

가교 구조를 갖는 poly(vinyl alcohol)과 oligo(3,4-ethylenedioxy-thiophene)으로 이루어진 고체 전해질

송교준 · 김민수 · 조남주[†]

부산대학교 응용화학공학부
(2024년 4월 22일 접수, 2024년 6월 17일 수정, 2024년 6월 18일 채택)

Solid Electrolyte Composed of Poly(vinyl alcohol) and Oligo(3,4-ethylenedioxythiophene) Having a Crosslinked Structure

Gyo Jun Song, Min Su Kim and Nam-Ju Jo[†]

School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea
(Received April 22, 2024; Revised June 17, 2024; Accepted July 18, 2024)

초 록

리튬 이차 전지는 고에너지 및 친환경 특성으로 인해 전기 자동차, energy storage system (ESS) 등의 중대형 에너지원으로의 활용이 대두되고 있다. 현재 상용화되고 있는 리튬 이차 전지의 특성은 고에너지 밀도 및 안전성에 대한 요구를 완전히 충족시키지는 못하고 있다. 이러한 요구들을 충족하기 위해 고체 전해질에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 고체 전해질을 상용화하기 위해서는 유기 액체 전해질에 비해 낮은 이온전도도와 높은 전극과의 계면 저항을 극복하는 것이 중요한 과제이다. 이에 본 연구에서는 이온전도성을 가지면서 수산기를 갖고 있어 전극과의 접촉성이 좋은 고분자인 poly(vinyl alcohol) (PVA) 매트릭스에 oligo(3,4-ethylenedioxythiophene) (oligo(EDOT))를 첨가하여 동종의 polythiophene (PTh) 기반 전극과의 계면 저항을 낮추고, 다공성 silicon dioxide (SiO₂) filler를 첨가하여 리튬 염 해리능력을 향상시켜 이온전도도를 높인다. 그리고 첨가제로 인해 낮아진 고체 전해질의 기계적 특성을 boric acid (BA)를 사용하여 가교 구조를 도입함으로써 전기화학적 안정성을 향상시킨다.

Abstract

Currently, lithium secondary batteries have been used as medium- or large-sized energy sources such as electric vehicles and energy storage system (ESS) due to their high energy and eco-friendly characteristics. Currently commercialized lithium secondary batteries do not fully meet the demands for high energy density and safety. Many studies on solid electrolytes are being conducted to satisfy these requirements. In order to commercialize a solid electrolyte, it is important to supplement the low ion conductivity and high interface resistance with an electrode compared to the organic liquid electrolyte. Therefore, in this study, oligo(3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)) is added to poly(vinyl alcohol) (PVA), which is a polymer matrix with ion conductivity and sticky characteristics, to decrease the interfacial resistance with the same type of polythiophene (PTh)-based electrode. In addition, the addition of porous silicon dioxide (SiO₂) filler improves lithium salt dissociation ability and increases ionic conductivity. And the electrochemical stability of the solid electrolyte, which has been lowered due to additives, is improved by introducing a cross-linked structure using boric acid (BA).

Keywords: Solid electrolyte, Poly(vinyl alcohol), Oligo(3,4-ethylenedioxythiophene), Ionic conductivity, Interfacial resistance

1. 서 론

최근 환경에 대한 관심이 높아짐에 따라 화석연료의 사용을 줄이기 위한 에너지 공급원에 대한 연구가 관심을 끌면서 리튬 이차 전지에 대한 관심이 매우 높아졌다. 리튬 이차 전지에 흔히 사용되는 전해질

은 유기 액체 전해질로, 이는 가연성, 열적 불안정성, 고전압 불안정성, 누액과 같은 문제점을 가지고 있으며, 이러한 문제점들은 배터리의 이상 작동 시 발화 또는 폭발을 유발할 수 있다. 따라서 액체 전해질을 보다 안전성이 뛰어난 형태로 대체하기 위해 고체 전해질 연구가 활발히 진행되고 있다[1].

현재 전고체 전지 개발은 일본의 경우 정부차원에서 전기차 시장의 급성장에 맞춰 자동차 및 배터리 업계에 대한 지원을 늘리고 있으며, 자동차 및 배터리 관련 업체의 차세대 전고체 전지 공동개발을 적극적으로 지원하고 있다. 이는 리튬 이온 전지를 넘어서 차세대 전지 개발에 본격적으로 투자하는 전략이다. 특히 도요타는 배터리의 최고

[†] 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

핵심 연구진을 일본 내의 차세대 전지 개발 협력 단체인 NEDO에 파견함으로써 전고체 배터리 개발협업에 적극적인 모습을 보이고 있다. 중국도 정부 차원의 전고체 전지 개발에 대한 투자가 지속적으로 진행중이며, 배터리 대표업체인 CATL의 경우 2015년부터 황화물계 전고체 전지를 개발하였다[2]. 국내의 경우에는 전고체 전지 관련 원천 기술 확보를 위한 연구 개발이 활발히 진행 중이며, 삼성전자 종합기술원은 2020년 3월 전고체 전지 총방전 시 리튬 금속 음극 표면에 석출되는 덴드라이트 문제를 해결할 수 있는 기술을 개발하여 국제 학술지 *Nature Energy*에 발표한 바 있다[3].

