

# 리튬-황 전지용 폴리실세스키옥산 고분자 가교제로 제조된 겔 고분자 전해질의 전기화학적 특성

김은지 · 이성수\* · 이진홍†

부산대학교 공과대학 응용화학공학부, \*한국과학기술연구원 물질구조제어연구센터  
(2021년 7월 13일 접수, 2021년 7월 16일 수정, 2021년 7월 19일 채택)

## Gel Polymer Electrolytes Derived from a Polysilsesquioxane Crosslinker for Lithium-Sulfur Batteries

Eunji Kim, Albert S. Lee\* and Jin Hong Lee†

School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 46421, Republic of Korea

\*Materials Architecturing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Republic of Korea

(Received July 13, 2021; Revised July 16, 2021; Accepted July 19, 2021)

### 초 록

본 연구에서는 가교성 작용기가 기능화된 사다리형 폴리실세스키옥산(LPMA64)을 합성하였고, 이를 액상 전해질의 열 가교 공정에 활용하여 유기-무기 하이브리드 겔 고분자 전해질을 제조하였다. 5 wt%의 낮은 LPMA64 고분자 가교제 함량으로도 전해질 내 네트워크 구조가 잘 발달하여, 우수한 형태 안정성과 높은 이온 전도도를 가지는 전해질의 제조가 가능하였다. 하이브리드 겔 고분자 전해질이 적용된 리튬-황 전지는 안정적인 율속과 장수명 성능 및 높은 쿨롱 효율을 나타냈으며, 이는 완화된 리튬 폴리설파이드 셔틀 현상에 기인했다. 본 연구결과는 제조된 유기-무기 하이브리드 겔 고분자 전해질이 리튬-황 전지 응용에 유망한 전해질임을 보여주었다.

### Abstract

A ladder-like polysilsesquioxane (LPMA64) functionalized with a crosslinkable group was synthesized and used for the preparation of organic-inorganic hybrid gel polymer electrolytes through a thermal crosslinking process of the liquid electrolytes. A small weight percent of LPMA64 polymer crosslinker (5 wt%) was able to form a well-developed network structure, resulting in good dimensional stability with high ionic conductivity. The lithium-sulfur batteries fabricated with organic-inorganic hybrid gel polymer electrolytes exhibited stable C-rate and cycling performance with excellent Coulombic efficiency due to the alleviated lithium polysulfide shuttling effect during prolonged cycling. The result demonstrates that the organic-inorganic hybrid gel polymer electrolytes could be a promising candidate electrolyte for application in lithium-sulfur batteries.

**Keywords:** Gel polymer electrolyte, Polysilsesquioxane, Lithium-sulfur batteries, Ionic conductivity, Electrochemical stability

## 1. 서 론

리튬 이온 전지는 효율적인 에너지 저장 및 변환 기술을 위해 급속한 발전을 이루었다. 그러나 한정된 이론적 용량으로 인하여 높아지는 요구사항을 충족시키기 어려워지고 있으며, 이로 인해 높은 용량과 출력을 가질 수 있는 전지에 대한 관심이 점차 높아지고 있다[1]. 차세대 에너지 저장 장치로 각광받는 리튬-황 전지는 높은 이론 용량(1675 mAh g<sup>-1</sup>)과 에너지 밀도(2600 Wh kg<sup>-1</sup>)를 가진다. 또한, 황은

자원이 풍부하고 가격이 저렴해 전지의 제조원가를 낮출 수 있는 장점을 가진다[2]. 그러나 황은 기본적으로 절연 특성을 가지며 반복적인 충-방전 과정에서 활물질의 상변화로 큰 부피 변화(~79%)가 일어나기 때문에 양극재의 내구성이 낮다는 문제점을 가진다[3]. 게다가, 리튬-황 전지의 가장 큰 문제점은 방전이 진행되면서 황의 환원으로 생성되는 가용성 리튬 폴리설파이드(Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, 4 ≤ X ≤ 8)가 액체 전해질에 용해되어 음극으로 이동하는 것이다. 이를 ‘리튬 폴리설파이드 셔틀 현상’이라고 하며 이로 인해 리튬 금속 표면에 Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>S의 불용성 리튬 폴리설파이드가 증착되어 활물질의 손실을 가져오고, 결과적으로 전지의 수명과 성능을 급격하게 저하시키는 원인이 된다[4].

