

젤 고분자 전해질의 전기화학적 특성에 대한 단량체 및 개시제의 영향

박현규 · 류상욱[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과

(2010년 2월 16일 접수, 2010년 3월 10일 수정, 2010년 3월 12일 채택)

Effect of Monomers and Initiators on Electrochemical Properties of Gel Polymer Electrolytes

Hyoun-Gyu Park and Sang-Woog Ryu[†]

Department of Industrial Engineering Chemistry, College of Engineering,

Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received February 16, 2010; Revised March 10, 2010; Accepted March 12, 2010)

초록: Poly(ethyleneglycol diacrylate) (PEGDA) 혹은 2-ethylhexyl acrylate(2EHA)를 기반으로 하는 고체함량 8~54 wt%의 젤 고분자 전해질(GPE)을 합성하여 상온 이온전도도 및 전기화학적 특성을 평가하였다. 그 결과 투명하고 균일한 젤을 형성하는 21 wt%의 PEGDA계에서 1×10^{-3} S/cm 이상의 높은 상온 이온전도도를 얻을 수 있었다. 하지만 GPE는 액체전해액에 비해 낮은 전압안정성을 보여주었는데, 고분자 합성과정에서 개시제인 AIBN에 원인이 있음을 제안하였다. 그 결과 BPO를 개시제로 사용하여 전압안정성이 향상된 GPE를 확보할 수 있었다. 또한 음극에서 리튬이온의 삽입과 탈리가 용이하면서 환원분해전위에 안정한 계면피막이 형성되었음을 확인하였다.

Abstract: Poly(ethyleneglycol diacrylate) (PEGDA) or 2-ethylhexyl acrylate(2EHA)-based gel polymer electrolytes(GPEs) which have a solid content in the range of 8~54 wt% were synthesized and their ionic conductivity and electrochemical properties were measured at room temperature. It was observed that the ionic conductivity over 1×10^{-3} S/cm was obtained in a homogeneous PEGDA-based GPE with 21 wt% of solid content. However the electrochemical stability of the GPE was lower than that of a liquid electrolyte. The presence of AIBN initiator which can produce a N₂ gas during polymerization process might be the reason of this low oxidation decomposition potential. As an alternative, benzoyl peroxide was used as an initiator and GPE with enhanced electrochemical stability was obtained. Finally, the formation of stable solid electrolyte interphase on a graphite anode was evidenced by cyclic voltammetry measurement.

Keywords: electrolytes, homogeneous gel, ionic conductivity, electrochemical stability, solid electrolyte interphase.

서 론

최근 지구온난화와 같은 심각한 환경문제는 친환경에너지 개발에 대한 필요성을 증폭시키고 있으며, 리튬이온 이차전지는 그 대안으로서 가장 주목 받고 있는 차세대 에너지원이다.^{1,2} 실제적으로 휴대폰, 노트북 PC, 디지털 카메라 등, 소형 전지 시장에서는 리튬이온 이차전지가 이미 폭넓게 사용되고 있으며 최근 전기휠체어(e-wheelchair), 전동공구(power tool), 전기자전거(e-bike) 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV)와 같은 중대형 이차전지 시장에서 점차 그 사용량이 확대되어가고 있다.³ 하지만, 리튬이온 이차전지의 고용량, 고출력화를 위해 활물질의 양을 증가시키는 전지 설계와 출력강도를 높이는 구동조건은 전지의 안전성을 크게 위협하는 문제로 인식되고 있다. 리튬이온 이차전지의 안전성 확보는 양극활물질,

음극활물질, 분리막 및 전해액으로 대별되는 각각의 구성재료 측면에서 진행될 수 있다.⁴ 최근 안전성이 뛰어난 양극 활물질인 LiFePO₄의 개발과⁵⁻⁷ 무기물이 코팅된 고안전성 분리막의 개발이⁸⁻¹⁰ 대표적 예라고 할 수 있으며 전지의 안전성이 개선된 결과를 보여주고 있다. 한편, 리튬이온 이차전지의 신뢰성에 가장 직접적인 영향을 주는 전해액의 안전성 확보는 여전히 전지개발의 큰 과제로 남아있다. 일반적으로 리튬염을 녹이고 전지내 이온의 이동을 위해 투입되는 carbonate 계열의 액체 전해액은 정상적인 사용온도 구간에서 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ cm/S의 우수한 이온전도도와 2.75~4.2 V 영역에서의 안정적인 전기화학적 특성을 보여주고 있다. 하지만, 누액, 비정상 작동조건에서의 분해반응, 고온에서의 증발 및 발화가능성 등은 액체전해액이 가지는 근본적인 문제점으로 이를 해결하기 위한 다양한 방안들, 예를 들어 할로겐 원소가 치환된 난연성 전해액,^{11,12} 이온성 액체가 도입된 전해액 개발^{13,14} 등이 검토되고 있다. 그 가운데 상업적으로 가장 많이 이용되는 방법은 소량의 단량체를 액체상에 도입하여 고분자반응을 유도,