불연 혹은 난연성의 고체 전해질을 사용하는 전고체 전지는 기존 리튬 이온 전지의 액체 전해질이 가지고 있는 발화, 폭발 등의 위험성을 상당히 낮출 수 있는 장점이 있다. 전고체 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 기존 리튬 이온 전지보다 고용량과 경량화에 유리한 측면이 있어서 전자제품을 비롯해 전기차에도 적용될 가능성이 높다. 전고체 전지의 개발을 위해서는 우수한 성능의 고체 전해질 개발이 필수적이며, 현재 개발 중인 고체 전해질은 소재에 따라 세라믹(황화물계/산화물계), 고분자, 세라믹과 고분자의 복합체로 나누어진다[4,5]. 그 중 고체 고분자 전해질은 세라믹 전해질에 비해 유연성과 가공성을 가지고 있어 다양한 용도와 공정에 적용이 가능하며 낮은 휘발성과 반응성 등 여러 장점을 가지고 있다. 나아가 고분자로 된 전극과 함께 전지를 구성하게 되면 용이한 가공성과 함께 가볍고 유연한 전지의 제작도 가능해져 응용 분야가 다양해질 것으로 기대된다. 하지만 고체 고분자 전해질은 액체 전해질에 비해 전극과의 높은 계면 저항과 상온에서의 높은 결정성으로 인하여 낮은 이온전도도를 가진다는 단점이 있어 이를 해결하는 것이 핵심 과제이다. 이에 본 연구에서는 수산기를 갖고 있어 리튬 염 해리 및 이동에 유리한 poly(vinyl alcohol) (PVA)을 고분자 매트릭스로 도입하고, PVA 매트릭스에 양극, 음극 모두 도입이 가능한 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)과 동종의 단량체로 이루어진 oligo(3,4-ethylenedioxythiophene)을 도입하여 전극과 고체 전해질의 계면 저항을 줄인다. 또 무기 filler인 SiO₂를 첨가하여 PVA의 결정성을 감소시키고, 리튬 염 해리를 증가시켜 고체 전해질의 이온전도도를 향상시킨다. 또한 boric acid (BA)를 이용하여 PVA 매트릭스를 가교시킴으로써 filler와 리튬 염으로 인해 낮아진 전기 화학적 안정성을 보완한 고체 고분자 전해질을 제조하고 전기화학적 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 재료

Oligo(3,4-ethylenedioxythiophene) (oligo(EDOT))은 직접 합성하여 사용하였다. poly(vinyl alcohol) (PVA)는 평균 분자량이 22,000과 125,000 g/mol인 대정화금(Korea)의 것을 사용하였으며, 전해질에 첨가할 SiO₂ filler는 Sigma Aldrich (China)의 10~20 nm particle size를 가지면서 porous한 것과 non-porous한 두 형태의 nanopowder를 사용하였다. 가교제로 사용한 boric acid (BA)는 Sigma Aldrich (India)의 것을 사용하였다. 리튬 염은 음이온의 사이즈가 커 음이온의 이동성이 감소하고 전지의 반응에 필수적인 리튬 양이온의 이동성을 높일 수 있는 Sigma Aldrich (Japan)의 lithium trifluoromethane sulfonate (LiCF₃SO₃)를 사용하였다[6].

2.2. Oligo(3,4-ethylenedioxythiophene) 합성

먼저 oligo(EDOT)을 합성하기 위한 금속 촉매를 합성하였다. Glacial acetic acid 100 mL를 zinc powder 5 g에 넣어준 뒤 1 h 동안 질소하에서 교반하였다. 생성물을 fine porosity glass frit을 이용해 여과하고 ether로 세척한 뒤 80 °C 진공오븐에서 4 h 동안 건조하여 activated zinc powder를 얻었다. 이어 NiBr₂-2,2'-bipyridine (NiBr₂-Bipy) complex 촉매를 제조하기 위해 NiBr₂·3H₂O 2.7 g (10 mmol)이 들어 있는 50 ml ethanol에 1.55 g (10 mmol)의 2,2'-bipyridine (bipy)를 첨가하고 12 h 동안 반응시켰다. 생성된 녹색의 침전물을 여과하고 ethanol로 세척한 뒤 70 °C 진공오븐에서 건조하여 NiBr₂-Bipy complex 촉매를 얻었다. 이후 용해가 가능하며 중성인 oligo(EDOT)을 합성하기 위해 activated zinc (0.67 g; 10.3 mmol)와 6.6 ml의 dimethylacetamide (DMAc)를 아르곤 분위기에서 NiBr₂-bipy (0.063 g; 0.166 mmol), triphenylphosphine (0.52 g; 2 mmol) 그리고 2,5-dibromo-3,4-ethylenedioxythiophene (1 g; 3.3 mmol)과 혼합한다. 혼합물을 95 °C에서 4 h 동안 교반하고 sulfuric acid (5%) 200 ml에 부어준다. 침전된 검정색 생성물을 여과한 뒤 distilled water, ether, methanol로 여러 번 세척하여 pH를 중성으로 만들어 준다. 이후 70 °C 진공오븐에서 18 h 동안 건조하여 검보라색 파우더를 얻었다.