이러한 문제점을 해결하고 안정적인 전기화학적 성능을 가진 리튬-황 전지를 구현하기 위하여 기존에 사용되는 유기 액체 전해질 시스템을 고분자 전해질로 대체하는 연구가 보고되고 있다[5, 6]. 고상의

† Corresponding Author: Pusan National University,  
School of Chemical Engineering, Busan 46421, Republic of Korea  
Tel: +82-51-510-2410 e-mail: jinhong.lee@pusan.ac.kr

고분자와 리튬 염으로 구성되는 전고체 고분자 전해질은 리튬 폴리실파이드의 용해로 인한 셔틀 효과 문제를 해결할 수 있는 전해질 시스템으로 여겨진다. 그러나 주로 결정성이 높은 Polyethylene oxide (PEO)를 기반으로 제조되어 전해질 내 리튬 이온의 이동도가 제한을 받아 넓은 영역의 온도에서 활용되기 어렵다[7]. 한편, 겔 고분자 전해질은 앞서 언급한 전고체 고분자 전해질의 문제점을 해결하고 장점은 극대화할 수 있는 전해질 시스템으로서, 고분자 호스트에 다량의 액체 전해질이 고정되어 있기 때문에 상온에서도 유기 액체 전해질에 가까운 높은 이온전도도를 가질 수 있다. 또한, 고분자 매트릭스에 의해 리튬 폴리실파이드의 셔틀 현상이 억제되어 비가역적인 용량 손실을 완화할 수 있어 전지의 안전성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다[6]. 따라서, 겔 고분자 전해질의 도입은 리튬-황 전지의 주요 문제를 해결하고 전기화학적 성능을 보장할 수 있는 유망한 전략 중 하나로 주목받고 있다.

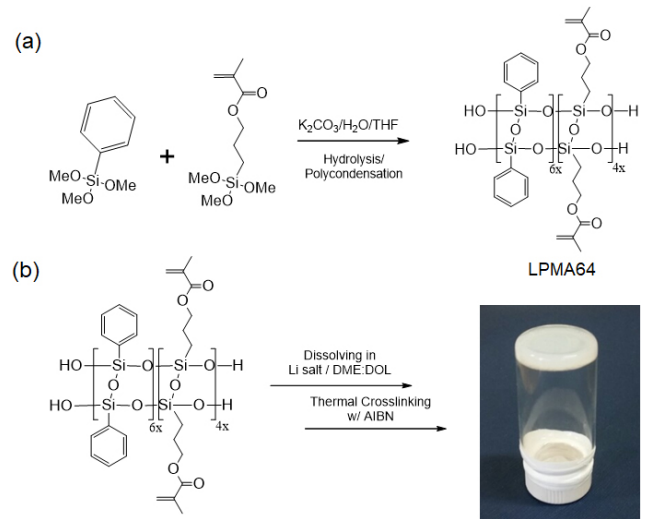
겔 고분자 전해질은 일반적으로 물리적 가교와 화학적 가교에 의해 제조되는 것으로 알려져 있다[8]. 물리적 가교 시에는 주로 Polyethylene oxide, Poly(vinylidene fluoride) (PVDF), Poly (methyl methacrylate) (PMMA), Polyacrylonitrile (PAN) 등의 유기 고분자를 고분자 매트릭스로 사용하게 되고, 이는 시간이나 열에 의해 구조가 붕괴되는 단점을 가지고 있다. 이와 달리 화학적 결합에 의해 제조된 겔 고분자 전해질은 온도와 시간의 변화에 대해 안정적인 구조적 특성을 유지하는 장점을 가지고 있으며, 가교성 작용기가 포함된 물질을 활용하여 전해질을 제조한다. 화학적 가교에 의해 제조되는 겔 고분자 전해질의 특성은 가교제의 종류와 함량에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다[9]. 따라서, 구조적 안정성뿐만 아니라 우수한 전기화학적 특성을 가지는 겔 고분자 전해질을 제조하기 위해서는 적절한 가교제의 선택이 중요하며, 또한 가교제의 구조 제어를 통해 추가적인 이온전도도 향상과 전기화학적 안정성의 확보가 가능할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 사다리형 구조의 Poly(phenyl-co-methacryloxypropyl)silsesquioxane (LPMA64)을 이용하여 화학적 가교에 의한 겔 고분자 전해질을 제조하였다. LPMA64는 사다리형 구조의 무기 Si-O-Si 이중 주사슬로 구성되는 무기-유기 하이브리드 구조를 이루어 겔 고분자 전해질에 기계적 견고성을 제공하였다. 또한, LPMA64에 존재하는 다수의 가교성 작용기는 낮은 함량만으로도 효과적인 화학적 결합을 가능하게 만들어, 높은 이온 전도 특성을 가지는 겔 고분자 전해질을 제조할 수 있다. LPMA64로 제조된 겔 고분자 전해질은 전기화학적으로 안정하였고, 형성된 고분자 네트워크 구조를 통해 리튬 폴리실파이드 셔틀 현상을 완화하여 전지 내에서 발생하는 부반응을 감소시켰다. 결과적으로 LPMA64를 사용한 겔 고분자 전해질은 액상 전해질에 비해 안정적인 리튬-황 전지의 전기화학적 특성을 가짐을 확인하였다.

