

과불소화된 아크릴레이트 가교제로 제조된 직접 가교형 겔 고분자 전해질의 전기화학적 특성

오시진[†] · 심효진 · 김동욱 · 이명훈[†] · 이창진 · 강영구*

한국 화학연구원 소재재료 연구팀, [†]전북대학교 고분자 공학과

(2010년 4월 6일 접수: 2010년 5월 6일 채택)

In-situ Cross-linked Gel Polymer Electrolyte Using Perfluorinated Acrylate as Cross-linker

Si Jin Oh[†], Hyo Jin Shim, Dong Wook Kim, Myong-Hoon Lee[†], Changjin Lee, and Yongku Kang*
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology 305-600, Korea
[†]*Polymer, Nano Science and Technology, Chonbuk National University 561-756, Korea*

(Received April 6, 2010 : Accepted May 6, 2010)

초 록

본 연구에서는 organophosphate를 기반으로 한 과불소화된 아크릴레이트 가교제를 사용하여 제조한 겔 고분자 전해질의 이온 전도도 및 전기화학적 특성을 평가하였다. 과불소화된 아크릴레이트 가교제를 사용하여 만든 겔 고분자 전해질은 액체전해질의 함량이 최대 97 wt%까지 안정한 겔 상태를 유지하였다. 본 연구에서 제조한 겔 고분자 전해질의 이온전도도는 30°C에서 1.02×10^{-2} S/cm의 값을 가졌다. 또한 전기화학적 안정성 테스트에서도 약 4.5 V로 이상까지 산화에 의한 열화가 없이 안정하였다. 합성된 겔고분자 전해질을 리튬이온 고분자 전지에 적용하여 그 활용성을 평가하였다. 양극으로는 LiCoO₂를 사용하였으며 음극으로는 카본을 사용하였다. 이렇게 만든 리튬이온 고분자 전지는 0.1C에서 136.11 mAh/g의 용량으로 이론용량과 거의 비슷한 값을 나타내었으며, 2C 방전에서도 초기 용량의 91%를 유지하였다. 또한 500번의 충방전 후에도 초기 용량의 70%정도의 용량을 유지하였다.

Abstract : The gel polymer electrolyte(GPE) were prepared by in-situ thermal cross-linking reaction of homogeneous precursor solution of perfluorinated phosphate-based cross-linker and liquid electrolyte. Ionic conductivities and electrochemical properties of the prepared gel polymer electrolyte with the various contents of liquid electrolytes and perfluorinated organophosphate-based cross-linker were examined. The stable gel polymer electrolyte was obtained up to 97 wt% of the liquid electrolyte. Ionic conductivity and electrochemical properties of the gel polymer electrolytes with the various chain length of perfluorinated ethylene oxide and different content of liquid electrolytes were examined. The maximum ionic conductivity of liquid electrolyte was measured to be 1.02×10^{-2} S/cm at 30°C using the cross-linker(PFT_nGA). The electrochemical stability of the gel polymer electrolyte was extended to 4.5 V. The electrochemical performances of test cells composed of the resulting gel polymer electrolyte were also studied to evaluate the applicability on the lithium polymer batteries. The test cell carried a discharge capacity of 136.11 mAh/g at 0.1C. The discharge capacity was measured to be 91% at 2C rate. The discharge capacity decreased with increase of discharge rate which was due to the polarization. After 500th charge/discharge cycles, the capacity of battery decreased to be 70% of the initial capacity.

Keywords : Gel polymer electrolyte, *In-situ* cross-link, Lithium ion polymer battery

