

## Polyurethane기 겔폴리머 전해질을 이용한 Advanced Lithium-Ion Battery에 관한 연구

### A Study on Advanced Lithium-Ion Battery with Polyurethane-Based Gel Polymer Electrolyte

김현수, 문성인, 윤문수, 김상필

(Hyun-Soo Kim, Seong-In Moon, Mun-Soo Yun, and Sang-Pil Kim)

#### Abstract

In this study, polyurethane acrylate macromer was synthesized and it was used in a gel polymer electrolyte, and then its electrochemical performances were evaluated. LiCoO<sub>2</sub>/GPE/MCF cells were also prepared and their performances depending on discharge currents and temperatures were evaluated. Ionic conductivity of the gel polymer electrolyte with PUA at room temperature and -20°C was ca. 4.5 x 10<sup>-3</sup> S/cm and 1.7 x 10<sup>-3</sup> S/cm, respectively. GPE was stable electrochemically up to 4.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. LiCoO<sub>2</sub>/GPE/MCF cell showed a good 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 가능성을 배제할 수 없는 것이 문제점으로 지적되고 있다. 리튬고분자 전지는 고체전해질을 채용함으로써 이러한 누액의 가능성은 없으나, 고체전해질의 낮은 이온전도도로 인하여 전지의 특성이 좋지 않다<sup>1)~3)</sup>.

따라서, 고체전해질을 겔화시켜 사용하는 새로운 형태의 전지가 제안되어 이에 대한 연구개발이 활발하게 이루어져 왔다. 분리막의 역할도 하는 Film 형태의 겔폴리머전해질에 관하여는 이전부터 많은 연구결과가 발표되어 있으나, 그들의 상온 이온전도도는 10<sup>-4</sup> ~ 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup> 정도로 약간 낮은 것이 단점이다<sup>4)</sup>. P(VdF-HFP) 공중합체를 이용하는 하이브리드 폴리머 전해질은 높은 이온전도도와 양호한 기계적 특성을 보여준다<sup>5), 6)</sup>. 가교된

폴리머는 고분자가 유기용매에 용해되는 것을 억제시키고, 폴리머 매트릭스 내부에 액체전해액을 함지시키는 것을 도와주는 역할을 한다. 또한, 최근에서 액체전해액을 포함하는 경화성 혼합물을 주입한 후, 이를 경화시켜 전지 내부 전체를 일체화시키는 advanced lithium-ion battery (ALB)가 제안되고 있다.

본 연구에서는 polyurethane acrylate (PUA) macromer를 합성하고, 이를 이용한 겔폴리머전해질을 제조하여 그 전기화학적 특성에 대하여 조사하였다. 또한 이를 적용한 LiCoO<sub>2</sub>/GPE/MCF 전지를 제작하여 전지의 특성에 대하여도 평가하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 겔폴리머전해질의 합성 및 ALB의 제조

PUA는 2단계 반응으로 합성되었다. 즉, polyol과 다량의 diisocyanate를 반응시켜 prepolymer를 만들었고, 그 다음에 hydroxyethyl acrylate (HEA)와 반응시켜 NCO group을 capping하였다.

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

겔폴리머 전해질을 형성하기 위한 전구체는 액체 전해액, macromer, 반응성 개질제, 반응 개시제로 구성된다. 전해액으로는 1.0 M LiPF<sub>6</sub>/EC-PC-DMC-EMC를 사용하였다. PUA, 1,6-hexanediol dimetha-crylate (HDDA) 및 benzoyl peroxide (BPO)가 각각 macromer, 반응성 개질제, 및 개시제로 사용되었다. 겔폴리머 전해질은 80°C에서 90분간 열중합하여 제조하였다. LiCoO<sub>2</sub> (Umicore Korea) 및 MCF (milled carbon fiber, Petoca Materials Co.)가 각각 정극 및 부극활물질로 사용하여, LiCoO<sub>2</sub>/GPE/MCF 전지를 제작하였다.

