Appl. Chem. Eng., Vol. 33, No. 3, June 2022, 289-295
https://doi.org/10.14478/ace.2022.1022

Article

전 고체 고분자 전지용 Oligo(EDOT)/PVdF 블렌드 전해질

김민수 · 권현주 · 조남주†

부산대학교 응용화학공학부
(2022년 4월 15일 접수, 2022년 5월 20일 수정, 2022년 5월 20일 채택)

Oligo(EDOT)/PVdF Blend Electrolyte for All Solid Polymer Battery

Min Su Kim, Hyeon-Ju Gwon and Nam-Ju Jo†

School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea
(Received April 15, 2022; Revised May 20, 2022; Accepted May 20, 2022)

초 록

본 연구에서는 동종의 thiophene계 고분자를 전극과 전해질 재료로 적용하여 고체 전해질과 전극이 맞닿은 계면 저항을 감소시킨 고분자 전지를 제작하였다. 먼저 poly(3,4-ethylenedioxy thiophene) (PEDOT) 기반 전극과의 계면 저항을 최소화하기 위해 3,4-ethylenedioxy thiophene (EDOT) 올리고머[oligo(EDOT)]를 고체 전해질에 도입하고, oligo(EDOT)의 부족한 리튬 염 해리능력을 향상시키기 위해서 poly(vinylidene fluoride) (PVdF)와 블렌딩한 oligo(EDOT)/PVdF 블렌드 기반 고체 전해질을 제작하였다. 그 결과, oligo(EDOT)에 PVdF를 도입함으로써 고체 고분자 전해질의 이온 전도도는 증가하였다. 또 PEDOT 기반 전극과 oligo(EDOT)/PVdF 블렌드 기반 고체 전해질로 이루어진 전 고체 고분자 전지의 전기화학적 특성을 평가한 결과, 동종의 thiophene계 고분자 물질을 전극과 전해질에 도입함으로써 계면 저항이 크게 감소함을 확인하였다.

Abstract

In this study, we intend to fabricate an all solid polymer battery with a reduced interfacial resistance between the solid electrolyte and the electrode by applying thiophene based polymers as both electrode and electrolyte materials. In order to minimize the interfacial resistance with the poly(3,4-ethylenedioxy thiophene) (PEDOT) based electrode, 3,4-ethylenedioxy thiophene (EDOT) oligomer was introduced into the solid electrolyte. Also, to improve the lithium salt dissociation ability of the EDOT oligomer [oligo(EDOT)] electrolyte, it was blended with poly(vinylidene fluoride) (PVdF). As a result, the ionic conductivity of the solid polymer electrolyte increased by introducing PVdF into the oligo (EDOT). From the result of evaluating the electrochemical properties of an all solid polymer battery, the interfacial resistance significantly decreased by introducing a thiophene based polymer to the electrode and electrolyte.

Keywords: *All solid polymer battery, Solid polymer electrolyte, Interfacial resistance, Ionic conductivity, Thiophene based polymer*

1. 서 론

현재 상용화되어 있는 리튬이온전지(lithium-ion battery; LIB)는 기존의 소형 전자기기는 물론 최근 전기 자동차(electric vehicle; EV) 및 에너지 저장 시스템(energy storage system; ESS)용 중대형 전력소자로 그 응용범위를 확대하고 있다[1]. 전기자동차용 중대형 배터리의 경우 1회 충전으로 장거리 주행 능력이 요구되고 있지만, 현재 상용 리튬이온전지의 주행거리는 내연기관 자동차에 비해 턱없이 부족한 400~450 km (250 Wh/kg) 수준이다. 1회 충전으로 500~600 km 이상의 거리를 주행하기 위해서는 350 Wh/kg 이상의 에너지 밀도를 갖는 배터리 시스템이 필요하다. 이를 위해 니켈(Ni) 함량이 증가된 고전압/고용량 양극재를 사용하게 되면, 양극재의 불안정성과 함께 유기계 액체 전해질에서 기인하는 발화 및 폭발 위험성이 증가하는 문제가 발생한다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 고체 상태의 전해질을 리튬 이온 이동 매개체로 사용하는 전 고체 전지가 개발되고 있다[2]. 불연 혹은 난연성의 고체 전해질을 사용하는 전 고체 전지는 외부 충격에 의해 기기가 파손되더라도 전해질의 누액이나 폭발의 위험성을 획기적으로 줄일 수 있고, 고온이나 고전압의 사용 환경에서도 전지의 성능 저하를 막을 수 있다. 또한 리튬 이온 전지보다 고용량과 경량화에 유리한 측면이 있어 전자제품을 비롯해 전기차에도 채용될 가능성이 높다[3,4].

그러나 이러한 우수한 성능과 장점에도 불구하고 전 고체 전지는 고체 전해질의 이온 이동성 저하, 전극과 전해질 간의 높은 계면저항

† Corresponding Author: Pusan National University
School of Chemical Engineering, Busan 46241, Republic of Korea
Tel: +82-51-510-2462 e-mail: namjujo@pusan.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2022 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

등 아직 해결해야 할 기술적인 문제가 많아 지속적인 개발이 이루어지고 있다. 현재 전 고체 전지 개발은 일본 도요타가 가장 앞선 것으로 알려져 있으며 동경공업대학과 협력해 LGPS, Thio-LISICON 등의 고체 전해질을 개발하고, 2019년 1월 파나소닉과 합작사를 설립하여 전 고체 전지를 탑재한 전기차를 개발 중에 있다. 국내의 경우에는 현대・기아차가 2017년부터 남양기술연구소에서 리튬 이온 전지를 대체할 수 있는 전 고체 전지를 개발 중에 있으며, LG에너지솔루션도 2019년 4월 첨단소재 사업본부를 신설해 이차전지 신소재 관련 R&D 역량을 강화하고 전 고체 전지를 비롯한 차세대 전지를 개발 중에 있다, 이에 일본 후지경제연구소는 글로벌 전 고체 전지 시장이 2035년에 2조 8,000억엔 규모로 성장할 것으로 예상하고 있으며, SNE Research에 따르면 전 고체 전지를 탑재한 전기차는 2030년 200만대로 전기차 시장의 10%를 차지할 것으로 전망하고 있다[5,6].