2.3. Oligo(EDOT)/crosslinked PVA/SiO₂ composite 기반 고체 전해질 제작

Oligo(EDOT)/crosslinked PVA/SiO₂ composite 기반 고체 전해질의 제작에 앞서 리튬 염의 최대 함량과 이온전도도를 확인하기 위해 PVA를 단독으로 사용하여 고체 전해질을 제작하였다. PVA 단독 전해질을 제작하기 위해 DMSO 10 mL를 vial에 넣고 PVA를 각 vial에 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 g 넣어준 뒤 5 h 동안 교반하여 PVA를 용해시킨다. 이후 각 vial에 리튬 염을 10, 20, 30, 40, 50 wt%로 넣어준 뒤 다시 12 h 동안 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 제조된 혼합용액을 stainless steel (SS) 전극 위에 solution casting하여 60 °C의 진공오븐에서 12 h 동안 건조하여 고체 전해질을 완성하였다.

이후 oligo(EDOT)과 PVA의 분자량과 조성비, SiO₂의 다공성과 함량, BA의 함량에 따른 이온전도도를 조사하기 위한 고체 전해질을 제작하였다. 먼저, 합성한 oligo(EDOT)과 PVA의 조성비를 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1로 다르게 하여 vial에 넣어준 뒤, 용매인 DMSO를 첨가하여 60 °C에서 5 h 동안 교반하여 용해한 다음, 리튬 염을 넣고 60 °C에서 12 h 동안 교반하여 혼합 용액을 제조하였다. 이 때 PVA는 22,000과 125,000 g/mol의 분자량을 갖는 두 종류를 사용하였으며, oligo(EDOT)은 앞서 제조한 것 중 분자량이 가장 큰 것과 작은 것을 선택하여 혼합 용액을 제조하였다. 제조한 혼합 용액을 stainless steel (SS) 위에 solution casting하여 60 °C의 진공오븐에서 12 h 건조하여 고체 전해질을 제조하였다.

이온전도도가 높게 나온 oligo(EDOT)과 PVA의 분자량과 조성비를 선택하여 porous한 SiO₂ filler와 non-porous한 SiO₂ filler를 각각 첨가하였다. Wang과 Kim의 연구에서[7], SiO₂의 함량이 5~10 wt%가 되면 넣어준 particle들이 응집하여 입자가 더 커지게 되고 SiO₂와 고분자 매트릭스 간의 계면이 줄어들어 이온전도도가 낮아지는 결과가 나왔기 때문에 첨가하는 SiO₂ filler의 함량을 5, 10, 15 wt%로 하여 혼합 용액 샘플을 제조하였으며, 제조한 혼합 용액을 stainless steel (SS) 위에 solution casting하여 60 °C의 진공오븐에서 12 h 건조하여 고체 전해질을 제조하였다.

앞에서 이온전도도가 높게 나온 SiO₂의 다공성 유무와 함량을 선택

하고 BA를 첨가하여 가교 구조를 갖는 고체 전해질을 제작하였다. BA의 함량이 7 wt%일 때 높아진 점도로 인해 다른 물질과의 혼합이 되지 않아, BA의 함량을 0, 2, 4, 6 wt%로 하여 혼합 용액을 제조하였다. 제조한 혼합 용액을 stainless steel (SS) 위에 solution casting하여 60 °C의 진공오븐에서 12 h 건조하여 oligo(EDOT)/crosslinked PVA/SiO₂ composite 기반 고체 전해질을 제조하였다.

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

전극의 활물질로는 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT):poly(styrene sulfonate) (PSS) (Sigma Aldrich, Germany)를 사용하였으며, 전자 전도 통로역할을 하는 도전재로는 carbon black을 사용하였고 집전체에 대한 활물질과 도전재의 결합력을 높이기 위해 바인더로 poly(vinylidene fluoride) (PVdF)를 사용하였다. 용매는 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 사용하였다. 활물질, 도전재, 바인더를 각각 8:1:1의 무게비로 넣어준 뒤 소량의 NMP와 함께 막자 사발을 사용하여 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이를 집전체인 알루미늄 호일 위에 film applicator를 이용하여 100 μm 두께의 필름 형태로 도포하고 60 °C 진공오븐에서 12 h 동안 건조하여 사용하였다. 전극 사이에 제조한 고체 전해질을 적용하여 대칭적인 구조를 갖는 symmetric cell을 제작하였다.

2.5. 측정

Oligo(EDOT)의 합성여부를 확인하기 위해 FT-IR spectrum (FTIR-4100, JASCO Co., Japan)을 측정하였으며, gel permeation chromatography (Waters Corporation, USA)로 합성한 oligo(EDOT)의 분자량을 확인하였다. 고체 전해질의 electrochemical impedance spectroscopy (EIS)는 Reference 600 (Gamry instruments, USA)을 사용해 주파수 범위를 0.1~0.1 MHz로 변화시키며 제작한 고체 전해질의 이온전도도를 구하였다. 제작한 고체 전해질의 전기화학적 안정성과 symmetric cell의 전기화학적 특성 평가는 IVIUM-n-STAT (IVIUM Technologies, Netherlands)을 사용해 측정하였다. 고체 전해질의 전기화학적 안정성은 linear sweep voltammetry (LSV)를 이용하여 전압은 0~4.5 V, scan rate는 50 mV/sec로 하여 평가하였다. 전극과 고체 전해질 간 계면 저항은 EIS를 통해 측정하였으며, 주파수 범위는 0.01~0.1 MHz로 하였다. Cyclic voltammetry (CV)는 -3.0~3.0 V의 전압범위에서 50 mV/s의 속도로 스캔하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Oligo(EDOT) 합성

