

## 리튬이온전지용 Urethane기 겔폴리머 전해질에 관한 연구

### A Study on Urethane-Based Gel Polymer Electrolyte for Lithium Ion Battery

김현수\*, 김성일\*, 최관영\*, 문성인\*, 김상필\*\*

(Hyun-Soo Kim\*, Sung-Il Kim\*, Gwan-Young Choi\*, Seong-In Moon\*, and Sang-Pil Kim\*\*)

#### Abstract

In this study, urethane acrylate macromer was synthesized and it was used in a gel polymer electrolyte (GPE), and then its electrochemical performances were evaluated. LiCoO<sub>2</sub>/GPE/graphite cells were prepared and their performances depending on discharge currents and temperatures were evaluated. The precursor consisting of urethane acrylate (UA), hexanediol dimethacrylate (HDDA) and benzoyl peroxide (BPO) had a low viscosity relatively. Ionic conductivity of the gel polymer electrolyte with UA at room temperature and -20°C was ca. 4.5 x 10<sup>-3</sup> S · cm<sup>-1</sup> and 1.7 x 10<sup>-3</sup> S · cm<sup>-1</sup>, respectively. GPE was stable electrochemically up to potential of 4.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. LiCoO<sub>2</sub>/GPE/graphite cells showed good a high-rate and a low-temperature performance.

**Key Words** : Polyurethane acrylate, Lithium ion battery, Gel polymer electrolyte, Ionic conductivity

#### 1. 서 론

리튬이온전지는 고율 및 저온 방전특성이 우수하지만, 액체전해액이 누액될 가능성이 문제점으로 지적되고 있다. 그에 반하여 리튬고분자전지는 고체전해질을 채용함으로써 전해액 누액의 가능성은 없으나, 고체전해질의 낮은 이온전도도로 인하여 전지의 저온 및 고율 방전특성이 낮다는 단점을 가지고 있다[1].

따라서, 액체전해액을 겔화시켜 누액의 가능성을 배제하는 새로운 형태의 전지가 제안되어 연구개발이 진행중이다. 이 중에서 분리막의 기능도 같이 하는 film 형태의 겔폴리머전해질에 관하여는

이전부터 많은 연구결과가 발표되어 있다. 예를 들어, M. Kono 등[2]은 poly(alkylene oxide) macromer, LiClO<sub>4</sub>, 그리고, propylene carbonate (PC)로 구성 된 겔폴리머전해질을 합성하였다. 상온 이온전도도는 약 10<sup>-3</sup> S · cm<sup>-1</sup>이었다. 그 이외에도 polyacrylonitrile (PAN)[3], poly(vinylidene fluoride) (PVdF)[4-6], poly(ethylene oxide) (PEO)[7,8], poly(methylmethacrylate) (PMMA) [9], poly(vinyl chloride) (PVC)[10] 등이 겔폴리머전해질용 호스트로 제안되어 있으며, 그들의 상온 이온전도도는 10<sup>-4</sup>~10<sup>-3</sup> S · cm<sup>-1</sup> 정도이다. P(VdF-HFP) 공중합체를 이용한 하이브리드 폴리머 전해질은 높은 이온전도도와 양호한 기계적 특성을 보여준다[11,12]. 가교된 폴리머는 고분자 유기용매에 용해되는 것을 감소시키고, 폴리머 매트릭스 내부에 액체전해액을 함지시키는 것을 도와주는 역할을 한다. 이러한 고분자들은 비교적 저분자량의 단량체로부터 얻을 수 있으며, UV, 열, 광, 전자빔 조사 등의 방법으로 합성하고 있다.

최근에는 경화가능한 단량체 또는 macromer와 액체전해질을 혼합한 전구체를 셀 내부에 주입하

\* : 한국전기연구원 전지연구그룹  
(경남 창원시 성주동 28-1  
Fax : 055-280-1590  
E-mail : hskim@keri.re.kr

\*\* : 새한에너지(주)  
2002년 5월 30일 접수, 2002년 6월 24일 1차 심사완료,  
2002년 9월 2일 2차 심사완료, 2002년 9월 10일 3차 심사완료,  
2002년 9월 23일 최종 심사완료

