

고성능 리튬 이온전지를 위한 폴리머-세라믹 복합 겔 고분자 전해질

장소현 · 김재광*

청주대학교 태양광에너지공학과

(2016년 7월 21일 접수 : 2016년 9월 7일 채택)

Polymer-Ceramic Composite Gel Polymer Electrolyte for High-Electrochemical-Performance Lithium-Ion Batteries

So-Hyun Jang and Jae-Kwang Kim*

Department of Solar & Energy Engineering, Cheongju University, Cheongju, Chungbuk 360-764, Republic of Korea

(Received July 21, 2016 : Accepted September 7, 2016)

초 록

본 연구에서는 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP)를 나노 크기의 Al_2O_3 세라믹입자와 혼합하여 전기방사법으로 복합 겔 고분자 전해질을 제조하였다. Al_2O_3 세라믹입자를 혼합한 복합 겔 고분자 전해질의 이온전도도는 $9.5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 로, 순수한 PVdF-HFP 겔 고분자 전해질보다 높은 이온전도도를 나타내며 전기화학적 안정성도 5.2 V까지 개선하였다. 전기화학적 성능을 분석하기 위해서 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)양극과 함께 전지로 제작되었으며 순수 겔 고분자 전해질과 복합 겔 고분자 전해질 셀은 0.1C-rate에서 각각 168.2 mAh g^{-1} 과 189.6 mAh g^{-1} 의 방전 용량을 가지며 우수한 수명 특성을 보여 주었다. 따라서 고유전율 세라믹 입자의 복합화는 리튬 이온 겔 고분자 전지의 안정성과 전기화학적 특성을 향상시키는 좋은 대안이 될 것으로 판단된다.

Abstract : In this study, poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP)-based gel polymer electrolyte incorporating nano-size Al_2O_3 ceramic particle was prepared by electrospinning. The gel polymer electrolyte (GPE) incorporated with Al_2O_3 ceramic particle showed higher ionic conductivity of $9.5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ than pure PVdF-HFP GPE without ceramic particle and improved the electrochemical stability up to 5.2 V. The GPEs were assembled with $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) cathode for electrochemical test. The GPE batteries at 0.1 C-rate delivered 168.2 mAh g^{-1} for pure GPE and 189.6 mAh g^{-1} for hybrid GPE, respectively. Therefore, the incorporation of high dielectric constant ceramic particle will be good strategy to enhance the stability and electrochemical properties of lithium ion gel polymer batteries.

Keywords : Gel polymer electrolyte, Ceramic particle, Electrochemical property, Lithium polymer battery

1. 서 론

리튬 이차전지를 구성하는 핵심소재로 양극, 음극, 분리막 그리고 전해질을 들 수 있으며 이들은 이차전

지의 성능을 결정하는 중요한 요소가 된다. 그 중 전해질은 이차전지의 충전 또는 방전 과정에서 리튬 이온을 양극과 음극으로 전달하는 매개체 역할을 하는 소재로서 이온전도도, 리튬 양이온 운반율, 전기화학적 안정성 등의 특성에 따라 이차전지의 성능과 안전성에 큰 영향을 미친다. 기존 리튬 이차전지에 사용되

*E-mail: jaekwang@cju.ac.kr

는 카보네이트 계열의 액체 전해질은 이온전도도는 우수하지만 열적 안정성이 낮고 전해질이 전지 밖으로 흘러나오는 누액 가능성이 있어 이차전지의 안전성에 문제를 야기시킨다.^{1,2)}

