

## [Epoxy/PEG/PVdF-HFP] 복합체를 이용한 리튬고분자전지용 화학겔의 제조 및 분석

김주성 · 서정인 · 배진영<sup>†</sup>

성균관대학교 고분자공학과

(2009년 5월 1일 접수, 2009년 6월 15일 수정, 2009년 9월 9일 채택)

## Preparation and Characterization of Chemical Gel Based on [Epoxy/PEG/PVdF-HFP] Blend for Lithium Polymer Battery Applications

Joosung Kim, Jeongin Seo, and Jin-Young Bae<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University,

300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 440-746, Korea

(Received May 1, 2009; Revised June 15, 2009; Accepted September 9, 2009)

**초록:** 본 연구에서는 LiPF<sub>6</sub>염 하에서의 에폭시, 폴리에틸렌글리콜, 이미다졸 촉매, ethylene carbonate와 propylene carbonate 1:1 가소제 혼합물을 열 경화하여 [Epoxy/PEG] 고분자겔 전해질 시스템을 고안하였다. 얻어진 [Epoxy/PEG] 고분자겔 전해질의 기계적 물성을 보완하기 위해서 PVdF-HFP를 복합화하였다. [Epoxy/PEG/PVdF-HFP] 복합체 고분자겔 전해질은 기계적 안정성 및 치수 안정성이 우수하였으며, 복합체의 이온전도도는 복합체의 액체 전해질의 양뿐만 아니라 PVdF-HFP 양에 크게 의존하는 결과를 얻었다. 최적화된 고분자겔 시스템의 상온 이온전도도는  $2.56 \times 10^{-3}$  S/cm를 나타내었다.

**Abstract:** In this study, we have designed [Epoxy/PEG] polymer gel electrolyte systems by thermal curing the mixtures of epoxy, PEG, imidazole catalyst, and a plasticizer of 1:1 ethylene carbonate and propylene carbonate in the presence of LiPF<sub>6</sub> salt. In order to enhance the poor mechanical property of the corresponding [Epoxy/PEG] gel electrolyte PVdF-HFP was incorporated into the system. The ionic conductivities of the polymer gel electrolytes were related to the amount of PVdF-HFP in blends as well as the amount of liquid electrolyte. The optimized gel system showed room-temperature conductivities of  $2.56 \times 10^{-3}$  S/cm.

**Keywords:** epoxy, polyethyleneglycol, PVDF-HFP, ionic conductivity, polymer gel electrolyte.

### 서 론

전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업의 급속한 발전에 따라 고성능 디바이스의 필요성이 대두되면서 리튬이차전지는 미래 정보화 산업의 핵심 부품 중의 하나로서 그 중요성이 크게 부각되고 있다. 특히, 리튬 고분자전지는 액체 전해질을 이용한 기존의 리튬이온전지에 반하여 안전회로 장치가 필요 없고, 가볍고, 유연한 박막형의 전지제작이 용이하며, 다양한 모양의 전지도 쉽게 만들 수 있어 고분자 전해질을 이용한 리튬고분자전지를 개발하기 위한 노력이 많이 이루어지고 있다.<sup>1-6</sup>

현재까지 가장 널리 연구된 고분자 전해질은 poly(ethylene oxide) (PEO)와 LiClO<sub>4</sub>와 같은 알칼리 금속 염의 착체이다.<sup>7-9</sup> 이러한 비용대 고분자 전해질 내에서의 리튬이온의 이동은 주로 고분자 주사슬의 분절 운동이 활발한 무정형 영역에서 일어난다고 알려져 있다. 한편, 고분자의 분절 운동은 결정영역에서 크게 제한되므로 결정성을 갖는 고분자 전해질의 이온전도도는 일반적으로 매우 낮다(상온에서  $10^{-7}$  S/cm). 이를 개선하기 위해 여러 가지 방향으로 PEO의 결정성

을 떨어뜨리는 수많은 연구가 진행되어 왔다. 대표적인 방법으로는 PMMA 또는 polysiloxane과 같은 무정형 고분자를 공단량체로 사용한 branched copolymer,<sup>10,11</sup> comb-like polymer<sup>12-15</sup> 및 cross-linked polymer 등이<sup>16-19</sup> 있으며 PEO를 저결정성 구조로 변환시켜 상온에서 이온전도도가 약  $10^{-5}$  S/cm 정도까지 향상되었다. 그러나, 리튬 2차전지용 전해질로 사용되기 위해서는 상온에서  $10^{-3}$  S/cm 이상의 이온전도도가 필수적이므로 이온전도도를 향상시키기 위한 연구가 계속 진행 중에 있다.

한편, 이러한 순수 고체형 고분자 전해질의 낮은 이온전도도를 해결하기 위해 고분자 매트릭스 내에 액체 전해액을 함침시켜 고분자를 가소화한 겔형 고분자 전해질이 개발되었다.<sup>20-22</sup> 겔형 고분자 전해질은 유기용매에 용해된 리튬염이 고분자 매트릭스 내에 존재하는 형태로서, 사용되는 고분자소재로는 PAN계, PVC계, PVdF계, PMMA 계열 등이 있으며, 유기용매와 리튬염의 비율이 최적화된 조건에서는 상온에서의 이온전도도가  $10^{-3}$  S/cm 이상으로 액체 전해질의 이온전도도에 근접한다.<sup>23-26</sup> 특히, PVdF 공중합체를 고분자 매트릭스로 사용하고, 가소제인 dibutyl phthalate를 실리카 충전제와 함께 혼합하여 고분자 전해질을 제조한 후 가소제를 후 공정에서 추출시키

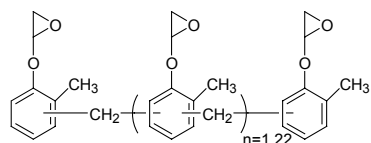
<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: b521@skku.edu