*E-mail: ykang@kriect.re.kr

1. 서 론

겔 고분자 전해질을 사용한 전지는 1975년 G. Feuillade 등에 의해 처음으로 발표되었다.¹⁾ 1990년에 R. Koksang 등이 PEO계 가교 겔 전해질을 사용한 리튬 2차 전지를 발표하였고, 그 후 겔 고분자 전해질을 사용한 리튬 전지의 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 겔 고분자 전해질은 액체전해질을 고분자 매트릭스에 첨가하여 고분자 호스트 구조와 안정한 겔을 형성하기 때문에 기존의 리튬 전지에 사용되는 액체전해질을 다량 함유하고 있어 액체전해질과 유사하게 전도도가 매우 높고 전기화학적 및 화학적 특성 또한 유사하므로 쉽게 전지에 적용이 가능하다는 장점이 있다. 또한 겔 고분자 전해질을 사용한 리튬 이온 고분자 전지는 액체 전해질을 사용한 전지보다 누액의 위험성이 없고 폭발 등의 안정성이 액체전해질보다 뛰어난 장점이 있다.²⁻⁴⁾ 겔 고분자 전해질은 상온에서 대부분 10^{-3} S/cm 이상의 이온전도도를 가지며 액체전해질의 함량이 증가할수록 계면저항이나 기계적 물성 같은 특징은 좋지 않다고 보고되었다.^{5,6)} 겔 형 고분자 전해질은 크게 물리적 가교에 의해 만들어지는 방법과 화학적 가교에 의해 만들어지는 방법으로 구분된다. 물리적 가교 방법을 통해 만들어지는 겔 고분자 전해질은 시간이나 열에 의해 팽윤되거나 용해가 되어 시간에 따라 용매가 유출되는 단점이 있다. 화학적 가교 방법을 통해 만들어진 겔 고분자 전해질은 고분자 사슬이 화학적 결합을 통해 가교되므로 제조된 겔 고분자 전해질이 열적으로 안정하여 온도나 시간에 따른 구조의 변화가 거의 없다는 장점이 있다.^{7,9)} 이러한 화학적 가교 방법을 이용한 것으로 에틸렌옥사이드 아크릴레이트 작용기를 포함한 가교제가 일반적으로 사용된다.¹⁰⁻¹²⁾ 본 연구실에서는 아크릴레이트계 가교제의 열안정성 및 기계적 물성을 증가시키기 위하여 중심원자에 난연 특성이 우수한 것으로 알려진 organophosphate를 사용하고 ethylene oxide 또는 perfluorinated ethylene oxide 작용기를 가져 용매와의 상용성을 향상시키며, 말단에 열 또는 광에 의하여 경화가 가능한 아크릴레이트 작용기를 갖는 신규 가교제를 설계하여 합성하였고, 이 가교제를 이용하여 직접 가교가 가능한 겔 형 고분자 전해질을 보고하였다.¹³⁾ 그러나 이러한 연구들은 리튬염으로 LiClO₄를 사용한 것으로 안전성문제로 인하여 상용화 전지에 직접 사용하기 어려운 단점이 있었다.

본 연구에서는 organophosphate를 기반으로 한 과불소화된 아크릴레이트를 가교제로 사용하고, 액체전해질로는 리튬 이온폴리머 전지에 일반적으로 사용하는 카보네이트계 용매 및 LiPF₆를 사용하여¹⁴⁾ 직접 가교형 방법으로 겔 고분자 전해질을 제조하여 가교제의 반복단위에 길이 및 가소제의 종류에 따른 고분자 전해질의 이온전도도와

전기화학적 특성 및 전극/전해질 계면특성을 연구하였다. 또한 직접 가교형 방법으로 리튬 이온 폴리머 전지를 제조하여 충방전 용량, 사이클 수명 등 전지의 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 시약

Phosphorus oxychloride, 2-hydroxyethylacrylate와 dipentaerythritol penta-/hexa-acrylate(A6)은 Aldrich사에서, acryloyl chloride은 TCI사에서 구입하였으며 시약들은 모두 정제하여 수분을 완전히 제거한 후에 사용하였다.

이온전도도와 전기화학적 안정 실험을 위해 사용된 액체전해질은 ethylene carbonate/propylene carbonate (EC/PC, 중량비 1/1, 1 M LiPF₆) ethylene carbonate/propylene carbonate/diethylene carbonate (EC/PC/DEC, 중량비 3/2/5, 1 M LiPF₆), ethylene carbonate/propylene carbonate/ dimethyl carbonate(EC/PC/DMC, 중량비2/1/7, 0.8 M LiPF₆)는 Technosemichem사에서 전지용 시약을 구입하여 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다.

가교제인 organophosphate를 기반으로 한 과불소화된 아크릴레이트(PFT_nGA)은 문헌에 알려진 방법으로 합성하였다.^{13, 15)} 가교제인 PFT_nGA의 화학구조는 Fig. 1과 같다.

2.2. 겔 고분자 전해질 제조

겔 고분자 전해질은 가교제와 액체 전해질, 열개시제(t-butyl peroxy-2-ethyl hexanoate) 그리고 액체 전해질의 함량이 높을 때의 경화특성을 좋게 하기 위해 dipentaerythritol penta-/hexa-acrylate(A6) 가교제를 사용하여 제조하였다. 가교제와 액체 전해질 그리고 열 개시제를 넣어 섞은 후에 80°C에서 20분간 경화하였다. 모든 테스트 셀은 수분의 함량이 1 ppm이하로 낮은 아르곤 분위기의 Glove Box에서 제조하였다.

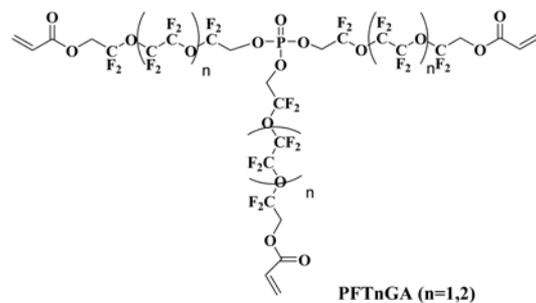


Fig. 1. Chemical structure of phosphate-based perfluorinated oligo(ethylene oxide) cross-linker(PFT_nGA).

2.3. 겔 고분자 전해질의 전기화학적 특성분석

이온전도도 측정은 ITO glass를 blocking 전극으로 사용하였다. 이온전도도 셀의 간격은 1~1.3 mm이고 이온전도도 측정에 사용된 주파수 범위는 10 Hz~100 kHz이며 교류전압의 진폭은 5 mV 이었다. 전도도는 Impedance analyzer(IM6, Zahner Elektrik)을 사용하여 impedance spectrum을 측정 후 전해질의 저항 성분을 해석하여 측정하였다.