Oligo(EDOT)의 합성 여부를 확인하기 위해 FT-IR 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 1에 나타냈다. 먼저 1492 cm⁻¹, 1443 cm⁻¹, 1362 cm⁻¹에서 thiophene C=C 신축 피크를, 888 cm⁻¹와 751 cm⁻¹에서 C-S 신축 피크를 확인하였다. 또 690 cm⁻¹에서 thiophene의 C-S-C deformation을 확인하였다. 그리고 1047 cm⁻¹에서 oxyethylene ring의 C-O 신축 피크를, 2921 cm⁻¹에서는 oxyethylene ring의 CH₂ 신축 피크를 확인하였다. 또한, 단량체인 2,5-dibromo-3,4-ethylenedioxythiophene의 C-Br 신축 피크가 800 cm⁻¹에서 사라진 것을 확인함으로써 oligo(EDOT)이 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

올리고머의 분자량에 따라 분자 사슬의 운동성 차이로 PVA 매트릭스의 이온전도도에 영향을 미칠 것으로 예상하여 oligo(EDOT)의 합성 시간을 달리한 세 가지 분자량의 올리고머를 합성하였으며, GPC

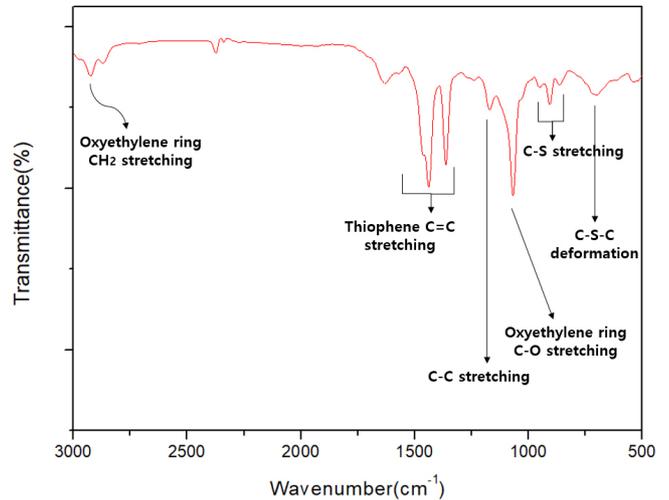


Figure 1. FT-IR spectrum of oligo(EDOT).

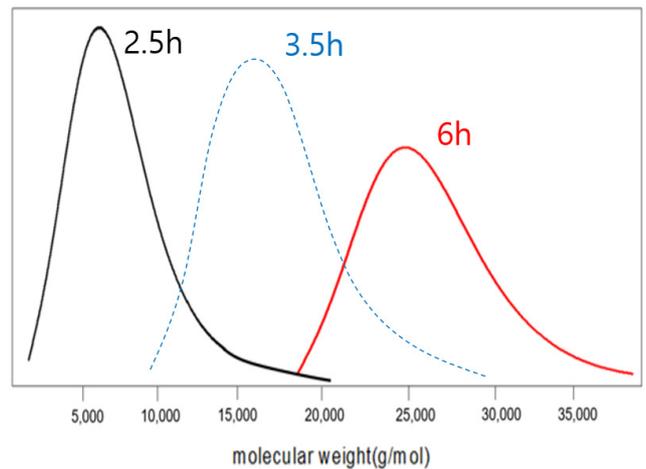


Figure 2. GPC spectra of oligo(3,4-ethylenedioxythiophene).

를 측정한 결과를 Figure 2에 나타냈다. Figure 2에서 알 수 있는 바와 같이 2.5 h 동안 합성하였을 때 7,000 g/mol, 3.5 h 동안 합성하였을 때 16,000 g/mol 그리고 6 h 합성하였을 때 25,000 g/mol의 올리고머를 얻을 수 있었다. 2.5 h보다 적은 시간 합성을 진행할 경우 반응물인 검정색 파우더의 수율이 매우 낮았으며, 6 h 보다 긴 시간 합성을 진행하면 단계 중합의 결과로 분자량이 급격히 증가하여 일반적인 용매에 불용인 중합체가 얻어졌다.

3.2. Oligo(EDOT)/crosslinked PVA/SiO₂ composite 기반 고체 전해질의 이온전도도

Oligo(EDOT)/PVA/SiO₂ composite 기반 고체 전해질의 이온전도도를 평가하기 위해 앞서, PVA 단독으로 제조한 전해질의 이온전도도를 Table 1에 나타냈다. PVA 단독 전해질의 경우에는 분자량이 클수록 이온전도도가 높은 값을 보였으며, 리튬 염 함량이 50 wt% 이상이 되면 표면이 고르지 못하고 필름이 갈라져 리튬 염의 최대 함량을 40 wt%로 하여 실험을 진행하였다.