고 전해액을 함침시키는 Bellcore 공정은 현재 고분자 전해질을 제조하는 가장 상용화된 공정으로 많이 이용되고 있다.<sup>27-29</sup> 그리고, 타 고분자 성분과의 블렌드, 화학가교, molecular composite 형성 등으로 다양한 PVdF계 복합체의 구현이 가능하기 때문에 많은 연구가 진행 중에 있다.<sup>30-32</sup>

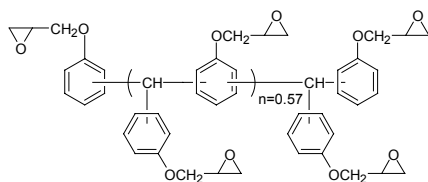
본 연구에서는 현재 상용화되어 있는 Bellcore 공정의 단점인 공정의 복잡화와 전해액에 대한 보액성 결여를 보완하기 위하여 화학겔의 개념을 도입하여 가소제 추출 및 전해액 함침 등의 후 공정 없이 PVdF계 화학겔 용액을 전극에 직접 도포하여 압착 및 열을 가하여 전지를 제조할 수 있도록 공정의 단순화를 도모하고자 에폭시와 PEG의 열 경화 반응에 의한 안정적인 망상구조 형성과 전해액과의 화학적 친화성을 보완하여 전해액에 대한 보액성의 향상을 목적으로 하고 있다. 이를 위하여 epoxy와 PEG를 여러 물비로 변화시키고, 열 경화 촉매인 imidazole의 함량을 변화시키면서 최적의 열경화 시스템의 조성비를 선정하였고, [epoxy/PEG/imidazole]에 대해 전해액을 첨가하여 화학겔의 형성여부를 확인하였다. 한편, 제조된 화학겔의 기계적 물성을 보완하기 위해서 P(VdF-HFP)를 복합화하였다. 얻어진 전해질은 FT-IR과 DSC를 통하여 경화반응 여부를 확인하였고, 이온전도도는 impedance spectroscopy를 이용하였으며 측정된 이온전도도값을 고려하여 최적의 전해액 및 P(VdF-HFP)조성을 선정하였고, cyclic voltammetry 및 충방전기를 통해 전기 화학적 특성을 파악하였다.

## 실 험

**시약.** 본 실험에서 사용된 각각의 수평균 분자량이 200, 400, 600, 1000인 PEG, aliphatic epoxy인 ethylene glycol diglycidyl ether, poly(ethylene glycol) diglycidyl ether, neopentyl glycol glycidyl ether, butanediol diglycidyl ether와 열경화 촉매인 imidazole, 2-methyl imidazole 그리고 전해질염으로 사용된 lithium hexafluoro phosphate ( $\text{LiPF}_6$ )는 Aldrich사의 제품이며, PEG는 benzene과의 공비 현상을 이용하여 dean-stark 장치로 물을 제거한 후 사용하였으며, 그 외의 다른 시약들은 특별한 정제없이 사용하였다. 고분자 매트릭스로 사용된 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) [P(VdF-HFP)] #2801은 Atochem으로부터, #8200 및 #8500은 일본의 Sony사에서 제조된 것을 사용하



Novolac epoxy



Multi-type epoxy

였다. Aromatic epoxy로 사용된 Novolac epoxy와 Multi-type epoxy는 일본의 Nippon Kayaku사로부터 구입하였다. THF는 sodium/benzophenone을 사용하여 정제하였다.

**기기.** [Epoxy/PEG/imidazole/P(VdF-HFP)/전해액] 복합체의 경화반응 확인여부 및 반응성 체크는 DSC와 FT-IR로 확인하였으며, differential scanning calorimeter(DSC)는 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였고, 장비는 TA 2910 instrument를 이용하였다. FT-IR 분석은 KBr plate를 사용하여 용액상태로 측정하였으며 Unicam Mattson 5000 FT-IR spectrometer(Model GL-5020)를 이용하여 분석하였다. 제조된 화학겔의 전해액 함유 여부는 thermo gravimetric analysis(TGA)를 이용하여 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. 제조된 고분자 전해질의 이온전도도는 상온에서 교류 임피던스법을 이용하여 측정하였으며, EG&G사의 frequency response analyzer(Model 1025)를 사용하였다. 전기화학적 안정성을 측정하기 위하여 WonA Tech사의 WBCS 3000 Battery cycler를 사용하여 분석하였다.

**[Epoxy/PEG/Imidazole] 복합체 제조.** 다양한 종류의 PEG-200, 400, 600, 1000과 aromatic epoxy (novolac 및 multi-type epoxy), aliphatic epoxy (ethylene glycol diglycidyl ether, poly(ethylene glycol) diglycidyl ether, neopentyl glycol glycidyl ether, butanediol diglycidyl ether)과 열경화 촉매인 imidazole 또는 2-methyl imidazole을 다양한 비율로 휘발성 용매인 THF에 녹였다. 반응물 용액을 doctor blade을 이용하여 일정한 두께로 도포한 후 휘발성 용매인 THF를 상온에서 제거하고 120 °C의 반응온도에서 필름을 제조하였다. 제조된 필름의 기계적 물성을 육안으로 관찰하여 최적의 성질을 나타내는 조성비를 선정하였고 FT-IR과 DSC 분석을 통하여 경화반응 확인여부 및 반응열을 측정하였다.