## 2. 실험

3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane (98%)과 Phenyltrimethoxysilane (98%)는 Shin-Etsu사에서 구매하였다. Potassium carbonate, Tetrahydrofuran (THF), Azobisisobutyronitrile (AIBN, 98%), Lithium bis(trifluoromethylsulfon)imide (LiTFSI, 99.9%), Lithium nitrate (LiNO<sub>3</sub>, 99.9%), 1,3-Dioxolane (DOL, 99%), 1,2-Dimethoxyethane (DME, 99%)은 Aldrich사에서 구매하였다. 모든 시약들은 사용 전에 정제하여 수분을 완전히 제거하였다.

LPMA64 고분자 가교제의 합성은 앞서 발표된 논문을 따라 진행되었으며[10], 그 과정을 Figure 1(a)에 나타내었다. 200 mL의 둥근 바닥



**Figure 1. (a) Synthesis of LPMA64 and (b) preparation of gel polymer electrolytes (GPEs) through thermal crosslinking.**

플라스크에 탈이온수(4.8 g, 0.266 mol), THF (82 g, 0.112 mol), Potassium carbonate (0.04 g, 0.292 mmol)을 교반하여 반응 용매를 제조하였다. 이후 단량체 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane (7.94 g, 32 mmol)과 Phenyltrimethoxysilane (9.52 g, 48 mmol)을 상온에서 72 시간 동안 반응시켰다. 이렇게 얻어진 반응물을 methylene chloride와 탈이온수를 활용한 추출 과정을 통해 정제하였으며, 건조과정을 거쳐 하얀 가루인 LPMA64 26.3 g을 얻었다(95% 수득률). 제조된 고분자의 구조는 NMR spectroscopy (BRUKER 400 MHz Germany)를 통해 분석되었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.6–1.1 (t, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 2H), 1.4–1.6 (Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 2H), 3.2–3.4 (Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 2H), 1.3 (s, Si-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3H), 5.2–5.4 (Si-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2H), 7.2–8.0 (m, Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5H), <sup>29</sup>Si NMR (ppm): -64 ~ -70 ppm, -77 ~ -82 ppm. M<sub>w</sub> = 43 000.

겔 고분자 전해질을 제조하기 위해 1 M LiTFSI와 0.1 M LiNO<sub>3</sub>가 포함된 DME/DOL (1/1, v/v) 액상의 전해질에 LPMA64를 용해시키고 라디칼 개시제인 AIBN을 첨가하였다. 이후 70 °C 오븐에서 8시간의 반응을 거쳐 기계적 안정성을 가지는 겔 고분자 전해질이 제조되었으며[Figure 1(b)], FT-IR (Thermo NICOLET IS50)을 이용하여 가교성 작용기의 변화를 관찰하였다. 또한, 선형 점탄성 영역에서 Rheometer (Advanced Rheometric Expansion System, ARES)를 활용하여 제조된 겔 고분자 전해질의 유변학적 특성을 조사하였다.

제조된 겔 고분자 전해질의 이온 전도도 측정을 위해 stainless steel로 제작된 blocking 전극을 활용하였다. 10 Hz-100 KHz의 주파수 범위와 5 mV의 교류전압 진폭 조건에서 Impedance analyzer (SP150, Biologics)를 사용하여 전해질의 저항 값을 분석하였다. 전기화학적 안정성은 stainless steel을 작업전극, 리튬 금속을 대전극 및 기준전극으로 이용하여, 1.0 mV s<sup>-1</sup>의 scan rate로 측정하였다. 겔 고분자 전해질의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 리튬 금속을 음극으로 사용하고 황/탄소 복합체 기반의 양극을 활용하여 전지를 제조하였다. 양극은 70 wt%의 황/탄소 복합 재료, 15 wt%의 도전제(Super P carbon) 및 15 wt%의 바인더(PVDF)로 구성되었다. 황/탄소 복합체를 제조하기 위해 80 wt%의 황과 20 wt%의 다공성 탄소(Ketjen black)를 155 °C에서 24시간 열처리하였다. 알루미늄 집전체 위에 균일한 두께로

