

전고체형 에너지 저장 매체 제조를 위한 이온성 액체 기반의 고체 전해질과 탄소나노복합체 기반의 전극소재 개발

김용렬 · 강혜주 · 정현택[†]

대진대학교 에너지환경공학부
(2019년 11월 26일 접수: 2019년 12월 30일 수정: 2019년 12월 30일 채택)

Development of ionic liquid based solid state electrolyte and nanocarbon composite for all solid-state energy storage device

Yong Ryeol Kim · Hye Ju Kang · Hyeon Taek Jeong[†]

*Division of Energy and Environmental Engineering, Daejin University, Pocheon, 487-711, Korea
(Received November 26, 2019; Revised December 30, 2019; Accepted December 30, 2019)*

요 약 : 고분자를 기반으로 하는 고체 전해질은 슈퍼커패시터, 배터리, 센서, 액추에이터 등 다양한 전기화학 소자에 응용이 가능한 소재로써, 기존 고분자 전해질의 낮은 이온전도도를 향상시키기 위해서 다양한 이온성 액체 기반의 고체 전해질에 관한 연구가 활발히 진행 중에 있다. 이온성 액체의 높은 전기적 특성 및 전기화학적, 열적 안정성과 고분자의 우수한 기계적인 강도를 활용한 젤 상태의 고체 전해질인 이온젤은 차세대 웨어러블 및 플렉시블 전자소자에 응용되어 연구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 이온성 액체와 고분자 기반의 고체 전해질을 제조하고 특성을 분석하여 탄소나노복합체 기반의 전극에 적용하여 다양한 전자소자에 응용이 가능한 이온전도도 및 안정성이 향상된 이온성 액체 기반의 고체 전해질을 개발하고자 한다. 제조된 고체 전해질은 전기화학적 임피던스법을 이용하여 이온 전도도를 측정하여 보았으며 이온성 액체를 첨가하여 제조한 고체 전해질의 이온 전도도가 1.26×10^{-1} S/cm 로 확인되었다. 또한 제조된 고체 전해질을 이용하여 전고체형 슈퍼커패시터를 제조하여 전기화학적 특성을 비교하여 보았으며, 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성 역시 이온성 액체를 첨가하여 제조된 고체 전해질을 사용하였을 때 향상된 전기화학적 특성을 나타내었다.

주제어 : 이온성 액체, 고체 전해질, 이온젤, 웨어러블 및 플렉시블 전자소자

Abstract : The solid-state electrolyte based on polymer is applicable to various electrochemical devices including supercapacitor, battery, sensor, actuator and has great attention to develop its ionic conductivity from conventional polymer electrolyte by using wide range of ionic liquids. The research about ion gel as a solid state electrolyte with the ionic liquid has focused on the wearable and flexible electronic device to use as the high electrical and electrochemical performances,

[†]Corresponding author
(E-mail: jht4321@daejin.ac.kr)

mechanical strength of polymer. In this work, we have investigated and developed solid-state electrolyte based on the ionic liquid and polymer with enhanced ionic conductivity and stability.

Keywords: Ionic liquid, solid-state electrolyte, ion gel, wearable and flexible devices.

1. 서론

이온성 액체(ionic liquid)는 유기 및 무기 화합물에 우수한 용해도를 나타내는 낮은 융해점, 무중기압, 높은 열 안정성을 지닌 유기성 염을 지칭하며, 이러한 특성으로 인해 이온성 액체는 바이오, 의약 및 화학 산업, 에너지 변환 및 저장, 신소재 나노융합 분야 등에서 폭 넓게 응용되고 있다[1]. 이온성 액체를 구성하는 음이온과 양이온은 크기가 크고 비대칭인 경우가 많아 이온간 상호 작용력이 약하여 낮은 녹는점을 갖는다는 특성을 나타낸다. 또한 높은 이온전도도와 전기용량으로 인하여 액추에이터, 트랜지스터, 이차전지, 염료감응 태양전지, 바이오 센서 및 슈퍼커패시터 등의 다양한 전기화학 소자에 응용되고 있다[2]. 이온성 액체를 전기화학 소자에 직접 적용할 때는 액체의 상태로 누액의 위험성이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해서 3차원의 그물망 구조를 갖는 고분자를 이온성 액체와 복합화하여, 이온성 액체와 고분자가 갖는 우수한 물성들을 활용한 고체 상태의 이온젤이라 불리는 고체 전해질을 제조하여 여러 가지 전기화학 소자에 적용하고 있다[3,4]. 고분자를 이용하여 3차원의 그물망구조를 제조하는 방법은 화학적 가교와 물리적 가교를 이용한 방법으로 분류할 수 있으며, 이렇게 제조된 이온젤은 이온성 액체의 높은 전기적 특성과 고분자의 기계적 특성을 유지하면서, 우수한 화학적, 열적, 전기화학적 안정성을 나타낸다[5]. 이러한 이온성 액체 기반의 고체 전해질을 슈퍼커패시터에 도입하였을 때, 높은 전기용량 값과 에너지 밀도를 구현 할 수 있으며, 우수한 기계적 특성까지 보유한 에너지 저장 소자를 제작할 수 있다[6].