이에 대한 해결책으로 제시되고 있는 겔 고분자 전해질은 고분자 매트릭스에 가소제의 역할을 하는 액체 전해질을 넣어 제조된다. 겔리 형태로 얹혀있는 고분자 섬유를 따라 형성되어 있는 기공들을 통하여서 리튬 이온이 빠르게 이동하는 원리를 이용해, 액체 전해질의 낮은 안정성과 고체 고분자 전해질의 낮은 이온전도도를 동시에 개선할 수 있는 중간체 전해질이다.³⁻⁶⁾ 또한 높은 온도에서도 상 변형이 쉽게 일어나지 않아 액체 전해질보다 이차전지의 수명을 연장시킬 수 있다. 일반적으로 겔 고분자 전해질에 사용되는 고분자 분리막을 제조하는 방법으로는 상분리법 (Phase inversion), 벨코어법 (Bellcore), 전기방사법 (Electrospinning)이 있으며 그 중 전기방사법은 액체 전해질의 함침량을 증가시킬 수 있어 높은 전기화학적 특성을 얻는데 유리하다. 전기방사법에 의하여 준비된 중합체 막은 다공성 고분자 전해질 제작을 위한 호스트 매트릭스 (host matrix)로서 최근 많은 관심의 대상이 되고 있으며 마이크로, 서브 마이크로 사이즈의 얇은 직경을 가진 섬유로 구성되어 높은 공극률을 가진다. 이렇게 높은 공극률을 가지는 전기방사 고분자 분리막은 다량의 액체 전해질을 함침 시키기에 적합하다.^{7,8)}

본 연구에서는 두 가지 종류의 고분자 분리막, poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) {P(VdF-HFP)}, PVdF-HFP+Al₂O₃ (6wt.%)을 전기방사법으로 제조하여 비교분석 하였다. 전기방사 PVdF-HFP 분리막에 고유전율의 세라믹 입자(Al₂O₃)를 복합화 시킴으로써, 공극률이 증가하여 액체 전해질의 함침량이 증가할 뿐 아니라 고유전율의 세라믹 입자가 음이온(PF₆⁻)을 포집함으로써 리튬 양이온의 이동을 용이하게 한다.^{9,10)} 또한 선행연구들을 통하여 6 wt.% 세라믹이 복합화되었을 때 가장 높은 이온전도도를 가지는 것을 알 수 있으며 각각의 겔 고분자 전해질 (GPE)은 고전압 양극물질인 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NMC)에 적용되어 전기화학적 특성이 비교 분석되었다.

2. 실험

16 wt.%의 PVdF-HFP(Kynar Flex 2801, M_w = 4.77×10⁵, VdF/HFP ratio: 88/12, Elf Atochem)는 acetone/N,N-dimethylacetamide (7/3, w/w) 용매를 사용하여 고분자 중합체 용액으로 만들어지며 전기방사 미세 다공성 막은 18 kV의 전압을 인가하여 실온에서

전기 방사하여 제조하였다.¹¹⁾ Al₂O₃ 세라믹 입자 (입자 크기: 10 nm)를 혼합한 분리막을 제조하기 위하여 Al₂O₃ 세라믹 입자는 80°C에서 하루 동안 진공 건조되어 고분자의 6 wt.% 만큼 추가하여 PVdF-HFP와 같은 조건에서 전기방사 되어진다. 제작된 분리막은 60°C 진공상태에서 12시간동안 건조 하여, 두께가 100-120 μm인 균질한 분리막으로 얻어진다. 두 종류 고분자 분리막의 표면 형태와 섬유 직경은 주사전자 현미경(SEM-JEOL JSM 5600)으로 관측되며 겔 고분자 전해질 (GPE) 형태로 만들기 위해 25°C에서 1M Lithium hexafluorophosphate (LiPF₆) in ethylene carbonate (EC)/ dimethyl carbonate (DMC) (1:1 vol.) 액체 전해질에 일정한 양(60 μL)만큼 함침한다. 두 겔 고분자 전해질의 이온 전도도와 계면저항은 Swagelok® SS 셀을 사용하여 25°C에서 100 mHz ~ 2 MHz의 주파수 범위에서 AC 임피던스 분석에 의해 측정되었다. 겔 고분자 전해질의 전기화학적 안정성 측정을 위해 Linear sweep voltammetry (LSV) 방법으로 3-6 V (vs. Li⁺/Li) 전위 구간에서 실시하였으며 0.5 mV s⁻¹의 주사 속도로 측정 하였다. LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NMC)전극의 구성은 양극 활물질, Super-P carbon, PVdF 바인더 비율이 89:7:4(wt%)이다. Li/GPE/NMC 셀의 전기화학적 테스트는 25°C에서 각각 0.1C, 0.5C, 1C의 전류 밀도의 3.0~4.4 V 전압영역에서 정전류 충-방전기기(WBCS3000 battery cycler, WonAtech. Co.)로 진행되었다. 이때, 두 종류의 겔 고분자 전해질 셀의 조립은 수분량이 10ppm미만의 Ar기체로 가득 찬 글러브박스에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