전 고체 전지의 상용화 및 성능 향상을 위하여 가장 중요한 것은 고체 전해질의 높은 리튬 이온 전도도(10^{-4} S/cm 이상)이며[7], 고체인 전극 소재와 전해질 간의 높은 계면 저항 문제 또한 해결해야 한다. 전해질과 전극 소재 사이에서 리튬 이온이 원활하게 이동하기 위해서는 전극 활물질과 고체 전해질 사이에 보다 많은 접촉 계면을 형성하고 계면에서 발생할 수 있는 저항을 최소화해야 한다[8]. 이에 본 연구에서는 상용가능한 리튬 이온 전도도를 갖는 3,4-ethylenedioxy thiophene (EDOT) 기반 고체 전해질을 개발하고 전극과 전해질 모두 동종의 고분자를 사용하여 계면저항이 최소화된 시스템의 전 고체 고분자 전지를 제조한다. 기존의 고체 고분자 전해질(SPE)에 적용되는 고분자 소재와 달리 poly(3,4-ethylenedioxy thiophene) (PEDOT)은 불용특성 및 높은 결정성에 의해 가공성이 떨어져 고체 전해질을 제작하는데 어려움이 있다. 따라서 EDOT를 가공이 가능한 정도의 낮은 분자량으로 합성한 EDOT 올리고머[oligo(EDOT)]를 고체 전해질에 적용하여 가공성을 향상시키고[9], PEDOT 기반 전극과의 계면 저항을 낮추고자 한다. 그러나 EDOT는 리튬 염을 해리 시킬 수 있는 극성 원소의 수가 상대적으로 적기 때문에 전해질에 적용했을 시 높은 전기화학적 특성을 갖기 힘들다. 따라서 oligo(EDOT) 기반 고체 전해질의 낮은 이온 전도도를 보완하기 위해 poly(vinylidene fluoride) (PVdF)를 oligo(EDOT)와 블렌딩한다. PVdF는 높은 유전상수를 가져 리튬 염의 이온화를 돕고 이온 전도 charge carrier의 수를 증가시켜[10] 이온 전도도의 향상에 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 PEDOT 기반 전극과 oligo(EDOT)/PVdF 블렌드 기반 고체 전해질을 적용한 cell을 제작하여 상용가능한 이온 전도도를 가지면서, 전극과 고체 전해질 간의 계면저항이 감소한 전 고체 고분자 전지를 개발하고 전기화학적 특성을 평가한다.

2. 실 험

2.1. 재료

본 실험에서 EDOT 올리고머[oligo(EDOT)]는 직접 합성하여 사용하였다. Poly(vinylidene fluoride) (PVdF)는 분자량이 534,000 g/mol인 Sigma Aldrich (France)의 것을 사용하였다. 또한 PVdF와 염의 해리능을 비교하기 위하여 사용한 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) (PVdF-HFP)는 분자량이 455,000 g/mol인 Sigma Aldrich (USA)의 것을 사용하였다. 한편 리튬 염의 특성은 음이온에 의해 크게 좌우되는데, 음이온의 사이즈가 큰 경우에 음이온의 이동도가 감소하므로 전지의 반응에 필수적인 리튬 양이온의 이동도가 향상되며 특히 ClO_4^-나 $CF_3SO_3^-$와 같이 격자 에너지 값이 작으면서 비편재화 된 음이온을 가진 리튬 염이 좋다. 또한 polymer-in-salt system에서는 ion pair의 형성이 리튬 이온이 이동할 수 있는 path인 ion aggregate 형성에 도움을 주어 리튬 이온의 이동을 더욱 용이하게 만들어준다[7,11]. 따라서 리튬 염으로는 크고 비편재화 된 음이온을 가지며, ion pair를 형성하는 경향이 큰 lithium trifluoromethane sulfonate [$LiCF_3SO_3$, Aldrich, Japan]를 사용하였다.

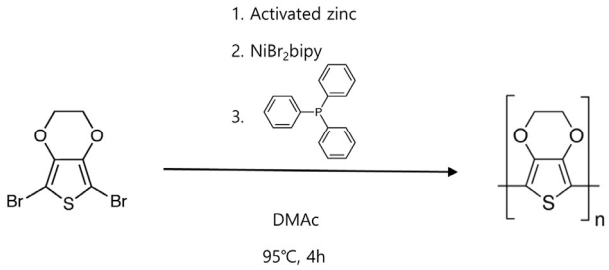

Figure 1. Synthetic scheme of oligo(3,4-ethylenedioxy thiophene).