고, 일정 온도 및 시간으로 중합시키는 새로운 형태의 겔폴리머전해질이 제안되었다. Acrylate 또는 methacrylate 단량체를 겔폴리머전해질에 사용하면 점도가 낮아서 전구체가 분리막과 전극내부로 함침이 비교적 용이하게 이루어진다. 그리고, 이들이 네트워크구조를 형성하여 기계적 특성도 높아지는 이점이 있다. 그 중에서 polyurethane acrylate (PUA)는 유기전해액과의 우수한 상용성, 낮은 유리전이온도, 높은 접착강도로 인한 낮은 계면저항, 전기화학적 및 기계적 물성조절의 용이함 등의 특성을 갖고 있어서 겔폴리머전해질로 적합할 것으로 사료된다[13].

본 연구에서는 polyurethane acrylate macromer를 이용한 겔폴리머전해질을 제조하고 그 특성에 대하여 조사하였다. 또한 반응성 개질제로 hexanediol dimethacrylate를 사용하여, 그 첨가량에 따른 겔폴리머전해질의 전기화학적 특성에 대하여도 조사하였다. 그리고, LiCoO<sub>2</sub>/GPE/MCF 전지를 제작하여 방전전류 및 온도에 따른 전지의 특성에 대하여도 평가를 실시하였다.

## 2. 실험

### 2.1 PUA의 합성

PUA는 2단계 반응에 의하여 합성되었다. 즉, polyol과 다량의 MDI (4, 4'-methylene bis(phenyl isocyanate))와의 반응으로 prepolymer를 만들었고, 그 다음에 hydroxyethyl acrylate (HEA)와 반응시켜 NCO group을 capping하였다.

Hankook Polyol사의 polyol (분자량=3000, GP3000)은 사용하기 이전에 감압상태에서 80°C, 24시간 동안 수분을 제거하였다. 탈수처리가 된 MDI는 Aldrich사의 제품을 사용하였다. MDI와 polyol은 건조한 질소분위기에서 60°C, 2h 동안 교반·혼합하여 prepolymer를 합성하였다. 이를 합성한 후에는 NCO기의 양을 dibutyl amine back titration method로 측정하였다. 그리고, 필요한 양의 HEA를 NCO terminated prepolymer에 천천히 첨가하였다. HEA는 Aldrich사의 제품을 그대로 사용하였다. 반응은 3시간 진행시켰으며, 소량의 메탄올을 첨가하여 종료시켰다.

### 2.2 겔폴리머전해질의 합성 및 특성평가

겔폴리머전해질을 형성하는 전구체는 액체전해액, macromer, 반응성 개질제, 반응 개시제 등으로 구성되었다. 이후, 본 논문에서는 액체전해액을 제

외한 macromer, 반응성 개질제, 반응개시제 등을 경화성 혼합물(curable mixture)이라고 하였다. 전해액으로는 1.0 M LiPF<sub>6</sub>/EC-DEC (1:1 vol%)를 사용하였다. PUA, 1,6-hexanediol dimethacrylate 및 BPO가 각각 macromer, 반응성 개질제, 및 개시제로 사용되었다. 겔폴리머전해질은 열반응에 의하여 중합되었다. 모든 실험은 Ar으로 치환된 glove box 내부에서 진행하였다.

겔폴리머전해질의 이온전도도, 점도 및 전기화학적 안정성을 평가하였다. 열중합하기 이전에 전구체의 점도는 Brookfield사의 viscometer DV-II<sup>+</sup>를 이용하여 측정하였다. SS blocking electrode cell을 제작하고, Zahner Elektrik사의 IM6를 이용하여 여러 온도에서 이온전도도를 측정하였다. 이때 겔폴리머전해질의 크기는 직경 1.0 cm, 두께 2.0 mm로 하였다. Cyclic voltammetry는 potentiostat (EG&G사, model 273)을 이용하여, 전압범위 -0.5~4.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), 주사속도 5mV/s의 조건에서 실시하였다. 작용전극으로는 스테인레스합금을, 상대전극 및 참조전극으로는 리튬금속 포일을 사용하였다.