전기방사에 의해 제작된 두 종류의 고분자 분리막에서 성분과 불순물의 유무를 분석하기 위하여 FT-IR을 측정하였다 (Fig. 1a). PVdF-HFP의 CF₂ out-of-plane, CH₂ 세로진동 (wagging), CF₂ 역대칭 스트레치 (antisymmetric stretch) 진동이 각각 1057, 1401, 1173 cm⁻¹에서 나타나며 두 분리막 모두 동일하다.¹²⁾ 하지만 Al₂O₃가 첨가된 복합 분리막은 비록 Al₂O₃의 주 피크들이 고분자 피크에 묻혀 잘 나타나지 않지만 750 cm⁻¹의 이하의 영역에서 Al₂O₃의 영향으로 baseline이 위로 이동해 있는 것을 관찰할 수 있다. 복합 분리막 (PVdF-HFP+Al₂O₃)의 주요 피크들이 순수한 고분자 분리막 (PVdF-HFP)과 일치하는 것으로 보아 전기방사과정 중 불순물은 생성되지 않은 것으로 판단된다. Fig. 1b는 시간에 따라 두 분리막이 흡수하는 전해질의 양을 분석한 결과이다. 함침량(uptake)은 분리막의 공극률에 따라 크게 달라지며 Al₂O₃가 첨가

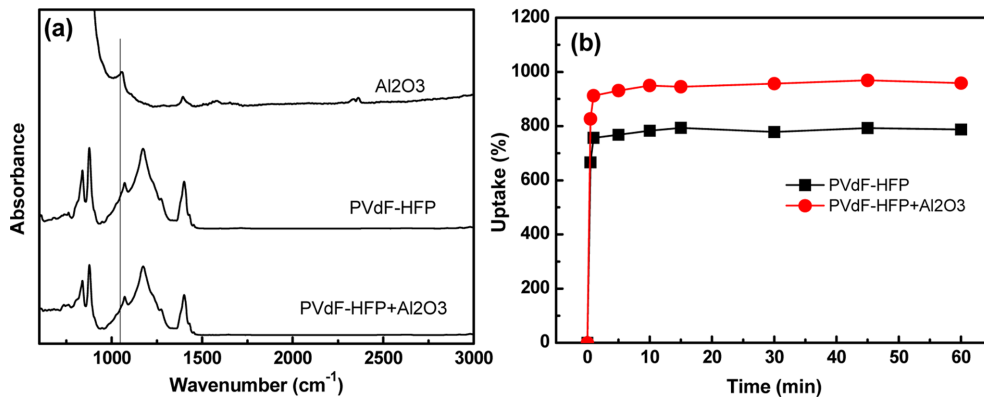


Fig. 1. FT-IR (a) and electrolyte uptake (%), (b) of electrospun PVdF-HFP and PVdF-HFP+Al₂O₃ membranes.