**[Epoxy/PEG/Imidazole/Electrolyte] 복합체 제조.** 대표적인 예로서 최적 조성비의 [multi-type epoxy/PEG-200/imidazole=3/5/1.5]를 전해액(1M  $\text{LiPF}_6$  in EC/PC(1:1 vol))에 녹인 후 80, 100 °C의 온도로 1~6시간 반응을 하여 전해액을 함유하는 노란색의 화학겔을 얻었다. 여러 비율의 전해액에 대해 화학겔의 형성여부 및 기계적 물성을 관찰하였다.

**[Epoxy/PEG/Imidazole/P(VdF-HFP)/Electrolyte] 복합체 제조.** 대표적인 예로서 [multi-type epoxy/PEG-200/imidazole] 대비 여러 무게 비율(7:3, 5:5 및 3:7)의 P(VdF-HFP)를 용매인 dimethyl carbonate(DMC)에서 열을 가하여 녹였다. 여기에 PEG-200과 multi-type epoxy(5:3, 물비) 및 열경화 촉매인 imidazole (epoxy 대비 50 mol%)를 넣은 후 열을 가하여 완전히 용해시켰다. 그리고, 마지막으로 [multi-type epoxy/PEG-200/imidazole/P(VdF-HFP)] 대비 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3, 1:6, 1:8, 1:20 비율의 전해액(1M  $\text{LiPF}_6$  EC/PC(1:1 vol))을 첨가하고 마그네틱바를 이용하여 충분히 교반한 후 aluminum foil 위에 doctor blade를 이용하여 도포하였다. 그리고, 60 °C의 온도를 가하여 휘발성 용매인 DMC를 제거하였고, 80~100 °C의 온도를 가하여 2~10분 동안 경화반응을 수행하여 화학겔 전해질 필름을 얻었다. 얻어진 화학겔 필름의 두께는 50~160  $\mu\text{m}$ 이었다.

**이온 전도도 측정.** 제조된 화학겔 전해질의 이온 전도도를 상온에서 교류 임피던스법을 사용하여 측정하였다. 이때 사용된 교류 주파

수 영역은 1 mHz~10000 KHz이고, 섭동전위(perturbation voltage)는 5 mV로 하였다. 사용된 blocking 전극은 stainless steel을 사용하였다. 이온 전도도의 측정을 위한 화학겔 전해질 시료는 glove box 내에서 제조하였다. 본 연구에서는 P(VdF-HFP)와 전해액의 함량에 따른 임피던스 스펙트럼으로부터 화학겔 전해질의 이온 전도도를 측정하였다.

**전기화학적 안정성 측정.** 제조된 고분자 전해질의 이차 전지용 전해질로서의 적용 가능성을 알아보기 위하여 단위 셀을 구성하여 전기화학적 특성을 알아보았다. 고분자 이차 전지는 전극과 전해질의 계면에서 일어나는 산화·환원 반응에 의해 전하가 이동하여 전류가 흐르게 되는데 순환 전위 전류법(cyclic voltammetry, CV)은 전극의 표면 또는 전극표면 근방에서 일어나는 반응을 가장 직접적으로 파악할 수 있는 방법으로 이용되고 있다. 본 실험에서는 CV법에 의해 일반적인 2차 전지의 구동전압 범위 안에서 전극의 표면, 전극표면 근방에서의 반응 여부를 알아보았다. 이를 위하여 potentiostat를 사용하여 0~5.0 V의 전위구간을 1 mV/s의 주사속도로 전위를 순환시켰다. 단위 셀의 구성은 전해질과 기준전극으로 금속 Li 박막(cyprus foote mineral)으로 구성된 half cell을 제작하였다.

**전해액 보액성 측정.** 제조된 화학겔의 전해액을 보액할 수 있는 능력을 현재 상용화되어 있는 리튬2차전지용 고분자 전해질 제조공정인 Bellcore 공정에서 사용되고 있는 P(VdF-HFP)와 비교 분석하였다. 제조된 두 종류의 고분자 전해질을 완전히 밀봉하여 고온(85 °C)의 convection oven에서 시간에 따른 전해액의 감소량을 측정하였다.

**결과 및 토론**

**(Epoxy/PEG/열경화 촉매)시스템 제조.** (Epoxy/PEG/imidazole) 복합시스템으로 필름을 제조하였다. 먼저 epoxy는 필름형성능력이 우수한 aromatic group을 가지는 novolac epoxy를 사용하였고, PEG는 길이가 가장 짧은 PEG-200을 사용하였으며 열경화 촉매로는 imidazole을 사용하여 여러 몰비로 필름을 제조하였다. Table 1은 novolac epoxy/PEG-200을 여러 몰비로, imidazole은 에폭시 기준 10, 30, 50, 100 mol%로 사용하여 필름을 제조하여 그 형상을 조사하였다. Novolac epoxy가 과량인 경우(epoxy/PEG>5/4)에서

**Table 1. Mechanical Properties of Various (Novolac Epoxy/PEG-200/ Imidazole) Films**

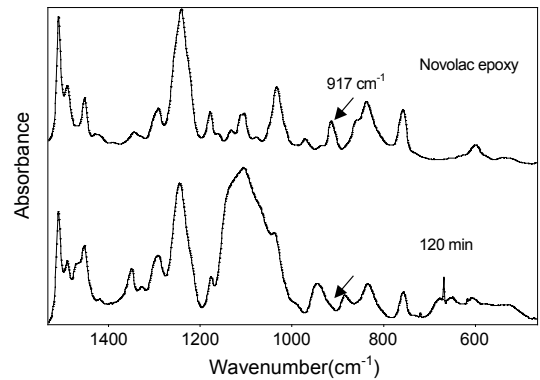
Novolac epoxy/ PEG-200 (mol ratio)	Imidazole (mol% based on epoxy)				Mechanical properties
	10	30	50	100	
5/10	○	○	-	-	brittle
5/8	○	○	-	-	brittle
5/4	○	○	○	○	slightly brittle
5/3.5	-	○	○	-	good
5/3	-	○	○	-	good
5/2.5	-	○	○	-	good
5/2	○	○	○	○	good
5/1	○	○	○	○	poor, sticky
5/0.3	○	○	-	-	poor, sticky

는 깨지기 쉬운 필름이 얻어졌고, PEG가 과량인 경우(epoxy/PEG<1/5)에서는 미반응 PEG 존재로 인하여 열악한 물성의 끈적 끈적한 필름이 얻어짐을 알 수 있었다.