겔폴리머전해질을 리튬이온폴리머전지에 적용하기 위하여 LiCoO<sub>2</sub> (Umicore Korea) 및 MCF (milled carbon fiber, Petoca Materials Co.)를 정극 및 부극활물질로 하는 LiCoO<sub>2</sub>/GPE/MCF 전지를 제조하였다. 액체전해액과 경화성 혼합물의 비율은 5:95 (vol%)로 하였고, 개시제는 경화성 혼합물에 대하여 2 wt%를 첨가하였다. 제조된 전지는 Toyo 사의 충방전시험기 (TOSCAT 3100K)를 이용하여 충방전 특성이 평가되었다. 전지의 충방전 특성으로는 방전전류 및 온도에 따른 충방전 특성이 주로 평가되었다.

## 3. 결과 및 고찰

전구체의 점도는 액체전해액의 양, 유기용매의 종류, 단량체의 종류와 양 등에 따라 달라진다. 그림 1에는 반응성 개질제의 양과 전구체의 점도와의 관계를 나타낸 것이다. 40 vol%의 경화성 혼합물 (즉, macromer 및 반응성 개질제)을 함유한 전구체의 점도는 약 6.8 mPa·s이었으며, 5 vol% 경화성 혼합물을 함유하는 전구체의 점도는 약 4.8 mPa·s로써 액체전해액의 점도와 거의 유사한 값을 나타내었다.

겔폴리머전해액에서 가장 중요한 특성의 하나는

이온전도도이다[2-4]. GPE의 이온전도도는 AC impedance spectroscopy를 이용하여 측정하였다. 그림 2에는 AC impedance spectroscopy를 이용하여 얻은 GPE의 impedance spectra를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 급격한 기울기만을 갖는 직선이 얻어지고 있으며, 온도가 감소할수록 저항은 증가하는 방향으로 이동하고 있다.

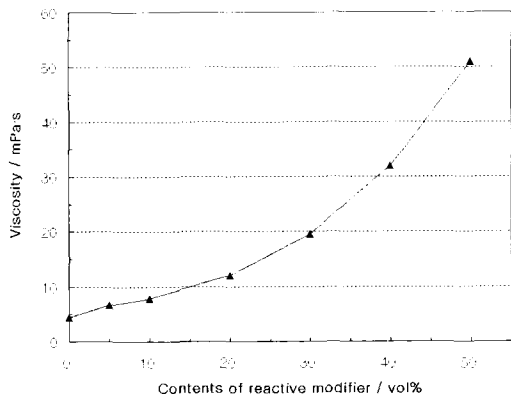


그림 1. 점도와 반응성 개질제 함량과의 관계.  
Fig. 1. Arrhenius Relationship between the viscosity of the precursor and the contents of the reactive modifier.

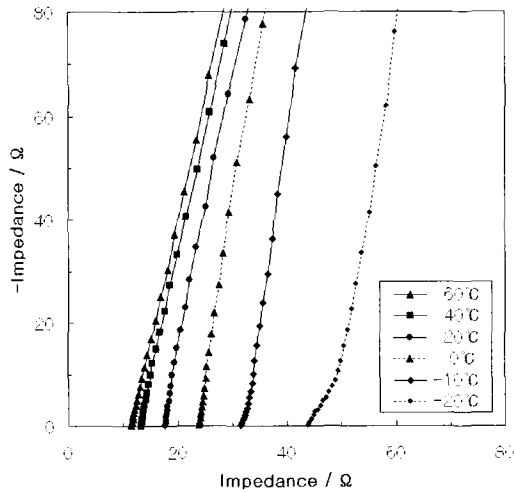


그림 2. SS/GPE/SS cell의 AC 인피던스 스펙트라.  
Fig. 2. AC impedance spectra of SS/GPE/SS cell with gel polymer electrolyte.

그림 2에서 얻은 저항값( $R_b$ )과 전극의 면적(A)과 전극 사이의 거리(t)를 식 (1)에 대입하면 겔폴리머 전해질의 이온전도도( $\sigma$ )를 계산할 수가 있다.