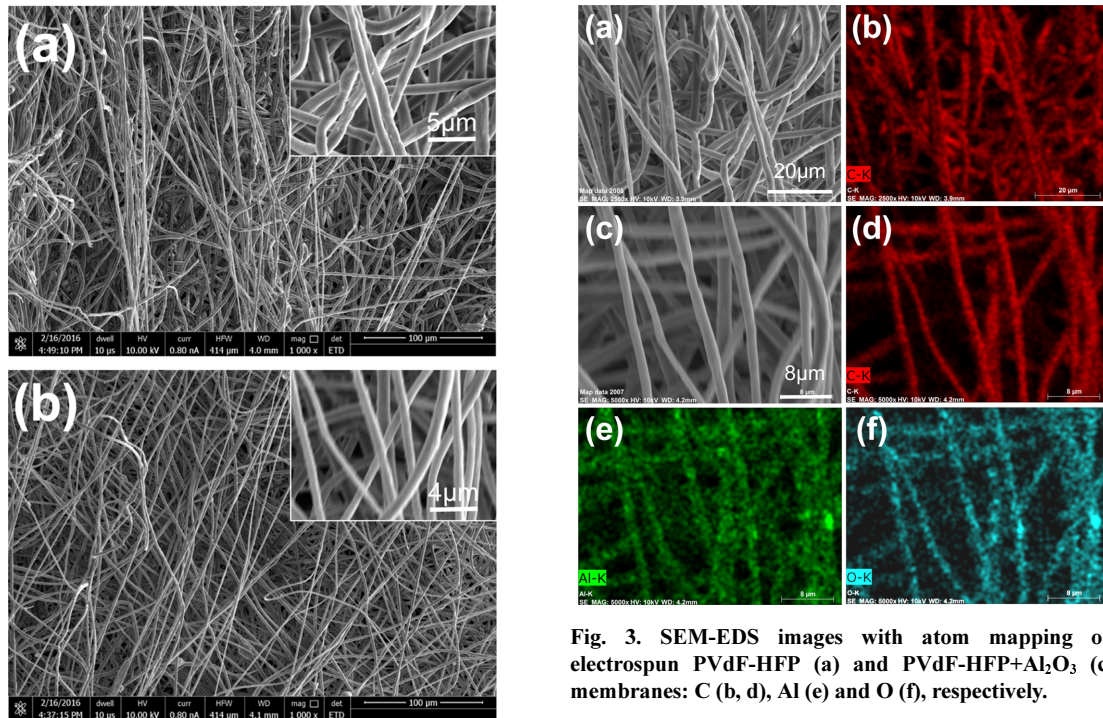


Fig. 2. SEM images of electrospun PVdF-HFP (a) and PVdF-HFP+Al₂O₃ (b) membranes.

된 고분자 복합 분리막은 순수한 고분자 분리막 보다 대략 100% 이상 많은 전해질을 흡수 할 수 있다. 이는 고분자 섬유에 의해 만들어진 공극 외에 고분자와 세라믹 사이에서 만들어진 공극을 통하여 전해질이 흡수되기 때문이다.

두 고분자 분리막의 표면구조와 고분자 섬유의 평균직경을 SEM으로 관찰하였다 (Fig. 2). 두 분리막

모두 균일한 크기의 섬유들이 잘 만들어졌으며 섬유 사이의 공극들이 잘 발달해 있는 것을 알 수 있다. 하지만 복합 분리막의 섬유 표면이 더 매끄러운 것을 확인할 수 있는데 이는 세라믹입자를 혼합함으로써 강도가 강해져 제작 과정 중 잘 휘어지지 않기 때문이다. 섬유들의 평균 직경은 순수한 고분자 분리막이 1.8 μm, 복합 고분자 분리막은 1.0 μm이다. 복합 분리막의 섬유 직경이 작은 이유는 섬유들이 곧은 형태로 퍼지면서 평균 직경도 더 얇아진 것으로 판단된다. Fig. 3은 고분자 섬유들에 포함된 원소의 종류와