2.2. Oligo(3,4-ethylenedioxy thiophene) 합성

Figure 1에 oligo(EDOT)의 전체적인 합성과정을 나타냈다. 먼저 oligo(EDOT)을 합성하기 위해 필요한 금속 촉매를 합성하였다. Glacial acetic acid 100 ml를 zinc powder 5 g에 넣어준 뒤 1시간 동안 질소 분위기하에서 저어준 후, 생성물을 fine porosity glass frit을 이용해 여과하고 ether로 세척한 뒤 80℃ 진공오븐에서 4시간 동안 건조하여 activated zinc powder를 얻었다. $NiBr_2$-2,2'-bipyridine ($NiBr_2$-Bipy) complex 촉매를 제작하기 위해 $NiBr_2 \cdot 3H_2O$ 2.7 g (10 mmol)이 들어있는 50 ml ethanol에 1.55 g (10 mmol)의 2,2'-bipyridine (bipy)를 첨가하여 12시간 동안 반응시켜 생성된 녹색의 침전물을 여과하고 ethanol로 세척한 뒤 70 °C 진공오븐에서 건조하여 $NiBr_2$-Bipy complex 촉매를 얻었다. 이후 soluble한 특성을 가지며 중성인 oligo(EDOT)을 합성하기 위해 activated zinc (0.67 g; 10.3 mmol)와 6.6 ml의 dimethylacetamide (DMA_c)를 argon 분위기에서 $NiBr_2$-bipy (0.063 g; 0.166 mmol), triphenylphosphine (0.52 g; 2 mmol) 그리고 2,5-dibromo-3,4-ethylenedioxy thiophene (1 g; 3.3 mmol) 과 혼합하였다. 혼합물을 95 °C에서 4시간 동안 저은 후 sulfuric acid (5%) 200 ml에 부었다. 침전된 검정색 생성물을 여과한 다음 distilled water, ether, methanol로 여러 번 세척하여 pH를 중성으로 만들어 준 후, 70°C 진공오븐에서 18시간 동안 건조하여 검보라색 파우더를 얻었다.

2.3. Oligo(EDOT)/PVdF 블렌드 기반 고체 전해질 제작

Oligo(EDOT)/PVdF 블렌드 기반 고체 고분자 전해질(SPE)의 제작에 앞서 oligo(EDOT), PVdF 및 PVdF-HFP 각각의 이온 전도도를 확인하기 위하여 각 물질을 단독으로 사용한 전해질을 제작하였다. Oligo(EDOT) 단독 전해질을 제작하기 위해 $CHCl_3$ 5 g을 vial에 넣고 oligo(EDOT)를 각 vial에 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 g 넣어준 뒤 12시간 동안 저어주어 고분자를 녹인다. 이후 각 vial에 리튬 염을 10, 30, 50, 70 wt% 로 넣어준 다음 다시 3시간 동안 저어주어 혼합용액을 제조하였다. 제조된 혼합용액을 polishing된 stainless steel(SS) 전극 위에 solution casting하여 65 °C 진공오븐에서 48시간 동안 건조한다. 완전히 건조된 SS 전극을 상대 SS 전극과 70 °C에서 hot-pressing시켜 두 개의 SS 전극에 전해질 필름이 sandwich된 형태로 제작하였다. 또한 PVdF 및 PVdF-HFP 단독 전해질을 제작하기 위해 N,N-dimethyl for-

mamide (DMF) 5 g을 vial에 넣고 PVdF 또는 PVdF-HFP를 각 vial에 넣어준 뒤 30 ℃에서 24시간 동안 저어주어 고분자를 녹인 다음 조성비에 따라 각 vial에 리튬 염을 넣어주고 다시 4시간 동안 저어주어 균일한 혼합용액을 제조하였다. 제조된 혼합용액을 polishing된 SS 전극 위에 solution casting하여 30 ℃ 진공오븐에서 48시간 건조하고 동일한 방법으로 SPE를 제작하였다.

한편 oligo(EDOT)/PVdF 블렌드 기반 고체 전해질과의 이온 전도도 비교를 위해 oligo(EDOT)/PVdF-HFP 블렌드 기반 고체 전해질도 함께 제작하였다. 먼저 합성한 oligo(EDOT)와 PVdF 또는 PVdF-HFP 를 5:5의 질량비로 vial에 넣고 N,N-dimethyl formamide (DMF) 5 g을 각 vial에 넣어준 뒤 30 ℃에서 24시간 동안 저어준다. 이후 vial에 리튬 염을 10, 30, 40, 50, 70 wt%로 첨가하고 다시 4시간 동안 저어주어 균일한 혼합용액을 제조하였다. 제조된 혼합용액을 polishing된 SS 전극 위에 solution casting하여 30 ℃ 진공오븐에서 3일 동안 건조하고 동일한 방법으로 SPE를 제작하였다. 또한 oligo(EDOT)와 PVdF 또는 PVdF-HFP의 질량비를 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1로 달리하여 vial에 넣고 리튬 염의 함량을 40 wt%로 고정하여 앞과 동일한 방법으로 oligo (EDOT)와 PVdF 및 PVdF-HFP의 혼합비를 달리한 SPE를 제작하였다.

2.4. PEDOT:PSS/SPE/PEDOT:PSS symmetric cell 제작

Symmetric cell 제작에 앞서 양극을 제조하기 위해 활물질로 poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT): poly(styrene sulfonate) (PSS) (Sigma Aldrich, Germany)를 사용하고 전자 전도 통로역할을 하는 도전재로 carbon black을 사용하였으며, cell 구성요소들에 대한 결합력을 위한 바인더로 PVdF를 사용하였다. 점도 조절용 용매로는 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 사용하였다. 활물질, 도전재, 바인더를 각각 8:1:1의 무게비로 넣어준 뒤 소량의 NMP와 함께 막자사발을 사용하여 혼합하여 슬러리 형태로 제조하였다. 이를 집전체 역할을 하는 알루미늄 호일 위에 닥터블레이드(doctor blade)를 이용하여 50 μm 두께의 필름 형태로 도포하였다. 이후 알루미늄 호일을 60 ℃ 진공오븐에서 12시간 동안 건조하여 사용하였다. 전해질은 polyethylene terephthalate (PET) 필름 위에 solution casting 하여 30 ℃ 진공오븐에서 3일 동안 건조시킨 후 PET 필름을 제거하고 사용하였다. 그리고 나서 상기의 전극과 전해질을 적용하여 전해질을 기준으로 대칭적인 구조를 갖는 symmetric cell을 제작하였다. Figure 2는 제작한 cell의 구성 단면을 모식적으로 나타낸 것이다.