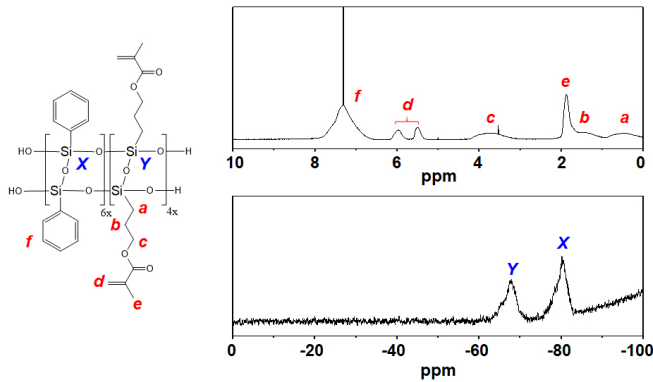


Figure 2.  $^1\text{H}$  NMR and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra of LPMA64.

슬러리를 코팅하여 전극을 제조하였으며, 진공 하에 건조한 다음 로딩 레벨(load level)이 약  $1.0 \text{ mg cm}^{-2}$ 인 양극을 만들었다. 위에서 준비한 전극과 전해질을 상용 폴리에틸렌 분리막과 조립하여 리튬-황 전지를 제조하였으며, 모든 전지는 수분과의 접촉이 차단된 아르곤 가스가 채워진 글러브 박스(glove box)에서 조립되었다. 정전류 충-방전 기기(원아테크, WBCS3000)를 이용하여 1.8-2.8 V의 전압 범위에서 리튬-황 전지의 충-방전 사이클 특성을 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 리튬-황 전지의 전해질로의 응용을 위해 다수의 가교성 작용기가 도입된 사다리형 polysilsesquioxane (LPMA64)을 활용하여 겔 고분자 전해질을 제조하였고, 이의 전기화학적 특성을 조사하였다. Figure 1(a)에 나타난 방법과 같이 염기 촉매 하에서 가수분해와 축합반응을 통해 고분자 가교제인 LPMA64를 합성하였으며,  $^1\text{H}$  NMR과  $^{29}\text{Si}$  NMR을 통해 LPMA64의 구조를 분석하였다. (Figure 2)  $^1\text{H}$  NMR 분석에서 가교성 methacryloyloxypropyl 그룹과 구조적 안정성을 위한 phenyl 그룹을 가지는 고분자가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다. 또한, 미축합 반응물인 Si-OH에 의한 피크가 나타나지 않았고,  $^{29}\text{Si}$  NMR에서도 미축합물인  $\text{T}^2$  (alkyl-Si(OSi-) $_2$ OH) 구조에서 관찰되는 -58 ppm 피크 없이  $\text{T}^3$  (alkyl-Si(OSi-) $_3$ ) 구조에 해당하는 -67 ppm와 -80 ppm 피크들이 확인되었다[10]. 이를 통해 합성된 LPMA64는 완전히 축합된 상태를 알 수 있었으며, 전기화학적으로 불안정한 하이드록시 그룹을 포함하지 않아 전지용 전해질 제조에 활용이 가능함을 확인하였다.

겔 고분자 전해질은 열에 의한 가교반응에 의해 제조되었다. LPMA64의 양을 달리하여 액상 전해질의 겔화 특성을 조사하였고, 비교적 낮은 LPMA64 함량인 5 wt% 조성에서 LPMA64와 전해액 간의 상 분리 현상이 없이 균일한 겔 고분자 전해질이 제조되었다. 이러한 결과는 LPMA64에 존재하는 다수의 가교성 작용기들이 공유결합으로 연결되어 효과적으로 네트워크 구조를 형성한 결과로 판단되며[11], 액상 전해질의 흐름성이 억제되어 유리병을 거꾸로 뒤집어도 누액이 없는 안정적인 겔 상을 이루었다[Figure 1(b)]. 가교반응의 전과 후의 변화를 FT-IR 분석을 통해 나타내었으며, Figure 3(a)에서 보여주는 바와 같이 불포화 C=C 이중결합 피크가 열처리에 의해 유발된 가교반응의 결과로 사라지는 것이 관찰되었다[12]. 제조된 겔 고분자 전해질의 동적 점탄성 특성은 유변학적 분석으로 평가하였다. Figure 3(b)에서 나타난 것처럼 측정된 저장 탄성률( $G'$ )과 손실 탄성률( $G''$ )은 적용된

