

가교형 겔폴리머 전해질 조성에 따른 리튬이온폴리머전지의 특성에 관한 연구

김현수[†] · 문성인 · 김상필^{*}

한국전기연구원 전지연구그룹

^{*}(주)나래나노텍 기술연구소

(2004년 9월 16일 접수 : 2004년 10월 21일 채택)

A Study on the Characteristics of Lithium-Ion Polymer Battery with Composition of Crosslink-Type Gel Polymer Electrolyte

Hyun-Soo Kim[†], Seong-In Moon, and Sang-Pil Kim

Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute, 28-1, Seongju-dong, Chanwon 641-120, Korea

^{*}R&D Center, Narae Nanotech Co., 355-2, Hwasan-Ri, Leedong-Myun, Yongin, Kyunggi-Do, 449-830, Korea

(Received September 16, 2004 : Accepted October 21, 2004)

초 록

본 연구에서는 POAGA와 TEGDMA로 구성된 반응성 단량체에서 두 단량체 및 개시제의 조성에 따른 겔폴리머 전해질 전지를 제조하고 전지특성을 평가하였다. POAGA계 겔폴리머 전해질은 단량체의 함량이 증가함에 따라 겔화 시간은 감소하였다. POAGA계 겔폴리머 전해질은 4.5 V까지 전기화학적으로 안정하였으며, 상온 이온전도도는 약 $5.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 이었다. POAGA계 겔폴리머 전해질을 채운 리튬이온폴리머전지는 반응성 단량체의 함량이 7.0 wt% 및 5.0 wt%인 경우에 비하여 3.0 wt%인 경우가 고율, 저온 및 사이클 특성이 우수하였다. 또한 개시제 함량은 1.0~3.0 wt% 범위에서는 1.0 wt%인 경우가 우수한 전지특성을 나타내었다.

Abstract: Lithium secondary battery with gel polymer electrolyte, which was composed of POAGA and TEGDMA, was prepared and its cell performances were evaluated. Gellation time decreased with increasing the contents of the monomer in the POAGA-based gel polymer electrolyte. The polymer electrolyte was stable up to 4.5 V electrochemically and its ionic conductivity was $5.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ at room temperature. The lithium-ion polymer battery with 3.0 wt% curable monomer and 1.0 wt% monomer showed rate-capability, low-temperature performance and cycleability.

Key words : Monomer, Ionic conductivity, Gel polymer electrolyte, Polyoxyalkylene glycol acrylate, Triethylene glycol dimethacrylate.

1. 서 론

1975년 Feuillade와 Perche는 알칼리금속염을 함유하는 비프로톤성 용매와 폴리머를 가소화하는 아이디어를 제안하였다. 이는 폴리머 매트릭스 내부에 알칼리금속염의 유기용액을 함침시키는 것으로서, 액체 전해액과 거의 유사한 이온전도도를 갖는 겔을 제조하게 되었으며 전도 메커니즘도 비슷하다. 폴리머 호스트로는 poly(vinylidene fluoride) (PVdF), poly(vinylidene carbonate) (PVdC), poly(acrylonitrile) (PAN), poly(vinyl chloride) (PVC), poly(vinyl sulfone) (PVS), poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA), poly(vinylpyrrolidone) (PVP)와 같은

많은 종류가 발견되었고, 전도도는 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 대 사이의 값을 나타내었다. 이러한 계는 적당한 양의 폴리머, 용매 및 리튬염을 120~150°C 정도로 열을 가하면 용이하게 겔필름 상태의 전해질이 제조된다. 겔필름은 주로 solution casting법으로 제조되며, EC, PC, DMF, DEC, MEC, DMC, GBL, glycol sulfite (GS), alkyl phthalate와 같은 저비점 용매를 단독 또는 조합하여 가소제로 사용하였다. Kang 등은 PEO 계열인 BPAEDA (bisphenol A ethoxylate diacrylate)와 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{PC}$ 로 구성된 겔폴리머 전해질을 제조하였으며, 이온전도도는 30°C에서 약 $3.5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 로 보고하였다.¹⁾ 한편 두개 이상의 고분자를 사용하여 겔폴리머 전해질을 리튬이온폴리머전지에 적용하는 연구도 진행되고 있다.²⁾ 예를 들어 Du 등은 PU (polyurethane)와 PEO (polyethylene oxide)를 혼합하고