2.5. 측정

Oligo(3,4-ethylenedioxy thiophene)의 합성여부를 확인하기 위해 FT-IR (FTIR-4100, JASCO Co., Japan)을 측정하였다. SPE의 electrochemical impedance spectroscopy (EIS)는 Reference 600 (Gamry instruments, USA)을 사용해 주파수 범위를 0.1 Hz~0.1 MHz로 변화시키며 측정하여 제작한 SPE의 이온 전도도를 구하였다. 이온 전도도 (σ)는 다음 식을 이용하여 구할 수 있으며, 여기서 R은 저항, t는 SPE의 두께 그리고 A는 SPE의 면적을 의미한다[12].

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{R \cdot A}{t} \quad (1)$$

제작한 SPE의 전기화학적 안정성과 symmetric cell의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 IVIUM-n-STAT (IVIUM Technologies, Netherlands)를 사용하였으며, SPE의 전기 화학적 안정성은 linear sweep voltammetry (LSV)를 이용하여 전압은 0~4.5 V, scan rate는 50 mV/sec로 측정하였다. 전극과 고체 전해질 간의 계면저항은 EIS를 이용하여 주파수 범위는 0.01 Hz~0.1 MHz로 하여 측정하였다. Symmetric cell의 산화와 환원 반응을 관찰하기 위하여 cyclic voltammetry (CV)를 -3.0~3.0 V 전압 범위에서 20, 30, 50, 80, 100 mV/s의 속도로 스캔하여 측정하였다.

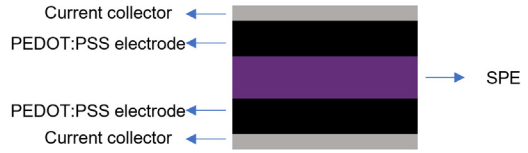

Figure 2. The diagram of PEDOT:PSS/SPE/PEDOT:PSS symmetric cell.

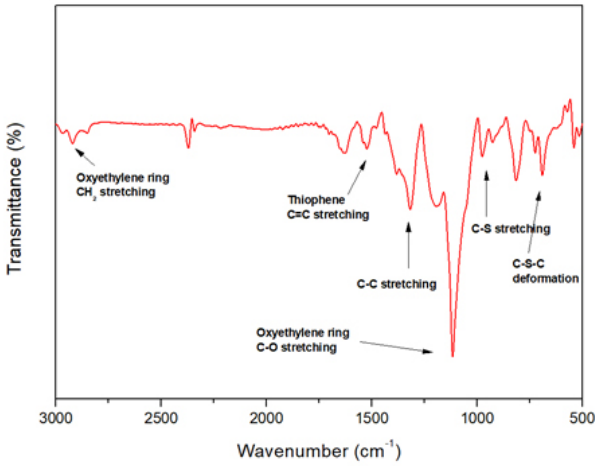

Figure 3. FT-IR spectrum of oligo(3,4-ethylenedioxy thiophene).

3. 결과 및 고찰

3.1. Oligo(3,4-ethylenedioxy thiophene) 합성

Oligo(3,4-ethylenedioxy thiophene) [oligo(EDOT)]의 합성여부를 확인하기 위해 측정한 FT-IR 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. 먼저 1523 cm^{-1}와 1434 cm^{-1}에서 thiophene C=C 신축 피크를 확인하였고, 971 cm^{-1}와 927 cm^{-1}에서 C-S 신축 피크를 확인하였다. 그리고 690 cm^{-1}에서 thiophene의 C-S-C deformation 피크를 확인하였다. 또한 1092 cm^{-1}에서 oxyethylene ring의 C-O 신축 피크를, 2921 cm^{-1}에서는 oxyethylene ring의 CH_2 신축 피크를 확인하였다. 이를 통해 oligo(EDOT)이 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 gel permeation chromatography (Waters Corporation, USA) 측정을 통해 oligo(EDOT)의 평균 분자량이 20000 g/mol임을 확인하였다.

3.2. Oligo(EDOT)/PVdF 블렌드 기반 고체 전해질의 이온전도도

Oligo(EDOT)/PVdF 블렌드 기반 고체 고분자 전해질(SPE)의 이온 전도도를 평가하기에 앞서, oligo(EDOT), PVdF 및 PVdF-HFP 단독 전해질의 이온 전도도를 Figure 4에 나타냈다. Oligo(EDOT) 단독 전해질이 PVdF와 PVdF-HFP에 비해 이온 전도도가 낮은 값을 가짐을 알 수 있다. 한편 PVdF와 PVdF-HFP 단독 전해질의 이온 전도도는

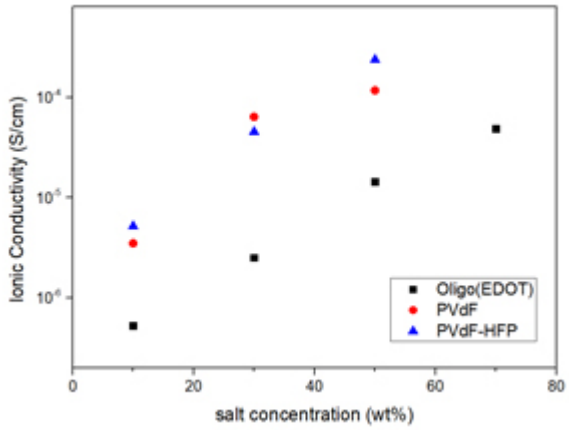

Figure 4. Ionic conductivities of oligo(EDOT), PVdF and PVdF-HFP based SPE.