고체 전해질의 리튬 염 함량을 40 wt%로 고정된 후, oligo(EDOT)과 PVA의 분자량과 조성비를 달리한 시료를 제작하여 이온 전도도를 측정한 결과를 Figure 3에 나타냈다. Oligo(EDOT)과 PVA의 조성비에

Table 1. Ionic Conductivities of PVA Based Solid Electrolyte

Lithium salt content (wt%)	Ion conductivity (S/cm)	
	PVA (22,000 g/mol)	PVA (125,000 g/mol)
10	4.78×10^{-6}	2.94×10^{-6}
20	1.94×10^{-4}	5.32×10^{-5}
30	4.90×10^{-4}	3.18×10^{-4}
40	7.02×10^{-4}	5.89×10^{-4}
50	-	-

따른 이온전도도를 살펴보면 9:1일 때는 free standing이 불가능하였으며, 그 외 시료의 경우에는 PVA의 함량이 증가할수록 이온전도도가 증가하였다. 이는 PVA가 oligo(EDOT)보다 이온전도도가 높기 때문에 PVA의 함량이 늘어날수록 이온전도도가 향상된 것으로 보인다. 한편, oligo(EDOT)과 PVA의 분자량에 따른 이온전도도의 경향을 살펴본 결과, 분자량이 높은 oligo(EDOT)을 포함하는 시료가 높은 이온전도도를 보였고, 반대로 PVA는 낮은 분자량을 포함하는 시료가 더 높은 이온전도도를 나타냈다.

Oligo(EDOT)/PVA 고분자 매트릭스에 porous한 SiO₂ filler와 non-porous한 SiO₂ filler의 함량을 각각 달리한 시료를 제작하여 이온전도도를 측정된 결과를 Figure 4에 나타냈다. Figure 4에서 알 수 있듯이 oligo(EDOT)과 PVA의 조성비와 관계없이 filler의 함량이 10 wt%일 때까지는 이온전도도가 증가하다가 15 wt%를 첨가했을 때는 이온전도도가 감소하는 경향을 보였다. 이는 Wang과 Kim의 연구 결과[7]와 일치하는 결과로 SiO₂ 입자 표면에 존재하는 수산기가 리튬 염 이온의 해리와 이동에 도움을 주고, 가스체 역할로 filler의 함량이 증가함에 따라 이온전도도가 증가하였다. 그러나 SiO₂ filler의 함량이 15 wt%가 되면 넣어준 입자들이 응집되어 입자가 커지게 되고 SiO₂와 고분자 매트릭스 간의 계면이 줄어들어 이온전도도가 감소한 것으로 보인다. 한편, non-porous한 filler를 첨가한 경우에도 10 wt%까지는 이온전도도가 증가하다가 15 wt%에서는 감소하는 동일한 경향을 보였다. 한편 porous한 filler를 첨가한 고체 전해질의 이온전도도가 non-porous한 filler를 첨가한 경우보다 더 높게 나타났다. 이는 SiO₂ filler particle의 표면적이 클수록 리튬 이온의 해리 및 전달에 유리하기 때문이라 생각된다.

Figure 5에 boric acid (BA)로 가교한 PVA를 이용한 고체 전해질의 이온전도도 측정값을 나타냈다. 앞서 측정된 고체 전해질 중 높은 이

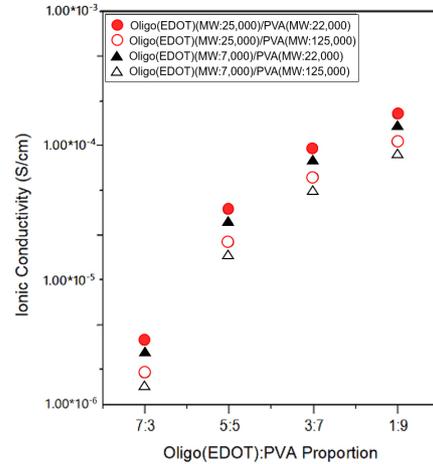


Figure 3. Ionic conductivities according to molecular weight and composition ratio of oligo(EDOT) and PVA.

온전도도를 보인 porous한 SiO₂ filler의 함량이 10 wt%이며 oligo(EDOT):PVA의 조성비가 1:9와 3:7인 두 종류의 전해질에 BA의 함량을 달리하여 이온전도도 차이를 비교해보았다. BA의 함량이 0, 2, 4, 6 wt%로 증가함에 따라 이온전도도는 감소하는 경향을 보였고, 7 wt%보다 많은 양을 첨가하였을 때는 점도가 너무 높아 다른 물질과의 혼합이 불가능하였다. BA의 함량이 0, 2, 4, 6 wt%로 증가함에 따라 가교도는 0, 0.5, 1, 1.5%로 상승하였으며, 이는 BA 한 분자에 관능기가 3개 붙어 있어 적은 양에도 가교에 의한 네트워크가 쉽게 형성되어 점도가 올라간 것으로 보인다. 또한 BA와 PVA가 가교되면서 리튬 염과 Lewis acid-base interaction을 하는 PVA의 수산기가 줄어 들은 점도 이온전도도의 감소에 영향을 미친 것으로 생각된다.

3.3. PEDOT:PSS/SE/PEDOT:PSS symmetric cell의 계면저항

전극과 고체 전해질 사이의 높은 계면 저항은 전지의 충, 방전율에 영향을 미치며, 이는 용량 저하 및 열화를 일으켜 결과적으로 사이클 수명의 감소를 초래하므로, 이를 극복하기 위해서는 전극과 전해질 간 계면 특성에 대한 연구가 반드시 필요하다[6]. 상대적으로 높은 이온전도도를 나타낸 oligo(EDOT):PVA의 조성비가 1:9와 3:7인 샘플에 가교제의 함량을 달리한 고체 전해질로 symmetric cell을 제작하여 교류 임피던스를 측정된 결과를 Figure 6에 나타냈다.