제조된 겔 형 고분자 전해질의 전기화학적 특성평가는 potentiostat (EG&G사, model 270A)을 이용하여 순환 전류 전압법 (cyclic voltammography) 및 linear sweep voltammography (LSV)로 30°C에서 측정하였다. 리튬의 가역적인 전기화학적 산화-환원 특성을 측정하기 위하여 작업 전극으로는 니켈을 사용하고 기준 전극 및 대전극으로는 리튬 호일을 사용한 2-전극 셀을 사용하였다. 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 -0.5~5.5 V사이에서 10 mV/sec의 속도로 측정하였다. 전해질 제조 및 셀 조립은 모두 아르곤 분위기하의 Glove box안에서 실시하였다.

제조된 겔 형 고분자 전해질에 graphite를 음극으로 사용하고 LiCoO₂를 양극으로 사용하여 샌드위치 형으로 전지를 제조 하였다. 이때 음극과 양극의 용량은 177 mAh/g 및 139 mAh/g이었다. 전지 충방전 테스터 (TOYO model Toscat-3100U)을 이용하여 30°C에서 2.8-4.2 V의 전압 범위에서 전지의 충방전 특성을 평가하였다. Formation cycle로 0.1C에서 4번의 충방전 테스트를 하여 충분한 완전 충방전으로 최대 용량을 측정 후 율별 특성과 0.5C에서 500번의 충방전 cycle특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 겔 고분자 전해질의 제조 및 겔 화 특성

액체전해질에 가교제로 PFT_nGA가 포함된 고분자 전해질을 사용하여 액체 전해질 함량에 따른 겔화 특성을 조사하였다. 과불소화된 가교제인 PFT_nGA와 가교제만을 넣고 경화 시킬 경우 Fig. 2에서 보이는 것과 같이 안정한

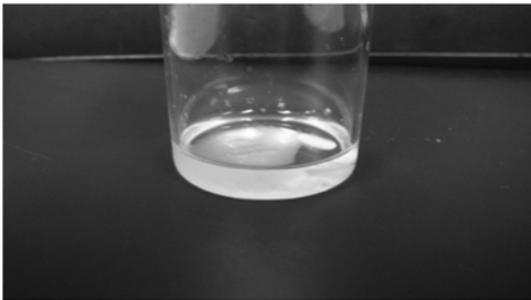


Fig. 2. Photographic image of polymer electrolyte with 97 wt% of EC/PC/DEC using PFT₁GA as a cross-linker.

Table 1. Characteristics of gel formation with different content of A6

	EC/PC/DEC	A6		
		0%	10%	20%
PFT ₁ GA	95%	△	O	O
	97%	△	△	O
	98%	X	X	△
PFT ₂ GA	95%	△	O	O
	97%	△	△	O
	98%	X	X	△

O = gelation, X = homogeneous solution, △ = less than 50% gelation and phase separation

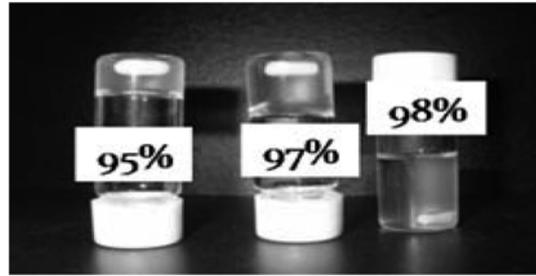


Fig. 3. Photographic images of polymer electrolyte with different content of EC/PC/DEC using PFT₂GA and A6 as cross-linkers. A6/PFT₂GA ratio was 0.25.

겔을 형성하지 못하고 상 분리가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 과불소화된 가교제와 액체전해질의 상용성이 떨어지기 때문인 것으로 추정된다. 가교제와 액체 전해질의 상용성을 높여 안정한 겔 고분자를 형성하기 위하여 신규 가교제에 A6 가교제를 섞어서 경화특성을 확인하여 Table 1에 나타내었다. 그 결과 가교제가 PFT_nGA/A6 = 4/1일 때, 가교제를 97 wt%까지 함유하여도 안정한 겔 고분자 전해질을 제조할 수 있었다 (Fig. 3 참조).

3.2 액체 전해질 함량 및 온도에 따른 이온 전도도

Fig. 4에서 가교제인 PFT_nGA (n=1 또는 2)의 과불소화된 oligo(ethylene oxide) 길이에 따른 고분자 전해질의 이온전도도를 비교하였다. Fig. 4(a)에서 보여주는 바와 같이 PFT_nGA의 oligo(ethylene oxide)길이에 따른 이온전도도는 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 4(b)에는 과불소화된 oligo(ethylene oxide) 길이가 2인 가교제 PFT₂GA를 사용하여 제조한 겔 고분자 전해질의 이온전도도를 함량에 따라 30°C에서 측정하여 비교하였다. 액체전해질의 종류에 따라 액체전해질 함량에 따른 고분자 전해질의 이온 전도도는 액체 전해질의 함량이 증가할수록 증가하였다. 또한 액체전해질의 함량이 97 wt%일 때에는 액체전해질만 사용하여 측정된

