

이온성 액체를 함유한 고분자 겔 전해질의 특성연구

류상욱[†] · 송의환^{*}

충북대학교 공과대학 화학공학부, *삼성SDI 중앙연구소
(2007년 11월 14일 접수, 2007년 12월 3일 채택)

Characterization of Ionic Liquid Contained Polymer Gel Electrolyte

Sang-Woog Ryu[†] and Eui-Hwan Song^{*}

School of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361–763, Korea

*Samsung SDI Corporate R&D Center, Suwon, Gyeonggi 443–731, Korea

(Received November 14, 2007; Accepted December 3, 2007)

초록 : 이온성 액체인 *N*-methoxymethyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoro-methanesulfonyl)imide (MPSI)를 첨가제로 함유하는 acrylate 계열의 단량체를 다관능기형 acrylate 가교제와 함께 carbonate 용매에서 중합, 겔형의 고분자 전해질을 합성하였다. 고분자 전해질의 이온전도성은 고분자의 함량, 가교제의 종류, 이온성 액체의 함량에 따라 측정되었으며, 인장강도를 조사하여 고분자 및 이온성 액체의 함량이 기계적 물성에 미치는 영향을 파악하였다. 그 결과 성분의 최적화는 고분자 함량 15 wt%, 이온성액체 30 wt% 그리고 5 wt%의 가교제를 함유한 겔 전해액으로 달성되었고, 0.5 MPa의 기계적 물성과 0.8 mS/cm의 우수한 상온 이온 전도도를 나타내었다.

Abstract : Acrylate polymer gel electrolytes containing *N*-methoxymethyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoro-methanesulfonyl)imide (MPSI) as an ionic liquid were synthesized by solution polymerization in the presence of carbonate solvent. Ionic conductivity and mechanical properties of the polymer gel electrolytes were investigated by impedance analyzer and universal testing machine as a function of the amount of polymer, and ionic liquid and type of crosslinker. The maximum ionic conductivity of polymer gel electrolytes was 0.8 mS/cm at 25 °C with 15 wt% of polymer, 30 wt% of ionic liquid and 5 wt% of crosslinker. The mechanical analysis showed that the tensile strength of polymer gel electrolytes increased with additional polymer contents and had the maximum value of 0.5 MPa with a reasonable ionic conductivity.

Keywords : ionic liquid, polymer gel electrolyte, ionic conductivity, tensile strength, electrochemical stability.

서 론

P. Wright과¹ M. Armand에² 의해 polyethyleneoxide(PEO)가 알칼리 금속과의 착체형성을 통해 이온을 전달한다는 개념이 보고된 이후, 고분자 전해질에 관한 많은 연구들이 진행되어 고체 리튬전지,³ 염료감응형 태양전지,⁴ 커패시터, 센서 등⁵ 전기화학적 장치에 대한 응용이 다양하게 전개되고 있다. 전해질 분야에 대한 고분자의 응용은 휘발성 액체의 사용을 최소화하여 전지시스템에 대한 안전성을 향상시킬 수 있다는 점과 함께 필름형태로의 제작을 통한 형상의 자유성, 코팅을 통한 박막 성형성 및 고에너지 밀도화, 전기화학적 안정성 등, 많은 부가적 이점이 있다. 하지만, 고분자 기질은 대체적으로 낮은 유동성 및 높은 점도를 가지고 있어서 이온의 이동이 액체처럼 이루어 질 수 없다는 문제점이 있다.⁶ 특히 점도가 더욱 증가하는 저온 영역에서의 낮은 이온 전도도는 고분자 전지의 상업화가 힘들어