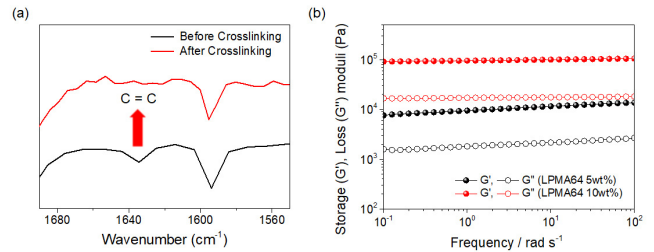


Figure 3. (a) FT-IR spectra of GPEs before and after crosslinking process. (b) Rheological properties of GPEs containing various amounts of LPMA64.

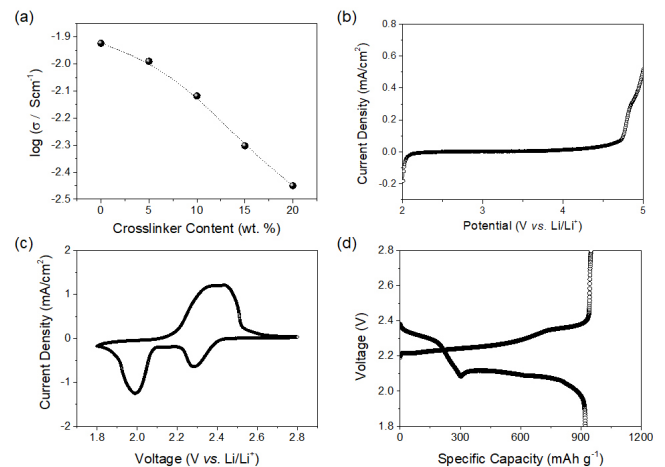


Figure 4. (a) Ionic conductivity of GPEs containing various amounts of LPMA64 (b) Linear sweep voltammogram, (c) Cyclic voltammogram, and (d) Representative galvanostatic charge/discharge profile for GPE containing LPMA64 5 wt%.

주파수에 의존하지 않으며, 저장 탄성률이 손실 탄성률보다 큰 값을 가지는 결과를 통해 고체와 유사한 거동이 지배적인 겔 고분자 전해질이 제조됨을 확인하였다[13]. 또한, LPMA64의 함량에 따라 탄성률이 변화하는 것을 관찰하였다. LPMA64의 함량을 증가시키기에 따라 저장 탄성률과 손실 탄성률이 동시에 증가하는 경향이 나타났으며, 이는 구조적 차이로부터 해석할 수 있다. 가교제의 함량이 증가함에 따라 형성된 네트워크 구조의 밀도가 높아지고 더욱 강하게 결합하게 되어 우수한 물성이 나타나게 된다. 그러나, 이와 같은 네트워크 구조의 발달은 전해질의 전반적인 이온전도도의 감소로 이어질 것으로 예상된다.

LPMA64의 함량에 따른 겔 고분자 전해질의 이온 전도도 변화를 AC impedance를 활용하여 측정하였다. Figure 4(a)에서 볼 수 있듯이, 제조된 겔 고분자의 이온 전도도는 LPMA64의 함량이 증가함에 따라 비례적으로 감소함을 확인할 수 있다. 일반적으로 전해질의 이온전도도는 아래와 같은 식으로 표현할 수 있으며,  $\sigma$ 는 이온 전도도,  $n$ 은 전하운반체의 수,  $\mu$ 는 이온의 이동도를 의미한다[14].