[†]E-mail: hskim@keri.re.kr

LiClO₄/PC+EC와의 겔폴리머 전해질의 상온 이온전도도는 $1.6 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 라고 보고하였다.³⁾ 또한 단량체로 P(VdF-co-HFP)와 PAN을, 전해액으로 LiPF₆/EC+DMC를 사용한 겔폴리머 전해질을 채운한 전지는 사이클시범 (0.2C) 시에 50회 경과하였을 때 초기용량의 약 95%를 나타내었다.⁴⁾

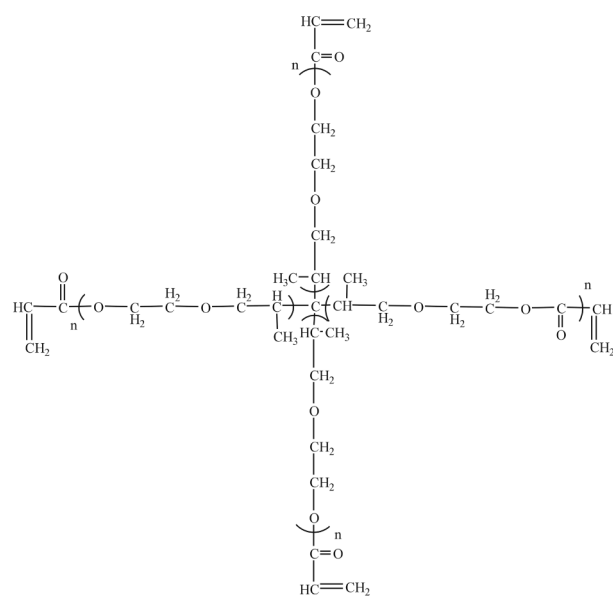
그러나 이러한 방법으로 제조되는 겔폴리머전해질 (GPE; gel polymer electrolyte)은 일반적으로 폴리머매트릭스 내부에 약 80% 정도의 용매를 함유하여 리튬이온전지에서 요구하는 전도도보다 약간 낮은 값을 나타낼 뿐만 아니라, 기계적강도가 낮아 양산에 적용하기에는 곤란하다.⁵⁻⁷⁾ 최근 반응성 단량체를 함유한 액체 유기전해액을 전지 내부에 주입하고 전지 제조 후에 열을 가하여 중합함으로써 가교형 고분자겔을 만드는 방법이 리튬이온폴리머전지의 제조에 적용되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 저자 등은 polyurethane acrylate, PMMA, TEGDA (tetraethylene glycol diacrylate), TEGDMA (triethylene glycol dimethacrylate) 등 반응성 단량체 또는 매크로머를 사용한 겔폴리머전해질을 합성하고, 그 전기화학적 특성이 우수함을 보고하였다.¹¹⁻¹³⁾

본 연구에서는 전기화학적으로 안정하며, 액체전해액과 상용성이 기대되는 ethylene oxide기를 다량 함유한 POAGA (poly-oxyalkylene glycol acrylate)와 저분자량을 갖는 TEGDMA를 이용하여 공중합체인 겔폴리머전해질을 합성하고 이들 단량체의 함량에 따른 전기화학적 특성에 대하여 알아보았다.

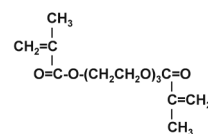
2. 실험 방법

본 실험에서 반응성 단량체로는 POAGA ($M_w=8,000$, Daiichi Kogyo Seiyaku)와 TEGDMA ($M_w=286$, Aldrich Chemical)를 사용하였고, 반응개시제로는 BBP [bis (4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate, Aldrich Chemical]를 사용하였다. 이 단량체의 화학구조식은 Fig. 1에 나타내었다. 전해액으로는 1.0 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}:\text{EMC}$ (30:40:30 vol%)를 사용하였고, 단량체는 액체전해액에 대해 3.0, 5.0, 7.0 wt% 를, 개시제는 단량체에 대하여 각각 1.0, 2.0, 3.0 wt% 를 첨가하였다. 여기에서 반응성 단량체인 POAGA와 TEGDMA의 혼합비율은 80:20 (wt%)로 하였다. 정극 및 부극활물질로는 시판 중인 LiCoO_2 와 MCF (Mesophasic Carbon Fiber)를 사용하였다. 도전재 및 결합제로는 VGCF (vapor growth carbon fiber)와 PVDF (polyvinylidene fluoride)를 각각 사용하였다. 정극 및 부극의 전극조성은 활물질:도전재:결합제를 91:6:3 및 90:2:8 (wt%)로 하였다. 리튬이온폴리머전지는 정극 및 부극 전극을 적층한 후 precursor를 주입하고 진공봉입을 하여 제작하였다. 그리고 5일간 aging 후에 열풍순환식 건조기를 사용하여 65°C에서 1시간 열중합하여 반응성 단량체가 함유된 precursor를 가교형 고분자로 만들었다.