지는 가장 큰 원인중의 하나로 인식되고 있다. 또한 PEO를 기반으로 하는 고분자 전해질은 분자량이 커질 경우 결정성이 증가하여 리튬 이온의 이동을 더욱 방해하게 된다.⁷ 이를 해결하기 위해 PEO를 가지고 분자(branched polymer)로 유도하거나,^{8,9} 가교결합^{10,11} 혹은 블록공중합체의^{12–14} 형태로 치환하여 결정성을 감소시키고 동시에 기계적 강도를 증가시키는 연구들이 진행되어왔다. 한편, 기계적 강도를 가지는 기질내에 액체 전해질을 함유하는 고분자 겔 전해질은 고체 고분자 전해질 개발의 중간단계로서 의미를 가지지만, 상업적으로는 폭넓게 이용되고 있는 방법이다.^{15–17} 특히 액체 전해액이 가지는 누액 현상과 전해질의 기계적 강도에 대한 개선을 통하여 파우치(pouch) 형의 전지가 제작 되면서 그 수요가 폭발적으로 증가하고 있는 추세다. 나아가 이온성 액체를 겔 내에 도입하는 연구 또한 차세대 고안전성 전지에 대한 개발의 일환으로 진행되고 있으며, 현재 염료감응형 태양전지 분야에 대한 응용으로 확대되고 있다.¹⁸ 이온성 액체는 green solvent로서 우수한 화학적, 열적 안정성, 불연성, 고이온 전도성, 높은 재활용성 및 낮은 증기압을 가지는 상온 액체형의

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: swryu@chungbuk.ac.kr

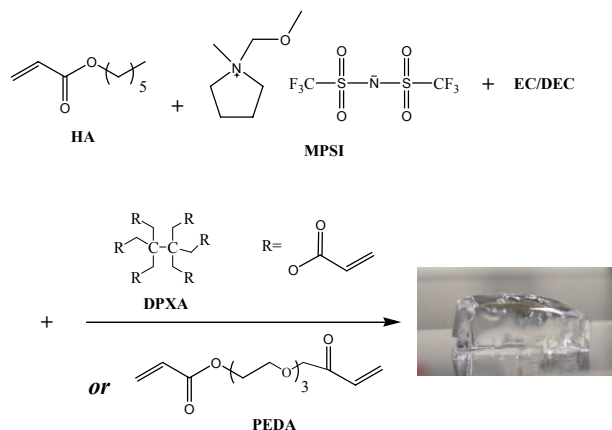
이온 화합물로서 많은 장점을 가지고 있지만 몇 가지 문제점(예를 들면 낮은 염의 용해도, 높은 점도, 전기화학적 안정성)도 동시에 보유하고 있다.¹⁹ 이 가운데, 용해도와 점도는 이온성 액체의 분자설계를 통해 어느 정도 조절이 가능하지만 전기화학적 안정성 분야에는 해결되어야 할 부분이 아직 많이 남아있다.²⁰ 특히 탄소를 음극 활물질로 이용하는 리튬이온 전지에서 이온성 액체는 리튬 이온과 경쟁적으로 intercalation 반응에 참여, 전지의 용량을 감소시키고 음극 구조를 파괴하는 등, 전반적으로 전지특성을 크게 저하시키는 원인으로 인식되어 있다.²¹ 그 대표적인 예가 1-ethyl-3-methyl imidazolium 계열의 이온성 액체이다. 이들은 낮은 점도와 높은 이온 전도도를 나타내지만 Li/Li⁺ 대비 0.6 V에서 환원되어 탄소계열의 음극 활물질에 intercalation되는 부반응이 관찰되고 있다.²² 이러한 문제를 해결하기 위해 SOCl₂²³ 혹은 vinylene carbonate (VC) 등의²⁴ 음극 피막 형성제를 첨가제로 도입하는 연구가 진행 중이지만 실용적 응용이 가능한 수준의 연구결과는 아직 나오지 않고 있다. 따라서 이온 전도도가 imidazolium 계열의 이온성 액체에 비해 다소 낮지만 탄소계 음극에 대한 intercalation 반응이 없는 대체 이온성 액체의 개발이 활발히 진행 중이며, 최근 tetra-alkyl ammonium, pyrrolidinium, piperidinium 계열의 이온성 액체 화합물에서 우수한 전기화학적 안정성이 관찰되었다.²⁵⁻²⁷

본 연구에서는 전기화학적 안정성이 확인된 pyrrolidinium 계열의 이온성 액체인 *N*-methoxymethyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (MPSI)를 도입한 고분자 겔 전해질을 합성하여 우수한 기계적 강도, 높은 이온 전도성 및 안정적인 전기화학적 특성을 동시에 만족시키는 성분비를 조사하였다. 구체적으로, 단량체의 함량, 가교제의 종류 및 이온성 액체의 농도를 변화시키면서 가교형 아크릴레이트 고분자를 합성하였으며, 이들 변수들을 조절하여 높은 이온 전도도 및 우수한 기계적 물성이 구현되도록 하였다. 또한 이온성 액체와 합성된 고분자 겔 전해질의 전기화학적 안정성을 측정하여, 리튬이온 이차 전지에 대한 적용가능성을 검토하였다.