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: swryu@chungbuk.ac.kr

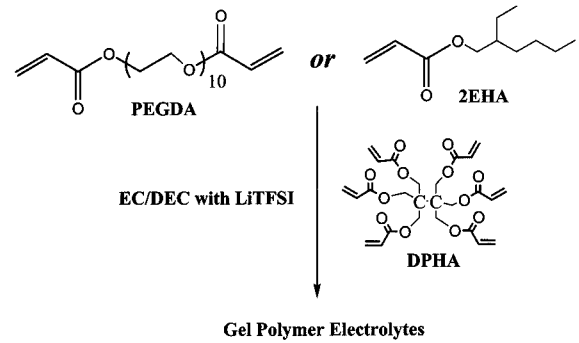
젤을 형성(일반적으로 화학적 젤이라고 함. 한편, 별도로 합성한 고분자에 액체전해액을 함침하여 젤을 형성하는 물리적 젤도 많이 연구되고 있지만 실제 전지공정에 적용하기 어렵다는 단점이 있음)하는 것이다.¹⁵⁻¹⁷ 젤 고분자 전해질(gel polymer electrolyte, GPE)은 액체 및 고체의 특성을 어느 정도 보유하고 있어서 이온전도도의 급격한 감소 없이 누액 및 증발가능성을 개선할 수 있다. 따라서, 단단한 금속 캔이 아닌 얇은 알루미늄 파우치 형태로 전지제작이 가능하여 경량의 박형 전지로서 상업적으로 폭넓게 이용되고 있다. 특히, 파우치 형태의 전지는 전지형상의 자유도가 높을 뿐만 아니라 열발산이 용이하여 대용량 및 고출력 전지를 제작하는데 유리한 방식으로 HEV용 전지응용에도 유리하게 작용하고 있다. 하지만, 사용된 고체 고분자의 함량이 액체전해액 대비 3~5 wt%로서 실제 95% 이상이 유기용매로 구성되어 안전성의 문제가 여전히 존재함을 알 수 있다. 따라서, 기존의 GPE와 같은 전기화학적 특성을 유지하면서 고체 함량을 높일 수 있는 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것이다. 그러한 연구는 궁극적으로 액체전해액의 사용을 배제하고 고체 고분자 전해질만으로 구성된 고용량, 고출력 리튬폴리머 이차전지의 출현을 가능하게 할 것이다.

본 연구에서는 poly(ethyleneglycol diacrylate) (PEGDA), 2-ethylhexyl acrylate(2EHA) 및 ethylene carbonate(EC), diethylene carbonate(DEC)기반의 GPE를 합성하여 단량체가 이온전도도에 미치는 영향을 조사하였다. 특히, 2EHA 단량체의 GPE에 대한 응용은 문헌에 많이 보고되지 않는 시스템으로써 PEGDA에 의한 균일 젤과의 차이를 비교할 수 있는 연구라고 할 수 있다. 다음으로 linear sweep voltammetry(LSV)를 통하여 고분자 함량의 증가가 전기화학적 안정성에 미치는 영향을 분석하였다. 일반적으로 PEGDA 기반의 GPE는 많이 연구된 재료이지만 고분자의 함량과 개시제가 전압안정성에 미치는 영향은 자세히 관찰되지 못하였다. 따라서, 본 연구에서는 다양한 고분자 함량비의 GPE를 통하여 단량체 분해반응을 최소화하기 위한 방안을 검토하였다. 그리고, coin half-cell을 구성하여 계면현상에 대한 전기화학적 기초특성을 평가하였다.

실 험

재료. 단량체는 Aldrich사의 PEGDA, $M_n \sim 575$ g/mol)와 2EHA (98%)를 사용하였으며 중합전 알루미나 컬럼을 통과시켜 중합금지제를 제거하였다. 가교제는 Polynatron사의 dipentaerythritol hexa acrylate(DPHA, $M_n=534$ g/mol)를 정제없이 사용하였다. 개시제는 Aldrich사의 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, 98%)과 benzoyl peroxide(BPO, 97%)를 정제 없이 사용하였다. 전해액은 옥성화학에서 제공된 전지급 EC/DEC, 3:7(v/v) 혼합용액[lithium bis(trifluoromethane-sulfonyl)imide (LiTFSI) 1 M]을 사용하였다. Coin cell 제조를 위해 Hohsen Co.에서 구입한 리튬금속과 소디 프신소재에서 제공된 인조흑연(loading 9.7 mg/cm²) 및 삼성SDI에서 제공된 LiCoO₂ (LCO, loading 20.5 mg/cm²)를 사용하였다.