겔폴리머전해질의 전기화학적 안정성은 CV (cyclic voltammetry)를 이용하여 평가하였다. 작용전극으로는 스테레스합금을, 상대 및 비교전극으로는 각각 리튬 금속박을 사용하였다. 기기는 Zahner Elektrik사의 IM6를 이용하였으며, 셀은 OCV (open circuit voltage)에서 4.5 V (vs. Li/Li⁺)까지 10 mVsec⁻¹의 주사속도로 스캔한 후에 -0.5 V까지 전위를 변화시켜 그 때의 전류를 측정하였다. 열중합하여 겔폴리머전해질을 합성하고 그 이온전도도는 Zahner Elektrik사의 IM6로 측정하였다. 스테레스합금 전극 사이에 직경 1 cm의 겔폴리머전해질을 삽입하고, 주위는 불소계 고무를 이용하여 격리하였다. 이때 교류전압의



(a) Polyoxyalkylene glycol acrylate



(b) Tri(ethylene glycol) dimethacrylate

Fig. 1. Chemical structures of POAGA and TEGDMA.

진폭은 10 mV, 주파수 영역은 100 mHz~2 MHz로 하였다.

제작된 리튬이온폴리머전지에 대해서는 방전을 및 온도별 방전성능, 사이클수명 특성 등을 평가하였다. 방전율에 따른 방전 특성을 평가하기 위하여 대상 전지를 0.2C의 전류로 4.2 V까지 정전류 충전한 후, 4.2 V에서 전류가 0.1C가 될 때까지 정전압 충전을 하였다. 충전 후에는 30분 간 휴지한 후 0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C의 전류로 셀의 전압이 3.0 V가 될 때까지 방전하였다. 온도에 따른 방전특성은 20, 0, -20°C에서 평가하였다. 상온에서 0.2C로 4.2 V까지 정전류 충전한 후, 4.2 V에서 전류가 0.1C가 될 때까지 정전압 충전을 하였다. 충전 후에는 항온조의 온도를 일정하게 유지시키고, 그 온도에 도달한 후 5시간 유지한 후 방전을 하였다. 방전은 0.2C의 전류로 3.0 V까지 하였다. 사이클 특성은 충방전 전류를 1.0C/1.0C로 하였으며, 상온에서 평가하였다. 과충전시험은 만충전된 전지를 1C 정전류로 12 V에 도달할 때까지 또는 2.5시간 계속 충전하여 전지의 이상 유무를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 POAGA계 겔폴리머전해질의 단량체 및 개시제 함량에 따른 겔화 시간을 나타낸 것이다. POAGA계 겔폴리머전해질은 단량체의 함량이 증가함에 따라 겔화 시간은 감소하였다. 여기에서 겔화시간은 일정한 온도를 가하였을 때 시험관에서 겔이 되는 시간을 육안으로 관찰하여 측정한 것이다. 단량체 함량이 7.0 wt%인 경우 개시제 함량에 관계없이 겔화 시간은

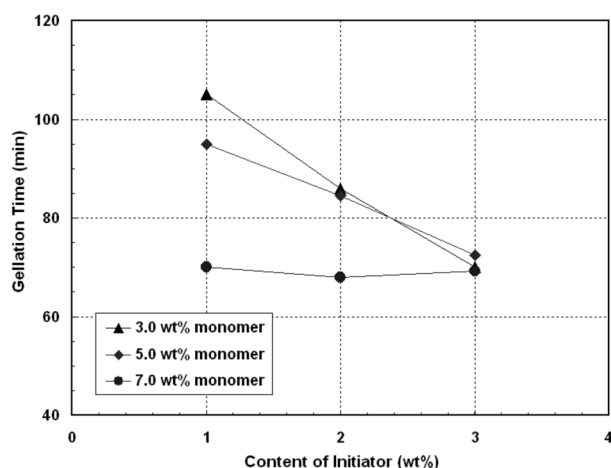


Fig. 2. Gellation time of the POAGA-based gel polymer electrolyte.