실 험

재료. 단량체인 hexyl acrylate(HA)는 Aldrich사의 순도 98%의 것을 사용하였으며 개시제는 Aldrich사의 Luperox 224(4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone의 34 wt%)를 정제 없이 사용하였다. 가교제는 Aldrich사의 poly(ethylene glycol) diacrylate (PEDA, $M_n \approx 258$ g/mol)과 Q & Top사의 dipentaerythritol hexa acrylate(DPXA, $M_n = 534$ g/mol)를 사용하였다. 이온성 액체인 MPSI는 Merch(독일)사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 전해액은 lithium hexafluoro phosphate(LiPF₆) 1 M이 녹아 있는 ethylene carbonate(EC), diethylene carbonate(DEC), 3 : 7(v/v) 혼합용액을 사용하였으며, 제일모직으로부터 공급받았다.

전해질 합성. 고분자 전해질의 합성은 초고순도 아르곤 분위기의 글로브박스에서 진행되었다. 먼저 20 mL vial에 이온성액체, 단량체, 가교제를 전해액에 충분히 용해시킨 뒤, 실온에서 개시제를 투입하여 밀봉하였다. 다음으로 공기와의 접촉을 차단한 상태에서 반응물이 밀봉된 vial을 65 °C의 오븐에서 넣고, 10시간 동안 가열하였다. 사용된 시약과 중합과정 및 합성된 고분자 겔을 Scheme 1에 나



Scheme 1. Chemicals and polymerization procedure of polymer gel.

타내었다.

전기화학적 측정. 이온 전도도 측정을 위해 중합된 고분자 전해질은 글로브박스에서 두께 1 mm, 넓이 3.14 cm²의 크기로 채단되어 전도도 측정장치인 symmetric SUS 316 셀에 삽입하였다. 공기와의 접촉을 차단한 상태에서 측정장치는 임피던스 측정기(Solartron, potentiostat model Multi 1470E와 frequency response analyzer 14552, England)에 연결되어 교류 5 mV의 amplitude를 가지고 1 Hz~1 MHz의 범위에서 sweep 되었다. Cyclic voltametry(CV)는 백금 wire 혹은 흑연을 작용전극, 리튬 금속을 각각 대전극 및 기준전극으로 사용한 3전극 셀을 이용하여 5 mV/s의 속도로 측정되었다.

인장강도 측정. 중합된 고분자의 인장강도는 시편을 ASTM D638V에 의거 폭 3.18 mm, 두께 1 mm로 채단하여 만능시험기(Instron, model 3344)에 장착하고 crosshead 100 mm/min의 속도로 측정되었다.

결과 및 토론

이온 전도도에 대한 고분자 함량의 영향. Figure 1은 HA 함량별 상온 이온 전도도의 결과를 나타낸 것이다. 사용한 EC/DEC 액체 전해액 자체의 상온 이온 전도도가 6 mS/cm임을 고려할 때, 고분자의 첨가에 의한 이온 이동성의 감소를 확인할 수 있다. 또한 고분자의 함량이 2, 5, 10, 14, 20 wt%로 증가할수록 전해액내 고분자 사슬의 증가에 의한 이온 전도도의 감소가 관찰된다. 하지만, 20 wt%까지 고분자 함량을 증가시켜도 실제적으로 측정되는 이온 전도도의 값이 1.3 mS/cm로서 응용의 한계로 인식되는 1 mS/cm보다 높은 것을 알 수 있다. 가교제가 이온 전도도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 PEDA 함량을 5, 10 wt%로 변화시킨 결과도 Figure 1에 나타내었다. 가교제는 불포화 이중결합을 가지는 acrylate로서 자체가 고분자를 구성하는 단량체이다. 따라서 가교제 역시 이온전도의 저항체로 작용하며, 예상대로 가교제의 함량이 큰 경우, 이온 전도도의 감소폭이 커지는 것을 확인할 수 있다. 흥미롭게도 Figure 2에 나타난 것처럼, 고분자의 함량이 2 wt%의 경우 고분자 사슬이 부족하여 구조적으로 안정한 겔이 되지 않았으며, 5에서 14 wt%까지는 투명한 겔, 20 wt%에서는 불투명한 겔이 형성되었다. 이러한 결과로부터 고분

자가 액체 전해액을 내부에 포함하기 위해서는 어느 정도 이상의 함량이 필요하지만, 필요 이상으로 많이 함유할 경우, 액체 전해액과 고분자 전해액간의 상분리 현상이 심화되어 균일한 겔을 형성하는데 어려움이 있음을 알 수 있다.