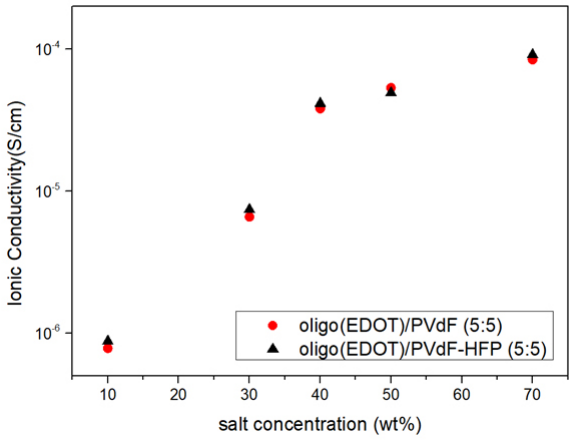

Figure 5. Ionic conductivities of SPE based on oligo(EDOT)/PVdF and oligo(EDOT)/PVdF-HFP blend.

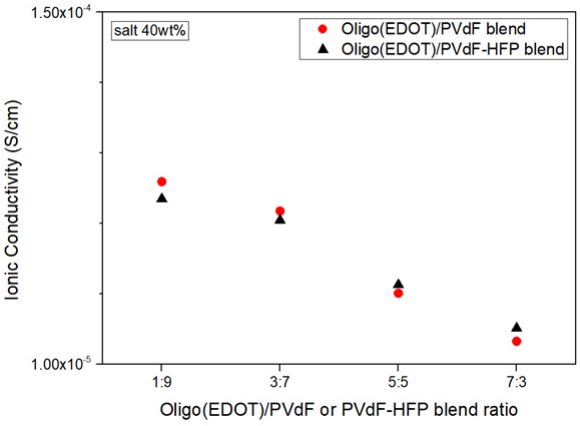

Figure 6. Ionic conductivities of oligo(EDOT)/PVdF and oligo(EDOT)/PVdF-HFP based SPE with different blend ratio.

큰 차이를 보이지 않았다.

따라서 oligo(EDOT)의 낮은 이온 전도도를 보완하기 위해 PVdF를 oligo(EDOT)와 5:5의 질량비로 블렌딩한 뒤 리튬 염의 함량을 달리하여 SPE를 제작하고 이온 전도도를 측정하였다. Figure 5는 oligo(EDOT)/PVdF와 oligo(EDOT)/PVdF-HFP 블렌드 기반 SPE의 이온 전도도 측정 결과이다. Figure 5에서 알 수 있는 바와 같이 전체적으로 염의 농도가 증가함에 따라 SPE의 이온 전도도가 증가하였다. 특히 리튬 염 함량이 낮은 구간에서는 고분자의 segmental motion에 의해 리튬 이온이 이동되므로 carrier의 수가 이온 전도에 절대적인 영향을 미쳐 리튬 염의 함량에 비례하여 이온 전도도가 상승하는 것을 확인할 수 있다. 한편 리튬 염의 농도가 높을 때에는 이동할 수 있는 carrier의 수가 포화를 이루기 때문에 고분자의 segmental motion은 이온 전도도에 크게 영향을 미치지 않고, 리튬 이온이 이동할 pathway의 생성여부가 이온 전도에 더 큰 영향을 미친다[13,14]. 따라서 oligo(EDOT)/PVdF 및 oligo(EDOT)/PVdF-HFP 블렌드 기반 SPE는 염의 함량이 40 wt% 이상인 경우에 이온이 이동할 pathway가 생성된 것으로 판단된다. 또한 리튬 염 함량이 50 wt% 이상 들어간 SPE는 필름 형성이 어려움을 육안으로도 확인할 수 있으나, 리튬 염 함량이 40 wt% 첨가된 경우에는 비교적 높은 이온 전도도를 보이면서 표면이 고른 필름을 얻을 수 있었다. 이에 리튬 염을 40 wt%로 고정하고 oligo(EDOT)과 PVdF 및 PVdF-HFP의 혼합비를 달리하여 블렌딩한 SPE의 이온 전도도를 측정하였다.

Figure 6에 oligo(EDOT)/PVdF 및 oligo(EDOT)/PVdF-HFP의 혼합비에 따른 SPE의 이온 전도도를 나타냈다. PVdF 및 PVdF-HFP의 함량이 증가할수록 이온 전도도는 증가하였으며, 이는 높은 유전상수를 가지는 PVdF 및 PVdF-HFP가 리튬 염 해리에 도움을 주어 이온 전도도 향상에 기여한 것으로 생각된다. 한편 PVdF-HFP 고분자 사슬은 결정성인 vinylidene fluoride (VdF)와 무정형인 hexafluoropropylene (HFP) 단위로 구성되어 있어 이온 전도가 용이하므로[15] PVdF에 비해 보다 높은 이온 전도도 값을 보일 것이라 예상했으나 두 블렌드 기반 SPE의 이온 전도도는 큰 차이를 보이지 않았다.

3.3. Oligo(EDOT)/PVdF 블렌드 기반 고체 전해질의 전기화학적 안정성

본 연구에서 제작한 SPE가 일정 전위에서 안정한가를 알아보기 위해 LSV를 측정하였다. LSV 측정은 두 개의 대칭적인 stainless steel 전극 사이에 SPE를 넣고, 0~4.5 V의 전압 영역에서 50 mV/s의 scan rate로 진행하였다. 일반적인 리튬 이차 전지의 작동 전압이 1.8~3.5 V 사이이기 때문에 고분자 전해질의 경우 4.0 V까지는 전기화학적으로 안정해야 한다고 알려져 있다[16]. Figure 7은 oligo(EDOT)/PVdF 및 oligo(EDOT)/PVdF-HFP 블렌드의 혼합비에 따른 LSV curve이다.