이온성 액체를 이용한 고체 전해질 기반의 전기화학소자에 관한 연구는 최근 수년간 활발하게 진행되고 있으며, 그 응용분야 역시 이차전지, 슈퍼커패시터, 바이오 센서, 스마트 섬유 등 다양한 분야로 확장되고 있는 실정이다[7]. 또한, 공정 측면에서도 대면적 저비용 소자제작을 위한 다양

한 프린팅 공정에 관한 연구 및 전기화학소자의 상업화를 위한 연구가 활발하게 진행중에 있다 [8,9]. 따라서, 본 연구에서는 이러한 다양한 분야에 응용이 가능한 이온성 액체와 고분자를 기반으로 하는 고체 전해질을 제조하여 특성을 분석하고 탄소나노복합체 전극과 슈퍼커패시터를 제조하여 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

고체 전해질의 기계적 강도를 향상시키기 위하여 Polyvinyl Alcohol(PVA, Mw:1500)를 삼전순 약공업에서 구입하였으며, 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 또한, 제조된 고체 전해질의 이온 전도도 증가를 위해서 Ethylene Carbonate (EC, Mw: 88.06 g/mol)과 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [BMIM][BF₄]를 시그마 알드리치에서 구입하였으며, 별도의 전처리 과정없이 사용하였다. Potassium iodide(KI)는 Junsei Chemical사의 제품을 사용하였으며 별도의 정제과정 없이 고체 전해질 제조에 사용하였다. 전극소재로는 환원된 그래핀과 활성탄소를 사용하였으며 Graphene All.사에서 구입하였다. 전극물질의 분산을 위해서는 N,N-Dimethylformamide (DMF)를 시그마 알드리치에서 구매하여 별도의 전처리 과정없이 사용하였다.

2.2. PVA-KI-EC 전해질 및 PVA-Ki-EC-[BMIM][BF₄]전해질 제조

PVA 1.8g을 증류수 20 mL 가 담긴 비커에 첨가한다. 90 °C의 온도에서 PVA를 첨가한 용액이 투명해질 때까지 교반하며 용해시킨 다음, EC를 PVA가 용해되어 있는 용액에 6.3 g 추가하여 1시간 교반시킨다. 이후, KI 3.7g을 90 °C의 온도에서 위 용액들이 담긴 비커에 첨가한 후 1시간 교반시킨다. 상기 PVA와 EC, KI가 용해되어 있는 혼합물에 이온성 액체 0.57 g을 첨가하여

90 °C에서 1시간 동안 교반시켜 이온성 액체가 포함된 전고체 전해질을 제조하였다.

2.3. 그래핀/활성탄소 복합체 제조

먼저 환원된 그래핀을 DMF에 0.25 mg/mL의 농도로 넣어 주고 3시간 동안 초음파 처리하여 그래핀이 DMF에 균일하게 분산되도록 한다. 그 다음으로 활성탄소도 마찬가지로 DMF에 0.25 mg/mL의 농도로 넣어준 뒤 초음파 처리를 통하여 활성탄소가 균일하게 분산된 용액을 제조한다. 두 가지 균일한 용액을 제조한 후 각각의 용액을 2:1(환원된 그래핀:활성탄소)의 비율로 혼합하여 1시간의 초음파 처리를 통하여 그래핀/활성탄소 복합체를 제조하여 전극물질로 사용하였다.