전해질 합성. GPE 합성을 위해 각각의 반응물질은 초고순도 아르곤 분위기의 글로브박스에서 처리하였다. 대표적으로 8 wt%의 GPE를 합성하기 위한 예는 다음과 같다. 먼저 20 mL vial에 PEGDA 0.75 g, DPHA 0.06 g을 액체전해액 9.19 g과 충분히 교반하여 투명한 용액을 제조하였다. 다음으로 상온에서 개시제 0.09 g을 투입하여 vial을 밀



Scheme 1. Synthesis of gel polymer electrolytes.

봉하였다. 고분자화 반응은 밀봉한 상태에서 외부의 오븐(65 °C, 10시간)에서 진행되었으며 전체적인 합성과정을 Scheme 1에 나타내었다. 합성된 젤 고분자 전해질의 적외선(FIR)의 흡수피크는 80 °C의 진공오븐에서 12시간 건조하여 전해액을 제거한 뒤 KBr과 함께 펠렛으로 제작하여 측정하였다.

전기화학적 측정. 합성된 GPE는 전기화학적 측정을 위해 글로브박스에 도입되어 재단되었다. 구체적으로 먼저 두께 1 mm, 넓이 3.14 cm²의 크기로 재단된 젤 고분자 전해질은 symmetric SUS 316 셀에 도입되었으며 이온전도도는 임피던스 측정기(Solartron, potentiostat model Multi 1470E와 frequency response analyzer 14552, England)를 통하여 교류 5 mV의 amplitude를 가지고 1 Hz~1 MHz의 범위에서 분석되었다. LSV는 GPE의 전기화학적 안정성을 측정하기 위한 실험으로 백금선을 작동전극, 리튬 금속을 각각 대전극 및 기준전극으로 사용한 3전극 비이커셀을 이용하였다. 각 분석의 외부온도는 25 °C이며 1 mV/s의 속도로 측정되었다. 또한, cyclic voltammetry (CV)를 통한 초기 전기화학적 특성은 리튬금속/GPE/흑연 및 리튬금속/GPE/LCO의 coin half-cell을 제작하여 0.1 mV/s의 속도로 평가하였다.

결과 및 토론

이온전도도에 대한 단량체의 영향. 본 실험에서 사용한 단량체는 PEGDA와 2EHA로서 중합반응으로 형성되는 각각의 고분자는 리튬염 및 전해액에 대해 상이한 상용성을 가질 것으로 예상된다. 특히, poly(PEGDA)는 일반적으로 고체 전해질 혹은 젤 전해질로 많이 사용되어지는 고분자로서 리튬염 및 전해액에 대한 높은 상용성이 있다.¹⁸ 하지만, poly(2EHA)는 자체적으로 리튬염을 용해시키지 못할 뿐만 아니라 전해액 환경에서 침전되는 비극성 고분자이다. 본 실험에서는 고분자의 함량을 8, 16, 21, 32, 43, 54 wt%의 다양한 값으로 변화시켜 젤을 합성하였으며 대표적인 합성후의 사진을 Figure 1에 나타내었다. 예상과 같이 poly(PEGDA)의 경우 8 wt% 및 54 wt%에서 투명한 균일 젤이 얻어졌지만 같은 함량에서 poly(2EHA)의 경우 흰색의 불균일 젤이 얻어졌다. 특히, poly(2EHA)는 54 wt%의 고분자 조건에서 수축현상이 명확히 관찰되었는데 고분자 함량이 증가하면서 더욱 감소한 전해액과의 상용성 및 비탄력적인 분자구조에 기인한 결과라고 할 수 있다. 따라서, 전해액이 고분자 기질에 함유되지 못하고 외부로 유출되는 현상이 관찰되었다. 반면, 전해액과의 상용성이 뛰어나고 PEO기의 탄력성이 예상되는 poly(PEGDA)에서는 54 wt%까지도

우수한 전해액 보유력을 확인할 수 있다.