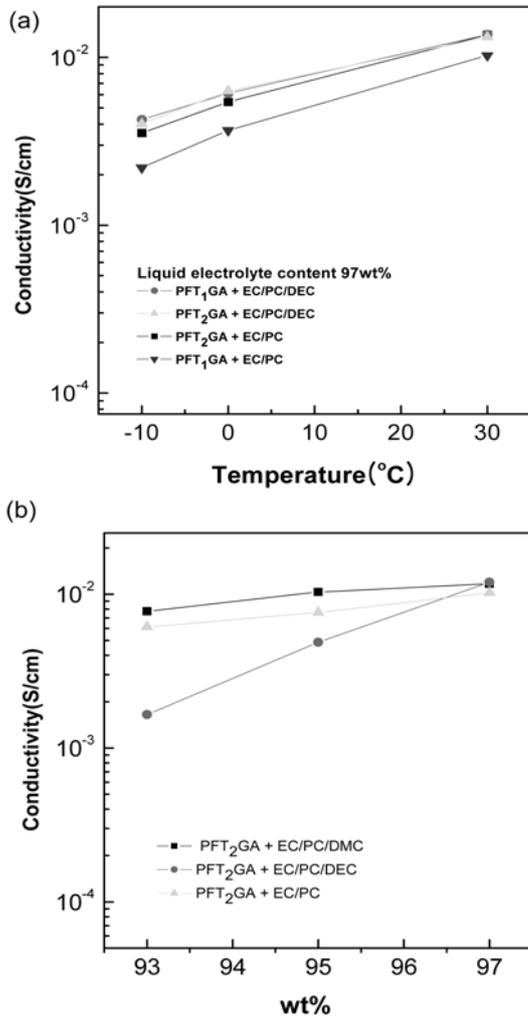


Fig. 4. Ionic conductivity of gel polymer electrolyte with different number of repeating units of perfluorinated cross-linker (a), and various liquid electrolyte contents of PFT₂GA (b) at 30°C.

전도도 값인 10⁻² S/cm와 유사한 전도도 값을 가졌다.^{16,17)} 고분자 전해질의 이온전도도는 액체 전해질의 함량에 무관하게 EC/PC/DEC가 EC/PC보다 높은 값을 가지는데 이는 리튬 이온의 이동이 고분자 매트릭스 내에 함유된 용매의 성질인 점도나 유전을 등에 의존 하기 때문으로 판단 된다.¹⁸⁾ 이로써 제조된 겔 고분자 전해질의 이온 전도도는 첨가된 액체 전해질의 종류 및 함량에 주로 의존함을 알 수 있었다.

3.3. 온도에 따른 이온전도 특성

Fig. 5는 액체전해질의 함량 및 종류에 따른 전해질의

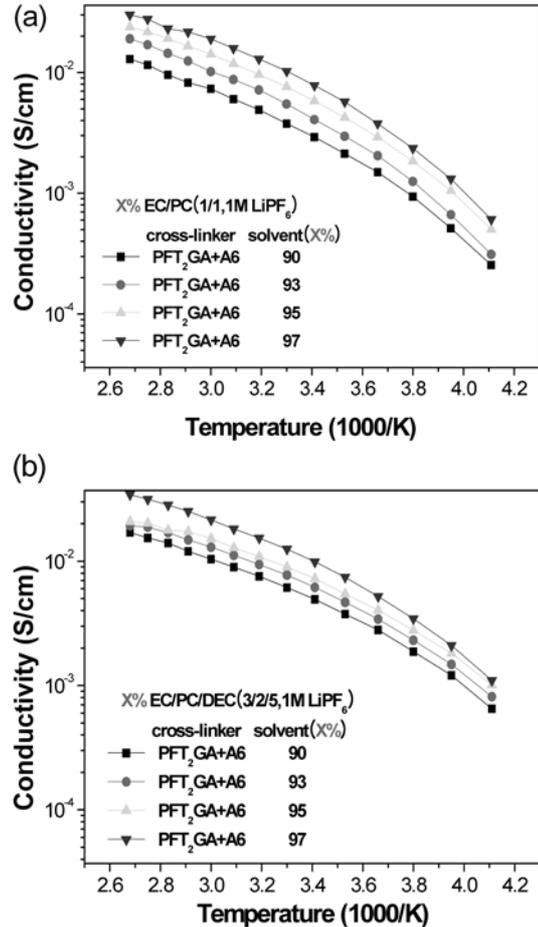


Fig. 5. Temperature dependence of ionic conductivity of gel polymer electrolyte using PFT₂GA with different contents of EC/PC(a) and EC/PC/DEC(b).