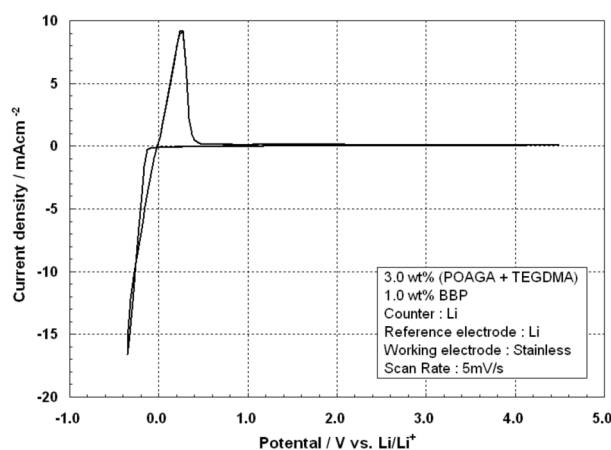


Fig. 3. Cyclic voltammogram of the POAGA-based gel polymer electrolyte.

약 70분 전후로 별 차이가 없지만, 단량체 함량이 3.0 wt%, 5.0 wt% 인 경우 개시제 함량이 증가함에 따라 겔화 시간은 약 100분 전후에서 70분으로 단축되었다.

Fig. 3에는 POAGA계 겔폴리머전해질의 전기화학적 안정성을 알아보기 위하여 측정한 CV 결과를 나타내었다. POAGA계 겔폴리머전해질은 -0.5~0 V의 전위구간에서 리튬금속의 산화에

의한 Li^+ 해리를 나타내고 있고, 반대로 0~1.0 V 구간에서는 Li^+ 의 환원에 의한 리튬금속의 석출을 나타내는 피크가 관찰되고 있다. 그리고, 4.5 V까지의 전위구간에서는 전류가 거의 흐르지 않음을 알 수 있다. 따라서 리튬코발트산화물을 정극활물질로 사용하는 리튬2차전지가 대부분 최고 4.2 V까지 사용되고 있음을 고려할 때 POAGA계 겔폴리머전해질은 전기화학적으로 안정하다고 판단된다.^{14,15)}

3.0 wt% POAGA를 함유한 겔폴리머전해질의 상온 이온전도도를 측정한 결과, $5.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 로 비교적 높은 값을 나타내었다. 문헌에 의하면, PAN (polyacrylonitrile)과 $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$, PANI [polyacrylonitrile-co-bis (2-(2-methoxy ethoxy) ethyl) itaconate]와 $\text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{BL}$ 및 PEGME (polyethylene glycol methyl ether)와 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2/\text{PC}$ 로 구성된 겔폴리머전해질의 상온 이온전도도는 각각 2.8×10^{-3} , 1.9×10^{-3} , $2.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 이었다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 그리고 Jo 등은 MMA (methyl methacrylate) 및 styrene 공중합물과 $\text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DMC}$ 와의 겔폴리머전해질도 10^{-3} Scm^{-1} 대의 이온전도도와 우수한 기계적 특성을 나타낸다고 보고하였다.¹⁹⁾ 따라서, POAGA계 겔폴리머전해질의 이온전도도는 문헌에 보고된 다른 겔폴리머전해질의 이온전도도보다 높은 값이다. 겔폴리머전해질의 이온전도도는 단량체의 구조에 따른 것이다. 즉, Fig. 1에서 알 수 있듯이 POAGA는 ethylene oxide기를 다량 함유하고 있어서 높은 이온전도도를 갖을 뿐만 아니라 저분자량의 TEGDMA계가 치밀한 네트워크구조를 형성함으로써 기계적 강도도 유지되는 효과가 있는 것으로 판단된다.

Table 1에는 단량체 및 개시제 함량에 따른 겔폴리머전지의 방전용량을 나타낸 것이다. Table에서 알 수 있듯이, 0.2C, 0.5C, 1.0C의 방전율에서 방전용량은 단량체 및 개시제의 조성에 따라 큰 차이는 없지만, 2.0C의 고율 방전용량은 차이가 난다. 즉, 단량체 함량이 3.0 wt%에서 5.0 wt%, 7.0 wt%로 증가함에 따라 방전용량은 감소하였고, 동일한 단량체 함량에서는 개시제의 양이 증가할수록 방전용량은 역시 감소하였다. 단량체 함량이 증가하면 일반적으로 전구체 (유기전해액 + 단량체 + 개시제)의 점도가 높아 전극내부로 함침이 곤란하며, 중합 후에는 리튬의 이동도가 낮아지기 때문에 고율특성이 좋지 않은 것으로 사료된다. 개시제의 양도 1.0 wt 정도이면 적당한 고분자량의 겔폴리머전해질이 얻어지나, 그 이상이 되면 단량체들이 고분자로 되지 못하고 올리고머 수준에 머물러서 리튬의 이동을 오히려 방해하거나 또는 불필요한 미반응 물질로 남는 것으로 판단된다. 따라서 고율특성의 실험결과로는 단량체의 양은

