Journal of the Korean Applied Science and Technology
Vol. 37, No. 6. December, 2020. 1591~1596
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2020.37.6.1591

이온성 액체와 고분자 기반의 이차전지용 고체 전해질의 제조

강혜주[1] · 정현택[2]†

[1]대진대학교 에너지환경공학부, 대학원생
[2]대진대학교 에너지환경공학부, 교수
(2020년 12월 2일 접수: 2020년 12월 17일 수정: 2020년 12월 21일 채택)

Fabrication of ionic liquid and polymer based solid-state electrolyte for secondary battery

Hye Ju Kang · Hyeon Taek Jeong†

Division of Energy and Environmental Engineering, Daejin University, Pocheon, 487-711, Korea
(Received December 2, 2020; Revised December 17, 2020; Accepted December 21, 2020)

요 약 : 고분자를 기반으로 하는 고체전해질은 용이한 가공성, 재료의 유연성뿐만 아니라 배터리, 슈퍼커패시터를 포함하는 이차전지 등 다양한 전기화학 소자에 응용이 가능한 소재로서, 기존 전해질의 낮은 이온전도도 및 전기화학적 안정성을 향상시키기 위하여 다양한 이온성 액체 기반의 고체 전해질에 관한 연구가 활발히 진행 중에 있다. 이온성 액체의 높은 이온전도성, 넓은 전기화학 안정성, 열적 안정성을 활용한 고분자 전해질은 다양한 전자소자에 활용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 이온성 액체의 종류와 비율의 최적화를 통하여 고분자 기반의 고체 전해질을 제조하고 전기화학적 성능을 분석하여 이차전지를 포함한 다양한 전자 소자에 응용이 가능한 이온성 액체 기반의 전해질을 개발하고자 하였다. 이온성 액체의 비율을 최적화를 통하여 제조된 고분자 기반 고체 전해질의 이온 전도도는 1.46^{-2} S/cm로 확인되었다. 이온전도도가 향상된 이온성 액체와 고분자 기반의 고체 전해질은 다양한 이차전지에 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

주제어 : 고분자, 이온성 액체, 이온 전도도, 고분자 기반 고체 전해질, 슈퍼커패시터

Abstract : The solid-state electrolyte based on polymer has great attention to develop its ionic conductivity from conventional polymer electrolyte by using wide range of ionic liquids with remarkable processability, flexibility and is applicable to various electrochemical devices including batteries, supercapacitor. Polymer electrolyte based on Ionic liquid with high conductivity, wide electrochemical stability, thermal stability is used in various electronic devices. In this work, we have investigated and developed solid-state electrolyte based on ionic liquid and polymer with enhanced ionic conductivity and electrochemical performances to conduct to various electronic devices including secondary battery. The ionic conductivity of polymer based solid state electrolyte

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

with optimized ratio of the ionic liquid was 1.46^{-2} S/cm. The ionic liquid and polymer based electrolyte with enhanced ionic conductivity is promising candidates to utilize in wide range of secondary batteries.

Keywords : polymer, ionic liquid, ionic conductivity, polymer-based solid electrolyte, supercapacitor