다음으로 GPE의 25 °C 교류 임피던스 측정결과를 Figure 2에 나타내었다. PEGDA와 2EHA계 모두에서 고분자 함량에 따라 비례적으로 전해질의 저항이 증가함을 알 수 있으며 특히 43 wt%에서 54 wt%

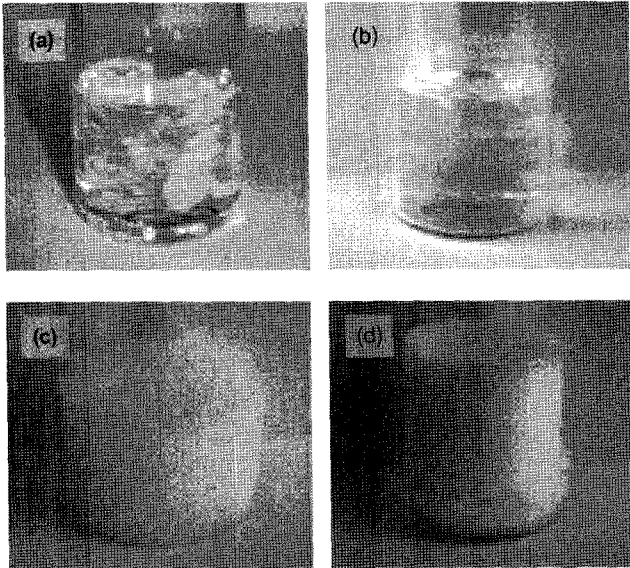


Figure 1. Gel polymer electrolytes synthesized from PEGDA [(a) 8 wt%; (b) 54 wt%] and 2EHA [(c) 8 wt%; (d) 54 wt%].

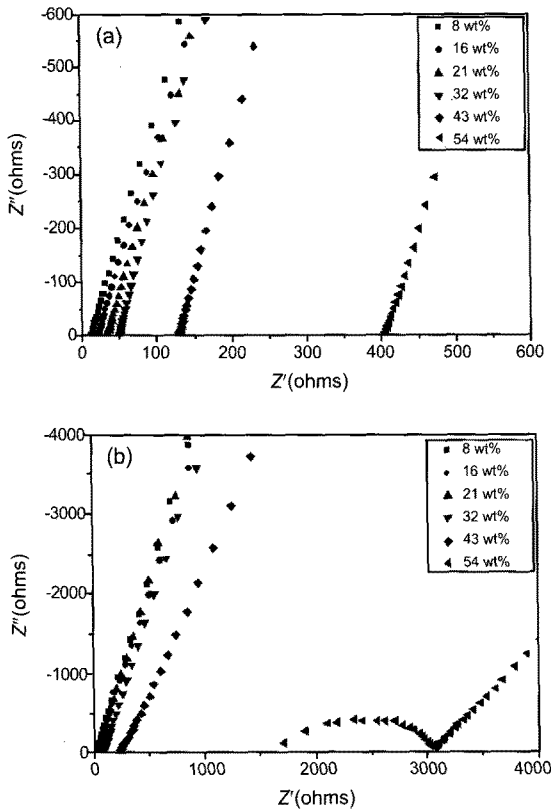


Figure 2. AC impedance spectra of PEGDA-based GPE (a) and 2EHA-based GPE (b) in polymer content range of 8–54 wt% at 25 °C.

로 바뀌는 구간에서 가장 큰 변화폭이 관찰되었다. 이것은 액체전해액의 무게분율이 50% 이하로 되면서 고분자 기질내 액상채널이 불연속적으로 변화하였기 때문으로 사료된다. 이 결과는 교류 임피던스의 형태 분석으로도 확인할 수 있다. 즉, Figure 2에 보여진 것처럼 일반적으로 액체전해질에서 나타나는 직선의 전하이동저항만이 관찰된다는 것은 리튬이온의 이동이 주로 액체상을 통해서 일어나는 것을 의미하며 또한 전해질/전극계면의 저항과 capacitance에 의한 복합작용이 크지 않음을 보여주는 것이다.¹⁹ 따라서, GPE에서 액체전해액이 충분하지 않을 경우 일부 리튬이온의 이동이 고분자를 통해서 전달되며 그에 따라 저항이 크게 증가하게 될 것을 예상할 수 있다.

한편, 2EHA 기질로 합성된 GPE에서도 비슷한 경향이 발견되지만 54 wt%의 고체 함량에서 리튬이온과 고분자와의 상호작용이 발견되어 그 결과로서 아크저항이 관찰되었다. 이것은 Figure 1에 나타내었듯이 비탄력적 분자구조에서 기인한 단단한 GPE의 형성과 액체전해액의 누수 및 그에 따른 리튬이동 채널의 부족에 원인이 있다. Figure 3에 단량체의 종류에 따른 GPE의 25 °C 이온전도도를 종합적으로 나타내었다. 전반적으로 균일 젤의 PEGDA계가 상대적으로 높은 이온전도도를 나타내고 있으며 21 wt%에서도 1×10^{-3} S/cm 이상의 값을 유지하고 있다. 비록 리튬이온이 주로 액체상을 통해서 이동하지만 주변에 존재하는 고분자가 분자구조적으로 부드러운 환경을 조성할 경우 상대적으로 저항이 감소되는 효과를 예측할 수 있다.