이온전도도를 온도에 따라 측정된 것이다. PFT₂GA를 가교제로 사용하여 제조한 겔 고분자 전해질은 온도에 따른 이온전도 의존성은 전형적인 Vogel-Tamman-Fülcher (VTF) 특성을 보여주고 있으며, 상온에서도 1.02 × 10⁻² S/cm로 액체전해질만 사용하여 측정된 전도도 값과 유사한 값을 가졌다. 또한 -10°C에서도 2.35 × 10⁻³ S/cm의 높은 전도도를 가져 개발한 신규 가교제가 저온 특성에서도 우수한 값을 가지는 것을 확인하였다. 액체전해질 함량에 따른 고분자 전해질의 이온 전도도는 전 온도 범위에서 액체 전해질의 함량이 증가할수록 증가하였다.

다음은 전형적인 Vogel-Tamman-Fülcher(VTF)식 이다.(Eq.(1))

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp(-E_a/R(T-T_0)) \quad (1)$$

여기서 σ 는 이온전도도, A는 전도에 관여한 charge carrier 수, E_a 는 pseudo activation energy에 해당하며 T_0 는 고분자 사슬의 분절운동이 완전히 사라지는 온도이다. 이러한 VTF 특성은 이온전도가 고분자 사슬의 분절운동에 따른 자유부피의 정도에 좌우된다는 것을 잘 나타내 주고 있다. Table 2에는 30-100°C까지의 온도 범위에서 VTF식으로부터 curve fitting 방법으로 계산된 fitting parameter인 A와 E_a 값 및 유리 전이 온도(T_g)를 나타내었다. Table 2에서 나타낸 것과 같이 유리 전이 온도(T_g)는, 액체 전해질의 함량이 증가함에 따라 다소 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 액체 전해질에 따라 유리전이 온도(T_g)가 고분자 내에서 사슬의 유연성을 증가시켜 이온전도에 도움을 주기 때문으로 사료된다. 또한, activation energy에 해당하는 E_a 는 액체 전해질의 종류 및 함량에는 큰 영향을 받지 않았다. 그러나 A 값은 액체 전해질의 함량이 증가함에 따라 비례적으로 증가함을 알 수 있었다. Fitting Parameter인 A 값은 carrier density에 관련된 값으로 액체 전해질의 함량이 증가할수록 carrier density가 크게 증가하며, 이에 따라 이온 전도도가 증가하는 것으로 사료된다.¹⁹⁻²¹⁾

3.4. 전기화학적 특성

PFT₂GA를 가교제로 사용하고 95~97 wt%의 액체 전해질이 함유된 겔 고분자 전해질을 사용하여 30°C에서 cyclic voltammogram으로 겔 고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 평가하여 Fig. 6에 도시하였다. LiPF₆ 리튬염을 포함하는 액체 전해질을 사용하여 제조한 겔 고분자 전해질은 4.5 V(vs. Li/Li⁺) 이상까지 산화에 의한 열화 없이 안정함을 확인할 수 있었으며, -0.5~0.5 V의 전압 영역에서 가역적인 리튬의 전기화학적 plating 및 stripping를 확인 하였다. Fig. 6에서 보여주는 것과 같이 제조된 겔 고분자 전해질의 전기화학적 산화 안정성은 EC/PC, EC/PC/DEC의 함량에는 무관하였다. 제조된 고분자 전해질의 산화가 사용한 액체 전해질이 EC/PC를 사용한 경우

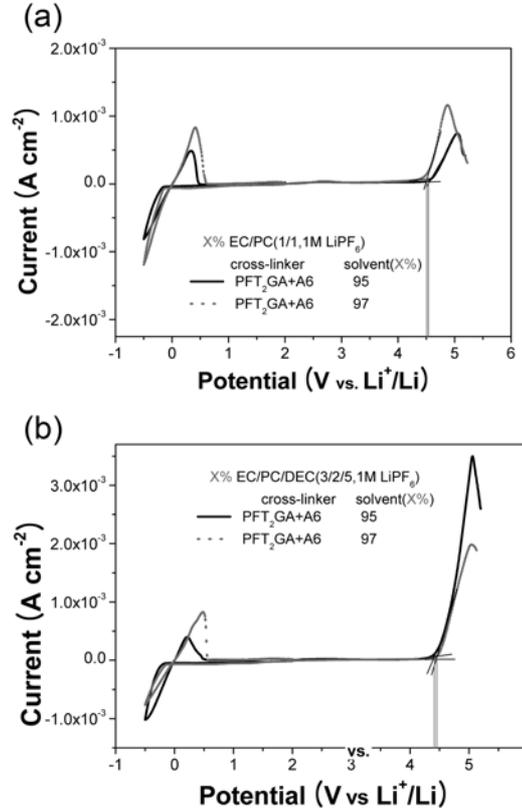


Fig. 6. Cyclic voltammogram for the gel polymer electrolyte with EC/PC(a) and EC/PC/DEC(b). Sweep rate was 10 mV/sec.

에는 4.5 V, EC/PC/DEC를 사용한 경우에는 4.45V로 측정되었다.

본 연구에서 제조된 고분자 전해질의 전위창이 약 4.5 V까지 안정하여 리튬 고분자 전지에 적용하기에 충분함을 확인 하였다.