이온성 액체의 영향. 본 실험에서 사용한 이온성 액체 MPSI는 상온 이온 전도도가 3.9 mS/cm로서, EC/DEC계열의 액체 전해액에 비해 낮은 값을 가지므로 고분자 전해액 내에 이온성 액체를 포함시킬 경우, 전반적인 이온 전도도 감소가 예상되며 그 결과를 Figure 3

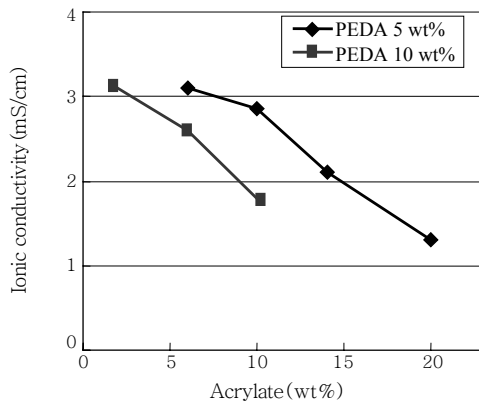


Figure 1. Conductivity of polymer gel electrolyte measured at room temperature as a function of acrylate and crosslinker content.

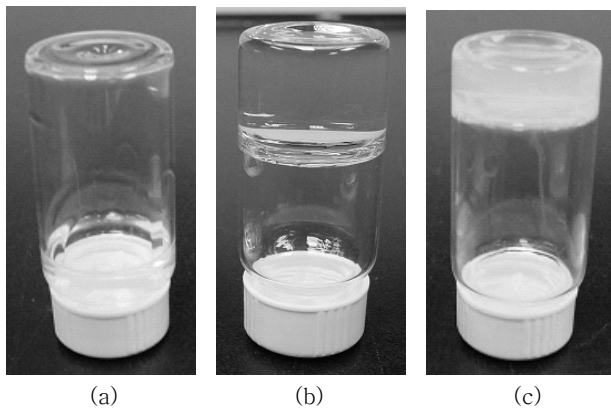


Figure 2. Polymer electrolytes synthesized by radical polymerization with the acrylate content of (a) 2, (b) 14, and (c) 20 wt%.

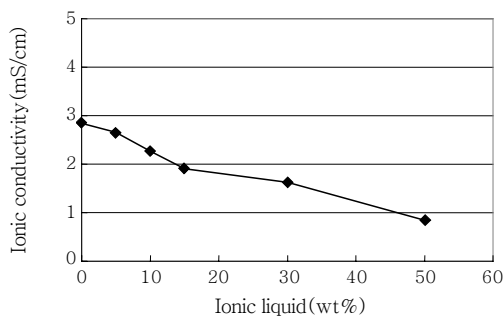


Figure 3. Conductivity of polymer gel electrolytes (10 wt% of HA and 5wt% of PEDA) as a function of ionic liquid content measured at room temperature.

에 나타내었다. 앞 실험을 바탕으로 HA 10 wt%, PEDA 5 wt%의 조성에서 MPSI의 함량을 변화시킨 결과, 이온성 액체의 함량이 증가함에 따라 겔의 이온 전도도가 점진적으로 감소하지만 50 wt% 함량에서도 0.9 mS/cm의 높은 값을 나타낸다. 또한 30 wt%의 이온성 액체 함유량까지 감소되는 기술기가 완만하게 진행됨을 알 수 있다. 이 결과는 고안전성 전지 개발을 위해 가연성 액체 전해질을 난연성 이온성 액체로 대체하는 연구에 있어서 첨가될 수 있는 이온성 액체의 양을 결정하는 자료로 활용이 될 수 있을 것이다. 물론, 이온성 액체의 존재에 기인한 음극 및 양극 물질들의 전기화학적 거동에 대한 세밀한 조사가 필요할 것이다.

