

## TMPTA계 겔폴리머 전해질의 전기화학적 특성

김현수, 김성일, 나성환, 문성인, 김영재\*

한국전기연구원, 새한에너지(주)\*

### Electrochemical Characteristics of TMPTA-Based Gel Polymer Electrolyte

Hyun-Soo Kim, Sung-Il Kim, Seong-Hwan Na, Seong-In Moon, and Young-Jae Kim\*

Korea Electrotechnology Research Institute, Saehan Eneritech\*

#### Abstract

본 연구에서는 trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)를 사용한 겔폴리머 전해질의 전기화학적 특성에 대하여 조사하였다. 겔고분자 전해질의 상온 이온전도도는 약  $5.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이었으며, 온도가 높아짐에 따라 이온전도도는 증가하였다. TMPTA계 겔고분자 전해질은 4.5V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)까지의 전위영역에서 우수한 전기화학적 안정성을 나타내었으며, TMPTA계 겔고분자 전해질을 적용한 리튬이온폴리머 전지의 고율 및 저온 방전특성은 양호하였다. 또한 사이클수명도 200 사이클이 진행된 후에도 초기용량의 약 94%라는 높은 용량유지율을 나타내었다.

**Key Words** : Trimethylolpropane triacrylate, 겔폴리머 전해질, 리튬이온폴리머 전지, 단량체, 율특성

#### 1. 서론

리튬이온전지는 우수한 특성으로 인하여 휴대폰, PDA, 노트북 PC 등 휴대용 전자기기에 많이 사용되고 있다. 그러나 최근에는 누액가능성을 배제하고 안전성이 높은 전지를 구현하기 위하여 액체 전해액을 겔화한 겔폴리머 전해질 (gel polymer electrolyte, GPE)을 채용한 리튬이온폴리머 전지가 많이 연구되고 있다 [1]. GPE에 사용되는 고분자로는 polyethyleneoxide (PEO) [2, 3], polyvinylidene fluoride (PVdF) [1], polyacrylonitrile (PAN) [4], polymethylmethacrylate (PMMA) [5] 등이 있으며, 고분자 매트릭스의 말단에 관능기를 2개 이상 도입하여 가교구조로 만든 GPE에 대해서도 보고되고 있다 [6, 7]. 이러한 가교구조를 만들기 위해 acrylate에 의한 비닐중합 이외에 urethane반응, lactone반응 등의 가교반응을 이용하여도 가능하다. 또한, polyethyleneoxide (PEO)는 전기화학적 안정성이 뛰어나고, ether의 C-O결합은 반응성이 낮은 결합 ( $360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 중의 하나이며, 또한 액체전해액 내의 카보네이트

류 용매와의 상용성이 우수하다. Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)는 이러한 PEO의 장점을 가지며 동시에 삼관능기에 의해 견고한 가교구조를 형성할 수 있을 것으로 예상된다.

본 실험에서는 TMPTA를 이용하여 가교형 겔고분자 전해질을 합성하였으며, 그에 대한 전기화학적 특성과 이를 적용한 전지의 성능에 대하여 평가하였다.

#### 2. 실험

전해액으로는 제일모직사의 1.1M LiPF<sub>6</sub>/EC+PC+DMC+EMC+DEC (30:10:10:30:20 wt%)을 사용하였다. 단량체로는 TMPTA (Aldrich사), 개시제로는 bis(tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate (BBP)를 사용하였다. 개시제는 단량체의 2 wt%를 사용하였고, 중합은 60°C에서 하였다. 정극과 부극 활물질로는 LiCoO<sub>2</sub>와 인조흑연을 각각 사용하였다.

겔고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 측정하기 위하여 Zahner elektrik사의 IM6를 사용하여

cyclic voltammetry (CV)를 하였다. 작업전극으로는 스테인레스 전극을, 기준전극과 상대전극으로는 Li 금속 전극을 사용하였고,  $5\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ 의 주사속도로  $-0.5\text{ V} \sim 4.5\text{ V}$  (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 범위에서 전압변화에 따른 전류의 변화를 조사하였다.

젤고분자전해질의 이온전도도의 측정은 IM6를 사용하여 교류임피던스법으로 측정하였다. 교류전압의 진폭은  $10\text{mV}$ 로 하였고, 주파수 영역은  $100\text{mHz} \sim 2\text{MHz}$ 로 하였다.