$$\sigma(T) = \sum n \times q \times \mu \quad (1)$$

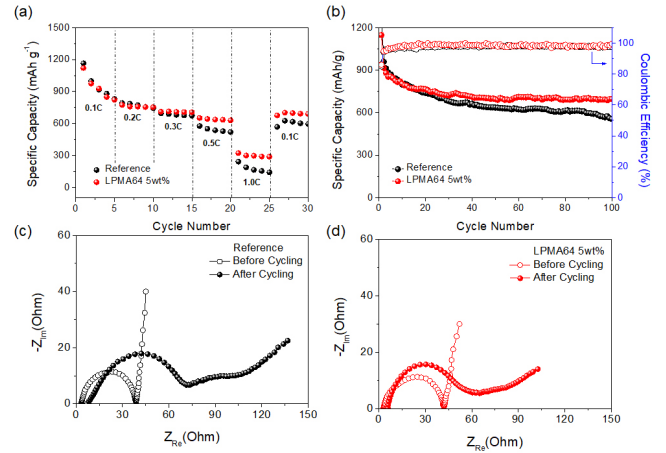
LPMA64에 의해 생성된 네트워크 구조는 겔 고분자 전해질에 기계적 안정성을 부여할 수 있지만 이온의 이동도를 감소시키게 된다. 또

한, LPMA64 도입에 따른 단위 부피당 전하운반체 수의 감소는 액체 전해질에 비해 이온 전도도가 낮아지는 원인이 된다. 그러나, 본 연구에서는 낮은 함량인 5 wt%의 LPMA64만으로도 안정적인 구조의 겔 고분자 전해질 형성이 가능하여 이온 전도도의 감소가 최소화되었으며, 실제 전지 응용의 한계로 인식되는  $1 \text{ mS cm}^{-1}$ 보다 높은 이온 전도도 값이 측정되었다. LPMA64 5 wt%를 활용하여 제조된 겔 고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 상온에서 선형 주사 전위법(LSV, Linear sweep voltammetry)으로 평가하였다. Figure 4(b)의 분석 결과에 나타난 바와 같이 리튬-황 전지의 작동 전압인 1.8 V와 2.8 V 사이의 영역에서 산화-환원 반응에 의한 변화 없이 전류가 안정적으로 유지됨을 알 수 있다. 이는 제조된 겔 고분자 전해질이 전기화학적으로 안정하여 리튬-황 전지에 적용하기에 충분함을 나타낸다.

안정적인 전지 성능을 구현하기 위해서는 전해질의 높은 이온 전도도가 요구된다. 따라서, 본 연구에서는 5 wt%의 LPMA64를 활용하여 제조된 겔 고분자 전해질을 이용하여 리튬-황 전지를 제조하였고, 전지의 전기화학적 특성을 평가하였다. Figure 4(c)는  $\text{Li/Li}^+$ 의 전압 대비 1.8-2.8 V 범위에서  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ 로 측정된 순환 전압 전류법(CV) 결과를 나타낸다. 황에서 긴 사슬을 가지는 리튬 폴리설파이드로의 전환 반응이 2.2 V에서 관찰되며, 더 낮은 전압인 2.0 V에서는 짧은 사슬을 가지는 불용성 리튬 폴리설파이드의 형성에 의한 환원 피크가 나타났다. 한편, 2.4 V의 넓은 산화 피크는 짧은 사슬에서 긴 사슬 리튬 폴리설파이드로의 전환에 기인한다[4]. 분석 결과 겔 고분자 전해질은 리튬-황 전지에 적용 시에 부반응 없이 안정적으로 구동이 가능하다는 것을 확인할 수 있었으며, 명확하게 구분되는 산화, 환원에 의한 피크 관찰을 통해 제조된 겔 고분자 전해질이 전지 구동에 요구되는 충분한 리튬 이온 전도 특성을 지니고 있는 것으로 판단된다. Figure 4(d)는 상온에서 0.1 C 전류 밀도 조건에 따른 전지의 충-방전 곡선을 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이, 방전 과정에서 분명하게 발달된 두 개의 평탄 전압 영역과 충전 과정에서 하나의 평탄 전압 영역이 관찰되며, 이는 앞서 분석된 순환 전압 전류법 결과와 일치한다.