고분자 전해질의 기계적 강도. 합성된 고분자 겔 전해질은 상온에서 안정적인 형태를 유지할 수 있지만 나아가 상업적인 응용을 위해 우수한 기계적 강도를 보유해야 한다. 이를 위하여 이온성 액체의 함량을 30 wt%로 고정시키고 고분자의 함량 및 가교제의 종류를 변수로 하여 다양한 고분자 겔 전해질을 합성, 기계적 강도에 미치는 영향을 두께 1 mm의 필름으로 제작하여 측정하였다. 먼저 Figure 4에 HA의 함량에 대한 Young 탄성률의 영향을 나타내었다. 가교제로 PEDA 5 wt%를 사용한 이 실험에서는 HA의 함량을 각각 10, 20, 40 wt%로 증가시키기에 따라 Young 탄성률 역시 0.012, 0.025, 0.033 MPa로 증가함을 확인할 수 있다. 겔 전해액 내에서 인장에 대항하는 것은 고분자 전해질의 역할이다. 따라서 고분자의 함량이 증가할수록 인장강도가 증가하며, 그에 따른 변형(strain)의 증가도 관찰된다. 따라서 우수한 기계적 물성을 목표로 한다면 고분자의 함량을 증가시키는 것이 유리함을 알 수 있다. 다음으로 가교제의 종류가 기계적 강도에 미치는 영향을 파악하기 위해 DPXA와 PEDA를 변수로 하여 고분자 겔 전해질을 합성, 그들의 인장강도를 Figure 5에 나타내었다. Figure 4에서도 나타난 것처럼, PEDA 5 wt% 및 10 wt%의 HA를 함유한 겔 전해질은 0.012 MPa의 Young 탄성률을 보여주며 고분자의 함량이 증가하면 동시에 탄성률도 증가하는 경향이 나타난다. 그런데, 가교제를 DPXA로 교체한 실험에서 동일한 고분자의 함량임에도 불구하고 Young 탄성률이 0.13 MPa로 10배 이상 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 PEDA와 DPXA의 구조적 차이로부터 해석할 수 있다. PEDA는 2개의 기능성 이중결합기를 함유한 가교제이다. 따라서 가교밀도가 상대적으로 낮을 수 밖에 없고, 고분자 사슬이 펼친형태(extended chain formation)로 존재할 가능성이 높다. 그에 반해 DPXA는 6개의 기능성 이중결합을 가지고 있어

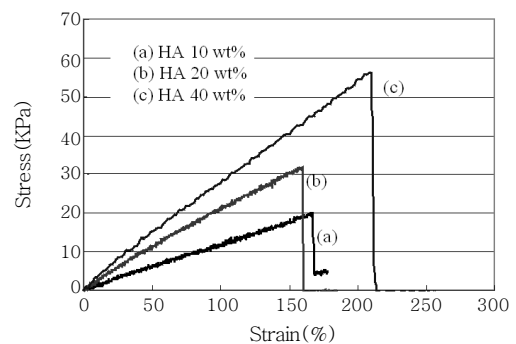


Figure 4. Stress-strain curves of polymer gel electrolytes as a function of polymer content as a function of HA content.

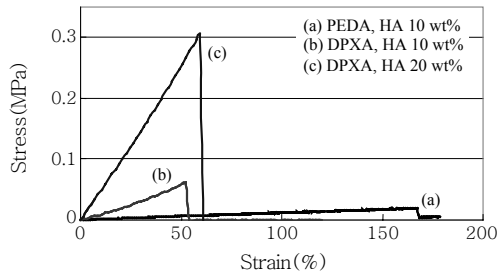


Figure 5. Stress-strain curves of polymer gel electrolytes as a function of crosslinker and polymer content.