2.4. 그래핀/활성탄소 복합체를 이용한 전극제조

알루미늄 판을 길이 5 cm와 1 cm의 폭으로 준비하여 기판으로 사용하였다. 준비된 알루미늄 기판은 스카치 테이프를 이용하여 핫플레이트 위에 고정시킨 다음 60 °C의 온도로 안정화시킨다. 온도가 안정화 되면 제조하여 놓은 그래핀/활성탄소 복합체를 에어 브러쉬에 넣고 10 mL/hr의 분사속도로 알루미늄 기판위에 스프레이하여 전극을 제조한다. 제조된 전극은 100 °C의 진공오븐에서 24시간동안 건조하여 잔류하는 용매를 제거한다.

2.5. 고체전해질과 그래핀/활성탄소 복합체 기반의 슈퍼커패시터 제조

먼저 제조된 그래핀/활성탄소 복합체 기반의 전극 두 개와 고체전해질을 이용하여 샌드위치 형태를 갖는 슈퍼커패시터를 제조하여 그 전기화학적 특성을 분석하였다. 간단하게, 제조된 두 개의 전극을 50 °C의 고분자와 이온성 액체 기반 고체전해질에 함침시키어 전극물질로 전해질을 diffusion을 돕고 이온을 활성화시킨다. 그 후, 두 개의 전극을 상온의 후드 안에서 건조시킨다. 다음으로, 두 개의 전극을 샌드위치 형태로 서로 마주보게 하여 일정 압력을 가하여 슈퍼커패시터를 제조한다. 제조된 슈퍼커패시터는 80 °C에서 24시간 동안 건조하여 전해질 및 전극에 포함된 수분을 제거하여 전기화학적 특성을 분석하였다.

2.6. 전기화학적 특성 분석

제조된 이온성 액체와 고분자 기반의 고체 전해질과 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성 및 이온

전도도 분석을 위해 원아테크사의 ZIVE SP2 work station을 이용하였으며, 순환전류법의 주사 속도는 100 mv/s로 측정하였다. 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)을 이용하였으며, 0.1 Hz ~ 100 KHz의 주파수 범위에서 측정하였다. 또한 충·방전 시험은 0~1 V의 범위에서 1 A/g의 전류밀도로 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고분자와 이온성 액체 기반 고체전해질의 전기화학적 특성 분석

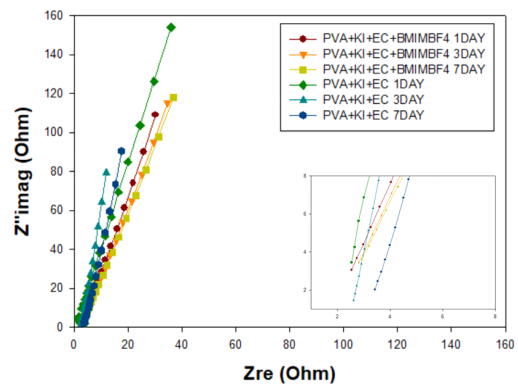


Fig. 1. Nyquist plot of the PVA and solid state electrolyte based on ionic liquid.

PVA와 이온성 액체를 이용하여 고체 전해질을 제조하였을 때 이온성 액체의 유무에 따른 이온 전도도와 안정성을 비교하기 위해 전기화학적 임피던스 분광법을 이용하여 각각 제조된 전해질을 분석하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 PVA에 KI와 EC를 첨가한 전해질은 2.61 Ω의 저항값을 나타내었으며, 상온에서 시간이 경과할수록 저항값이 증가하는 경향을 보였다. 상온에서 7일 경과 후 내부 저항값은 3.42 Ω으로 증가하여 이온 전도도 값이 상대적으로 증가하는 현상을 나타내었다. 반면, 이온성 액체[BMIM][BF₄]를 첨가하여 제조한 전해질은 초기 저항값이 2.53 Ω으로 이온성 액체를 첨가하지 않은 것과 비슷했으나 7일 후에는 2.92 Ω으로 이온성 액체를 첨가하지 않은 것보다 내부 저항값이 증가하였다. 따라서 고체전해질의 제조에 있어서 이온성 액체의 유무에

따른 저항값을 비교해본 결과 이온성 액체를 포함하고 있는 전해질이 그렇지 않은 전해질보다 저항값의 변화가 거의 없는 것으로 확인할 수 있었으며, 이는 이온성 액체를 포함하고 있는 전해질의 안전성이 더 우수하다고 할 수 있다[10].