3.5. 계면저항 특성

Fig. 7은 Li|GPE|Li 셀을 제작하여 30°C에서 시간에 따른 리튬과 전해질 간의 계면 저항의 변화를 측정하였다. 액체 전해질로는 실험 결과 저항 특성과 전지 특성이 가장 좋은 0.8 M LiPF₆ EC/PC/DMC(2/1/7)를 사용하였고 총 50일 동안 계면저항의 변화를 관찰하였다. 그림에서 보는 것과 같이 벌크 저항(R_b)은 시간에 따라 거의 변화가 없으나, 계면저항(R_{in})은 50일 동안 천천히 지속적으로 상승하였다. 이는 계면저항의 상승은 리튬 금속과 전해질과의 반응 또는 전해질 자체에 존재하는 소량의 불순물 등의 영향으로 리튬 금속표면에 부동태 막이 형성되기 때문으로 추정된다. 기존의 발표된 고분자 전

Table 2. VTF fitting parameters for different content of liquid electrolyte.

Cross-linker	Liquid electrolyte	A_0	E_a (kJ/mol)	T_g (°C)
PFT ₁ GA+20%A6	EC/PC/DEC(90%)	6.41	6.67	-111.82
	EC/PC/DEC(93%)	7.70	6.70	-114.32
	EC/PC/DEC(95%)	13.57	6.98	-112.87
	EC/PC/DEC(97%)	17.71	7.15	-111.81
	EC/PC(90%)	6.42	6.88	-97.41
	EC/PC(93%)	10.15	7.35	-99.55
	EC/PC(95%)	12.47	7.16	-99.75
	EC/PC(97%)	13.29	6.78	-97.31

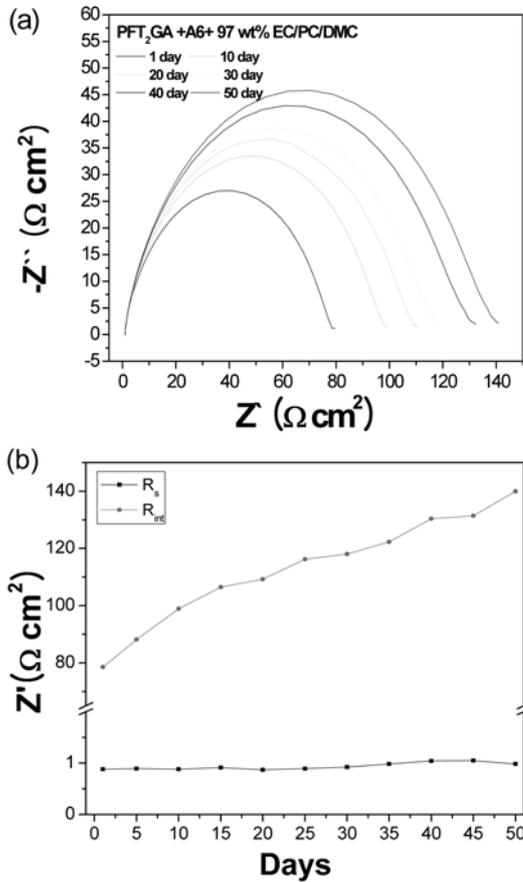


Fig. 7. Impedance change of Li|GPE|Li cell as a function of time: (a) Nyquist plot (b) bulk and interfacial resistance.

해질의 계면저항은 10일 정도 후에 약 50%이상 증가 하였으나,²²⁾ 본 연구에서 제조한 겔 고분자 전해질은 10 일 후에 약 20% 증가하였으며 50일 후에 약 43%정도 증가하여 기존에 발표된 겔 고분자 전해질 비해 리튬 전극에 대하여 상대적으로 높은 안정성을 보였다.

3.6. 전지 특성평가

PFT₂GA를 사용하여 제조한 겔 고분자 전해질을 이용하여 graphite|GPE|LiCoO₂ 형태의 단위 셀을 제조하여 전지의 충방전 특성을 평가하였다. Fig. 8에 월별 방전 특성 결과를 나타내었다. 0.1C로 충전한 후 방전 속도에 따른 용량을 관찰하였다. 0.1C에서는 136.11 mAh/g의 용량을 나타냄으로 실제 이론용량에 근접하는 용량을 나타내었다. 0.1C를 100%로 환산하여 비교하였을 때 0.2C에서는 99%, 0.5C에서는 98%, 1C에서는 96% 그리고 2C에서는 91%의 용량이 나타났다. 이러한 고율방전에서 용량 감소는 전극계면에서의 느린 이온확산이 율속 단계