서 가교밀도가 높고, 일단 가교반응이 시작되면 상대적으로 콤팩트한 분자형태를 취하게 되어 기계적 강도가 증가하게 된다. Figure 5에 나타난 것처럼 고밀도의 분자구조에 의해 겔 전해질은 작은 변형력을 보유했다. 상대적으로 충격저항에 약한 단점이 있지만, 적은 고분자 함량으로 우수한 기계적 물성을 확보할 수 있음을 증명하는 결과라 할 수 있다. 더욱이 DPXA를 사용하면서 고분자 함량을 20 wt%로 증가시킨 경우 획기적인 기계적 강도 증가현상이 관찰되었다(Figure 5(c)). Figure 4에 나타난 것처럼, PEDA를 사용하고 동일한 함량의 고분자를 포함한 전해질의 경우 0.025 MPa의 Young 탄성률이 DPXA에 의해 0.61 MPa로 24배 이상 증가된 것이다. 이러한 결과는 높은 가교밀도가 기계적 강도의 증가를 위해 필수적임을 증명하는 것이다. 이온 전도도의 측면에서도 본 실험은 흥미로운 결과를 보여주고 있는데, 이온 전도도는 가교제의 종류에 관계없이 사용된 양에만 의존한다는 것이다. 즉, 가교제를 5 wt%로 사용한 계에서 이온 전도도가 각각 1.5 mS/cm(PEDA계)와 1.6 mS/cm(DPXA계)로 유사하게 측정되었다. 일반적인 고체 고분자 전해질의 경우 가교밀도가 높아질 경우 분자사슬의 운동성이 제한을 받아 이온 전도도가 감소되는 결과가 예상되지만 겔 전해질에서는 리튬이온의 수송이 고분자 사슬이 아닌 액체상을 통해 이루어지기 때문에 해석된다. 이러한 결과로부터 가교밀도가 높은 가교제를 사용함으로써 이온 전도도의 감소없이 기계적 물성을 증가시킬 수 있다는 것을 알 수 있다. 한편, 가교밀도가 높은 가교제를 사용해도 전체 고분자의 함량이 증가하면 그에 따라서 이온 전도도가 감소하는 일반적인 경향이 본 실험에서도 나타나며 Figure 6에 고분자 함량과 이온 전도도 및 기계적 강도에 대한 trade-off 관계를 정리하였다. Figure 6에서 HA의 함량이 10, 15, 20 wt%로 증가함에 따라 이온 전도도가 1.6, 0.8, 0.6 mS/cm로 다소 감소하지만 Young 탄성률은 0.12, 0.53, 0.6 MPa로 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 따라서 고분자 전해질의 용도에 따라 목적에 맞게 조성을 변화시켜 설계해야 할 것이다.

이온성 액체를 포함하는 전해질의 전기화학적 안정성. 이온성 액체는 서론 부분에서 언급한 것처럼, 탄소계 음극 활물질과의 반응성이 있고, 전지성능을 저하시키는 원인이 될 수 있다. 본 연구에서는 비교적 안정성이 뛰어난 pyrrolidinium 계열의 이온성 액체를 사용하여 위와 같은 문제를 해결하고자 하였으며, 흑연계 음극을 사용하여 전지반응을 실시하였다. 구체적으로 흑연을 작음전극, 리튬 금속을 기준 및 대전극으로 사용한 3전극 셀을 제작하여 MPSI 5 wt%를 함유한 EC/DEC 전해액의 전기화학적 반응을 측정하여 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. Li/Li⁺ 대비 0.0~3.0 V의 영역에서 실시

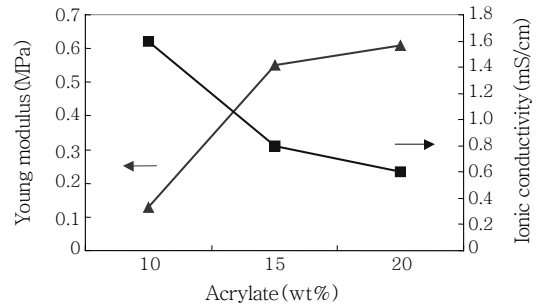


Figure 6. Relationship between Young modulus and ionic conductivity of polymer gel electrolyte including of 5 wt% of DPXA and 30 wt% of MPSI.

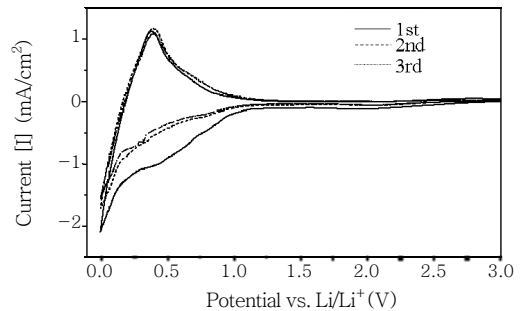


Figure 7. Cyclic voltammograms of EC/DEC electrolytes containing 5 wt% of ionic liquid, MPSI(W/E: graphite, C/E & R/E: Li, scan rate: 5 mV/s).