합성된 젤고분자전해질을 적용한 리튬이온폴리머전지의 율특성, 온도특성, 사이클특성은 Maccor사의 4000 series를 사용하여 측정하였다. 율특성은 0.2, 0.5, 1.0, 2.0C의 전류율에서, 온도특성은  $-20, -10, 0, 20^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다. 사이클특성은 0.5C 전류율로 충방전을 하여 방전거동을 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

중합 후 얻어진 젤고분자전해질은 약간의 흰색을 띠고 있었다. 이는 network polymer가 형성되면서 액체전해액과 부분적인 상분리가 일어났기 때문으로 생각된다. 젤고분자전해질을 glass tube내에서 중합하여 단량체 및 개시제의 함량, 그리고 중합온도를 결정하였다. TMPTA의 경우 액체전해액 대비 1 vol% 이상일 때 백색을 띠는 젤고분자전해질이 얻어졌다. 하지만 단량체를 1% 첨가하였을 경우에는 여분의 액체전해액이 남아있었다. 2% 이상에서는 큰 차이를 보이지 않았으며, 중합되어진 젤고분자전해질의 기계적 물성 또한 동일하였다. 따라서 본 실험에서는 개시제의 함량을 2wt.%로 고정하였다. 중합 시 온도는 개시제의 분해온도 ( $40^\circ\text{C}$ ) 보다 높은  $50, 60, 70^\circ\text{C}$ 에서 실험을 진행한 결과  $50^\circ\text{C}$ 에서의 경우 젤이 형성되는 시간이 3시간 30분 이었고,  $60^\circ\text{C}, 70^\circ\text{C}$ 일 경우에는 1시간 이내로 단축되었다. 리튬이온전지의 경우 온도가 상승함에 따라 부극과 액체전해액의 반응, 분리막의 용해, 리튬염과 용매와의 반응 등으로 인해 전지성능이 열화될 수 있기 때문에 이러한 조건을 고려하여 중합온도는  $60^\circ\text{C}$ 로 하여 실험을 진행하였다.

젤고분자전해질의 이온전도도는 AC impedance spectroscopy를 이용하여 측정하였으며, 그림 1에 온도에 따른 이온전도도를 나타내었다. 젤고분자전

해질의 이온전도도는 상온에서  $5.0 \times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 의 양호한 값을 나타내었다. 더욱이  $-20^\circ\text{C}$ 라는 저온에서도 이온전도도가 약  $1.5 \times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  이상으로 매우 높은 값을 나타내었다. 참고로 같은 SS blocking electrode에서 액체전해액의 이온전도도를 측정했을 때,  $8.3 \times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 이었다. 그림 2에서 보면 알 수 있듯이, 이온전도도의 로그값을 온도의 역수에 대해 plot해 보면 거의 직선이다. 즉, 젤고분자전해질이 아래니우스방정식을 잘 따르고 있다. 단량체의 분자구조가 상대적으로 유연한 TMPETA계 젤고분자전해질의 경우 TMPTA보다 조금 더 높은 이온전도도를 나타내었다. 이는 전해질과 전극과의 계면접착력과 젤고분자전해질의 가교점간의 거리, 즉 chain length와 관련이 있다. 유연한 물성을 가지는 TMPETA계 젤고분자전해질은 전극과의 계면저항이 상대적으로 작고, TMPTA보다 긴 chain length로 인해 mobility가 양호하여 이온의 이동이 유리한 것으로 생각된다.

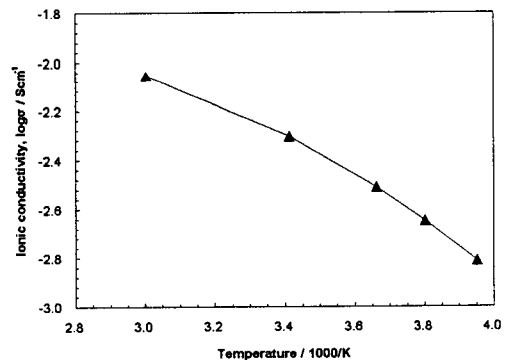


그림 1. 젤폴리머전해질의 온도에 따른 이온전도도 변화.

젤고분자전해질의 전기화학적 안정성은 CV를 이용하여 조사하였으며, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 0 V 부근에서 리튬의 산화와 환원에 관련된 피크를 제외하고는 안정한 것을 알 수 있다. 현재 상업적으로 사용되고 있는 카보네이트계 액상 전해액 시스템은 리튬 기준전극 대비 4.5 V 이상에서 분해를 시작하지만 본 연구에서 합성한 젤고분자전해질의 경우 4.5 V 부근에서도 전해액의 산화 피크가 관찰되지 않았다. 일반적으로 리튬코발트산화물을 정극으로 사용하는 리튬2차전지에서의 작동

전압은 4.2 V 이하이므로 전지 적용시 전기화학적 안정성에는 문제가 없는 것으로 판단된다 [7].