### 2.2 겔폴리머 전해질 및 ALB의 특성평가

겔폴리머 전해질의 이온전도도는 Zahner Elektrik사의 IM6를 이용하여 측정하였다. 본 연구실에서 고안한 cell을 사용하고, SS blocking electrode를 이용하여, 전구체를 중합한 후 겔폴리머 전해질의 이온전도도를 여러 온도에서 측정하였다. Cyclic voltammetry는 potentiostat (EG&G사, model 273)을 이용하여, 전압범위 -0.5~4.5V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), 주사속도 5mV/s의 조건에서 실시하였다. 작용전극으로는 스테인레스합금을, 상대전극 및 참조전극으로는 리튬금속 포일을 사용하였다.

제조된 LiCoO<sub>2</sub>/GPE/MCF 전지는 Toyo사의 충방전시험기 (TOSCAT-3100K)를 이용하여 특성을 평가하였다. 전지의 충방전 특성으로는 방전전류 및 온도에 따른 충방전 특성이 주로 평가되었다.

### 3. 결과 및 고찰

겔폴리머 전해액에서 가장 중요한 특성의 하나는 이온전도도이다. GPE의 이온전도도는 AC impedance spectroscopy를 이용하여 측정하였다. 그림 1에는 겔폴리머 전해질의 온도에 따른 이온전도도를 나타낸 것이다. 그림에는 액체 전해액의 이온전도도도 참고로 나타내었다. 그리고, 반응성 개질제로 사용한 HDDA의 양에 따른 이온전도도도 같이 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, 겔폴리머 전해질의 이온전도도도는 온도가 증가할수록 증가함을 알 수가 있다. 그리고, 상온에서의 값은 약  $4.5 \times 10^{-3}$  S/cm 정도로 양호하다. 참고로 액체 전해액의 이온전도도는 약  $8.3 \times 10^{-3}$  S/cm 정도로 나타났다. 겔폴리머 전해질의 이온전도도 값은 이전에 membrane-type에서 보고되었던  $10^{-4}$  S/cm 대의 이온전도도 보다 매우 우수한 것으로, 이를 사용한 리튬이온폴리머 전지는 내부저항이 충분히 낮

다. 물론, 겔폴리머 전해질을 이용한 전지에서는 기계적 물성도 고려해야 한다.

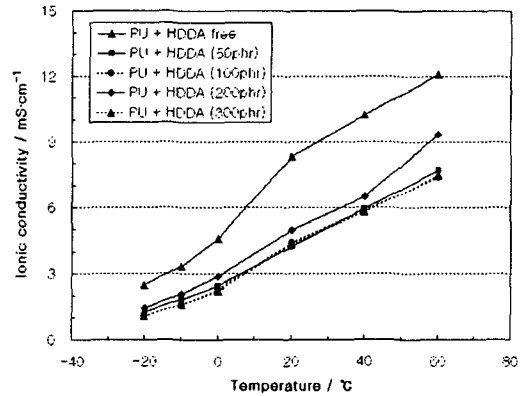


그림 1. 겔폴리머 전해질의 온도에 따른 이온전도도.  
Fig. 1. Arrhenius plot of the ionic conductivity for polymer gel electrolyte.

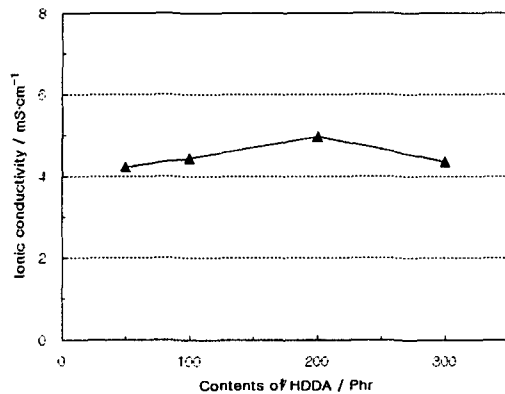


그림 2. HDDA의 함량과 이온전도도와의 관계(20°C).  
Fig. 2. Relationship between the ionic conductivity and the contents of HDDA.

그림 2에는 PUA에 혼합한 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 증가하였으며, HDDA의 양이 200 Phr일 때의 이온전도도가 가장 높은 값을 보여주었다.