1. 서 론

이온성 액체(Ionic liquid)은 액체 상태에 있는 염으로, 양이온과 음이온의 크기의 비대칭성으로 인해 결정체를 이루지 못하고 액체 상태로 존재하는 물질이다[1]. 이온성 액체는 낮은 휘발성, 높은 점성, 열적 안정성, 높은 이온전도성, 넓은 전기화학 안정성, 낮은 증기압 등의 특성을 지니는데 이러한 특성으로 인해 이온성 액체는 에너지 변환 및 저장, 의약 및 화학 산업, 바이오, 신소재 나노 융합 분야 및 진공에서의 유체의 성질을 연구하는 등 폭 넓게 응용되고 있다[2]. 이온성 액체는 양이온과 음이온이 결정체를 이루지 못하므로 양이온과 음이온의 구조를 사용 목적에 따라 선택적으로 합성하여 사용할 수 있다는 특성이 있다[3]. 또한 높은 전기용량 값과 이온전도도로 인하여 이차전지, 태양전지, 바이오 센서 및 슈퍼캐패시터 등의 다양한 전기화학 소자에 응용되고 있다. 이온성 액체를 직접 소자에 적용할 때에는 상태가 액체이기 때문에 누액의 위험성이 있다[4]. 이러한 단점을 해결하기 위해 이온성 액체에 3차원의 그물망구조를 형성하는 고분자를 첨가하여, 이온성 액체와 고분자가 갖는 우수한 물성들을 보유한 고체 상태의 이온젤 형태 고분자전해질을 제조할 수 있다[5]. 고분자를 이용하여 3차원의 그물망구조를 만드는 방법은 화학적 가교를 이용한 방법과 물리적 방법을 이용한 방법으로 분류할 수 있으며, 이러한 특성을 지니는 이온성 고분자 전해질은 이온성 액체의 높은 전기전도성과 고분자가 지니는 기계적 특성을 유지하면서 열적, 화학적, 전기화학적으로 높은 안정성을 보인다[6, 7]. 따라서 이러한 이온성 액체 기반의 고분자 전해질을 슈퍼캐패시터에 도입하였을 때, 높은 전기용량과 높은 이온전도도 특성 및 우수한 기계적 특성을 보유한 에너지 저장 소자를 제조할 수 있다[8].

이온성 액체를 활용한 고분자 기반의 고체 전해질 전기화학소자에 관한 연구는 우수한 물리적, 화학적 성질로 인하여 이차전지, 슈퍼캐패시터, 바이오 센서, 태양전지 등 다양한 분야에서 활발하게 진행되고 있다[9]. 또한 공정 측면에서도 전기화학소자의 상업화 및 저비용 소자제작을 위한 연구가 활발하게 진행 중에 있다[10,11]. 따라서 본 연구에서는 이러한 다양한 분야에 응용이 가능한 이온성 액체와 고분자를 기반으로 하는 이온성 고체 전해질을 제조하여 이온전도도 등 특성을 분석하고 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

고체 전해질의 필름 형성 구조와 기계적 강도를 향상시키기 위해 Polyvinyl Alcohol(PVA, Mw: 130,000)와, 제조된 고체 전해질의 이온 전도도 증가를 위하여 Ethylene Carbonate(EC, Mw: 88.06 g/mol) 및 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [EMI][BF_4]를 시그마 알드리치에서 구입하였으며, 별도의 전처리 과정 없이 사용하였다. Potassium iodide(KI, Mw:166.0028 g/mol)는 Junsei Chemical 사의 제품을 사용하였으며 별도의 전 처리과정 없이 고체 전해질 제조에 사용하였다.

2.2. PVA-EC-KI 전해질 제조 및 PVA-EC-KI-[EMI][BF_4] 전해질 제조

PVA 1.395 g을 증류수 15.25 g이 담긴 바이알에 첨가한다. 80 ℃의 온도에서 PVA를 첨가한 용액이 PVA 결정이 보이지 않을 때까지 교반하여 용해시킨 다음, EC 4.88 g을 PVA 용액에 첨가하여 80 ℃에서 1시간 교반시킨다. 이후 KI를 첨가하고 1시간, 이온성 액체 [EMI][BF_4]를 첨가하여 1시간 추가로 교반시킨다. KI와 이온성 액체 [EMI][BF_4]의 첨가하는 양을 다르게 하여 전해질의 이온전도도를 비교하기 위해 Table 1에 나타내었다. 이후 80 ℃에서 1시간 교반하여 페

Table 1. Additional ratio of KI and Ionic liquid [EMI][BF_4]

Ratio(KI:[EMI][BF_4], wt%)	KI(g)	[EMI][BF_4](ml)
100:0	3.66	0
80:20	2.93	0.56
70:30	2.56	0.85
60:40	2.20	1.13
50:50	1.83	1.41
0:100	0	2.83

트리 디쉬에 제조된 전해질을 넣고 24시간 상온에서 건조시켰다.