$$\sigma = t / (R_b \times A) \quad (1)$$

그림 3에는 그림 2의 결과로부터 계산한 겔폴리머 전해질의 이온전도도를 나타낸 것이다. 그림 2에는 액체 전해액의 이온전도도도 참고로 나타내었다. 그리고, 온도에 따른 이온전도도뿐만 아니라, 반응성 개질제로 사용한 HDDA의 양에 따른 이온전도도도 같이 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, 겔폴리머 전해질의 이온전도도도는 온도가 증가할수록 증가함을 알 수가 있다[14]. 그리고, 상온에서의 값은 약  $4.5 \times 10^{-3}$  S/cm 정도로 양호하다. 참고로 액체 전해액의 이온전도도도는 약  $8.3 \times 10^{-3}$  S/cm 정도로 나타났다. 겔폴리머 전해질의 이온전도도 값은 이전에 membrane형에서 보고되었던  $10^{-4}$  S/cm 대의 이온전도도 보다 매우 우수한 것으로 리튬이온폴리머 전지로 제작하여도 내부저항이 전혀 문제가 없을 수준이다. 물론, 겔폴리머 전해질을 이용한 전지에서는 기계적 물성도 고려해야 한다

그림 4에는 겔폴리머 전해질의 기계적 물성을 변화시키기 위하여 첨가한 HDDA의 양에 따른 이온전도도를 나타낸 것이다. 겔폴리머 전해질에 사용한 polyurethane linkage는 점도가 높기 때문에 점도를 낮추기 위하여 HDDA를 첨가하였다. 겔폴리머 전해질에서 HDDA의 양이 증가하면 이온전도도도

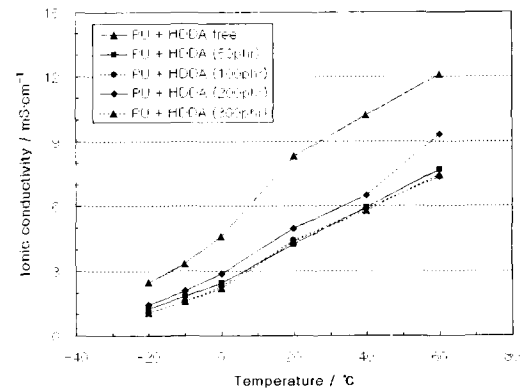


그림 3. 겔폴리머 전해질의 온도에 따른 이온전도도.  
Fig. 3. Arrhenius plot of the ionic conductivity for polymer gel electrolyte.

증가하였으며, HDDA의 양이 약 70 wt%에서 이온전도도가 가장 높은 값을 보여주었다. 이때의 겔은 투명한 상태가 아니라 약간 백색을 띠고 있어서 상용성이 저하함을 알 수 있었다. 이는 전해액과의 상용성이 떨어져 액체로 존재하는 부분이 있고, 이로 인하여 이온전도도는 오히려 증가하는 것으로 사료된다.

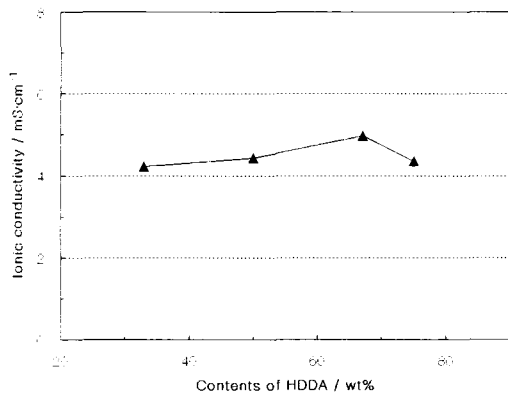


그림 4. HDDA의 함량과 이온전도도와의 관계(2°C).  
Fig. 4. Relationship between the ionic conductivity and the contents of HDDA.

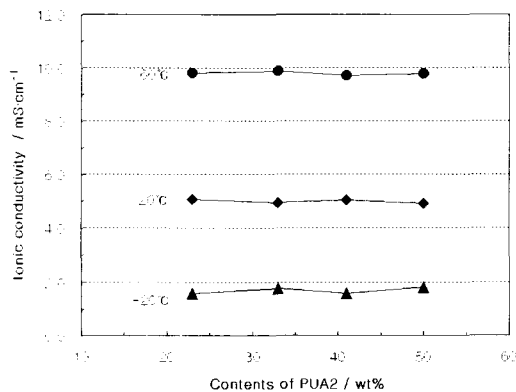


그림 5. PUA2의 함량과 이온전도도와의 관계(20°C).  
Fig. 5. Relationship between the ionic conductivity and the contents of PUA2.