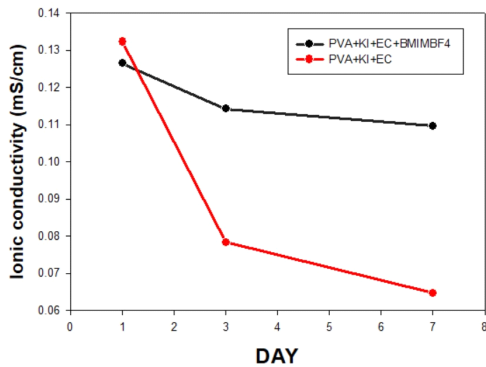


Fig. 2. Comparison of the ionic conductivity between PVA and solid state electrolyte based on ionic liquid.

PVA와 이온성 액체를 이용하여 고체 전해질을 제조하였을 때 이온성 액체의 유무에 따른 전기화학적 임피던스 분광법의 결과를 이용하여 이온전도도를 계산하여 비교하였다. PVA에 KI와 EC를 첨가하여 제조한 전해질은 Fig.2에 나타난 바와 같이 상대적으로 시간이 지날수록 이온전도도가 감소하는 양상을 보인다. Table 1을 참고하면 전해질을 제조한 초기(1일)에는 1.60×10^{-1} S/cm의 이온전도도를 나타내었으나, 상온에서 7일 후에는 6.47×10^{-2} S/cm으로 이온전도도가 감소하는 결과를 확인할 수 있었다.

반면, 이온성 액체를 첨가하여 제조한 고체 전해질은 제조 초기에는 1.26×10^{-1} S/cm, 7일 후에는 1.09×10^{-1} S/cm의 이온전도도 값을 나타내었다. 따라서, 이온성 액체를 첨가한 전해

질은 시간이 지나도 초기의 이온전도도 값을 유지하는 경향을 나타내었으며, 이는 이온성 액체가 전해질의 안정성을 증가시킬수 있다는 것을 간접적으로 나타낸다[11]. Table 1에 이온성 액체를 첨가한 고체 전해질과 이온성 액체를 첨가하지 않은 고체 전해질의 시간에 따른 이온전도도를 수치로 나타내었다.

3.2. 고분자와 이온성 액체 기반 고체전해질과 그래핀/활성탄소 복합체 전극 기반 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성 분석

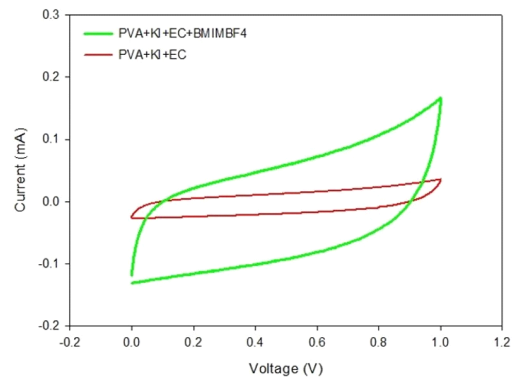


Fig. 3. Cyclic Voltammetry(CV) of the graphene/activated carbon composites based supercapacitors with solid state electrolyte based on polymer and ionic liquids.

그래핀/활성탄소 복합체 전극과, 앞에서 제조한 두 가지 종류의 고체전해질을 이용하여 슈퍼커패시터를 제작하였으며, 그 전기화학적 특성을 분석하여 Fig. 3에 나타내었다. 결과로, PVA에 KI와 EC 그리고 이온성 액체를 첨가하여 제조한 고체 전해질을 슈퍼커패시터에 적용하였을 때에 current

Table 1. Comparison of the ionic conductivity between PVA and solid state electrolyte based on ionic liquid

	$\sigma(\text{mS cm}^{-1})$	
	PVA+KI+EC+BMIMBF4	PVA+KI+EC
1 day after	1.26×10^{-1}	1.60×10^{-1}
3 days after	1.14×10^{-1}	7.82×10^{-2}
7 days after	1.09×10^{-1}	6.47×10^{-2}

값이 더 높게 나타나는 현상을 관찰할 수 있었으며, 높은 current 값은 향상된 전기용량값을 의미한다[12]. 이는 이온성 액체를 첨가하여 전해질을 제조함으로써 전해질과 전극 계면에서의 이온 전도도가 향상됨으로써 나타난 결과라고 사료된다[12].