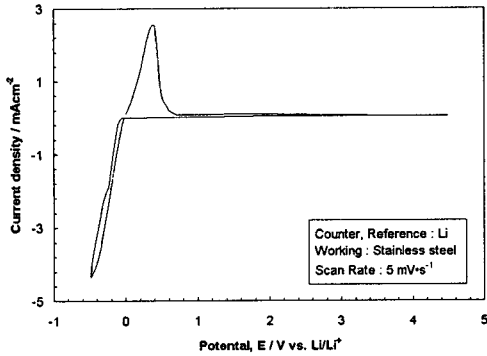


그림 2. 스테인레스강/젤고분자전해질/리튬 셀의 cyclic voltammogram.

젤고분자전해질을 채용한 리튬이온폴리머전지의 특성을 평가하였다. 정극활물질로  $\text{LiCoO}_2$ 를, 부극 활물질로 인조흑연을 각각 사용한 전극을 제조하였으며, Al과 Ni을 각각 전극 tab으로 사용하였다. 제조된 전극을 separator와 함께 적층하였다. 적층되어진 전극을 라미네이트 필름내에 삽입한 후 액체 전해액, 단량체, 개시제로 이루어진 precursor를 넣고 sealing한 후, 전극 내부로 함침 시키기 위해 3일간 aging시켰다. 그 후 formation과정과 curing, 그리고 degassing 및 vacuum sealing 공정을 거쳐 전지를 완성하였다. 리튬이온전지에서  $\text{LiPF}_6$ 와 물과의 반응에 의해 가스가 발생하여 전지에 치명적인 영향을 줄 수 있기 때문에 모든 공정은 드라이룸에서 행하여졌다.

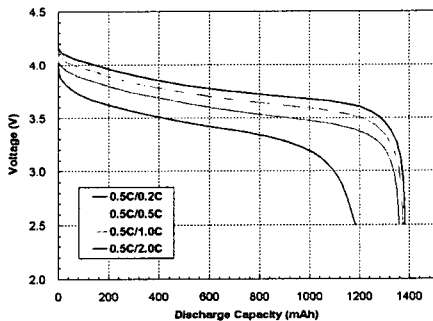


그림 3. TMPTA계 리튬이온폴리머전지의 방전율에 따른 방전거동.

그림 3은 방전전류에 따른 리튬이온폴리머전지의 방전거동을 나타낸 것이다. 저율로 방전 시 초기용량과 비슷한 용량을 나타내었으나, 2.0C로 방전 시에는 용량이 감소하였다. TMPETA를 적용한 전지에서 2.0C로 방전 시 용량은 0.2C 방전용량 대비 약 98% 정도로 LIB의 성능과 거의 비슷한 수준을 나타내었다. 그러나, TMPTA의 경우 그 감소의 폭이 더 컸다. 이는 고율에서 높은 가교밀도에 기인한 전지의 내부저항 때문에 리튬이온의 확산 속도가 낮아진 것 때문이라고 생각된다 [8].

리튬이온전지는 상온뿐만 아니라 다양한 온도에서 사용되어지며, 특히  $-20^\circ\text{C}$  이하의 온도에서는 전해액의 이온전도도 감소에 따라 전지의 방전용량이 급격히 감소한다. 이 때문에 많은 사람들이 저온에서의 전지 특성을 개선하기 위해 다양한 연구를 하고 있다. 그림 4는 다양한 온도에서의 전지의 방전 용량을 나타낸 것이다. 충전은 상온에서 행하였으며 0.5C율로 충방전을 하였다. 상온에서의 방전용량 대비  $-20^\circ\text{C}$ 에서의 방전용량은 TMPTA의 경우 약 67%였으며, TMPETA의 경우는 94%였다.

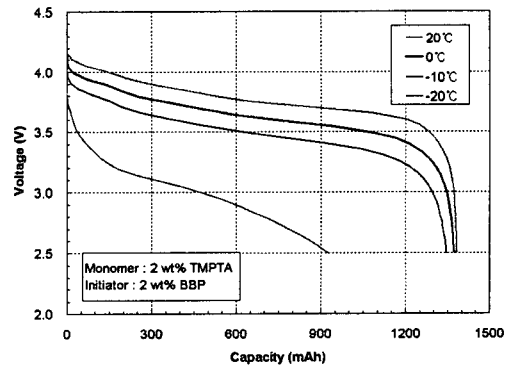


그림 4. TMPTA계 리튬이온폴리머전지의 온도에 따른 방전거동.