전기화학적 안정성 평가. 서론 부분에서 언급되었지만 상임용 리튬이온 이차전지에 고분자 기질이 도입되는 이유는 젤을 형성하여 액체 전해액의 누수를 차단, 액체로부터 기인하는 화재의 위험을 어느 정도 낮추기 위함이다. 이와 같은 관점에서 본다면 가능한 많은 양의 고분자를 사용할수록 유리하지만 동반되어 발생하는 고점도, 고저항 및 전해액 함침문제 등으로 인해 현재 ~5 wt% 정도로 제한해서 사용되고 있다. 한편, 고체의 함량을 높이는 연구에서 반드시 점검되어야 하는 것은 젤을 형성하기 위해 사용되는 각종 시약들의 전기화학적 안정성이다. 특히, 리튬이온 이차전지가 구동되는 전압조건(전체적으로 2.75~4.2 V)에서 부반응이 일어난다면 사용에 큰 제약이 될 것이다. 이러한 배경으로 본 실험에서는 이온전도성이 우수한 PEGDA계열의 GPE에 대한 전기화학적 안정성을 측정하였다. 그 결과, Figure 4의 확대된 그림에 나타난 것처럼 GPE는 전반적으로 액체전해액에 비해 낮은 전위(Li/Li⁺ 대비 3.8 V)에서 분해가 시작됨을 알 수 있다. 비록 산화분해

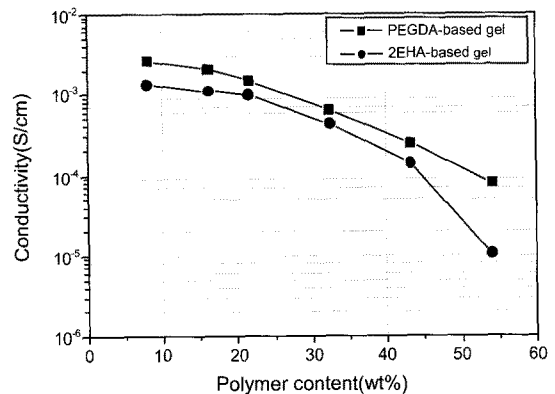


Figure 3. Ionic conductivities of PEGDA and 2EHA-based GPEs as a function of polymer content at 25 °C.

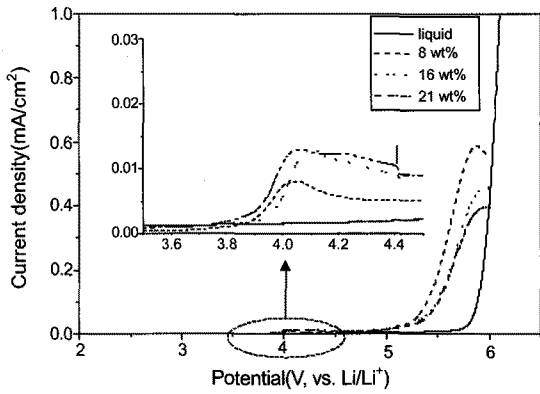


Figure 4. Linear sweep voltammetry curves of PEGDA-based GPEs containing different polymer content and reference liquid electrolyte at 25 °C (scan rate: 1 mV/s).

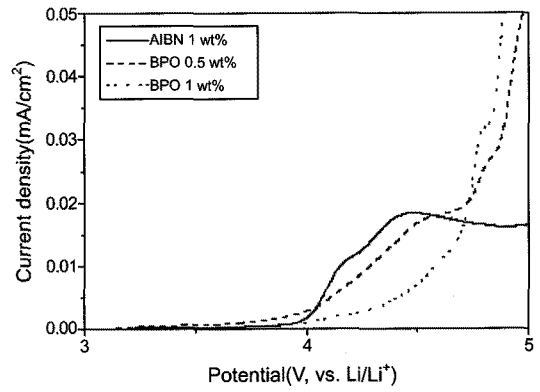


Figure 6. Linear sweep voltammetry curves of PEGDA-based GPEs synthesized with different initiators (scan rate: 1 mV/s).