Table 1. Discharge capacity of lithium-ion polymer battery with different current rates.

| Monomer (wt%) | Initiator (wt%) | 0.2C rate | | 0.5C rate | | 1.0C rate | | 2.0C rate | |
|---------------|-----------------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|
| | | Discharge capacity (mAh) | Ratio(%) | Discharge capacity (mAh) | Ratio(%) | Discharge capacity (mAh) | Ratio(%) | Discharge capacity (mAh) | Ratio(%) |
| 3.0 | 1.0 | 1333.7 | 100.0 | 1292.5 | 96.9 | 1278.9 | 95.9 | 1178.2 | 88.3 |
| | 2.0 | 1343.5 | 100.0 | 1292.6 | 96.2 | 1286.2 | 95.7 | 1107.6 | 82.4 |
| | 3.0 | 1336.0 | 100.0 | 1286.8 | 96.3 | 1278.4 | 95.7 | 1051.4 | 78.7 |
| 5.0 | 1.0 | 1334.1 | 100.0 | 1279.6 | 95.9 | 1273.7 | 95.5 | 1053.6 | 79.0 |
| | 2.0 | 1323.2 | 100.0 | 1287.8 | 97.3 | 1263.9 | 95.5 | 1036.4 | 78.3 |
| | 3.0 | 1376.4 | 100.0 | 1319.6 | 95.9 | 1311.6 | 95.3 | 1014.0 | 73.7 |
| 7.0 | 1.0 | 1307.0 | 100.0 | 1270.0 | 97.2 | 1259.7 | 96.4 | 906.1 | 69.3 |
| | 2.0 | 1325.0 | 100.0 | 1289.1 | 97.3 | 1280.4 | 96.6 | 885.7 | 66.8 |
| | 3.0 | 1336.4 | 100.0 | 1281.1 | 95.9 | 1269.2 | 95.0 | 801.5 | 60.0 |

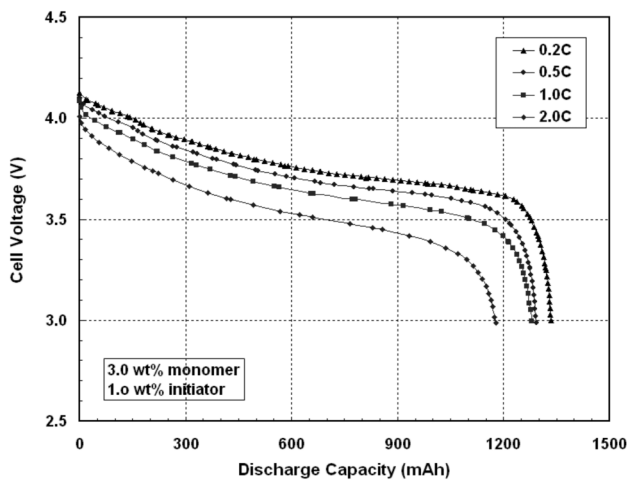


Fig. 4. Voltage profiles of lithium-ion polymer battery with 3.0 wt% monomer and 1.0 wt% initiator obtained various current rates.

3.0 wt%, 개시제의 양은 1.0 wt%가 최적의 조성으로 나타났다. Fig. 4에는 3.0 wt% POAGA를 함유한 젤폴리머전해질을 채용한 리튬이온폴리머전지의 방전율에 따른 방전특성을 나타낸 것이다. 충전은 0.5C로 하였으며, 방전 시의 방전율은 0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C로 하였고, 이는 전류밀도로 환산하면 각각 0.5, 1.2, 2.3, 4.7 mAcm⁻²에 해당하는 것이다. POAGA계 젤폴리머전해질을 채용한 리튬이온폴리머전지는 방전율이 0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C로 증가함에 따라 방전용량은 1,334, 1,293, 1,279, 1,162 mAh로 이는 비용량으로 환산하면 150.0, 145.2, 143.7, 132.4 mAhg⁻¹에 해당하는 값이다. 0.5C, 1.0C, 2.0C의 고율방전에서 얻은 방전용량의 값은 0.2C 방전용량 대비 96.9, 95.9, 88.3%로 양호한 성능을 보였다.