2.3. 전기화학적 특성 분석

이온성 액체를 이용하여 제조한 고체전해질의 전기화학적 특성 및 이온전도도 분석을 위해 원아테크사의 ZIVE LAB을 이용하였으며, 임피던스 분광법(Eletrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)을 이용하였으며, 0.1 Hz~100 kHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 이온성 액체를 활용한 고분자 전해질 기반의 고체 전해질

PVA와 EC 및 이온성 액체를 이용하여 고체 전해질을 제조하였을 때 이온성 액체에서 KI와 [EMI][BF_4]의 비율에 따라 이온전도도를 비교하기 위해 전기화학적 임피던스 분광법을 이용하여 각각 제조된 전해질을 분석하였다. Fig. 1과 Table 2에서 나타낸 바와 같이 PVA와 EC 용액에 KI와 [EMI][BF_4] 를 다른 비율로 첨가하였을 때 KI 80 wt%, [EMI][BF_4] 20 wt%를 첨가한 전해질은 0.82 Ω의 내부 저항값을 나타내었고, KI 70 wt%, [EMI][BF_4] 30wt%를 첨가한 전해질은 59.88 Ω의 내부 저항 값을 나타내어 [EMI][BF_4] 의 비율이 증가할수록 내부 저항값이 증가하는 경향을 보였다. 또한 KI의 비율을 증가시킨 경우, KI가 100 wt %일 경우에도 상대적으로 내부 저항 값이 큰 현상을 보였다. 따라서 고체 전해질의 제조에 있어서 KI의 비율보다 이온성 액체 [EMI][BF4]의 비율이 더 중요하다는 것을 확인할 수 있다.

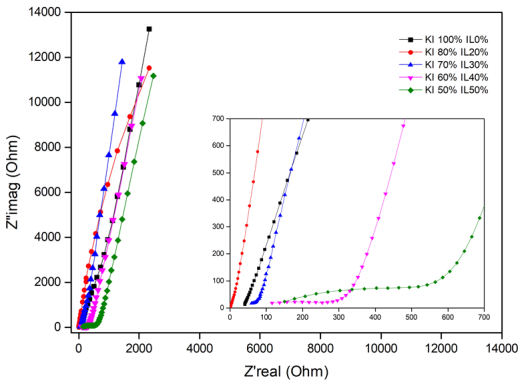

Fig. 1. Nyquist plot of solid-state electrolyte with various ratio between KI and [EMI][BF_4].

3.2. 이온성 액체를 활용한 고체 전해질 제조 중 KI 0%, [EMI][BF_4] 100 wt%

[EMI][BF_4]의 비율이 중요하다는 결과에 따라 KI를 0%, [EMI][BF_4]를 100% 첨가한 전해질을 제조하였다. [EMI][BF_4]를 100 wt%를 첨가한 경우 80 ℃에서 바이알 내의 온도가 내려감과 동시에 전해질이 고형화되기 시작하였고, 이후 페트리 디쉬에 용액을 넣으면 PVA/EC 용액과 이온성 액체인 [EMI][BF_4] 액체의 상 분리가 발생한다. 페트리 디쉬에 담아 건조시키면 Fig 2. 와 같이 건조 후 전해질 막이 둥글게 말리면서 플라스틱처럼 딱딱하게 굳는 현상을 보이며 이온 전도도 측정이 불가하여 전해질로서의 역할을 하지 못하는 것을 확인하였다[12]. 따라서 이온성 액체 [EMI][BF_4]의 비율이 전해질의 이온전도도를 높이는 데에 큰 역할을 하지만 전해질로서의 역할을 하기 위해서는 소량의 KI가 필요하였다. 이는 이온성 액체 [EMI][BF_4]가 80 ℃의 고온의 용액