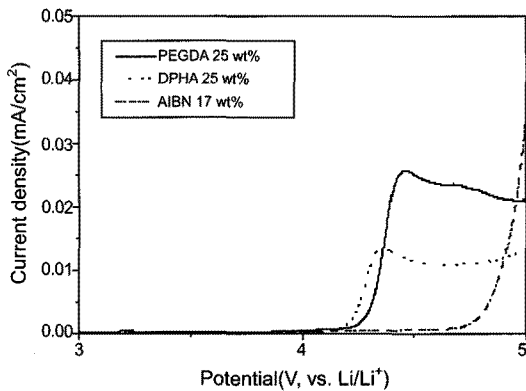


Figure 5. Linear sweep voltammetry curves of chemical reagents diluted in EC/DEC liquid electrolyte at 25 °C (scan rate: 1 mV/s).

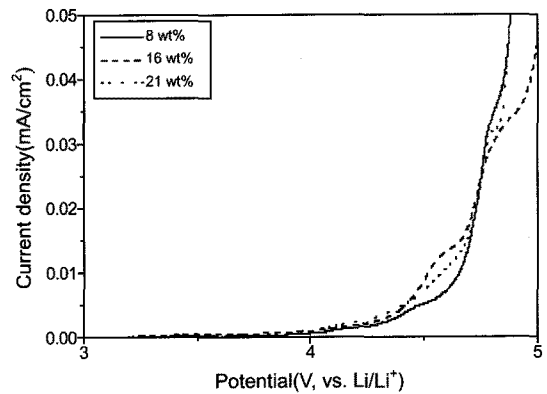


Figure 7. Linear sweep voltammetry curves of GPE with various polymer contents synthesized by BPO initiator (scan rate: 1 mV/s).

전류가 크지 않기 때문에 무시할 수 있을지라도 충·방전을 반복할 경우, 특히 고온에서 전해액 분해반응을 촉발할 수 있을 가능성이 있다.

산화분해 반응의 원인을 확인하기 위해 GPE 합성과정에서 도입된 단량체(PEGDA), 개시제(AIBN), 가교제(DPHA)를 고농도로 액체전해액에 희석한 뒤 LSV를 측정하여 Figure 5에 나타내었다. 흥미롭게도 25 wt%의 단량체, 25 wt%의 가교제 및 17 wt%의 개시제를 단독으로 측정한 결과 각각의 분해시작 전위는 4.20, 4.15, 4.7 V로 모두 젤을 형성하였을 때 나타나는 3.8 V보다 높은 값을 나타내고 있다. 따라서, 고분자 중합과정에서 발생하거나 혹은 개시제의 분해반응으로 형성된 중간체가 이러한 산화분해 반응을 촉발한 것으로 생각할 수 있다. 특히, 본 실험에서 개시제로 사용한 AIBN은 분해과정에서 질소를 발생시키는 특징이 있으며 전해질에 녹아있는 질소가스가 LSV 측정과정에서 금속리튬과 반응할 가능성이 있다.

이러한 점을 고려하여 개시제로서 질소를 발생시키지 않는 BPO를 사용하였으며 LSV 측정 결과를 Figure 6에 나타내었다. 앞에서 설명하였듯이 BPO를 개시제로 사용한 경우, 단량체 대비 개시제의 함량을 증가시키므로써 산화분해 전류의 발생을 감소시킬 수 있음을 알 수 있다. 이 실험 결과를 바탕으로 각 고분자 함량별 LSV를 측정하여 Figure 7에 나타내었다. 예상대로 이전 3.8 V에서 발생하던 GPE 분해전위가 고분자의 함량에 상관없이 4.0 V 이상으로 증가됨을 확인할

수 있다. 하지만, 본 실험에서 보여지듯이 전반적으로 GPE의 산화분해 전위가 액체전해액에 비해 낮다는 사실에 주목할 필요가 있다. 비록 리튬이온 이차전지의 구동전압인 2.75~4.2 V에서는 큰 영향이 없지만 고전압 전지를 설계할 때에는 반드시 고려되어야 할 것이다. GPE의 낮은 산화분해 전위에 대해 현 상태에서 제한할 수 있는 원인은 단량체 내에 존재할 수 있는 미량의 불순물과 수분이라고 할 수 있으며 경우에 따라 중합과정에서 소비되어지지 않고 남아있는 반응성 이중결합의 존재도 한 원인으로 파악될 수 있다. 특히, 고분자의 함량이 증가할 경우 잔류 이중결합의 가능성은 커지게 된다. 이를 확인하기 위해 본 연구에서는 GPE에 대한 FTIR을 측정하여 중합 후에 잔류하는 이중결합의 존재를 확인하였다. Figure 8은 고분자 함량이 21 wt%인 GPE의 FTIR 결과로 1640 cm⁻¹에서 나타나는 C=C의 특성피크를 관찰할 수 있다.²⁰ 따라서, 고분자 함량을 증가시키는 경우 단량체의 정량적 소비를 위한 별도의 연구가 필요함을 알 수 있으며 개시제의 함량을 증가시키는 것도 하나의 방법이 될 수 있다.