Oligo(EDOT)/PVdF 및 oligo(EDOT)/PVdF-HFP 블렌드의 혼합비가 7:3인 SPE는 3.5 V보다 낮은 전위에서부터 분해되기 시작하여 전기화학적 안정성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 이를 제외한 나머지 SPE는 약 4 V에서부터 서서히 분해되기 시작하는 것으로 보이나 산화분해 전류가 크지 않아 4.0 V까지는 전기화학적으로 안정함을 확인할 수 있었다. 또한 oligo(EDOT)/PVdF 블렌드 SPE의 전기화학적 안정성이 oligo(EDOT)/PVdF-HFP 블렌드 SPE에 비해 약간 우수한 것으로 나타났다. 따라서 전기화학적으로 안정하며 비교적 전류량이 큰 oligo(EDOT)/PVdF 블렌드의 혼합비가 1:9와 3:7인 SPE가 전 고체 고분자 전지의 전해질로 적합할 것으로 생각된다.

3.4. PEDOT:PSS/SPE/PEDOT:PSS symmetric cell의 계면저항

전극과 고체 전해질 사이의 계면저항은 전지의 충·방전율에 큰 영

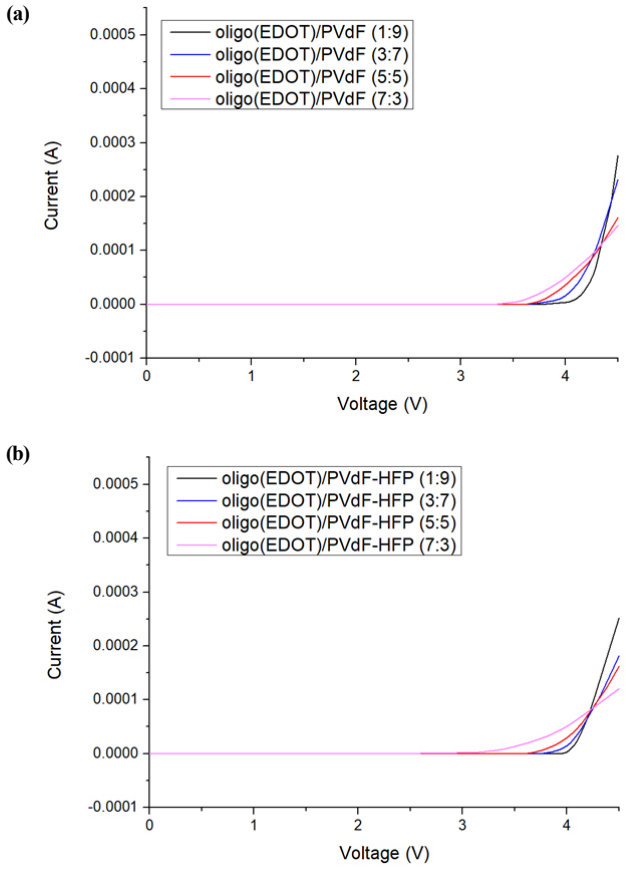

Figure 7. LSV curves of SPE at a scan rate of 50 mV/s. (voltage range: 0 V~4.5 V); (a) LSV curves according to the blend ratio of oligo(EDOT)/PVdF and (b) LSV curves according to the blend ratio of oligo(EDOT)/PVdF-HFP.

향을 미치며, 이는 용량저하 및 열화를 일으켜 궁극적으로 사이클 수명의 감소를 초래하게 되므로 이를 극복하기 위해서는 전극과 전해질 간 계면 특성에 대한 연구가 필수적이다[17-19]. 전기화학적 안정성을 만족시키면서 상대적으로 높은 이온 전도도를 가진 oligo(EDOT)/PVDF 블렌드의 혼합비가 1:9와 3:7인 SPE를 적용하여 전해질을 기준으로 대칭적인 구조를 갖는 symmetric cell을 제작한 후 교류 임피던스를 측정하여 그 결과를 Figure 8에 나타냈다.

임피던스 측정 결과 반원의 형태를 갖는 구조가 나타남을 확인할 수 있었다. 반원이 시작되는 점은 고분자 전해질의 저항 값을 나타내며, 반원이 끝나는 점은 전극과 전해질 사이의 계면저항 값이 더해져 나타나는 것이다. Oligo(EDOT)/PVdF 블렌드의 혼합비가 3:7인 SPE를 적용한 cell의 계면 저항이 혼합비가 1:9인 SPE를 적용한 것보다 낮은 값을 보였다. 이는 본 연구에서 전극 활물질로 사용한 PEDOT와 고체 고분자 전해질에 사용한 동종의 물질인 oligo(EDOT)의 함량이 많아질수록 전극과 전해질의 계면 손실이 감소함을 시사한다.

3.5. PEDOT:PSS/SPE/PEDOT:PSS symmetric cell의 CV curve

두 개의 대칭적인 PEDOT:PSS 전극 사이에 oligo(EDOT)/PVdF 블렌드의 혼합비가 1:9와 3:7인 SPE를 적용하여 symmetric cell을 제작하고 CV를 측정하였다. CV는 20, 30, 50, 80, 100 mV/s의 scan rate로 −3.0~3.0 V 범위를 스캔하였으며, Figure 9에 그 결과를 나타냈다.

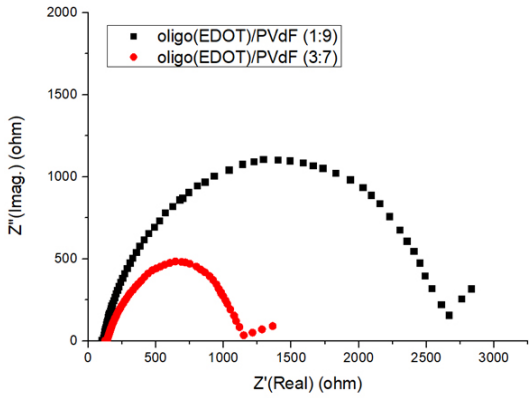

Figure 8. Nyquist plots of PEDOT:PSS/SPE/PEDOT:PSS symmetric cell with oligo(EDOT)/PVdF (1:9) blend based SPE and oligo(EDOT)/PVdF (3:7) blend based SPE.