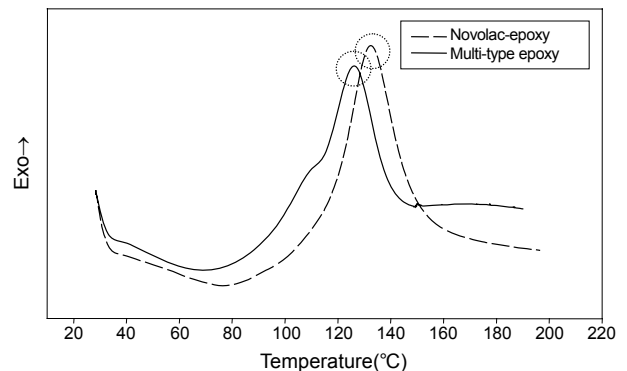
열경화 촉매인 imidazole의 사용 시, 기계적 물성이 우수한 필름제조를 위해서는 최소한 10 mol% 이상을 사용하여야 하며, imidazole은 필름제조 후 특별한 분리과정이 없고 10 mol% 이상의 양에서는 필름의 물성에 미치는 영향이 적어 우수한 기계적 물성을 나타내는 최소의 양을 선정하였다. 그래서, 육안적 관찰에 의한 최적의 조성비는 (novolac epoxy/PEG-200/imidazole) (5/3.1/1.5 또는 0.9)이었다. FT-IR 연구 결과(Figure 1), 반응전의 novolac epoxy의 epoxide ring의 특성피크가 반응 후 사라지는 것으로 미루어 novolac epoxy와 PEG-200이 경화반응을 진행함을 확인하였다.

**(Epoxy/PEG/Imidazole) 경화반응 연구.** 본 연구에서 제조된 화학겔 전해질은 LiPF<sub>6</sub>의 열분해 온도인 95 °C보다 낮은 온도에서 경화반응이 일어나야 한다. 따라서, 여러 종류의 epoxy(aromatic계 및 aliphatic계)과 PEG-200, 400, 600, 1000와 열경화 촉매 imidazole, 2-methyl imidazole를 다양한 조성으로 제조해서 DSC를 사용하여 경화반응온도 및 경화열을 측정하였다.

**Epoxy 종류에 따른 경화온도 및 열량 비교.** Figure 2는 30~200 °C의 온도구간에서 10 °C/min의 승온 온도로 하고 PEG는 PEG-200으로 고정하고 aromatic epoxy인 novolac 또는 multi-type epoxy를 5 : 3 mol비로, 경화촉매인 imidazole은 epoxy 대비 50 mol% 사용한 반응물에 대한 DSC thermogram이다. Figure 2에



**Figure 1.** FT-IR spectra of novolac epoxy/PEG-200/imidazole.



**Figure 2.** DSC thermograms of (aromatic epoxy/PEG-200/imidazole=3/5/0.6).

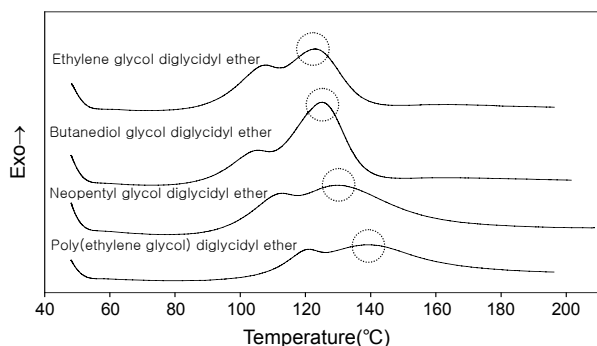


Figure 3. DSC thermograms of (aliphatic epoxy/PEG-200/imidazole=2/5/1).

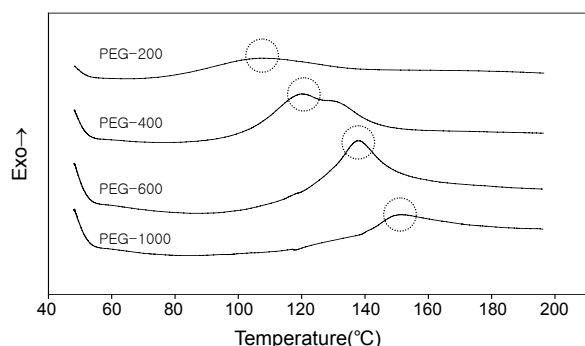


Figure 4. DSC thermograms of (multi-type epoxy/PEG-200/imidazole=3/5/1.5).

서는 multi-type epoxy가 novolac epoxy보다 발열량은 낮으나, 경화피크가 낮은 온도(124 °C)에서 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 multi-type epoxy가 novolac epoxy에 비해 반응성이 뛰어난 aromatic group이 많기 때문이라고 사료된다. Figure 3은 앞에서 언급한 조건과 동일하고 aliphatic epoxy인 ethylene glycol diglycidyl ether, poly(ethylene glycol) diglycidyl ether, neopentyl glycol glycidyl ether, butanediol diglycidyl ether를 사용하여 DSC 측정 결과이다. Aliphatic epoxy는 두 개 이상의 epoxide ring을 가져야 하고,  $\text{Li}^+$  이온의 원활한 이동과 전해액과의 친화성을 고려하여 PEG와 같이 -O- (ether group)을 가지는 것을 선택하였다. Figure 3에서는 ether group의 반복단위의 수가 많음에 따라 경화온도가 증가함을 볼 수 있고 대체적으로 aromatic epoxy에 비해 높은 온도에서 경화반응이 발생함을 알 수 있다.