그림 5는 TMPTA계 젤고분자전해질을 적용한 리튬이온폴리머전지의 사이클 수명을 나타내었다. 전지는 초기 200 사이클이 진행될 때까지는 초기 용량 대비 약 94% 수준의 양호한 방전용량을 나타내었다. 충방전 사이클 초기에는 TMPETA계 젤고분자전지의 방전용량이 TMPTA계에 비해 높았으나 사이클이 진행됨에 따라 용량 감소 폭이 크게 나타났다. 이것은 TMPTA계 젤고분자전해질의

polymer matrix 구조가 강직하여서 이온전도도나 저온특성에는 불리하지만 기계적 물성이 우수하여 충방전이 진행됨에 따른 전기적 충격이나 전지 내부에서 발생할 수 있는 부반응에 대한 내성이 좋기 때문인 것으로 생각된다. 리튬이온전지가 사이클이 진행됨에 따라 방전용량이 감소하는 근본적인 이유는 충방전이 진행되면서 리튬이온이 부극 내부로 intercalation되지 못하고 부극 표면에 비가역적으로 석출이 되면서 표면에 쌓이게 되는 것이 주원인의 하나로 알려져 있다. 실제로 사이클시험이 끝난 전지를 분해하여 전극표면을 관찰하였는데, 부극 표면에서 이러한 리튬이 석출되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

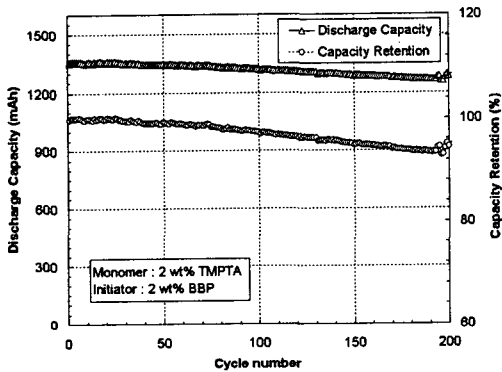


그림 5. TMPTA계 리튬이온폴리머전지의 사이클 특성.

#### 4. 결론

본 연구에서는 TMPTA를 사용하여 가교화된 겔폴리머전해질을 제조하고, 이의 특성과 이를 적용한 리튬이온폴리머전지의 특성을 조사하였다.

단량체의 첨가량이 액체전해액 대비 2 vol% 이상일 때 겔화가 가능하였다. 합성되어진 겔고분자전해질의 이온전도도는 온도가 높아짐에 따라 증가하였고, 상온에서  $5.0 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 의 양호한 값을 나타내었다.  $-20^\circ\text{C}$ 에서도 약  $1.5 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  이상으로 양호하였다. 겔고분자전해질의 전기화학적 안정성을 CV를 통해 조사한 결과,  $-0.5 \sim 4.5\text{V}$  (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )의 전위영역에서 우수한 전기화학적 안정성을 나타내었다. 겔고분자전해질을 적용한 리튬이온전지의 2.0C의 고율방전 용량은 저율(0.2C)에 대비 약 86%로 양호한 결과를 나타내었다. 상온대비 저온( $-20^\circ\text{C}$ )에서의 방전용량은 약

67%였다. 사이클 수명 특성의 경우 200 사이클이 진행 시 초기용량 대비 약 94%의 용량유지율을 나타내었다.

#### 참고 문헌

- [1] F. B. Dias, L. Plomp, and J. B. J. Veldhuis, *J. Power Sources*, 88, p. 169, 2000.
- [2] P. P. Prosini, S. Passerini, *J. Power Sources*, 146, p. 65, 2002.
- [3] M. Kono, M. Nishiura, E. Ishiko, T. Sada, *Electrochim. Acta*, 45, p. 1307, 2000.
- [4] K. M. Abraham and M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.*, 136, p. 1657, 1990.
- [5] H. Kim, J. Shin, S. Moon, and S. Kim, *Electrochim. Acta*, 48, p. 1573, 2003.
- [6] M. Morita, A. Tanaka, N. Yoshimoto, M. Ishikawa, *Solid state Ionics*, 152, p. 161, 2002.
- [7] M. L. Digar, S. L. Hung, T. C. Wen, and A. Gopalan, *Polymer*, 43, p. 1615, 2002.
- [8] D. Kim, *J. Power Sources*, 87, p. 78, 2000.