또 다른 방법의 하나로 말단 2중결합의 수가 2개인 polyurethane acrylate (그림 5에서 PUA2로 표기)를 합성하여 말단 2중결합의 수가 3개인 polyurethane acrylate와 혼합하였다. 이는 가교밀도를 저하시켜 최종 반응물의 toughness를 향상시

키기 위함이었다. PUA2의 첨가 비율이 증가할수록 투명도는 증가하였으며, 겔의 상태는 더 sticky함을 육안으로 관찰하였다. 이 때의 이온전도도를 측정하였으며, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그 결과, 온도에 따라서 이온전도도는 크게 차이를 보이고 있으나, 말단 2중결합의 수가 다른 PUA의 혼합비에 따라서는 이온전도도가 크게 변화하지는 않았다.

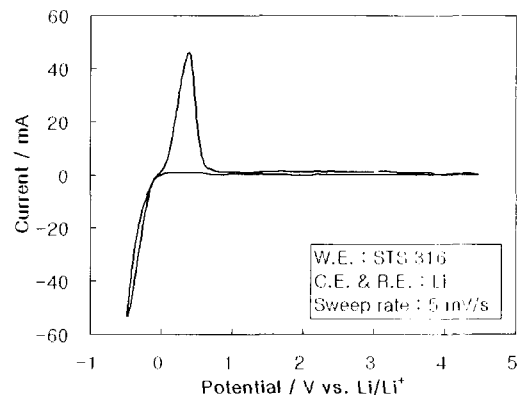


그림 6. SS/GPE/Li cell의 CV 결과 (25°C).  
Fig. 6. Cyclic voltammogram of stainless steel/GPE/Li cell at 25°C.

GPE의 전기화학적 안정성은 CV를 이용하여 평가하였다. 그림 6에는 SS 비대칭 전극을 사용하고, 전압범위 -0.5~4.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)에서 조사하였다. 그 결과, 약 0.5~4.5 V 사이에는 전류 피크가 관찰되지 않았다. 리튬코발트산화물을 정극활물질로 사용하는 리튬이온전지에서는 약 4.2V까지 충전을 하기 때문에 전기화학적 안정성에는 문제가 없는 것으로 판단된다[15, 16]. 전극의 주사시에 양극 전류피크와 음극 전류피크가 각각 -0.45 V 및 0.37 V에서 관찰되었다. 이 피크는 리튬의 용해와 석출에 의한 것으로 판단된다. 한편, urethane에 존재하는 NH와 Li이 반응하여 LiN과 물(H<sub>2</sub>O)이 형성되어 전기화학적 안정성이 낮다고 하는 지적이 있다[17]. 그러나, NH는 Li과 반응하는 것이 아니라 오히려 반발력이 작용할 것이다. 왜냐하면, NH 중의 N은 전기음성도가 커서 H의 전자밀도를 감소시킨다. 따라서 H는 δ<sup>+</sup>를 띄게 되며, COO<sup>-</sup>는 전자가 풍부하기 때문에 Li은 오히려 COO<sup>-</sup> 쪽으로 이동하게 된다[18]. 또한, 본 실험에 사용한 polyurethane acrylate에는 urethane linkage의 수가 ether

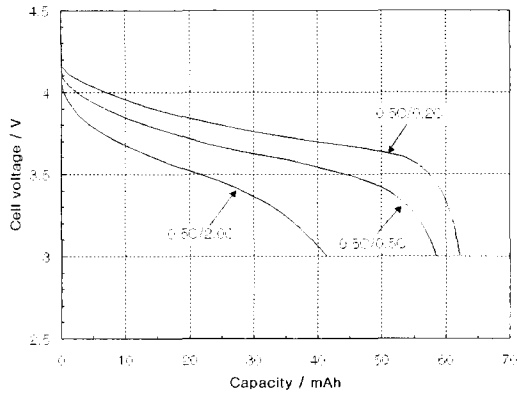


그림 7. LiCoO<sub>2</sub>/GPE/MCF cell의 방전율에 따른 방전곡선.

Fig. 7. Typical discharge curves for LiCoO<sub>2</sub>/GPE/MCF cell at various current densities at 25 °C.

inkage의 수에 비하여 훨씬 적기 때문에, H<sub>2</sub>O가 생성될 가능성은 매우 희박하다[13].