**PEG 종류에 따른 경화온도 및 열량 비교.** 적용 에폭시는 앞의 결과에서 가장 낮은 경화온도를 나타내는 multi-type epoxy로 고정하고 PEG 분자량(200, 400, 600, 1000)에 따른 DSC 거동을 살펴보았다. Figure 4에서는 반복단위가 가장 적은 PEG-200이 가장 낮은 경화온도를 보였고 PEG의 분자량이 증가함에 따라 반응성이 떨어짐을 알 수 있었다.

**촉매의 종류와 함량에 따른 경화온도 및 열량 비교.** Figure 5는 PEG-200과 multi-type epoxy를 각각 5:3 몰비로 고정하고, 열경화 촉매로 imidazole과 2-methyl imidazole에 대한 DSC 거동을 조사하였다. Figure 5에서는 50 mol%의 imidazole이 2-methyl imidazole에 비해 낮은 경화온도를 나타냄을 볼 수 있다. 이

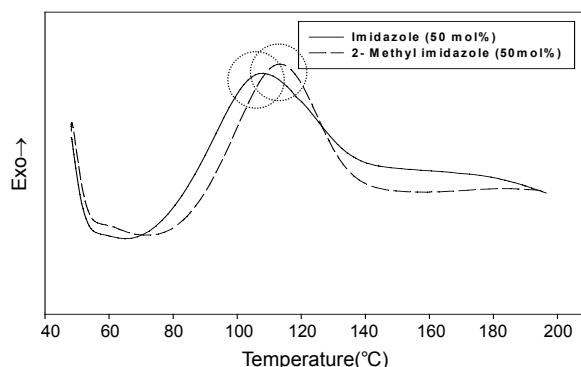


Figure 5. DSC thermograms of (multi-type epoxy/PEG-200/catalyst=3/5/1.5).

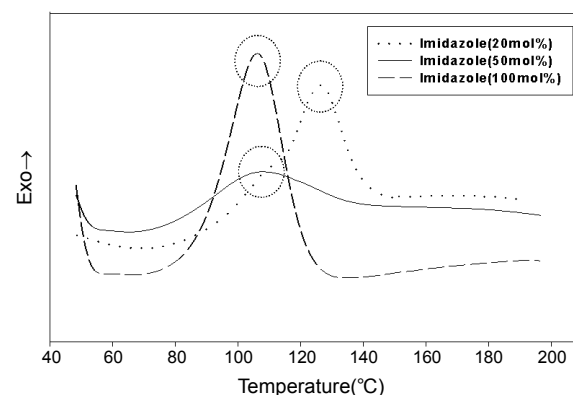


Figure 6. DSC thermograms of (multi-type epoxy/PEG-200/imidazole=3/5/3.0, 1.5, 0.6).

는 2-methyl imidazole의 methyl group에 의해 epoxy를 activation하는데 입체장애 때문이라고 사료된다.

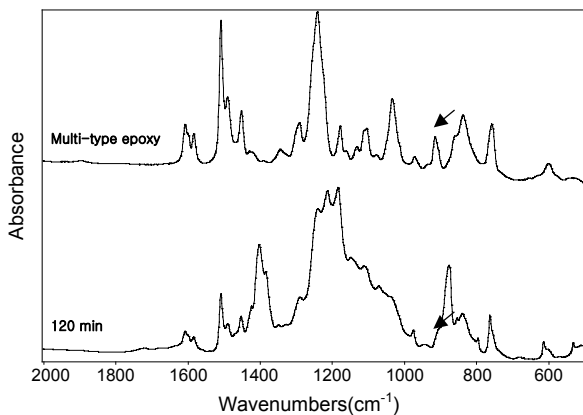
Figure 6은 앞과 동일한 조건 하에서 열경화 촉매인 imidazole의 양을 20, 50 100 mol%로 변화시켜 DSC 거동을 조사하였다. Figure 6에서는 20 mol%의 경우 50, 100 mol%에 비해 높은 경화온도를 나타냄을 알 수 있고, 50, 100 mol%는 경화온도는 비슷하지만, 열량은 100 mol%가 높은 열량을 나타냄을 알 수 있었다. 하지만, 제조된 화학겔 전해질은 제조 후 imidazole의 제거 공정이 없으므로, 그리고,  $\text{Li}^+$  이온과 nucleophilic한 N 원자와의 원하지 않는 반응도 고려해 50 mol%의 비율을 선정하였다.

**전해액 보액능 연구.** 제조된 고분자 전해질 필름을 일정시간 전해액인 EC/PC(1:1 vol)에 함침시킨 후 그 함유정도를 측정해 보았다. 앞의 DSC 분석과 전해액 함유 능력에 대한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서는 aromatic epoxy의 경우는 필름 형성능이 우수하고 낮은 경화온도를 나타냈지만 제조된 필름은 전해액과의 친화성은 좋지 않았다. 반면에 aliphatic epoxy는 반응성이나 기계적 물성은 aromatic epoxy보다 좋지 않았으나, 전해액과의 친화성은 좋았다. 특히, poly(ethylene glycol) diglycidyl ether의 경우는 130 wt%의 전해액을 함유하였고, 약간의 기계적 물성만 보완한다면 고분자 멤브레인으로서의 응용도 가능하리라 보였다. PEG의 경우는 분자량이 증가함에 따라 그 반응성이 떨어져 필름제조는 어려웠지만 분자량이 증가함에 따라 전해액과의 친화성이 증가하는 것을 알 수 있었다.