또한 Fig. 4는 두 가지 종류의 전해질을 사용하여 각각 슈퍼커패시터를 제조하였을 때 전기화학적 임피던스분광법으로 그 특성을 비교한 것이다. Nyquist 선도에서 나타난 것과 같이 PVA에 KI와 EC 그리고 이온성 액체를 첨가하여 제조한 고체전해질을 슈퍼커패시터에 적용하였을 때 반원의 크기가 더 작게 나타난 것을 관찰할 수 있었다. 이는 전극과 전해질 계면에서의 내부저항의 감소로 인한 현상으로 해석할 수 있으며, 고체 전해질에 이온성 액체를 첨가함으로써 향상된 이온 전도도에 의한 결과라고 판단된다[13].

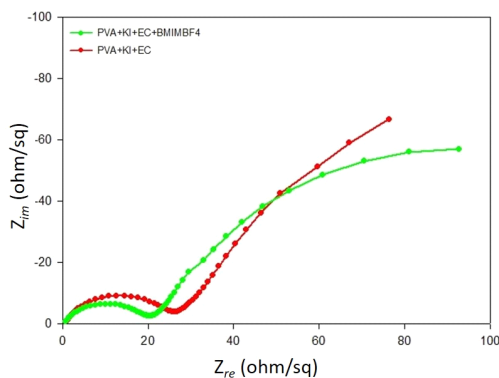


Fig. 4. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the graphene/activated carbon composites based supercapacitors with solid state electrolyte based on polymer and ionic liquids.

마지막으로, PVA에 KI와 EC 그리고 이온성 액체를 첨가하여 제조한 고체 전해질을 이용하여 슈퍼커패시터를 제조하여 충방전 시험을 통한 안정성을 분석한 결과를 Fig.5에 나타내었다. 3000 번의 반복적인 충방전 시험 후에는 초기의 전기용량값의 대략 15% 정도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 반복적인 충방전에 의한 전극과 전해질 계면 사이에서의 이온 전도도 및 전극의 전기 전도도 감소가 원인이라고 판단되며 [14,15], 이는 추후 전해질과 전극의 개질 및 기타 이온 전도도 및 전극의 전기 전도도를 향상시

킬 수 있는 연구를 통하여 안정성이 더욱 향상된 슈퍼커패시터를 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

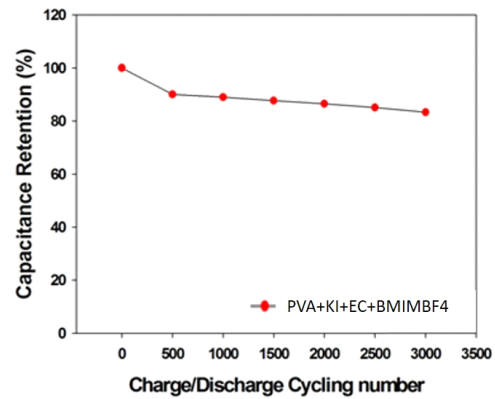


Fig. 5. Galvanostatic charge/discharge test of the graphene/activated carbon composites based supercapacitors with solid state electrolyte based on ionic liquid.