Table 2는 단량체 및 개시제 조성이 다른 리튬이온폴리머전지를 저온에서 충방전하였을 때 얻은 방전용량을 정리한 것이다. 충전은 상온에서 0.2C율로 하였고, 방전은 20, 0, -20°C에서 5시간 유지한 후에 0.2C율로 실시하였다. Table에서 알 수 있듯이, 단량체 및 개시제 함량이 증가할수록 0°C 및 -20°C의 저온 방전용량이 감소하였다. 이는 Table 1의 고율방전 특성 결과와 일치하고 있다. 즉, 단량체 함량이 증가하면 전구체의 점도가 높아 전극내부로 함침이 곤란하며, 중합 후에는 리튬의 이동도가 낮아지기 때문이다. 그러나 이러한 젤폴리머전지의 경우 저온특성은 전극설계 및 유기전해액 조성 최적화를 통하여 어느 정도 개선이 가능하다. Fig. 5는 POAGA계 젤폴리머전해질을

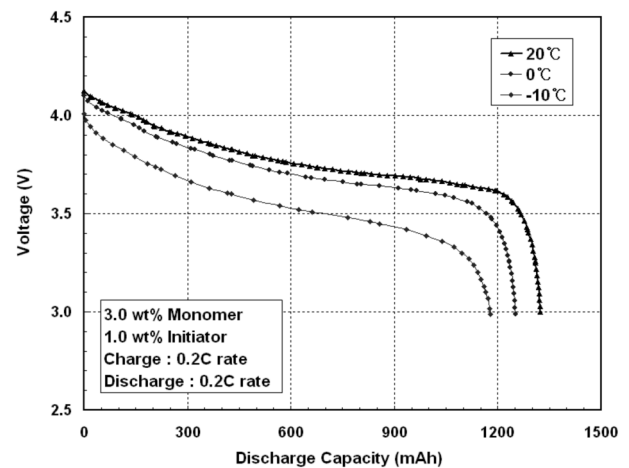


Fig. 5. Discharge capacities of the cell (3.0 wt% monomer, 1.0 wt% initiator) with gel polymer electrolyte at low temperatures.

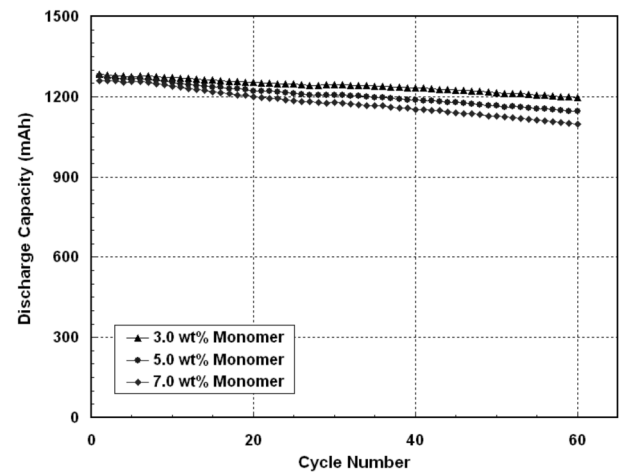


Fig. 6. Discharge capacity of GPEB with charge/discharge cycling.

채용한 리튬이온폴리머전지의 온도에 따른 방전용량을 나타낸 것이다. POAGA계 젤폴리머전해질 전지의 방전용량은 온도가 20, 0, -20°C로 감소함에 따라서 1,334, 1,303, 1,176 mAh로 감소하였으며, 이는 비용량 기준으로 149.9, 146.4, 132.5 mAhg⁻¹에 해당하는 것이다. 20°C에서의 방전용량을 기준으로 하면 0°C 및 -20°C에서 약 97.9% 및 83.4%로 저온특성도

Table 2 Discharge capacity of lithium-ion polymer battery at low temperature.