Table 2. Ionic conductivity and internal resistance of solid-state electrolyte with various ratio between KI and [EMI][BF_4]

KI (wt%)	IL (wt%)	Thickness(cm)	Internal Resistance(Ω)	Ionic conductivity(Scm^{-1})
100	0	0.034	40.68	8.36×10^{-4}
80	20	0.012	0.82	1.46×10^{-2}
70	30	0.022	59.88	3.67×10^{-4}
60	40	0.032	115.72	2.77×10^{-4}
50	50	0.033	150.74	2.18×10^{-4}
0	100	-	-	-

Fig. 2. Photos of prepared solid-state electrolyte with KI 0 wt%, [EMI][BF_4] 100 wt%.

에 첨가될 경우 순간적으로 고형화되는 현상이 발생하는데 이를 KI가 완화시켜주는 가소제 역할을 하기 때문이다[13]. 따라서 KI와 [EMI][BF_4]의 비율에 따른 저항 값을 비교해본 결과 KI 80 wt%, [EMI][BF_4] 20 wt%가 1.46×10^{-2} S/cm의 이온전도도 값을 보이는 것으로 가장 좋은 이온전도성을 나타내었다.

3.3. 이온성 액체를 활용한 고체 전해질의 시간에 따른 이온전도도 변화량

이온성 액체를 활용하여 만든 고체전해질 중 KI 20 wt%와 [EMI][BF_4] 80 wt%를 활용하여 만든 전해질을 시간의 경과에 따라 이온 전도도 변화량을 측정하였다. Fig. 3와 Table 3를 참고하면 고체전해질을 제조한 초기(1일)에는 1.46×10^{-2} S/cm의 이온 전도도 값을 나타내었으나, 상온에서 약 5일 후에는 8.71×10^{-4} S/cm으로 이온전도도가 감소하였다. 이는 시간의 경과에 따라 이온성 액체를 활용하여 제조한 고체 전해질이 초기 이온 전도도 값을 유지하지 못하는 경향을 나타낸 것으로 고체 전해질이 시간의 경과에 따라 수분량이 감소하여 이온 전도도가 낮아지는 것이 원인이라고 판단된다[14,15]. 이는 추후 전해질의 제조에서 시간이 경과해도 이온전도도가 유지될 수 있는 연구를 통하여 안정성이 향상된 고체 전해질을 제조할 수 있다고 판단된다.

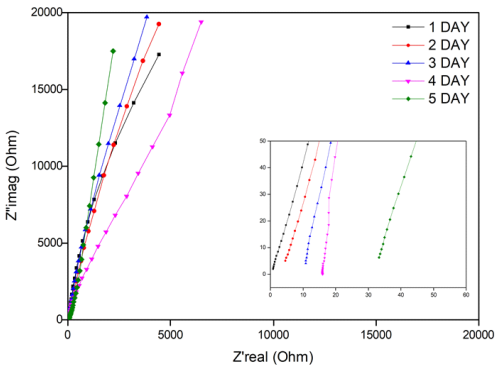

Fig. 3. Nyquist plot of solid-state electrolyte with KI 80 wt%, [EMI][BF_4] 20 wt% ratio and time.

4. 결 론

PVA/EC 용액에 KI 80 wt%, [EMI][BF_4] 20 wt%를 첨가한 고체 전해질은 다른 비율로 제조한 고체전해질보다 내부 저항 값이 낮고 이온 전도도 값이 우수한 경향을 보였으며, 시간의 경과에 따라 이온 전도도가 크게 감소하는 경향을 보

Table 3. Change of ionic conductivity of solid-state electrolyte with KI 80 wt%, [EMI][BF_4] 20 wt% ratio and time

DAY	Initial Resistance(Ω)	Ionic conductivity(Scm^{-1})
1DAY	0.82	1.4610^{-2}
2DAY	4.58	7.4210^{-3}
3DAY	10.90	3.1210^{-3}
4DAY	16.07	1.3610^{-3}
5DAY	33.31	8.7210^{-4}