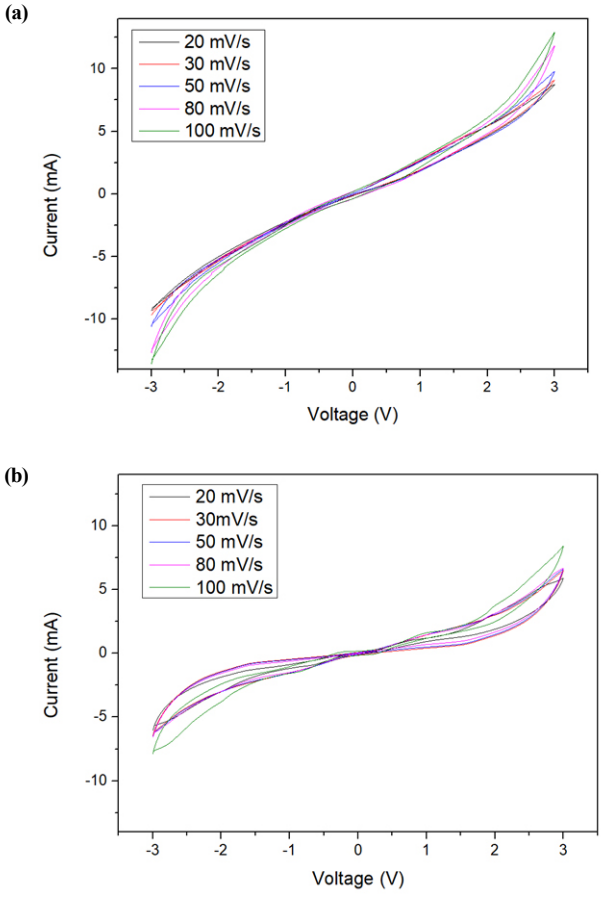

Figure 9. CV curves of PEDOT:PSS/SPE/PEDOT:PSS symmetric cell; (a) oligo(EDOT)/PVdF (1:9) blend based SPE and (b) oligo(EDOT)/PVdF (3:7) blend based SPE.

CV curve에서 y축의 폭은 전류량을 나타내며, 고체 고분자 전해질이 실용 전지에 적용되기 위해서는 높은 전력 밀도를 가져야 한다. 고체 고분자 전해질에서 이온의 이동도가 높을수록 더 원활하게 전류가 흐를 수 있다. 즉, 높은 리튬 이온 전도도는 전류량의 증가를 가져오고 이는 전력 밀도 향상에 도움을 줄 수 있다[20]. Oligo(EDOT)/PVdF

블렌드의 혼합비가 1:9인 SPE를 적용한 cell은 oligo(EDOT)/PVdF 블렌드의 혼합비가 3:7인 SPE를 적용한 cell보다 비교적 큰 y축 폭을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이 결과로부터 SPE 내에 PVdF 함량이 많을수록 리튬 염 해리가 용이하여 전해질의 이온 전도도 증가와 함께 CV curve의 전류량도 증가함을 알 수 있다. Figure 9에서 CV curve가 20, 30, 50, 70, 100 mV/s의 다양한 scan rate에서 순환하는 파형의 그래프를 보이는 것을 확인하였으며, 이를 통해 산화 및 환원 반응이 가역적으로 발생하는 것을 알 수 있다[21]. 특히, 100 mV/s의 빠른 scan rate에서도 곡선의 형태가 잘 유지되는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 빠른 충방전 시에도 전지의 역할을 충분히 수행할 수 있을 것으로 판단된다[22].

4. 결 론

본 연구에서는 전극과 고체 전해질에 동종의 thiophene 유도체를 도입하여 전 고체 고분자 전지의 문제점 중 하나인 전극과 고체 전해질 사이의 계면 저항을 줄이고자 하였다. Thiophene 유도체 중 하나인 3,4-ethylenedioxy thiophene (EDOT)을 가공이 용이한 올리고머 형태로 합성하여 고체 고분자 전해질(SPE)로 도입하고 EDOT 올리고머[oligo(EDOT)]의 부족한 리튬 염 해리 능력을 향상시키기 위해 poly (vinylidene fluoride) (PVdF)를 oligo(EDOT)와 블렌드시켜 SPE에 적용하였다. PVdF는 높은 유전상수를 가져 리튬 염 해리에 용이하고 charge carrier의 수를 증가시켜 이온 전도도의 상승에 기여할 수 있다. 또한 전극 활물질로는 thiophene 유도체 중 하나인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT): poly(styrene sulfonate) (PSS)를 도입하였다.

먼저 oligo(EDOT)에 PVdF를 도입한 oligo(EDOT)/PVdF 블렌드 기반 전해질이 oligo(EDOT) 단독 전해질보다 높은 이온 전도도 값을 나타냈으며, 전해질 내의 리튬 염의 함량이 40 wt%인 경우가 고른 표면을 갖는 free standing film을 형성하면서 3.82×10^{-5} S/cm의 이온 전도도 값을 가졌다. 이에 리튬 염의 함량을 40 wt%로 고정하고 oligo(EDOT)/ PVdF의 블렌드 혼합비를 달리하여 이온 전도도와 전기화학적 안정성을 평가한 결과, PVdF의 혼합비가 증가할수록 이온 전도도는 향상되었으며, 혼합비가 1:9, 3:7, 5:5에서는 전압 범위 최대 4.0 V까지 전기화학적으로 안정하였다. 이에 비교적 높은 이온 전도도와 전기화학적 안정성을 갖는 oligo(EDOT)/PVdF(1:9)와 oligo(EDOT)/PVdF(3:7) 블렌드 기반 SPE를 적용하여 symmetric cell을 제작하고 전극과 고체 전해질 사이의 계면 저항을 측정한 결과, oligo(EDOT)/PVdF(3:7) 블렌드 기반 SPE를 적용한 cell의 계면 저항 값이 oligo (EDOT)/PVdF(1:9)에 비해 낮았다. 이는 전극에 사용된 PEDOT 유도체와 동종의 물질인 oligo(EDOT)의 양이 많아져 전극과 전해질 사이의 계면 저항이 감소한 것으로 판단된다. 제작한 cell의 산화 및 환원 반응이 가역적으로 발생하는지를 알아보기 위하여 CV를 측정하였고, 그 결과 CV curve가 20, 30, 50, 70, 100 mV/s의 다양한 scan rate에서 순환하는 파형의 그래프를 나타냈다. 특히, 100 mV/s의 빠른 scan rate에서도 곡선의 형태가 잘 유지되어 빠른 충 · 방전 시에도 전지의 역할을 충분히 수행할 수 있을 것으로 생각된다.