Half Cell 기초 특성평가. GPE를 리튬이온 이차전지에 적용하기 위해서는 높은 전압안정성과 함께 양극 및 음극 활물질과의 반응 안정성도 검토해야 한다. 본 연구에서는 리튬금속/GPE/LCO, 리튬금속/GPE/흑연으로 구성된 half cell을 제작하여 CV를 측정함으로써 GPE의 존재가 활물질에 미치는 기초 계면특성을 평가하였다. Figure 9는 3.0~4.3 V 구간에서 측정한 LCO 양극 활물질의 CV로서 첫 번째 과정과

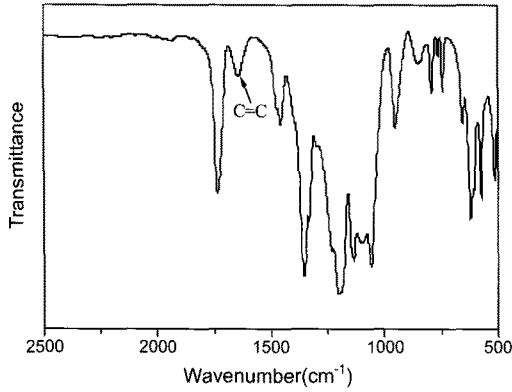


Figure 8. FTIR spectrum of GPE consists of 21 wt% of polymer.

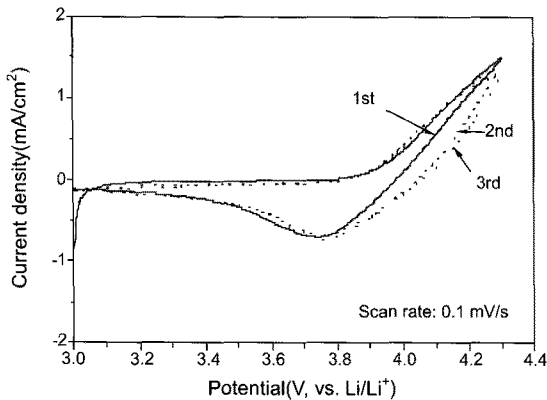


Figure 9. Cyclic voltammetry of Li/GPE(8 wt%)/LCO half cell at 25 °C.

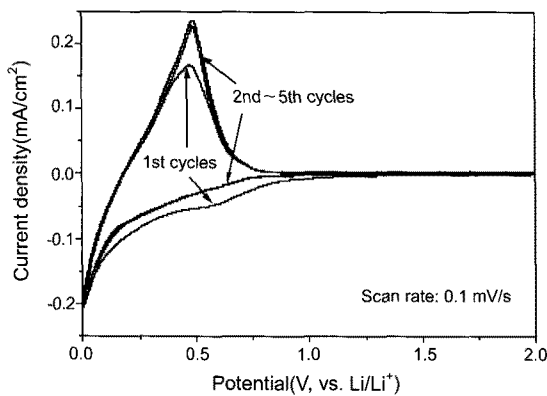


Figure 10. Cyclic voltammetry of Li/GPE(8 wt%)/graphite half cell at 25 °C.

두 번째 및 세 번째 과정 사이에 전류흐름의 차이를 확인할 수 있다. 특히, 첫 번째 과정에서 최초 산화로 생성된 리튬이온이 양극 활물질 결정구조 내로 다시 들어가는데 많은 저항이 존재함을 알 수 있는데, GPE로 인한 저항의 증가 및 충분하지 못한 초기 계면반응이 원인으로 판단된다. 하지만, 두 번째 과정부터는 다소 안정된 이온의 삽입/탈리를 볼 수 있다. 한편, Figure 10에 흑연을 작동전극으로 한 CV를 나타내었다. 첫 번째 사이클에서 명확하게 들어나듯이 0.6 V 근처에서 강한 환원 분해 피크가 관찰되는데 이는 SEI(solid electrolyte interphase)의 형

성에 의한 것으로서 주로 전해액내의 EC분해에 의해서 발생한다.²¹ 또한, 두 번째 이후의 사이클에서 더 이상 분해가 관찰되지 않기 때문에 환원분해에 안정적인 피막이 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한, 다섯 번째 사이클까지 리튬이온의 삽입과 탈리가 재현성을 가지고 진행되는 것을 관찰할 수 있다. 본 실험의 결과는 GPE에서 발생하는 분해 저항이 음극보다는 양극계면에 주로 기인한다는 기존의 연구와 어느 정도 일치하고 있다.²² 따라서, 양극계면의 반응성을 조절할 수 있다면 본 연구에서 합성된 GPE의 경우 안정적인 전지 수명특성을 가질 것으로 예상된다.