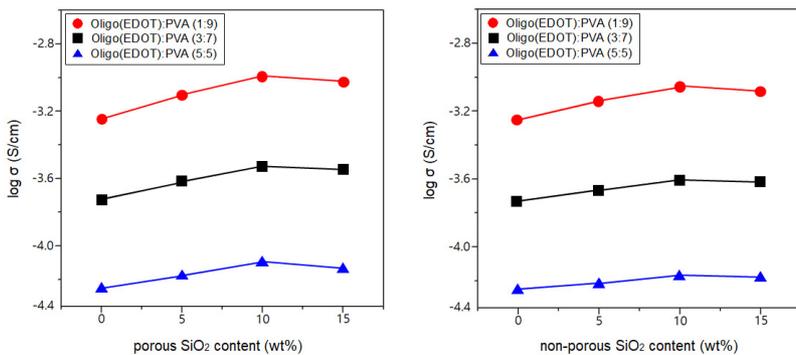


Figure 4. Ionic conductivities as a function of porous SiO₂ and non-porous SiO₂ content for oligo(EDOT)/PVA/SiO₂ based solid electrolyte.

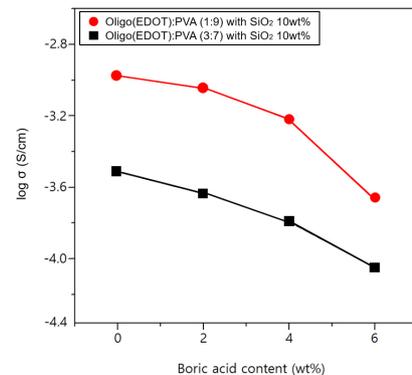


Figure 5. Ionic conductivities of oligo(EDOT)/crosslinked PVA/SiO₂ solid electrolyte.

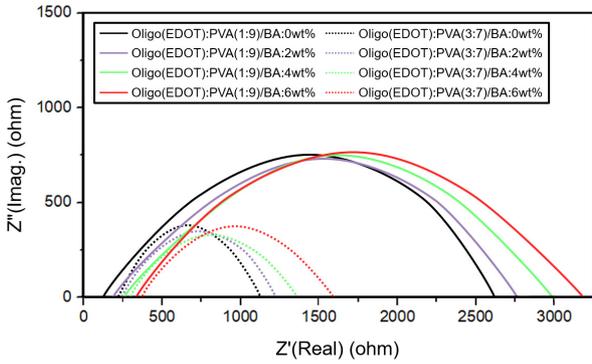


Figure 6. Nyquist plot of PEDOT:PSS/SE/PEDOT:PSS symmetric cell.

임피던스 측정 결과, 반원의 형태를 갖는 구조가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 반원이 시작되는 점과 반원이 끝나는 점의 차이가 고분자 전극과 전해질 사이의 계면 저항 값을 나타낸다. Oligo(EDOT):PVA 고체 전해질의 조성비가 3:7인 cell의 저항이 고체 전해질의 조성비가 1:9인 cell보다 저항 값이 낮음을 알 수 있다. 이는 전극에 사용된 PEDOT과 동종인 oligo(EDOT)의 함량이 상대적으로 많아져 전극과 전해질 사이의 계면 저항이 감소한 것으로 판단된다. 가교제인 BA의 함량에 따른 차이는 크게 나타나지 않았지만 가교제의 함량이 증가할수록 미세하게 계면 저항이 증가하는 경향을 보였다. 이는 PVA의 가교에 따른 경화도 증가로 전극과 계면에서의 저항이 증가한 것으로 생각된다.

3.4. PEDOT:PSS/SE/PEDOT:PSS symmetric cell의 LSV curve

Oligo(EDOT)/crosslinked PVA/SiO₂ 고체 전해질의 일정 전위에서의 안정성을 평가하기 위해 linear sweep voltammetry (LSV)를 측정하였다. LSV는 작업 전극의 전위를 초기 전위로부터 최종 전위까지 일정한 속도로 변화를 주면서 이에 대응하는 전류를 기록하는 분석 방법이다[8]. PEDOT 기반 전극을 적용한 셀의 평균 작동 전압은 2.5V이며, 상용화되어 있는 삼원계 양극과 흑연 음극을 적용한 셀의 작동 전압 범위는 1.8~3.5 V 사이이다. 따라서 고체 전해질의 산화안정성이 3.5 V까지는 전기화학적으로 안정해야 한다[9,10]. Figure 7에 oligo(EDOT)과 PVA, BA의 혼합비에 따른 LSV curve를 나타냈다.

Oligo(EDOT):PVA의 조성비가 3:7인 고체 전해질은 3.5 V보다 낮은 전위에서부터 분해되기 시작하나, 조성비가 1:9인 고체 전해질은 약 4 V에서부터 서서히 분해되기 시작하여 전기화학적으로 안정함을 알 수 있었다. 두 혼합비의 고체 전해질 모두 BA의 함량이 증가함에 따라 전기화학적 안정성이 증가하는 경향을 보였다. 이는 PVA 분자의 가교도가 높아짐에 따라 더 높은 전위에서도 분해가 쉽게 일어나지 않기 때문으로 생각된다.