**Table 2. Summary of Exothermic Peak Temp.,  $\Delta H$  and PC Affinity in Various (Epoxy/PEG/Catalyst) Systems**

PEG	Epoxy	Imidazole (mol%)	Peak temp. (°C)	$\Delta H$ (J/g)	PC Affinity
PEG-200	Novolac-epoxy	20	135	140.9	×
		40	130	210.2	4% swelling
		100	120	164.2	×
		200	105	90.80	×
	Multi-type epoxy	20	125	93.80	×
		50	107	98.25	3% swelling
		100	101	106.1	×
	Ethylene glycol diglycidyl ether	50	123	147.1	△ (film×)
	Butanediol diglycidyl ether	50	125	166.5	△ (film×)
	Neopentyl glycol diglycidyl ether	50	130	177.7	△ (film×)
Poly (ethylene glycol) diglycidyl ether	50	139	158.3	◎ (130% swelling)	
PEG-400	Multi-type epoxy	50	120	97.75	△ (15% swelling)
		100	115	58.41	△
PEG-600	Multi-type epoxy	50	137	76.52	○ (film×)
		100	132	60.35	○ (film×)
PEG-1000	Multi-type epoxy	50	150	35.12	○ (film×)
		100	140	22.17	○ (film×)

O: good, X: poor, △: intermediate.

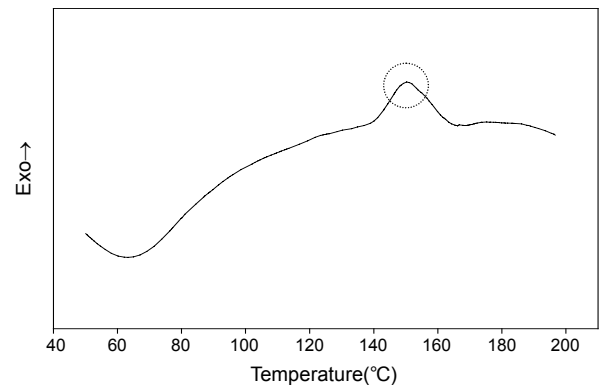


**Figure 7.** FT-IR spectra of [multi-type epoxy/PEG-200/imidazole/P(VdF-HFP)] system.

**[Epoxy/PEG/Imidazole/전해액] 시스템.** [Multi-type epoxy/PEG-200/imidazole=3/5/1.5] 시스템에 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3, 1:6, 1:8, 1:20 비율의 전해액을 혼합하여 반응 온도 80, 100 °C에서 화학겔의 형성 여부를 조사하였을 때 최대 1:3 (300 wt%) 까지 전해액을 함유하는 화학겔이 제조하였고, 1:3 이상의 비율에서는 표면에 전해액이 잔존하거나 화학겔이 형성되지 않았으며, 1:3 이하의 비율에서는 aromatic group에 의해 brittle한 성질의 화학겔이 형성되었다.

**[Epoxy/PEG/Imidazole/P(VdF-HFP)/전해액] 화학겔 시스템.** [Multi-type epoxy/PEG-200/imidazole/전해액] 시스템의 열악한 기계적 물성을 보완하기 위해 우수한 기계적 성질을 나타내는 P(VdF-HFP) (Kynar #2801, 8200, 8500)와 블렌드하였다.

Figure 7는 전해액을 제외한 시스템에서의 FT-IR 분석 결과이다. 반응전의 epoxide ring 특성 피크가 P(VdF-HFP)와 블렌드하여

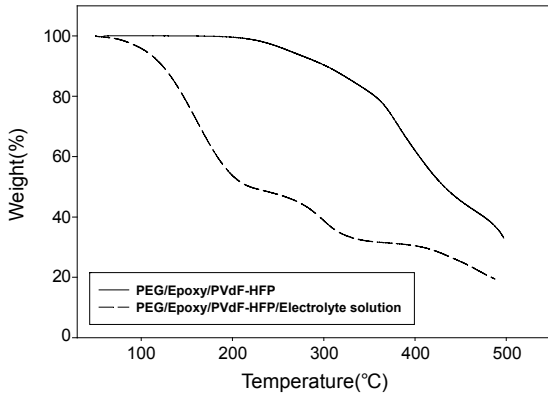


**Figure 8.** DSC thermogram of [multi-type epoxy/PEG-200/imidazole/P(VdF-HFP)] system.

도 120분간 열경화 반응 후 사라짐을 볼 수 있다. Figure 8은 P(VdF-HFP)와 블렌드한 혼합물에 대한 DSC 결과이며, [multi-type epoxy/PEG-200/imidazole] 시스템에 비해 다소 높은 경화 온도 (153 °C) 및 낮은 열량을 나타내고 있다. 이는 총 중량의 50 wt%를 차지하는 P(VdF-HFP)의 영향으로 epoxy와 PEG의 경화 반응성이 떨어지기 때문이다.

Figure 9는 화학겔 전해질에 대한 TGA 결과이다. 약 100~200 °C 부분에서 급격한 중량의 감소가 일어남을 확인하였고, 이는 전해액인 EC와 PC의 기화에 의한 것이고 200 °C 이상에서는 PVdF-HFP와 미반응 epoxy와 PEG의 중량 감소를 볼 수 있다. 그리고, 측정 결과 약 20 wt%의 중량이 잔존함을 알 수 있는데 이는 epoxy와 PEG의 경화 반응에 의한 망상 구조를 간접적으로 증명하는 것이다.