결론적으로, oligo(EDOT) 전해질에 PVdF를 도입함으로써 SPE의 이온 전도도가 향상되었으며, 동종의 thiophene계 고분자 물질을 전극과 전해질에 적용함으로써 전 고체 고분자 전지의 계면 저항이 크게 감소함을 밝혔다. 또한 본 연구에서 개발한 thiophene계 전 고체 고분자 전지가 이차 전지로 충분한 전기화학적 특성을 갖고 있음을 확인하였다.

감 사

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. J. M. Kim, J. M. Oh, J. Y. Kim, Y. G. Lee, and K. M. Kim, Recent progress and perspectives of solid electrolytes for lithium rechargeable batteries, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **22**, 87-103 (2019).
2. H. J. Shin, J. T. Kim, H. H. Lee, and H. K. Jeong, High-performance solid electrolyte material technology development trend for all-solid-state batteries, *Trends in Metals & Materials Engineering*, **33**, 38-53 (2020).
3. K. S. Kim, Solid electrolyte and all-solid-state battery R&D trends to improve the safety of high-energy secondary batteries, *Electrical & Electronic Materials*, **30**, 20-31 (2017).
4. D. Y. Joo, Current status and development tasks of domestic secondary battery industry *KIET industrial economy*, **3**, 20-31 (2018).
5. Y. J. Lee, All-solid-state lithium secondary battery development trend and outlook, *KDB Monthly Bulletin*, **780**, 16-34 (2020).
6. J. S. Kim, D. W. Lee, and J. H. Lee, Next-generation battery, *Kiwoom Industry Analysis*, **4**, 3-56 (2019).
7. Y. G. Kang and C. J. Lee, Solid polymer electrolyte for lithium-polymer secondary battery, *Polymer Science and Technology*, **14**, 396-406 (2003).
8. H. S. Kim, Post lithium-ion battery technology for next generation xEV, *Auto Journal*, **42**, 35 (2020).
9. F. Tran-Van, S. Garreau, G. Louarn, G. Froyer, and C. Chevrot, Fully undoped and soluble oligo(3,4-ehtylenedioxythiophene)s: Spectroscopic study and electrochemical characterization, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1378-1382 (2001).
10. W. Liu, X. K. Zhang, F. Wu, and Y. Xiang, A study on PVdF-HFP gel polymer electrolyte for lithium-ion batteries, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, May 23-25, Guangzhou, China (2017).
11. P. Ball, H. Fullmann, and W. Heitz, Carbonates and polycarbonates from urea and alcohol, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **19**, 718-720 (1980).
12. A. R. Han, J. S. Shin, S. J. Park, and S. Kim, Preparation and electrochemical behaviors of polymer electrolyte based on PEO/PMMA containing Li ion, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 476-480 (2009).
13. Y. J. Lee, Y. K. Jo, H. Park, H. H. Chun, and N. J. Jo, Solvent effect on ion hopping of solid polymer electrolyte, *Mater. Sci. Forum*, **544-545**, 1049-1052 (2007).
14. M. K. Kim, Y. J. Lee, and N. J. Jo, The effect of HSAB principle on electrochemical properties of polymer-in-salt electrolytes with aliphatic polymer, *Surf. Rev. Lett.*, **17**, 63-68 (2010).
15. A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, and J. M. Tarascon, *US Patent*, 5,296,318 (1994).
16. J. H. Shin and S. Passerini, PEO-LiN($SO_2CF_2CF_3$)$_2$ polymer electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A238-A245 (2004).
17. Z. Zhang and M. Wan, Composite films of nanostructured polyaniline with poly(vinyl alcohol), *Synth. Met.*, **128**, 83-89 (2002).
18. M. G. Han, S. K. Cho, S. G. Oh, and S. S. Im, Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA

micellar solution, *Synth. Met.*, **126**, 53-60 (2002).
19. S. K. No, K. H. Choi, J. W. Kwak, and W. S. Ryu, Preparation and application of poly(vinyl alcohol) having various molecular parameters, *Polymer Science and Technology*, **15**, 4-11 (2004).
20. C. Wu, S. Guo, L. Jia, S. Han, B. Chi, J. Pu, and L. Jian, Mechanistic insight into the individual ionic transportation in polymer electrolytes for use in dye-sensitized solar cell, *RSC Adv.*, **3**, 13968-13975 (2013).
21. H. Hwang, *Electrochemical Analysis*, 194-199, Freeacademy, Republic of Korea (2007).
22. J. H. Lee, C. H. Park, M. S. Park, and J. H. Kim, Poly(vinyl alcohol)-based polymer electrolyte membrane for solid-state supercapacitor, *Membr. J*, **29**, 30-36 (2019).

Authors

Min Su Kim; B.Sc., Graduate student, School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea; rlaalstn2525@gmail.com

Hyeon-Ju Gwon; M.Sc., Graduate student, School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea; hyunju7s@naver.com

Nam-Ju Jo; Ph.D., Professor, School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea; namjujo@pusan.ac.kr