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

Cyclic voltammetry (CV)는 주어진 scan rate로 증가하는 전압을 한 방향으로 걸어준 뒤 전압이 일정 크기에 도달한 시점에서 반대 방향으로 전압을 걸어준다. 이 때, 특정 전압에서 전지 재료의 산화, 환원 반응이 일어나면서 변화하는 전류를 걸어준 전압에 대해 나타낸 것이다[9]. 두 개의 대칭적인 PEDOT:PSS 전극 사이에 oligo(EDOT):PVA의 조성비가 1:9와 3:7인 샘플에 가교제의 함량을 달리한 고체 전해질로 symmetric cell을 제작하고 CV를 측정하였다. CV는 50 mV/s의

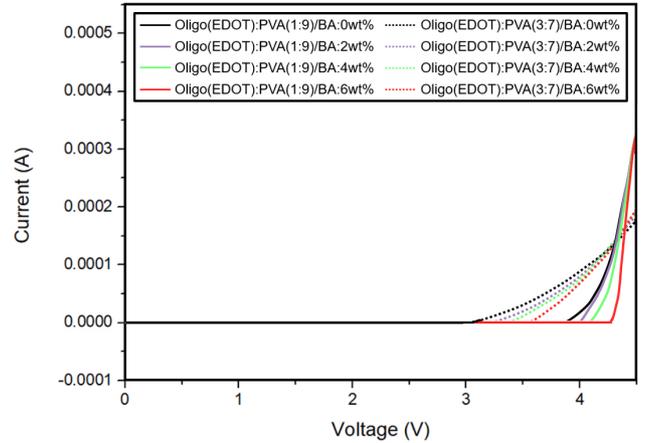


Figure 7. Linear sweep voltammetry of PEDOT:PSS/SE/PEDOT:PSS symmetric cell.

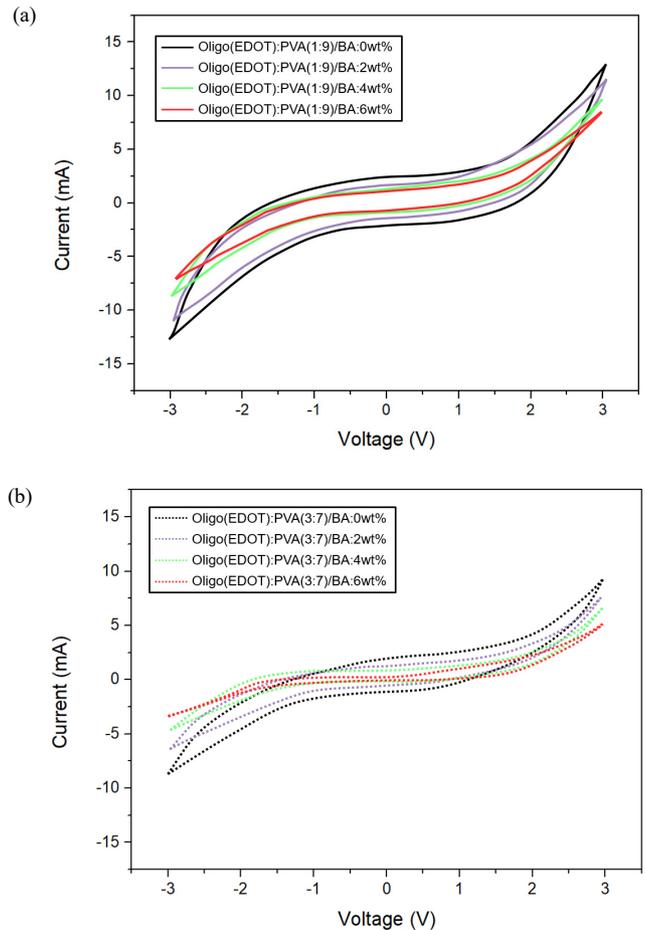


Figure 8. Cyclic voltammetry of PEDOT:PSS/SE/PEDOT:PSS symmetric cell; (a) Oligo(EDOT):PVA (1:9) and (b) oligo(EDOT):PVA (3:7) composite based solid electrolyte.

scan rate로 -3.0~3.0 V 범위를 스캔하였으며, Figure 8에 측정한 CV curve를 나타냈다.

CV curve에서 y축의 폭은 전류량을 나타내며, 고체 전해질이 실용 전지에 적용되기 위해서는 높은 전류 밀도를 가져야 한다. 고체 전해

질에서 이온의 이동도가 높을수록 더 원활하게 전류가 흐를 수 있다. 즉, 높은 리튬 이온전도도는 전류량의 증가를 가져오고 이는 전류 밀도 향상에 도움을 줄 수 있다. Oligo(EDOT):PVA의 조성비가 1:9인 cell은 조성비가 3:7인 cell보다 비교적 큰 y축 폭을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 PVA의 함량이 많을수록 이온전도도가 높아지기 때문에 이온의 높아진 이동성으로 원활한 전류 흐름이 형성되어 CV curve의 전류량도 증가한 것이라 볼 수 있다. 또 Figure 8에서 CV curve가 순환하는 파형의 그래프를 보이는 것을 확인하였으며 이를 통해 산화, 환원 반응이 가역적으로 발생함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 고체 전해질의 문제점인 낮은 이온전도도와 전극과의 높은 계면 저항을 보완한 고체 전해질을 제작하고자 하였다. 이온 전도성을 가지며 수산기를 갖고 있어 전극과의 접착성이 좋은 poly(vinyl alcohol) (PVA)에 oligo(3,4-ethylenedioxythiophene) (oligo(EDOT))을 도입하여 동종의 PEDOT 기반 전극과의 계면 저항을 낮추고, porous한 silicon dioxide (SiO₂) filler를 첨가하여 리튬 염 해리 능력을 향상시켜 이온전도도를 상승시키고, PVA 매트릭스를 boric acid (BA)로 가교하여 전기 화학적 안정성을 높이고자 하였다.