**이온 전도도 측정.** 교류 임피던스법에 의하여 화학겔 전해질의 이온 전도도를 측정하였다. Table 3은 여러 비율의 PVdF-HFP와



**Figure 9.** TGA thermograms of [multi-type epoxy/PEG-200/imidazole/P(VdF-HFP)] and [multi-type epoxy/PEG-200/imidazole/P(VdF-HFP)/electrolyte] system.

**Table 3.** Ionic Conductivities of Various [Multi-type Epoxy/PEG-200/Imidazole/P(VdF-HFP)/Electrolyte] Chemical Gels

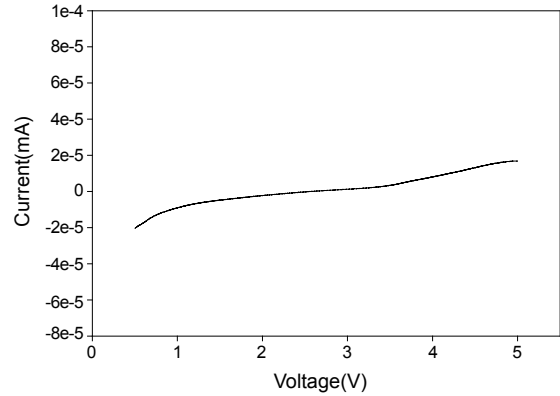
Entry	1	2	3	4	5	6	7	8	9
KF#8500 ratio	0.3	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3	0.5
PVdF ratio	1.0	0.5	0.3	0.5	0.5	0.3	0.5	0.3	0.3
Polymer ratio	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3
Thickness(μm)	160	68	74	68	85	65	59	62	82
Ω	3.83	1.84	1.36	2.40	2.90	3.46	2.52	1.59	2.87
Ionic conductivity (S/cm)	$2.20 \times 10^{-3}$	$2.47 \times 10^{-3}$	$2.33 \times 10^{-3}$	$2.56 \times 10^{-3}$	$1.38 \times 10^{-3}$	$1.44 \times 10^{-3}$	$1.50 \times 10^{-3}$	$3.01 \times 10^{-3}$	$1.56 \times 10^{-3}$

KF #8500 ratio(KF #8200 : KF #8500) ratio. PVdF ratio(PVdF[multi-type epoxy/PEG-200/imidazole]) ratio. Polymer ratio[(multi-type epoxy/PEG-200/imidazole/PVdF)/electrolyte] ratio.

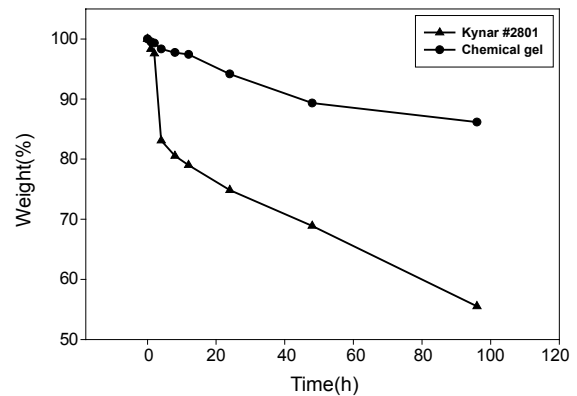
전해액의 함량에 따른 이온전도도와 화학겔 필름의 물성을 측정할 결과이다. PVdF-HFP의 함량이 가장 적은 경우는 높은 이온전도도 값( $1.56 \times 10^{-3}$  S/cm)을 나타냈고, 이는 epoxy/PEG 경화반응도가 높아 전해액을 보액할 수 있는 망상구조의 증가에 의한 것으로 사료된다. 하지만, 50 wt% 이하에서는 기계적 물성이 열악하였다. 전해액은 함량이 많을수록 높은 이온전도도를 나타냈고, 1:4 이상에서는 열악한 물성의 화학겔 필름을 얻었다. 물성과 이온전도도를 고려하여 선정된 최적의 PVdF-HFP는 (epoxy/PEG/imidazole) 대비 50 wt% 중량이며, 전해액은 (epoxy/PEG/imidazole/전해액) 대비 233 wt%이다.

**전기화학적 안정성 조사.** 제조된 화학겔 전해질의 전기 화학적 안정성 여부를 검토하기 위하여 potentiostat을 이용하여 선형주사실험(linear sweep voltammetry)을 실행하였다. Figure 10은 [multi-type epoxy/PEG-200/imidazole/P(VdF-HFP)/전해액] 각 조성으로 하여 제조한 화학겔의 전위창(stability window)을 구한 것이다. 주사속도는 1.0 mV/s로 하였으며, 전위범위는 0~6.0 V로 하였다. 주어진 범위 내에서 전류의 변화가 거의 일어나지 않음을 볼 수 있는데, 이는 0~6.0 V 범위에서 고분자 전해질이 어떠한 전기 화학적 변화도 일어나지 않음으로 이 구간에서 전기화학적으로 안정하다는 것을 의미한다.

**고온 보액성 연구.** Figure 11은 [multi-type epoxy/PEG-200/imidazole/P(VdF-HFP)/전해액] 화학겔 전해질과 P(VdF-



**Figure 10.** Cyclic voltammogram of the typical chemical gel film (sweep rate=1 mV/s).



**Figure 11.** Measurements of residual electrolyte solution in Kynar #2801 and [multi-type epoxy/PEG-200/imidazole/P(VdF-HFP)/electrolyte solution] chemical gel film(85 °C).

HFP) (Kynar #2801)를 85 °C에서 시간에 따른 중량의 감소정도를 측정하여 전해액에 대한 보액성을 비교한 결과이다. 방치 초기시간에 Kynar #2801이 중량이 급격히 감소한 반면, 본 화학겔 전해질은 초기에 전해액을 안정하게 보액하고 시간이 경과하여도 그 변화의 폭이 작다. Kynar #2801에 비해 전해액의 보액성이 뛰어난 것을 알 수 있고, 약 4일 후에는 Kynar #2801이 거의 중량의 50%가 감소하였고, 화학겔 전해질은 중량의 약 15% 정도 밖에 감소하지 않았다. 이는 안정적인 망상구조와 전해액과의 화학적 친화성 때문이다. 한편, 상온에서의 보액성은 4일 후에도 0.5% 내외에서 일정하였다.