결론

본 연구에서는 먼저 8~54 wt%의 고체 함량을 가지는 PEGDA, 2EHA 기반의 GPE를 합성하여 상온 이온전도도를 측정하였다. 그 결과 투명하고 균일한 젤을 형성하는 PEGDA계에서 높은 이온전도도를 얻을 수 있었으며 21 wt%에서 1×10^{-3} S/cm 이상의 값이 확인되었다. 하지만, GPE는 액체전해액에 비해 낮은 전압안정성을 보여 주었는데, 단량체내에 존재하는 미량의 불순물 및 수분의 영향과 고분자 합성과정에서 질소를 발생시키는 개시제인 AIBN에 원인이 있음을 제안하였다. 그러한 결과를 바탕으로 BPO를 개시제로 사용함으로써 전압안정성이 향상된 GPE를 확보할 수 있었다. 하지만, BPO를 사용한 실험에서도 미반응 단량체의 존재가 확인되는 것으로 봤을 때, BPO가 AIBN에 비해 높은 중합효율을 가진다고 단정할 수는 없다. 따라서, BPO 개시제의 효과는 일차적으로 리튬과 반응성이 있는 질소가 발생되지 않는다는 것에 기인한다고 판단할 수 있다. 다음으로 양/음극 활물질을 사용한 CV 측정을 통해 양극에서 다소 불안정한 계면반응이 관찰되었지만 음극에서는 리튬이온의 삽입과 탈리가 용이하면서 환원분해 전위에 안정한 계면피막이 형성되었음을 확인하였다. 이러한 연구는 안전한 전지개발을 위해 장차 연구되어질 것으로 예상되는 높은 고분자 함량의 리튬이온 이차전지를 설계하는데 중요한 기초자료로 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글: 이 논문은 2008학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. A. Yoshino, *Lithium-ion these 15 years and emerging technologies*, CMC, Tokyo, 2008.
2. K. Kanamura, *Development and research on next generation-materials for lithium-ion rechargeable battery for automotive application*, CMC, Tokyo, 2008.
3. G.-A. Nazri and G. Pistoia, *Lithium batteries science and technology*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
4. N. Sato and A. Yoshino, *Safety technologies and materials for lithium-ion batteries*, CMC, Tokyo, 2009.
5. A. Yamada, Y. Takei, H. Koizumi, S. Sonoyama, and R. Kanno, *Chem. Mater.*, **18**, 804 (2006).
6. Y. Yang, X.-Z. Liao, Z.-F. Ma, B.-F. Wang, L. Hea, and Y.-S. He, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1277 (2009).

7. J.-C. Zheng, X.-H. Li, Z.-X. Wang, H.-J. Guo, and S.-Y. Zhou, *J. Power Sources*, **184**, 574 (2008).
8. S. Zhang, K. Xu, and T. Jow, *J. Power Sources*, **140**, 361 (2005).
9. S.-M. Eo, E. Cha, and D.-W. Kim, *J. Power Sources*, **189**, 766 (2009).
10. S. Zhang, K. Xu, and T. Jow, *J. Power Sources*, **140**, 361 (2005).
11. J. Arai, *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 1071 (2003).
12. J. Arai, *J. Power Sources*, **119**, 388 (2003).
13. B. Garcia, S. Lavalley, G. Perron, C. Michot, and M. Armand, *Electrochim. Acta*, **49**, 4583 (2004).
14. H. Sakaebe and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, **5**, 594 (2003).
15. G. Appetecchi, F. Croce, E. Moyroud, and B. Scrosati, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 987 (1995).
16. J. Song, Y. Wang, and C. Wan, *J. Power Sources*, **77**, 183 (1999).
17. S.-W. Ryu and E.-H. Song, *Polymer(Korea)*, **32**, 85 (2008).
18. Y.-J. Wang and D. Kim, *J. Power Sources*, **166**, 202 (2007).
19. M. Sivakumar, R. Subadevi, S. Rajendran, H.-C. Wu, and N.-L. Wu, *Eur. Polym. J.*, **43**, 4466 (2007).
20. S.-S. Zhang, Q.-G. Liu, and L.-L. Yang, *Polymer*, **35**, 3740 (1994).
21. P. Balbuena and Y. Wang, *Lithium-ion Batteries Solid-Electrolyte Interphase*, Imperial College Press, London, 2004.
22. K. Murata, *Electrochim. Acta*, **40**, 2177 (1995).