였다. 이러한 결과에 비추어 보았을 때 고체 전해질의 제조에 있어서 고분자 물질을 제외한 이온성 액체인 KI와 [EMI][BF4]의 비율이 고체 전해질의 내부 저항 값에 영향을 준다고 사료된다. 또한 이러한 전해질을 사용하여 슈퍼커패시터를 제조할 경우에 전기화학적으로 향상된 성능을 관찰할 수 있을 것으로 판단되며, 향후 전해질 및 전극의 개질 연구를 통하여 상대적으로 안정성과 전기화학적 성능이 우수한 슈퍼커패시터를 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2019R1F1A105946912).

References

1. J. E. Martyn, R. S. Lenneth, "Ionic liquids. Green solvents for future", *Pure Appl. Chem.*, Vol 72, No. 7, pp.1391-1398, (2000)
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, Issue 2, pp. 922-927, (2007).
3. H.J. Lee, J.S. Lee, B.S. Ahn, H.S. Kim, "Technology trend in ionic liquids", *J. Korean Ind. Eng. Chem*, Vol 16, No.5, pp.595-602, (2005)
4. X. Shen, Q. Zhang, T. Ning, T. Liu, Y. Luo, X. He, Z. Luo, A. Lu, "Critical challenges and progress of solid garnet electrolytes for all-solid-state batteries", *Materials Today Chemistry*, Vol 18, 100365, (2020)
5. 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).
6. Dong Hui Lee, Hae Min Yang, Keun Hyung Lee. "Ionic Liquid Based Polymer Electrolytes for Next Generation Electrochemical Devices" *KIC News*, Vol 19, No. 6, pp.15-25, (2016).
7. Y. Zhou, X Zou, Z. Zhao, B. Xiang, Y. Zhang, "CoO/Rgo composite prepared by a facile direct-flame approach for high power supercapacitors", *Ceramics International*, Vol 44, pp. 16900-16907 (2018).
8. 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", *Electrochemica Acta*, Vol. 139, pp. 117-126, (2014)
9. J. Chen, K. Fang, Q. Chen, J. Xu, C.-P.

Wong, "Integrated paper electrodes derived from cotton stalks for high-performance flexible supercapacitors", *Nano Energy*, Vol. 53, pp. 337-334, (2018).
10. D. H. Lee, H. J. Kim, K. H. Lee, "Ionic Liquid Based Polymer Electrolytes for Electrochemical Transistors", *Polymer Science Technology*, Vol 26, No. 6, pp. 483-489, (2015).
11. X. Liu, M. N. Marlow, S. J. Cooper, B. Song, X. Chen, N. P. Brandon, B. Wu, "Flexible all-fiber electrospun superca-pacitor", *Journal of Power Sources*, Vol. 384, pp. 264-269, (2018).
12. S. Alipoori, S. Mazinani, S. H. Aboutalebi, F. Sharif, "Review or PVA-based gel polymer electrolytes in flexible Solid-state supercapacitors: Opportunities and challenges", *Journal of Energy Storage*, Vol. 27, 101072, (2020).
13. A. Kim, "Synthesis and Characterization of Di and Triblock Copolymers Containing a Naphthalene Unit for Polymer Electrolyte Membranes", *Trans. Of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol 27, Issue 6, pp. 660-669 (2016)
14. J.-K. Koo, M.-J. Choi, C.-H. Shin, T.-U. Kang, N.-J. Cho, "A Study on the Organic/inorganic Composite Electrolyte Membranes for Dye Sensitized Solar Cell", *Membrane Journal*, Vol 18, Issue 4, pp. 345-353, (2008)
15. Jizhang Chen, Kaili Fang, Qiongyu Chen, Junling Xu, Ching-Ping Wong, "Integrated paper electrodes derived from cotton stalks for high-performanceflexible superca-pacitors", *Nano Energy*, Vol. 53, pp. 337 -344 (2018).