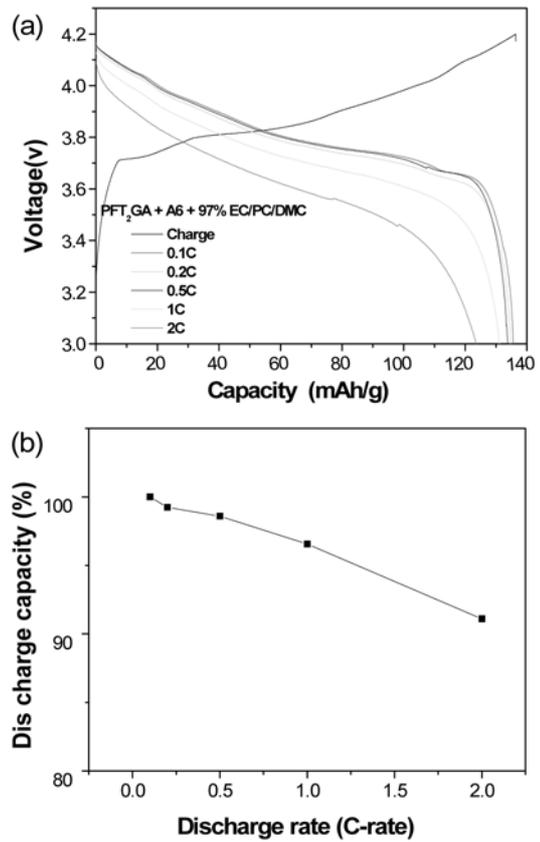


Fig. 8. Charge and discharge curves with various discharge rate (a) and discharge rate dependence of specific capacity retention (b). Polymer electrolyte was prepared with 97 wt% of EC/PC/DMC using PFT₂GA + A6 as cross-linkers.

로 작용하기 때문으로 사료된다.

Fig. 9에는 사이클 횟수에 따른 방전 특성 및 충방전 용량을 도시하였다. 이때 cut-off 전압은 4.2 V~2.8 V 이었으며, 0.5 CC/CV 조건으로 측정하였다. 500회 충방전 후의 전지의 용량은 처음용량의 70%정도로 감소하였다. 이는 리튬염으로 LiClO₄를 사용하여 발표한 문헌과 비교해 보아도 상대적으로 우수한 특성을 보임을 알 수 있었다.¹³⁾

4. 결 론

본 연구에서는 perfluorinated oligo(ethylene oxide)가 포함된 아크릴레이트 가교제를 사용하여 제작한 겔 고분자 전해질의 온도에 따른 특성을 살펴보고 perfluorinated oligo(ethylene oxide)길이에 따른 차이점을 살펴보았다. 액체 전해질 함량에 따른 고분자 전해질의 이온전도도

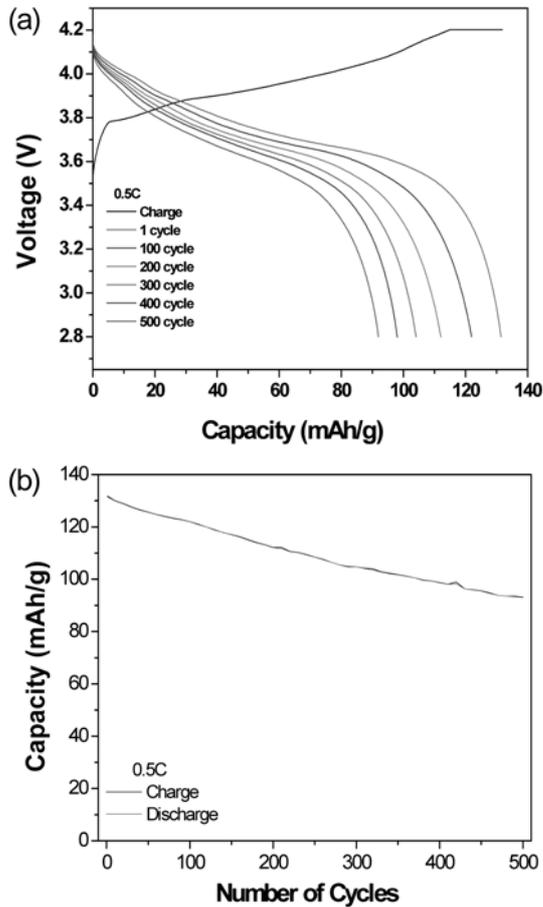


Fig. 9. Cycle performance of lithium ion polymer cell. Polymer electrolyte was prepared with 97 wt% of EC/PC/DMC using PFT₂GA + A6 as cross-linkers.

는 액체 전해질의 함량이 증가할수록 증가하였다. PFT₁GA와 PFT₂GA를 사용하여 측정된 이온전도도 모두 상온에서 액체 전해질만 사용하여 측정된 값과 비슷한 10^{-2} S/cm를 가졌다. 기존의 대부분의 고분자 전해질이 가지지 못하는 저온에서의 이온전도도 특성 역시 우수하게 나타났다. 액체 전해질의 종류를 다르게 하여 측정된 이온 전도도는 액체 전해질의 성질에 따라 다르게 나타났는데 EC/PC/DEC가 EC/PC보다 높은 전도도 값을 가졌다. 전기화학전 안정성 테스트에서는 겔 고분자 전해질의 경우 약 4.5 V 이상까지 산화에 의한 열화가 없이 안정하였다. 이로 인해 리튬 고분자 전지에 적용하기에 충분함을 확인하였다.