감사의 글

이 논문은 한국연구재단 기본연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임.
(과제번호 : 2019059469)

4. 결론

이온성 액체를 첨가한 고체 전해질은 7일 후에도 초기 저항값을 유지하는 반면, 이온성 액체를 첨가하지 않은 전해질은 7일 후에 이온전도도가 크게 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과에 비추어 보았을 때 고체 전해질의 제조에 있어서 이온성 액체는 고체 전해질의 이온전도도 값을 유지하는데에 영향을 준다고 사료되며 이는 고체 전해질의 안정성과 관련이 있다고 할 수 있다. 또한 이러한 전해질을 적용하여 슈퍼커패시터를 제조하였을 때에도 마찬가지로 향상된전기화학특성을 관찰할 수 있었으며, 향후 전해질 및 전극의 개질 및 첨가제 연구를 통하여 안정성과 전기화학적 특성이 향상된 전고체형 슈퍼커패시터를 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

References

1. P. Sivakumar, M. Jana, M. Kota, M. G. Jung, A. Gedanken, H. S. Park, "Controllable synthesis of nanohorn-like architected cobalt oxide for hybrid supercapacitor application", *Journal of Power Sources*, Vol. 402, pp. 147–156 (2018).
2. A. Balducci, R. Dugas, P.L. Taberna, P. Simon, D. Plee, M. Mastragostino, S. Passerini, "High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte", *Journal of Power Sources*, Vol. 165, pp. 922–927 (2007).
3. A. Tahri, H. El Fadil, F.Z. Belhaj, K. Gaouzi, A. Rachid, F. Giri, F.Z. Chaoui, "Management of fuel cell power and supercapacitor state-of-charge forelectric vehicles", *Electric Power Systems Research*, Vol. 160, pp. 89–98 (2018).
4. N. Chen, Y. Ren, P. Kong, L. Tan, H. Feng, Y. Luo, "In situ one-pot preparation of reduced graphene oxide/polyaniline composite for high-performance electrochemical capacitors", *Applied Surface Science*, Vol. 392, pp. 71–79 (2017).
5. Y. Zhou, X. Zou, Z. Zhao, B. Xiang, Y. Zhang, "CoO/rGO composite prepared by a facile direct-flame approach for highpower supercapacitors", *Ceramics International*, Vol. 44, pp.16900–16907 (2018).
6. W. Wu, Y. Li, L. Yang, Y. Ma, D. Pan, Y. Li, "A Facile One-pot Preparation of Dialdehyde Starch Reduced Graphene Oxide/Polyaniline Composite for Supercapacitors", *Electrochimica acta*, Vol. 139, pp. 117–126 (2014).
7. J. Chen, K. Fang, Q. Chen, J. Xu, C.-P. Wong, "Integrated paper electrodes derived from cotton stalks for high-performanceflexible supercapacitors", *Nano Energy*, Vol. 53, pp. 337–344 (2018).
8. X. Liu, M. N. Marlow, S. J. Cooper, B. Song, X. Chen, N. P. Brandon, B. Wu, "Flexible all-fiber electrospun supercapacitor", *Journal of Power Sources*, Vol. 384, pp. 264–269 (2018).
9. S.-J., C. MingLi, C.-X. Guo, Y. Qiao, "Biomolecule-assisted synthesis of cobalt sulfide nanowires for application in supercapacitors", *Journal of Power Sources*, Vol. 180, pp. 676–681 (2008).
10. F. Zheng, Y. Li, X. Wang, "Study on effects of applied current and voltage on the ageing of supercapacitors", *Electrochimica Acta*, Vol. 276, pp. 343–351 (2018).
11. S. J. Park and S. H. Lee, A study on the biological treatment of acid pickling wastewater containing a high concentration of nitrate nitrogen, *Journal of Korean Society on Water Environment*, Vol. 31, pp. 253–259 (2015).
12. J. Park, Y. S. Cho, S. J. Sung, M. Byeon, S. J. Yang, "Characteristics tuning of graphene oxide based-graphene to various end-uses", *Energy Storage Materials*, Vol. 14, pp. 8–21 (2018).
13. M. Kim, Y. Kim, K. M. Lee, S. Y. Jeong, E. Lee, S. H. Baeck, S. E. Shim, "Electrochemical improvement due to alignment of carbon nanofibers fabricated by electrospinning as an electrode for supercapacitor", *Carbon*, Vol. 99, pp. 607–618 (2016).
14. Y. Uchida, E. Kätelhön, R. G. Compton, "Cyclic voltammetry with non-triangular waveforms: Electrochemically reversible systems", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 801, pp. 381–387 (2017).
15. G. A. Snook, P. Kao, A. S. Best, "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 1–12 (2011).