겔폴리머 전해질을 채운 리튬이온폴리머전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 LiCoO<sub>2</sub>/GPE/MCF 전지를 제작하였다. 전지는 약 60 mAh급이 제작되었다. 전극을 적층한 후 전구체를 일정량 주입한 후에 진공봉입을 실시하였다. 그 후 일정시간 aging을 시킨 후에 전지를 formation하고, 열충합 반응을 시켰다. 증합은 80 °C에서 60분 유지시켰으며, degassing 및 2차 진공봉입을 거쳐 전지를 완성하였다.

그림 7에는 방전전류에 따른 전지의 총방전 곡선을 나타낸 것이다. 총방전 전류는 초기용량의 0.2C, 0.5C, 2.0C의 전류를 이용하였다. 그 결과, 0.2C에서는 약 62 mAh, 0.5C에서는 약 55 mAh, 그리고 2.0C에서는 약 43 mAh의 용량을 나타내었다. 즉, 0.5C에서의 용량은 0.2C 용량의 약 89%를 나타냈다. 고율에서 용량이 감소하는 것은 겔폴리머 전해질에서 리튬이온의 확산속도가 낮은 것에 주로 기인하며[19], 전해액의 함침도 문제가 되는 것으로 판단된다.

전지는 상온에서 사용 되는 것이 아니라 경우에 따라서는 고온 또는 저온에서 사용되는 경우가 많다. 따라서, 전지 특성 중의 하나로 온도에 따른 용량변화와 거동을 알아보는 것이 중요하다. 그림 8에는 온도에 따른 전지의 총방전 곡선을 나타낸 것이다. 충전은 상온에서 실시하고, 특정온도의 향

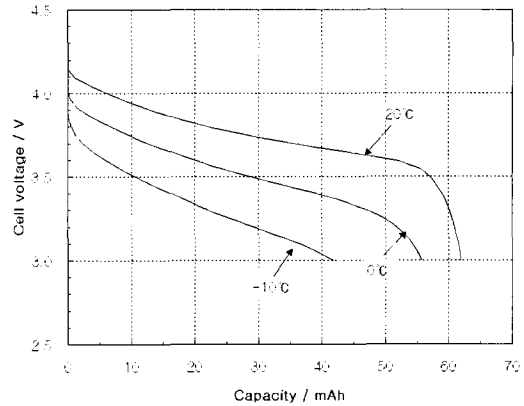


그림 8. LiCoO<sub>2</sub>/GPE/MCF cell의 온도에 따른 방전곡선.

Fig. 8. Typical discharge curves for LiCoO<sub>2</sub>/GPE/MCF cell at various temperatures.

온챔버 내부에 넣고, 약 3시간 유지한 후에 특정전류로 방전을 실시하였다. 그 결과, 20°C에서는 약 62 mAh, 0°C에서는 약 56 mAh, 그리고, -20°C에서는 약 42 mAh의 용량을 얻었다. 고율방전 및 저온방전 특성은 membrane형 겔폴리머 전해질을 사용하는 리튬이온폴리머전지에 비하여 우수하였지만, 액체 전해액을 사용하는 리튬이온전지에 비하여는 약간 낮은 특성을 나타내었다. 그러나, 저온에서의 방전특성은 겔폴리머 전해질을 최적화하고, 전구체의 최적 함침조건, 그리고 aging의 최적화를 통하여 개선할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

Polyurethane acrylate, HDDA 및 개시제로 구성된 전구체의 점도는 액체 전해액의 값과 거의 유사한 정도로 낮은 값을 나타내었다. PUA계 겔폴리머 전해액의 상온 이온전도도는  $4.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  정도로 양호하였으며, -20 °C에서도  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  대의 이온전도도 값을 나타내었다. GPE는 4.5V까지의 전압범위에서 전기화학적으로 안정하였다. LiCoO<sub>2</sub>/GPE/MCF 전지는 고율 및 저온에서도 양호한 방전 특성을 나타내었다.

향후, PUA계 겔폴리머 전해질의 증합반응과 리튬이온의 전도와의 관계를 규명하고, 상용화를 위하여는 사이클 특성과 swelling 특성 등의 평가도 필요하다.