된 CV의 첫 번째 cycle을 보면 1.0 V 근처에서 음극계면 반응이 시작되어 환원전류가 0.5 V까지 점진적으로 증가됨을 알 수 있다. 그 뒤, 전류량의 증가속도가 완만한 곡선을 따라 진행되는 2단계 반응이 확연히 나타난다. 이것은 전해액에 포함되어 있는 EC의 분해 전위가 나타나는 것으로써 리튬 이온이 interphase되면서 음극 계면에 solid electrolyte interface(SEI)가 형성되는 전형적인 반응이다. 물론, 이 과정에서 이온성 액체의 분해가 어느 정도는 일어날 수 있지만, 본 실험에서 나타나는 환원전류의 크기를 고려했을 때, 그 양은 상대적으로 작다고 할 수 있다. 또한 산화전류가 공급됨에 따라 intercalation되어 있는 리튬이 산화되어 용해되는 피크가 0.5 V 근처에서 강하게 나타나며 두 번째 및 세 번째 cycle에서도 동일한 크기의 전류가 관측된다. 이 결과는 음극에 대한 리튬 이온의 intercalation 및 de-intercalation 반응이 가역적으로 진행되고 있다는 것을 의미하는 것이다. 또한 두 번째 환원전류에서 전류의 양이 확연히 줄어들어 있는데, 처음 형성된 SEI 피크가 안정적인 계면을 형성하여 더 이상의 전해액 분해를 막아주기 때문으로 해석된다. 결론적으로 본 실험에서 이용된 pyrrolidinium 계열의 이온성 액체는 흑연 음극에 대한 안정성이 높으며, 그로 인해 리튬의 산화-환원 반응에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

다음으로 고분자 겔 전해질 전체에 대한 전기화학적 안정성을 측정하였다. 합성된 고분자 겔 전해질은 리튬이온 이차전지에 응용하기 위해 작동전압 구간에서의 전기화학적 안정성이 필요하다. 이를 위해 0.0~5.5 V 구간의 CV를 3전극 beaker cell을 통해 측정, Figure 8에 결과를 나타내었으며 측정 영역에서 이온성 액체 및 고분자 전

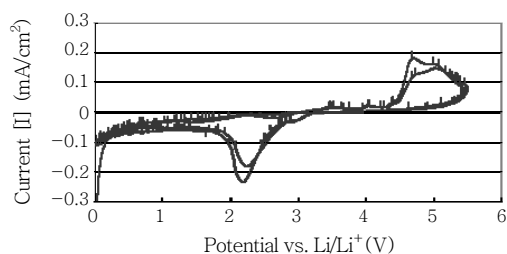


Figure 8. Cyclic voltammogram of polymer gel electrolyte (W/E: Pt, C/E & R/E: Li, scan rate: 5 mV/s).

해질에 의한 산화-환원 전류가 안정적으로 진행되고 있음이 확인된다. 아주 적은 전류의 흐름이지만, 약 4.5 V 근처에서 산화피크가 관찰되는데, 고분자 겔을 구성하는 요소 중, HA 단량체의 산화반응으로 추측된다. 고분자 겔을 합성하는 과정에서 미반응으로 남아 있는 단량체가 고전압의 조건에서 산화되는 것이며, 비슷한 결과로서 2.2 V 부근의 환원전위도 관찰된다. 하지만, 본 실험에서 나타난 것처럼, 남아있는 양이 아주 작기 때문에 리튬이온 이차전지용 전해질로 제작되어도 전지성능에 영향을 주지 않을 것으로 판단된다.