전지의 특성 평가에서는 PFT₂GA가 교제로 사용하여 제조한 graphite|GPE|LiCoO₂ 형태의 단위 셀은 0.1C에서 실제 이론용량에 근접한 용량을 나타냈으며 고율방전으

로 갈수록 감소하는 것을 확인하였다. 0.5 CC/CV로 충방전 수명 특성을 보았는데 500회 충방전 후에는 처음 용량의 약 70% 정도로 감소하였다. 본 연구에서 제조된 겔 고분자 전해질을 적용한 리튬 고분자 전지는 고율 방전 및 사이클 수명에서도 우수한 특성을 가져 그 유용성을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. G. Feullade and Ph. Perche, 'Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells' *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 63 (1975).
2. M. George, C. Luo, C. Wang, E. Carretti, L. Dei, and R. G. Weiss, 'Chemically and physically induced (reversible) gelation of organic liquids by monomeric and polymeric gelators' *Macromol. Symp.*, **227**, 173 (2005).
3. M. de Loos, B. L. Feringa, and J. H. van Esch, 'Design and Application of Self-Assembled Low Molecular Weight Hydrogels' *J. Org. Chem.*, **17**, 3615 (2005).
4. L. A. Estroff and A. D. Hamilton, 'Water gelation by small organic molecules' *Chem. Rev.*, **104**, 1201 (2004).
5. J. Lee, Y. Kang, and D. H. Suh, 'Ionic conductivity and electrochemical properties of cross-linked poly[siloxane-oligo(ethylene oxide)] gel-type polymer electrolyte' *Electrochim. Acta*, **50**, 351 (2004).
6. X. Kang, 'Lithium Batteries and Cathode Materials' *Chem. Rev.*, **104**, 10(2004).
7. K. Xu, M. S. Ding, S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, 'Evaluation of Fluorinated Alkyl Phosphates as Flame Retardants in Electrolytes for Li-Ion Batteries: I. Physical and Electrochemical Properties' *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A161 (2003).
8. K. Xu, S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, 'Nonflammable Electrolytes for Li-Ion Batteries Based on a Fluorinated Phosphate' *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1079 (2002).
9. J. Y. song, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, 'Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, **77**, 183 (1999).
10. M. Morita, H. Tannak, M. Ishikawa, and Y. Matsuda, 'Effects of Crown-Ethers on the Electrochemical Properties of Polymeric Solid Electrolytes Consisting of Poly(Ethylene Oxide)-Grafted Poly(Methylmethacrylates)' *Solid State Ionics*, **401**, 86(1996).
11. Y. Kang, H. J. Kim, E. Kim, B. Oh, and J. H. Cho, 'Photocured PEO-based solid polymer electrolyte and its application to lithium polymer batteries' *J. Power Sources*, **92**, 255 (2001).
12. Y. Kang, J. Lee, D. H. Suh, and C. Lee, 'A new poly-siloxane based cross-linker for solid polymer electrolyte' *J. Power Sources*, **146**, 391 (2005).
13. J-A. Choi, Y. Kang, H. Shim, D. W. Kim, E. Cha, and D. -W. Kim, 'Cycling performance of a lithium-ion polymer cell assembled by in-situ chemical cross-linking with fluorinated phosphorous-based cross-linking agent' *J. Power Sources*,

- online released, doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.065.
14. M. Egashira, H. Takahashi, and S. Okada, 'Measurement of the electrochemical oxidation of organic electrolytes used in lithium batteries by microelectrode' *J. Power Sources*, **92**, 267 (2001).
 15. C. M. Timperley, R. E. Arbon, and M. Bird, 'Bis (fluoroalkyl)acrylic and methacrylic phosphate monomers, their polymers and some of their properties' *J. Fluorine Chem.*, **121**, 23 (2003).
 16. X. Wnag, W. Yasukawa, and S. Kasuya, 'Nonflammable Trimethyl Phosphate Solvent-Containing Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: II. The Use of an Amorphous Carbon Anode' *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1066 (2001).
 17. K. Hayashi, Y. Nemoto, S. Tobishima, and J. Yamaki, 'Mixed solvent electrolyte for high voltage lithium metal secondary cells' *Electrochim. Acta*, **44**, 2337 (1999).
 18. J. R. Nair, C. Gerbaldi, G. Meligrana, and R. Bongiovanni, 'UV-cured methacrylic membranes as novel gel-polymer electrolyte for Li-ion batteries' *J. Power Sources*, **178**, 751 (2008).
 19. H. S. Kim, J. H. Shin, and S. I. Moon, 'Electrochemical properties of poly(tetra ethylene glycol diacrylate)-based gel electrolytes for lithium-ion polymer batteries' *J. Power Sources*, **119-121**, 482 (2003).
 20. J. Y. Song, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, 'Conductivity Study of Porous Plasticized Polymer Electrolytes Based on Poly (vinylidene fluoride) A Comparison with Polypropylene Separators' *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3219 (2000).
 21. C. Gerbaldi, J. R. Nair, and G. Meligrana, 'UV-curable siloxane-acrylate gel-copolymer electrolytes for lithium-based battery applications' *Electrochim. Acta*, **55**, 1460 (2010).
 22. W. Qui, W. Ma, Q. Yang, Y. Fu, and S. Zong, 'Novel preparation of nanocomposite polymer electrolyte and its application to lithium polymer batteries' *J. Power Sources*, **138**, 245 (2004).