다음으로 전해질에 따른 율별 방전 특성 결과를 평가하여 Figure 5(a)에 도시하였다. 비교적 저율인 0.1 C, 0.2 C와 0.3 C의 전류 밀도에서는 액상 전해질을 사용한 전지와 겔 고분자 전해질을 사용한 전지가 비슷한 방전 용량을 나타내었다. 그러나, 율속과 사이클 횟수를 증가시키에 따라 겔 고분자 전해질을 사용한 전지의 방전 용량이 안정적으로 얻어지며, 초기값인 0.1 C의 전류 밀도로 돌아왔을 때에도 높은 회복 용량을 나타내었다. 액상 전해질에 비해 낮은 겔 고분자 전해질의 이온 전도도를 고려할 때, 향상된 전기화학적 특성은 형성된 겔 구조에 주로 영향을 받았을 것으로 판단된다. 이전에 발표된 논문에서 보고되어 있듯이, 겔 고분자 전해질의 네트워크 구조는 반복적인 충-방전 과정에서 발생하는 양극의 부피 변화를 억제하여 전해질과 전극 계면에서의 부반응을 줄이고 리튬 폴리설파이드의 용출을 감소시킬 수 있다[15]. 이에 따라 우수한 안정성과 전기화학적 특성이 얻어진 것으로 판단된다. Figure 5(b)는 0.1 C의 전류 밀도 조건에서 전해질에 따른 전지의 수명 특성 결과를 나타낸다. 앞선 평가결과를 통해 예측할 수 있듯이, 겔 고분자 전해질을 사용한 전지가 액상 전해질을 사용한 전지에 비해 안정적인 수명 특성과 높은 쿨롱 효율을 보이는 것을 확인할 수 있다

겔 고분자 전해질을 사용한 전지가 안정적인 전기화학적 성능을 나타낸 이유를 분석하기 위해 충-방전 테스트를 하기 전과 후 전지의 임피던스 변화를 조사하였다(Figure 5(c), (d)). 충-방전 테스트 이전의 교류 임피던스 스펙트럼은 높은 주파수 영역에서 전해질 저항(bulk



**Figure 5. (a) Specific capacities at various C-rates for cells fabricated with liquid electrolytes as reference and GPEs containing LPMA64 5 wt% (b) Cycling performance (c, d) Electrochemical impedance spectra for reference and GPEs containing LPMA64 5 wt%, respectively.**

resistance)과 전하 전달 저항(charge transfer resistance)에 의한 반원을 나타내었고, 리튬 이온이 전극으로 확산하는 저항에 의해 낮은 주파수 영역에서 비스듬히 선형으로 증가하는 형태가 나타났다[16]. 그림에서 알 수 있듯이, 전지 충-방전 테스트 이전에는 액상 전해질과 겔 고분자 전해질을 사용한 전지에서 거의 동일한 형태와 값의 저항을 나타낸 것을 확인할 수 있다. 그러나 수명 테스트 이후 전지의 계면 저항의 변화가 관찰되며, 높은 주파수 영역에서 solid electrolyte interface (SEI) 층을 포함하는 계면을 통과할 때 발생하는 반원 형태의 저항이 나타났다[15, 17]. 액상 전해질을 사용한 경우에 저항의 증가가 두드러지는데, 이는 충-방전 과정에서 리튬 폴리설파이드 서플 현상이 작용한 것으로 보인다. 이에 반해, 겔 고분자 전해질을 사용한 전지에서는 상대적으로 저항의 증가가 둔화된 것을 확인할 수 있으며, 앞서 언급된 바와 같이 전극과 전해질 계면에서의 부반응물 생성 억제를 통한 저항의 감소 결과로 사료된다.

### 4. 결 론

본 연구에서는 완전히 축합된 구조를 가지는 폴리설파세스키옥산 가교제(LPMA64)를 합성하였고, 이의 화학적 가교반응을 이용하여 겔 고분자 전해질을 제조하였다. LPMA64에 존재하는 다수의 가교성 작용기는 서로 효과적으로 반응하여 5 wt%의 낮은 함량만으로도 안정적인 네트워크 구조를 형성하였으며, 제조된 겔 고분자 전해질의 이온 전도도와 동적 점탄성 거동은 네트워크 구조의 발달에 의존함을 확인하였다. 또한, 제조된 겔 고분자 전해질은 리튬-황 전지의 구동 전압 범위에서 전기화학적으로 안정함이 관찰되었고, 겔 고분자 전해질이 포함된 리튬-황 전지를 제작하여 전기화학적 특성을 평가한 결과 액상 전해질을 사용한 전지에 비해 안정된 수명 특성과 방전 용량이 측정되었다. 이러한 결과는 겔 구조가 반복적인 충-방전에 의한 양극의 부피 변화와 전해질과 전극 계면에서의 부반응을 감소시키기 때문으로 분석되었다.