먼저 PVA 단독으로 고체 전해질을 제작하여 가장 높은 이온전도도 값을 갖는 리튬 염의 함량이 40 wt%임을 확인하였다. 또 고체 전해질의 oligo(EDOT)과 PVA의 분자량과 조성비를 달리하여 이온전도도를 조사한 결과, oligo(EDOT)의 분자량은 클수록, PVA의 분자량은 작을수록 이온전도도가 높았으며, oligo(EDOT):PVA의 조성비가 1:9인 경우의 이온전도도가 가장 높게 나타났다. 또한 고체 전해질의 이온전도도 향상을 위해 첨가한 SiO₂ filler의 함량은 10 wt%일 때, non-porous한 filler보다 porous한 filler의 경우에 더 높은 이온전도도를 나타냈다. 결과적으로 oligo(EDOT)의 분자량이 25000 g/mol, PVA의 분자량이 22000 g/mol, oligo(EDOT):PVA의 조성비가 1:9인 매트릭스에 리튬 염 40 wt%, porous한 SiO₂ filler의 함량 10 wt%를 첨가한 고체 전해질의 이온전도도가 가장 높았으며, 그 값은 1.04×10^{-3} S/cm이었다.

한편 이온전도도가 높게 나온 oligo(EDOT):PVA 조성비가 1:9와 3:7인 매트릭스에 porous한 filler를 10 wt% 첨가한 두 시료를 선택하고, BA를 도입한 PVA의 가교에 따른 전기화학적 특성을 조사하였다. 이온전도도는 가교제의 첨가량이 증가할수록 낮아지는 경향을 보였다. 계면 저항의 경우, 가교제의 함량이 증가할수록 계면 저항은 증가하는 경향을 보였으나 그 차이는 크지 않았다. 한편 전기화학적 안정성은 가교제의 함량이 증가할수록 향상됨을 알 수 있었다. 또한 CV curve를 통해 이온전도도가 높은 oligo(EDOT):PVA 조성비가 1:9인 고체 전해질의 산화, 환원 전류량이 높은 것을 확인하였다. 따라서 PVA에 전극과 동종인 oligo(EDOT)을 적용하여 계면 저항을 줄이고, porous한 SiO₂ filler를 첨가함으로써 고체 고분자 전해질의 이온전도도가 향상되었으며, PVA 매트릭스에 가교 구조를 도입함으로써 고체 고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 높일 수 있었다.

감 사

이 논문은 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. BP Technology Transaction, *Secondary Battery Industry Analysis Report 2021*, 1st ed., 85-98, BT Times, Seoul, Korea (2021).
3. Y. G. Lee, S. Fujiki, C. H. Jung, N. Suzuki, N. Yashiro, R. Omoda, D. S. Ko, T. Shiratsuchi, T. Sugimoto, S. B. Ryu, J. H. Ku, T. Watanabe, Y. S. Park, Y. Aihara, D. M. Im, and I. T. Han, High-energy long-cycling all-solid state lithium metal batteries enabled by silver-carbon composite, *Nat. Energy*, **5**, 299-308 (2020).
4. G. S. Kim, Solid electrolyte and all-solid-state battery research and development trends to improve the safety of high-energy secondary batteries, *Electr. Electron. Mater.*, **30**, 3221-3223 (2017).
5. D. Y. Joo, Domestic secondary battery industry status and development tasks, *KIET Industrial Economy*, **21**, 1-12 (2018).
6. Y. G. Kang and C. J. Lee, Solid polymer electrolyte for lithium-polymer secondary battery, *Polym. Sci. Tech.*, **14**, 396-406 (2003).
7. Y. J. Wang and D. J. Kim, Crystallinity, morphology, mechanical properties and conductivity study of in situ formed PVdF/LiClO₄/TiO₂ nanocomposite polymer electrolytes, *Electrochim. Acta*, **52**, 3181-3189 (2007).
8. W. I. Chae and T. S. Earmme, Polymer electrolyte for lithium ion secondary battery, *NICE*, **39**, 266-271 (2021).
9. H. Hwang, *Electrochemical Analysis*, 1st ed., 194-199, Free Academy, Republic of Korea (2007).
10. S. A. Odhiambo, G. D. Mey, C. Hertler, A. Schwarz, and L. V. Langenhove, Discharge characteristics of poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) textile batteries; comparison of silver coated yarn electrode devices and pure stainless steel filament yarn electrode devices, *Text. Res. J.*, **84**, 347-354 (2014).

Authors

Gyo Jun Song; M.Sc., Graduate Student, School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea; wsgwsgw@naver.com

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

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