### 참고 문헌

- [1] F. B. Dias, L. Plomp, and J. B. J. Veldhuis, "Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries", *J. Power Sources*, Vol. 88, No. 2, p. 169, 2000.
- [2] M. Kono, E. Hayashi, and M. Watanabe, "Preparation, mechanical properties, and electrochemical characterization of polymer gel electrolytes prepared from poly(alkylene oxide) macromonomers", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, No. 5, p. 1626, 1999.
- [3] K. M. Abraham and M. Alamgir, "Li<sup>+</sup>-conductive solid polymer electrolytes with liquid-like conductivity", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No. 5, p. L1657, 1990.
- [4] F. Boudin, X. Andrieu, C. Jehoulet, and I. I. Olsen, "Microporous PVdF gel for lithium batteries", *J. Power Sources*, Vol. 81-82, p. 804, 1999.
- [5] 이재안, 김종욱, 구할본, "리튬 폴리머전지용 PVDF/PAN계 고분자 전해질의 이온전도 특성", *전기전자재료학회논문지*, 13권, 4호, p. 306, 2000.
- [6] 김종욱, 성장호, 구할본, 박복기, "고체전지용 Li<sub>x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Composite 정극의 전기화학적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 11권, 9호, p. 733, 1998.
- [7] B. Scrosati, F. Croce, and L. Persi, "Impedance spectroscopy study of PEO-based nonocomposite polymer electrolytes", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 147, No. 5, p. 1718, 2000.
- [8] 김종욱, 문성인, 진봉수, 구할본, 윤문수, "이온전도성 Poly(ethylene oxide) 고분자 전해질의 전도특성", *전기전자재료학회논문지*, 8권, 4호, 1995.
- [9] E. Quartarone, C. Tomasi, P. Mustarelli, G. B. Appetecchi, and F. Croce, "Long-term structural stability of PMMA-based gel polymer electrolytes", *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 10-11, p. 1435, 1998.
- [10] M. Alamgir and K. M. Abraham, "Li ion conductive electrolytes based on poly(vinyl chloride)", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, No. 6, p. L96, 1993.
- [11] V. Arcella, A. Sanguineti, E. Quartane, and P. Mustarelli, "Vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymers as hybrid electrolyte components for lithium batteries", *J. Power Sources*, Vol. 81-82, p. 790, 1999.
- [12] H. Huang and S. L. Wunder, "Ionic conductivity of microporous PVDF-HFP/PS polymer blends", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, No. 3, p. A279, 2001.
- [13] H. Kim, J. Shin, S. Kim, G. Choi, S. Moon, S. Kim, and Y. Kim, "Electrochemical Properties of Cross-linked Polyurethane Acrylate-based Gel Polymer Electrolyte", *Proc. 2002Asian Conf. Electrochemistry*, p. 232, 2002.
- [14] S. Rajendran and T. Uma, "Lithium ion conduction in PVC-LiBF<sub>4</sub> electrolytes gelled with PMMA", *J. Power Sources*, Vol. 88, No. 2, p. 282, 2000.
- [15] M. L. Digar, S. L. Hung, T. C. Wen, and A. Gopalan, "Studies on cross-linked polyurethane acrylate-based electrolyte consisting of reactive vinyl/divinyl diluents", *Polymer*, Vol. 43, p. 1615, 2002.
- [16] C. Kim, B. Kim, and K. Kim, "Synthesis and characterization of polyether urethane acrylate-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-based polymer electrolytes by UV-curing in lithium batteries", *J. Power Sources*, Vol. 84, p. 12, 1999.
- [17] 박한수, 이갑열, 배상식, 조남주, "수분산 폴리우레탄을 기초로한 고체 고분자 전해질의 이온전도도와 전기화학적 안정성에 미치는 가소제의 효과", *한국전기화학회 2000춘계학술발표회초록집*, p. 105, 2000.
- [18] N. Wakawama, M. Ichigoku, and T. Ooshima, "General Chemistry", Tokyo Kagaku Douzin, p. 175, 2000.
- [19] D. W. Kim, "Electrochemical characterization of poly(ethylene-co-methyl acrylate)-based gel polymer electrolytes for lithium-ion polymer batteries", *J. Power Sources*, Vol. 87, p. 78, 2000.