결론

EC/DEC의 기본 전해액에 단량체 HA 및 가교제 PEDA(혹은 DPXA)를 도입하여 고분자 겔 전해질을 합성, 전기화학적 특성을 측정 한 결과 HA 및 가교제의 함량이 증가함에 따라 상온 이온 전도도가 감소하는 경향이 나타났다. 이를 통하여 고분자 사슬의 존재가 이온 이동에서 저항으로 작용한다는 사실을 알 수 있으며 높은 이온 전도도를 위해서는 고분자의 함량을 감소시켜야 함을 알 수 있다. 또한 합성된 고분자 겔 전해질에 30 wt% 이상의 이온성 액체를 도입하여도 이온 전도도가 1.6 mS/cm를 유지하고 기계적 물성에도 큰 영향을 주지 않는 결과가 관찰되었다. 따라서 이온성 액체는 열적, 전기화학적으로 불안정한 EC/DEC 계열의 액체 전해액을 상당부분 대체할 수 있을 것으로 예측된다. 합성된 고분자 겔 전해질의 물성적 측면의 향상을 위해서는 2 기능성 가교제 PEDA보다 가교밀도를 높일 수 있는 6 기능성 가교제 DPXA가 훨씬 유리함이 밝혀졌다. CV에 의한 전기화학적 안정성 측정결과 미반응 단량체의 산화-환원반응이 소량 관찰되었지만, 전체적으로 리튬이온 이차전지 작동 전압인 0~4.2 V 구간에서 안정적인 전류의 흐름이 관찰되었다.

감사의 글: 이 논문은 2006학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. P. Wright, *Br. Polym. J.*, **7**, 319 (1975).
2. M. Armand, *Solid State Ionics*, **9/10**, 745 (1983).
3. J. MacCallum and C. Vincent, *Polymer Electrolyte Review-1*, Elsevier Applied Science, New York, 1987.
4. Y. Shibata, T. Kato, T. Kado, R. Shiratuchi, W. Takashima, and K. Kaneto, *Chem. Commun.*, **21**, 2730 (2003).
5. M. Armand, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **16**, 245 (1986).
6. P. Wright, *MRS Bulletin*, **27**, 597 (2002).
7. B. Kumar, L. Scanlon, R. Marsh, R. Mason, R. Higgins, R. Baldwin, *Electrochim. Acta*, **46**, 1515 (2001).
8. D. Xie and J. Smid, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **22**, 617 (1984).
9. P. Hall, G. Davies, J. McIntyre, I. Ward, D. Bannister, and K. Le Groeq, *Polym. Commun.*, **27**, 98 (1986).
10. D. Payne and P. Wright, *Polymer*, **23**, 690 (1983).
11. M. Watanabe, S. Nagano, K. Senui, and N. Ogata, *Polym. J.*, **18**, 809 (1986).
12. K. Nagaoka, H. Naruse, I. Shinohara, and M. Watanabe, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **22**, 659 (1984).
13. D. Wilson, C. Nicholas, R. Mobbs, C. Booth, and J. Giles, *Br. Polym. J.*, **22**, 129 (1990).
14. H. Xie, X. Tao, and J. Guo, *Polymer*, **35**, 4914 (1994).
15. O. Bohnke, C. Rousselot, P. Gillet, and C. Truche, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1682 (1992).
16. G. Appetecchi, F. Croce, E. Moyroud, and B. Scrosati, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 987 (1995).
17. J. Song, Y. Wang, and C. Wan, *J. Power Sources*, **77**, 183 (1999).
18. Z. Lan, J. Wu, J. Lin, M. Huang, S. Yin, and T. Sato, *Electrochim. Acta*, **52**, 6673 (2007).
19. P. Wang, S. Zakeeruddin, J. Moser, and M. Gratzel, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13280 (2003).
20. S. Fang, L. Yang, C. Wei, C. Peng, K. Tachiabna, and K. Kamijima, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2629 (2007).
21. H. Zheng, K. Jiang, T. Abe, and Z. Ogumi, *Carbon*, **44**, 203 (2006).
22. M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources*, **162**, 658 (2006).
23. N. Koura, K. Etoh, Y. Idemoto, and F. Matsumoto, *Chem. Lett.*, **12**, 1320 (2001).
24. M. Holzapfe, C. Jost, and P. Novak, *Chem. Commun.*, **4**, 2098 (2004).
25. Y. Katayama, M. Yukumoto, and T. Miura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, A96 (2003).
26. T. Sato, T. Maruo, S. Marukane, and K. Takagi, *J. Power Sources*, **138**, 253 (2004).
27. B. Garcia, S. Lavalley, G. Perron, C. Michot, and M. Armand, *Electrochim Acta*, **49**, 4583 (2004).