## 결론

[Multi-type Epoxy/PEG-200/imidazole]시스템의 열경화 반응을 통하여 전해액을 안정적으로 함유할 수 있는 망상구조를 가지는 화학겔을 제조하였고, 제조된 화학겔 전해질의 열악한 기계적 물성의 보완을 위해 우수한 물성을 나타내는 P(VdF-HFP)와 블렌드하였다. 제조한 화학겔 전해질의 FT-IR, DSC 분석결과 P(VdF-HFP) 매트릭스 상에서 epoxy와 PEG의 열경화 반응이 일어남을 확인할 수 있었고, TGA 분석에서는 화학겔 전해질이 전해액을 함유하고 있음을 알 수 있었다. Impedence 분석결과 상온에서  $2.56 \times 10^{-3}$  S/cm의

높은 이온전도도를 나타냈으며 그 성향은 P(VdF-HFP)의 함량이 적을수록 epoxy/PEG의 망상구조의 비율이 증가하여 전해액을 보다 많이 안정적으로 함유할 수 있어 이온전도도가 증가하였고, 반면에 필름의 물성은 저하되었다. Cyclic voltammetry 분석 결과는 리튬이차전지의 사용 전압범위 (0~5 V)에서 전기 화학적으로 안정하였다. 전해액의 고온 보액성은 현재 상용화된 bellcore 공정에서 사용되는 PVdF-HFP와 비교하여 뛰어난 고온 보액성을 나타내어 겔형 고분자 전해질의 단점인 전해액의 누출 위험도 감소되었다.

**감사의 글:** 이 논문은 성균관대학교의 2004학년도 63학술연구비에 의하여 연구되었음.

## 참 고 문 헌

1. M. B. Armand, J. R. MacCallum, and C. A. Vincent, Eds., in *Polymer Electrolyte Review-1*, Elsevier, New York, p 1 (1987).
2. M. A. Ratner and A. Nitzan, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88**, 19 (1990).
3. K. M. Abraham, Z. Jiang, and B. Carroll, *Chem. Mater.*, **9**, 1978 (1997).
4. J. A. Johnson *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **109**, 7005 (1998).
5. V. Di Noto, M. Vittadello, S. G. Greenbaum, S. Suarez, K. Kano, and T. Furukawa, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18832 (2004).
6. B. D. Ghosh, K. F. Lott, and J. E. Ritchie, *Chem. Mater.*, **17**, 661(2005).
7. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, *Polymer Electrolyte Reviews*, Elsevier Applied Science, New York, 1989.
8. W. Xu, J. Belieres, and C. A. Angell, *Chem. Mater.*, **13**, 575 (2001).
9. C. Chiu, H. Chen, S. Kuo, C. Huang, and F. Chang, *Macromolecules*, **37**, 8424 (2004).
10. K. Nagoka, H. Naruse, I. Ahinohara, and M. Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 659 (1984).
11. M. Watanabe, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, *Macromolecules*, **19**, 188 (1986).
12. D. Fish, I. M. Khan, E. Wu, and J. Smid, *Br. Polym. Adv. Technol.*, **4**, 281 (1988).
13. K. Inoue, Y. Nishikawa, and T. Tanigaki, *Macromolecules*, **24**, 3646 (1991).
14. Y. Tada, M. Sato, N. Takeno, Y. Nakacho, and K. Shigehara, *Chem. Mater.*, **62**, 7(1994).
15. G. Liu, M. Reinhout, B. Mainguy, and G. L. Baker, *Macromolecules*, **39**, 4726 (2006).
16. M. Andrei, L. Marchese, A. Roggero, and P. Prospero, *Solid State Ionics*, **72**, 140 (1994).
17. M. Watanabe and A. Nishimoto, *Solid State Ionics*, **79**, 306 (1995).
18. P. Jannasch, *Chem. Mater.*, **14**, 2718 (2002).
19. H. Kataoka, Y. Saito, Y. Uetani, S. Murata, and K. Kii, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12084 (2002).
20. X. Sun, Y. Lin, and X. Jing, *Solid State Ionics*, **83**, 79 (1996).
21. M. Watanabe and Nishimoto, *Solid State Ionics*, **79**, 306 (1995).
22. P. Basak S. V. K. Singh, and O. Parkash, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1174 (2005).
23. M. Alamgir and K. M. Abrahama, *J. Power Sources*, **54**, 40 (1995).
24. M. Alamgir and K. M. Abrahama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L96 (1993).
25. E. Jiang, B. Carroll, and K. M. Abraham, *Electrochim. Acta*, **422**, 667 (1997).
26. H. Tokuda, S. Tabata, M. A. B. Susan, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11995 (2004).
27. F. Croce, F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G. B. Appetecchi, and B. Scroati, *Electrochim. Acta*, **39**, 2187 (1994).
28. K. M. Abraham, M. Kuzhikalail, and M. Alamgir, US Pat. 5,219,679 (1990).
29. M. N. Richard, I. Koetscu, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 544 (1997).
30. C. H. Kim, H. T. Kim, J. K. Park, S. I. Moon, and M. S. Yoon, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **34**, 2609 (1996).
31. H. Y. Sung, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1207 (1998).
32. H. J. Rhoo, H. T. Kim, J. K. Park, and T. S. Hwang, *Electrochim. Acta*, **42**, 1571 (1995).