대비 91.4%에 해당하는 것으로 다른 문헌에서 보고된 것에 비하여서 다소 우수한 결과이다[8,12-14]. 이상의 결과를 통하여 본 연구에서 사용한 DEGDMA는 겔 고분자 전지의 제조를 위한 적합한 단량체 원료라는 결론을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 다공성 poly(propylene)막의 지지하에 액체 전해질 내에서 단량체인 DEGDMA와 개시제인 AIBN를 열중합을 통하여 겔 고분자 전해질막을 합성하였다. 또한 겔 고분자 전해질막을 이용하여 겔 고분자 전지를 제작하였으며, 겔 고분자 전해질막 및 전지의 특성을 평가하였다. 이로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 겔 고분자 전해질막은 상온에서 안정된 겔 상태를 보였다.
 - 2) 단량체의 함량이 5 및 7% 포함하는 전구체로 합성한 겔 고분자 전해질막은 상온에서 1×10^{-3} S/cm 이상의 이온전도도값을 보였으며, 이는 리튬 이차전지에서 사용되는 전해질로 사용할 수 있는 기준치를 만족시키는 값이다.
 - 3) 겔 고분자 전해질막은 4.5 V까지 전기화학적으로 안정하였다.
 - 4) 제작된 겔 고분자 전지에서는 단량체 함량이 증가하면서 전해질막-전극 간의 접촉 효율이 크게 감소하였다.
 - 5) 제작된 겔 고분자 전지는 단량체 함량이 7 및 10%인 경우에 비하여 5%인 경우에서 우수한 고율특성을 보였다.
 - 6) 단량체 함량이 5%인 겔 고분자 전지는 비교적 우수한 사이클 특성을 보였다.
- 이상의 결과를 통하여 DEGDMA는 겔 고분자 전지를 위하여 적합한 단량체 원료가 될 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2009 학년도 한국기술교육대학교 교육연구진흥비 연구지원 사업의 연구비지원에 의해 연구되

었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. F. B. Dias, L. Plomp, and B. J. Veldhuis, "Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries", *J. Power Sources*, **88(2)**, 169 (2000).
2. K. Murata, S. Izuchi, and Y. Yoshihisa, "An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries", *Electrochim. Acta*, **45(8)**, 1501 (2000).
3. J. M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature*, **414(6861)**, 359 (2001).
4. M. Wakihara, "Recent developments in lithium ion batteries", *Mater. Sci. Eng.*, **33(4)**, 109 (2001).
5. H. Kim, J. Shinn, S. Moon, and M. Yoon, "Electrochemical performances of gel polymer electrolytes using tetra (ethylene glycol) diacrylate", *Chem. Eng. Sci.*, **58(9)**, 1715 (2003).
6. H. Min, J. Ko, and D. Kim, "Preparation and characterization of porous polyacrylonitrile membranes for lithium-ion polymer batteries", *J. Power Sources*, **119**, 151 (2003).
7. B. Choi, Y. Kim, M. Gong, and S. Ahn, "Characterization of new polyacrylonitrile-co-bis [2-(2-methoxy) ethyl]itaconate based gel polymer electrolytes", *Electrochim. Acta*, **46(23)**, 3475 (2001).
8. H. R. Allcock, W. R. Laredo, and R. V. Morford, "Polymer electrolytes derived from polynorbornenes with pendent cyclophosphazenes: poly(ethylene glycol) methyl ether (PEGME) derivatives", *Solid State Ionics*, **139(1)**, 27 (2001).
9. H. Kuo, W. Chen, and T. Wen, "A novel composite gel polymer electrolyte for rechargeable lithium batteries", *J. Power Sources*, **110**, 27 (2002).
10. Y. F. Zhou, S. Xie, and C. H. Chen, "In-situ thermal polymerization of rechargeable lithium batteries with poly(methyl methacrylate) based gel-polymer electrolyte", *J. Mater. Sci.*, **41**, 7492 (2006).
11. L. X. Yuan, J. D. Piao, Y. L. Cao, and H. X.

- Yang, "Preparation and performance characterization of polymer Li-ion batteries using gel poly (diacrylate) electrolyte prepared by in-situ thermal polymerization", *J. Solid State Electrochem.*, **9**, 803 (2005).
12. M.-J. Choi, C.-H. Shin, T. Kang, J.-K. Koo, and N. Cho, "A study on the organic/inorganic composite electrolyte membranes for dye sensitized solar cell", *Membrane Journal*, **18(4)**, 345 (2008).
 13. D.-H. Cho, Y.-Y. Chung, M. H. Yun, S.-Y. Kwon, and J.-K. Koo, "Effect of plasticizer on electrolyte membranes for dye sensitized solar cells", *Membrane Journal*, **20(1)**, 13 (2010).
 14. T. Kang, C.-H. Shin, M.-J. Choi, J.-K. Koo, and N. Cho, "A Study on the Ionic Conducting Characteristics of Electrolyte Membranes Containing KI and I₂ for Dye Sensitized Solar Cel", *Membrane Journal*, **20(1)**, 21 (2010).
 15. Y. Kang, K. Cheong, K. Noh, C. Lee, and D. Seung, "A study of cross-linked PEO gel polymer electrolytes using bisphenol A ethoxylate; ionic conductivity and mechanical properties", *J. Power Sources*, **119**, 431 (2003).
 16. H. Kim, J. Shin, S. Moon, and D. Oh, "A Study on Electrochemical Properties of Acrylate-based Gel Polymer Electrolyte with Acrylate Ethylene Oxide Group", *J. Kor. Inst. Electrical & Electronic Mat. Eng.*, **13(4)**, 608 (2004).
 17. H. Kim, S. Moon, and S. Kim, "A Study on the Characteristics of Lithium-ion Polymer Battery with Composition of Crosslink-type Gel Polymer electrolyte", *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **7(4)**, 189 (2004).
 18. W. Kim, J. Cho, Y. Kang, and D. Kim, "Study on cycling performances off lithium-ion polymer cells assembled by in-situ chemical cross-linking with star-shaped siloxane acrylate", *J. Power Sources*, **178**, 837 (2008).
 19. H. Kim, J. Shin, S. Moon, and D. Oh, "A Study on Electrochemical Properties of Acrylate-based Gel Polymer Electrolyte with Acrylate Ethylene Oxide Group", *J. Kor. Inst. Electrical & Electronic Mat. Eng.*, **13(4)**, 608 (2004).
 20. H. Kim, S. Moon, and S. Kim, "A Study on the Characteristics of Lithium-ion Polymer Battery with Composition of Crosslink-type Gel Polymer electrolyte", *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **7(4)**, 189 (2004).
 21. W. Kim, J. Cho, Y. Kang, and D. Kim, "Study on cycling performances off lithium-ion polymer cells assembled by in-situ chemical cross-linking with star-shaped siloxane acrylate", *J. Power Sources*, **178**, 837 (2008).