GPE의 전지화학적 안정성은 CV를 이용하여 평가하였다. SS 비대칭 전극을 사용하고, 전압범위 -0.5~4.5V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)에서 조사하였다. 그 결과,

약 0.5~4.5V 사이에는 전류 피크가 관찰되지 않았다. 리튬코발트산화물을 정극활물질로 사용하는 리튬이온전지에서는 약 4.2V까지 충전을 하기 때문에 전기화학적 안정성에는 문제가 없는 것으로 판단된다

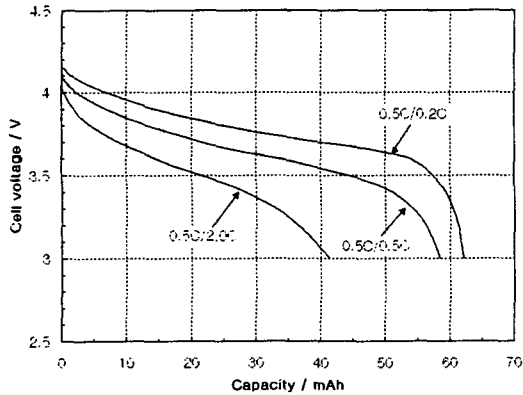


그림 3. LiCoO<sub>2</sub>/GPE/graphite cell의 방전율에 따른 방전곡선.

Fig. 3. Typical discharge curves for LiCoO<sub>2</sub>/GPE/graphite cell at various current densities at 25°C.

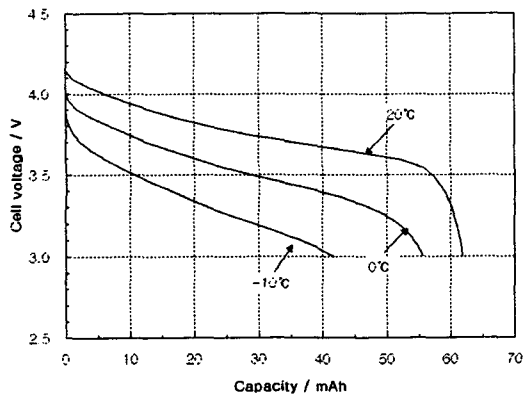


그림 4. LiCoO<sub>2</sub>/GPE/graphite cell의 온도에 따른 방전곡선.

Fig. 4. Typical discharge curves for LiCoO<sub>2</sub>/GPE/graphite cell at various temperatures.

젤폴리머 전해질을 채용한 ALB의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 60 mAh급 LiCoO<sub>2</sub>/GPE/MCF 전지를 제작하였다. 그림 3에는 방전전류에

따른 전지의 충방전 곡선을 나타낸 것이다. 충방전 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.

그림 4에는 온도에 따른 전지의 충방전 곡선을 나타낸 것이다. 충전은 상온에서 실시하고, 특정온도의 항온챔버 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. 방전율에 따른 특성에서와 마찬가지로 저온에서의 방전 용량은 만족할 만한 수준의 것은 아니다. 그러나, 저온에서의 방전특성은 젤폴리머 전해질을 최적화하고, 전구체의 최적 합침조건, 그리고 aging의 최적화를 통하여 개선할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

Polyurethane acrylate계 젤폴리머 전해액의 상온 이온전도도는  $4.5 \times 10^{-3}$  S/cm 정도였으며, -20°C에서의 이온전도도는  $1.7 \times 10^{-3}$  S/cm로 양호한 값을 나타내었다. GPE는 4.5V까지의 전압범위에서 전기화학적으로 안정하였다. LiCoO<sub>2</sub>/GPE/MCF 전지는 고율 및 저온에서도 양호한 방전 특성을 나타내었다.

#### 참고 문헌

- [1] F. B. Dias, L. Plomp, J. B. J. Veldhuis, *J. Power Sources*, Vol. 88, p. 169, 2000.
- [2] K. M. Abraham and M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, p. 1657, 1990.
- [3] F. Boudin, X. Andrieu, C. Jehoulet, and I. I. Olsen, *J. Power Sources*, vol. 81-82, p. 804, 1999.
- [4] M. Kono, E. Hayashi, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, p. 1626, 1999.
- [5] V. Arcella, A. Sanguineti, E. Quartane, and P. Mustarelli, *J. Power Sources*, vol. 81-82, p. 790, 1999.
- [6] H. Huang and S. L. Wunder, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, p. A279, 2001.