| Monomer (wt%) | Initiator (wt%) | 25°C | | 0°C | | -20°C | |
|---------------|-----------------|--------------------------|-----------|--------------------------|-----------|--------------------------|-----------|
| | | Discharge capacity (mAh) | Ratio (%) | Discharge capacity (mAh) | Ratio (%) | Discharge capacity (mAh) | Ratio (%) |
| 7.0 | 1.0 | 1305.4 | 100.0 | 1192.4 | 91.3 | 1117.8 | 85.6 |
| | 2.0 | 1313.9 | 100.0 | 1180.5 | 89.8 | 1102.9 | 83.9 |
| | 3.0 | 1321.1 | 100.0 | 1150.6 | 87.1 | 1075.3 | 81.4 |
| 5.0 | 1.0 | 1301.2 | 100.0 | 1204.7 | 92.6 | 1116.0 | 85.8 |
| | 2.0 | 1327.5 | 100.0 | 1218.6 | 91.8 | 1102.0 | 83.0 |
| | 3.0 | 1344.8 | 100.0 | 1224.5 | 91.1 | 1083.7 | 80.6 |
| 3.0 | 1.0 | 1323.7 | 100.0 | 1251.4 | 94.5 | 1179.5 | 89.1 |
| | 2.0 | 1314.1 | 100.0 | 1225.2 | 93.2 | 1148.4 | 87.4 |
| | 3.0 | 1313.7 | 100.0 | 1214.4 | 92.4 | 1133.0 | 86.2 |

비교적 양호하였다.

Fig. 6은 POAGA계 겔폴리머전해질 전지의 사이클 특성을 나타낸 것이다. 이때 충방전은 모두 1.0C율로, 온도는 상온에서 평가하였다. 그림에는 개시제 함량이 모두 1.0 wt% 이고, 단량체 함량이 3.0, 5.0, 7.0 wt%를 함유한 겔폴리머전해질을 채용한 리튬이온폴리머전지의 사이클 특성을 나타낸 것이다. 3.0, 5.0, 7.0 wt% 단량체를 함유하는 POAGA계 겔폴리머전해질 전지의 초기방전용량은 1282, 1276, 1260 mAh에서 60회의 충방전 사이클이 경과 후 각각 1198, 1144, 1098 mAh로 감소하였다. 이는 초기용량 대비 각각 93.4%, 89.6%, 87.1%에 해당하는 방전용량으로, 3.0 wt% 단량체를 함유하는 겔폴리머전해질의 경우가 수명 특성이 가장 우수하였다. 이러한 리튬이온폴리머전지의 사이클 특성은 다른 문헌에서 보고된 것에 비하여 우수한 결과이다.^{8,10,15,21} 따라서 ethylene oxide기를 다량 함유하고 있는 POAGA에 가교제로 TEGDMA를 혼합한 겔폴리머전해질은 리튬이온폴리머전지를 합성하는 반응성 단량체로 적합하다고 판단된다. 또한, 고율, 저온 및 사이클 특성 결과를 종합하여 보면, 반응성 단량체인 POAGA와 가교제인 TEGDMA를 8:2비로 혼합한 반응성 혼합물을 유기전해액에 대해 3.0 wt%를 첨가하고, 개시제를 반응성 혼합물에 대해 1.0 wt% 첨가한 조성이 최적의 전지성능을 나타내었다.

Fig. 7은 POAGA계 겔폴리머전해질을 적용한 리튬이온폴리머전지를 만충전한 후에 1C의 전류율로 과충전시험을 했을 때 얻은 전압 및 온도곡선이다. 약 52분 경과 후 전지전압이 6.2 V로 피크값을 보인 후, 일시적으로 감소하다가 약 2분 후 급격하게 다시 증가하여 12 V에 도달하였다. 일반적으로 리튬이온전지에서 전지전압이 약 4.5 V를 초과하면 부극 표면에 리튬금속이 석출되기 시작하며, 약 5 V 근방에서 전해액이 분해되기 시작한다. 이때 전압이 일시적으로 감소하다가 전지전압은 다시 급격하게 증가하는 것이다. 한편 전지의 외부온도는 전지전압이 약 5 V부터 증가하기 시작하였으며 약 96°C에서 피크를 보였다. 이때 전지의 외부온도는 96°C이나, 내부는 이보다 더 고온으로 분리막의 shutdown 현상에 의해 분리막 내부의 pore가 폐쇄되고 저항이 증가하여 더 이상의 전류 흐름을 차단시킨 것으로 판단된다. 그리고 전지의 최고온도가 96°C 정도로 그다지 높지 않기 때문에 양극의 분해반응은 없다고 판단된다.