## 감 사

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(2019R1G1A110012213)과 2018학년도 부산대학교 신입교수연구 정착금 지원으로 이루어졌음

## References

1. D. Larcher, J.-M. Tarascon, Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, *Nat. chem.*, **7**, 19-29 (2015).
2. A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu, Y.-S. Su, Rechargeable lithium-sulfur batteries, *Chem. Rev.*, **114**, 11751-11787 (2014).
3. Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, Nanostructured sulfur cathodes, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 3018-3032 (2013).
4. Y.X. Yin, S. Xin, Y.G. Guo, L.J. Wan, Lithium-sulfur batteries: electrochemistry, materials, and prospects, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 13186-13200 (2013).
5. Y. Zhao, Y. Zhang, D. Gosselink, M. Sadhu, H.-J. Cheang, P. Chen, Polymer electrolytes for lithium/sulfur batteries, *Membranes*, **2**, 553-564 (2012).
6. Q. Yang, N. Deng, J. Chen, B. Cheng, W. Kang, The recent research progress and prospect of gel polymer electrolytes in lithium-sulfur batteries, *Chem. Eng. J.*, 127427 (2020).
7. D. Zhou, D. Shanmukaraj, A. Tkacheva, M. Armand, G. Wang, Polymer electrolytes for lithium-based batteries: advances and prospects, *Chem*, **5**, 2326-2352 (2019).
8. M. Zhu, J. Wu, Y. Wang, M. Song, L. Long, S. H. Siyal, X. Yang, G. Sui, Recent advances in gel polymer electrolyte for high-performance lithium batteries, *J. Energy Chem.*, **37**, 126-142 (2019).
9. A.M. Stephan, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *Eur. Polym. J.*, **42**, 21-42 (2006).
10. S. O. Hwang, A. S. Lee, J. Y. Lee, S.-H. Park, K. I. Jung, H. W. Jung, J.-H. Lee, Mechanical properties of ladder-like polysilsesquioxane-based hard coating films containing different organic functional groups, *Prog. Org. Coat.*, **121**, 105-111, (2018).
11. A. S. S. Lee, J. H. Lee, J.-C. Lee, S. M. Hong, S. S. Hwang, C. M. Koo, Novel polysilsesquioxane hybrid polymer electrolytes for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 1277-1283 (2014).
12. A. S. Lee, J. H. Lee, S. M. Hong, J.-C. Lee, S. S. Hwang, C.M. Koo, Ion conduction behaviour in chemically crosslinked hybrid ionogels: effect of free-dangling oligoethyleneoxides, *RSC Adv.*, **5**, 94241-94247 (2015).
13. J. H. Lee, A. S. Lee, J.-C. Lee, S. M. Hong, S. S. Hwang, C.M. Koo, Hybrid ionogel electrolytes for high temperature lithium batteries, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 2226-2233 (2015).
14. S.-J. Kwon, D.-G. Kim, J. Shim, J.H. Lee, J.-H. Baik, J.-C. Lee, Preparation of organic/inorganic hybrid semi-interpenetrating network polymer electrolytes based on poly (ethylene oxide-co-ethylene carbonate) for all-solid-state lithium batteries at elevated temperatures, *Polymer*, **55**, 2799-2808 (2014).
15. M. Liu, D. Zhou, Y.-B. He, Y. Fu, X. Qin, C. Miao, H. Du, B. Li, Q.-H. Yang, Z. Lin, Novel gel polymer electrolyte for high-performance lithium-sulfur batteries, *Nano Energy*, **22**, 278-289 (2016).
16. J. H. Lee, J. Kang, S.-W. Kim, W. Halim, M. W. Frey, Y. L. Joo, Effective suppression of the polysulfide shuttle effect in lithium-sulfur batteries by implementing rGO-PEDOT: PSS-coated separators via air-controlled electrospray, *ACS Omega*, **3**, 16465-16471, (2018).
17. A. Song, Y. Huang, X. Zhong, H. Cao, B. Liu, Y. Lin, M. Wang, X. Li, Lignocellulose based gel polymer electrolyte with higher comprehensive performances for rechargeable lithium-sulfur battery, *J. Memb. Sci.*, **556**, 203-213 (2018).

## Authors

- Eunji Kim; B.Sc., Master Student, School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 46421, Republic of Korea; eunjikim@pusan.ac.kr
- Albert S. Lee; Ph.D., Senior Researcher, Materials Architecturing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Republic of Korea; aslee@kist.re.kr
- Jin Hong Lee; Ph.D., Assistant Professor, School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 46421, Republic of Korea; jinhong.lee@pusan.ac.kr