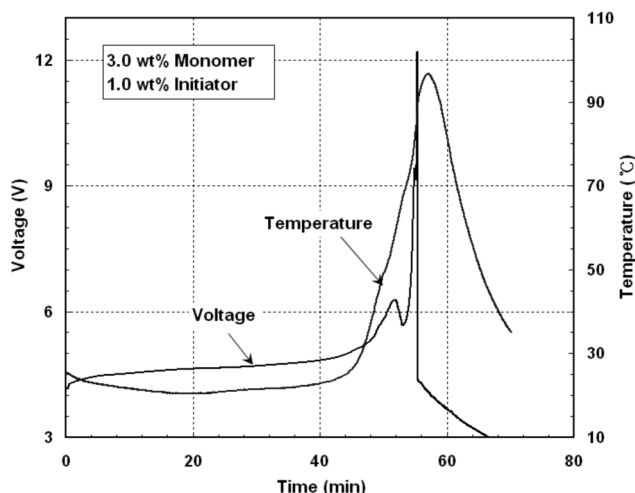


Fig. 7. Voltage and temperature profiles of GPEB (3.0 wt% monomer, 1.0 wt% initiator) at overvoltage test.

또한 과충전시험 후 전지에서 발연이나 발화가 관찰되지 않았다. 따라서 겔폴리머전해질형 리튬2차전지는 우수한 안전성을 갖는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 POAGA와 TEGDMA로 구성된 반응성 단량체 및 개시제 조성에 따른 겔폴리머전해질전지를 제조하고, 전지특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) POAGA계 겔폴리머전해질은 단량체의 함량이 증가함에 따라 겔화 시간은 감소하였다. 단량체 함량이 7.0 wt%인 경우를 제외하고 개시제 함량이 증가함에 따라 겔화 시간은 단축되었다.
- 2) POAGA계 겔폴리머전해질은 4.5 V (vs. Li/Li⁺)까지 전기화학적으로 안정하였으며, 상온 이온전도도는 약 $5.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 로 양호한 특성을 보였다.
- 3) POAGA계 겔폴리머전해질을 채용한 리튬이온폴리머전지는 반응성 혼합물의 함량이 7.0 wt% 및 5.0 wt%인 경우에 비하여 3.0 wt%인 경우가 고율, 저온 및 사이클 특성이 우수하였다. 또한 개시제 함량은 1.0~3.0 wt% 범위에서는 1.0 wt%인 경우가 우수한 전지특성을 나타내었다.
- 4) POAGA계 겔폴리머전지의 과충전시험 결과, 12V에 도달하여도 발연 및 발화가 관찰되지 않았으며, 전지외부의 최고온도는 약 96°C이었다.

참고문헌

1. Y. Kang, K. Cheong, K. Noh, C. Lee, and D. Seung, *J. Power Sources*, **119-121**, 432 (2003).
2. H. Han, H. Kang, S. Kim, and H. Kim, *J. Power Sources*, **112**, 461 (2002).
3. Y. Du and T. Wen, *Materials Chemistry and Physics*, **71**, 62 (2001).
4. D. Kim and Y. Sun, *J. Power Sources*, **102**, 41 (2001).
5. 김현수, 신정환, 나성환, 엄승욱, 문성인, 김상필, *전기전자재료학회 논문지*, **16**, 994(2003).
6. K. Kezuka, T. Hatazawa, and K. Nakajima, *J. Power Sources*, **97-98**, 755 (2000).
7. H. Kim, J. Shin, C. Doh, S. Moon, and S. Kim, *J. Power Sources*, **112**, 469 (2002).
8. H. Kim, J. Shin, S. Moon, M. Yun, and S. Kim, *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 1715 (2003).
9. F. B. Dias, L. Plomp, and J. B. J. Veldhuis, *J. Power Sources*, **88**, 169 (2000).
10. 김종욱, 문성인, 진봉수, 구할본, 윤문수, *전기전자재료학회논문지*, **8**, 412 (1995).
11. H. Kim, J. Shin, S. Moon, and S. Kim, *Electrochim. Acta*, **48-11**, 1573 (2003).
12. H. Kim, G. Choi, S. Moon, and S. Kim, *J. Applied Electrochem.*, **33**, 491 (2003).
13. H. Kim, J. Shin, S. Moon, and M. Yun, *J. Power Sources*, **119-121**, 482 (2003).
14. D. Kim, *J. Power Sources*, **87**, 78 (2000).
15. H. Kuo, W. Chen, and T. Wen, *J. Power Sources*, **110**, 27 (2002).
16. H. Min, J. Ko, and D. Kim, *J. Power Sources*, **119-121**, 469 (2003).
17. B. Choi, Y. Kim, M. Gong, and S. Ahn, *Electrochim. Acta*, **46**, 3475 (2001).
18. H. R. Allcock, W. R. Laredo, and R. V. Morford, *Solid State Ionics*, **139**, 27 (2001).
19. S. Jo, H. Sohn, D. Kang, and D. Kim, *J. Power Sources*, **119-121**, 478 (2003).