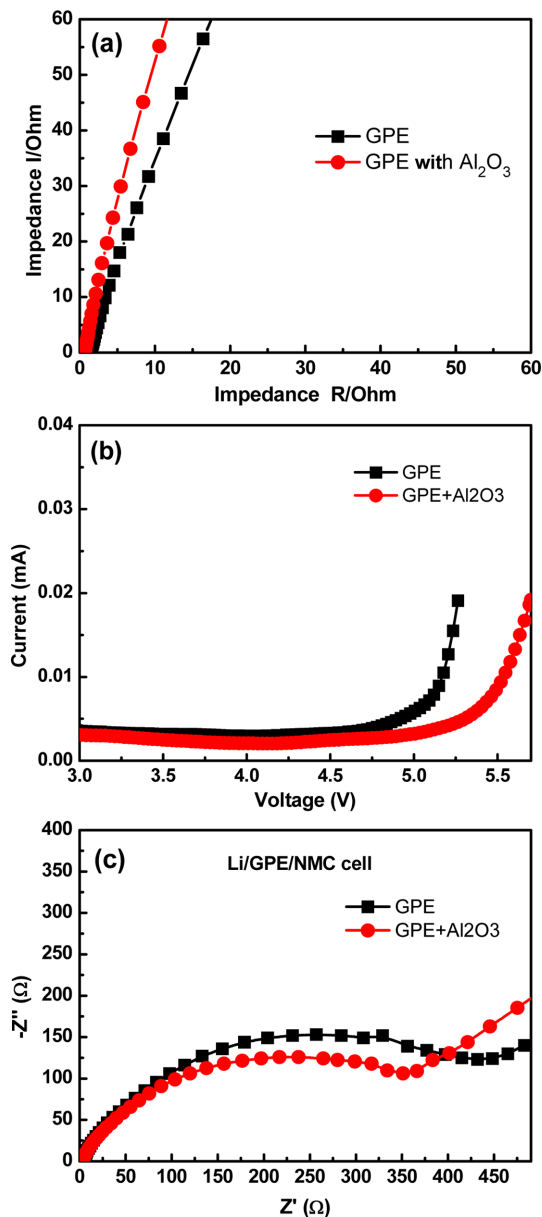


Fig. 4. AC impedance spectra (a), linear sweep voltammetry (LSV, b) and Impedance behavior (c) at 25°C of pure gel polymer electrolyte (GPE) and hybrid gel polymer electrolyte (GPE+ Al_2O_3).

원소의 분포를 EDS로 분석한 결과이다. 순수한 고분자 분리막 (a)에는 Al_2O_3 가 혼합되지 않아 C만 (b) 분포하고 복합 분리막 (c)에서는 C (d), Al (e), O (f)가 고르게 함유의 형태를 따라 분포한다. EDS결과를 통하여서 Al_2O_3 세라믹 입자가 고분자 함유 내부

에 묻치지 않고 고르게 분산되어있는 것을 알 수 있다. 이렇게 고르게 분산된 세라믹 입자는 공극률을 증가시키고 전해질 중의 음이온을 포집하는데 효과적이다.

Fig. 4a는 두 고분자 분리막에 액체 전해질을 함침시킨 후 이온전도도를 측정하기 위하여 AC impedance의 전해질 벌크 저항 그래프이다. 측정된 저항 값 (R)은 $\sigma = l/(RXA)$ 식에 대입되어 이온전도도 값 (S/cm)으로 구해진다. 식에서 l 은 전해질의 두께, A 는 전해질의 면적을 나타낸다. 측정된 이온전도도 값은 25°C 에서 각각 순수 겔 고분자 전해질은 $2.3 \times 10^{-2} S cm^{-1}$, 복합 겔 고분자 전해질은 $9.5 \times 10^{-2} S cm^{-1}$ 이다. 두 겔 고분자 전해질 모두 우수한 이온전도도 값을 가지지만 복합 겔 고분자 전해질이 더 큰 것은 높은 공극률과 고유전을 세라믹 입자가 음이온을 당김으로써 양이온과 음이온 간의 이온 뭉침 현상이 줄어들기 때문인 것으로 판단된다.^{9,10)} Fig. 4b는 겔 고분자 전해질들의 전기화학적 안정성을 알아보기 위해 측정된 선형주사전위법 (linear sweep voltammetry, LSV)곡선이다. 일반적으로 겔 고분자 전해질은 액체 전해질 보다 약간 높은 전기화학적 산화 안정성을 지니는데 이는 고분자 섬유들이 기공 속에 갇혀 있는 액체전해질의 분해를 저하시키기 때문이다.¹³⁾ 0.5 mV/s로 분석하였을 때 순수한 겔 고분자 전해질은 4.8 V, 복합 겔 고분자 전해질은 5.2 V의 산화 안정성을 보였다. LSV 분석을 통하여 전기화학적 안정이 우수한 세라믹 입자의 복합화는 겔 고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 향상시키는데 도움을 주며 복합 겔 고분자 전해질이 고전압 양극에 적용하기 더 적합하다는 것을 알 수 있다. Al_2O_3 세라믹 입자의 복합화가 이차전지 셀의 계면저항에 미치는 영향을 Fig. 4c로부터 측정하였다. 일반적으로 EIS의 큰 반원에는 두 가지 특성의 저항 값이 존재하는데 왼쪽 고 주파수 영역에서는 전해질과 전극 사이의 계면저항 (R_f), 그리고 오른쪽의 중간 주파수 영역에서는 전극 활 물질과 전해질 사이에 존재하는 전하 전달 저항(R_{ct})이다. 전체 저항 값은 이 두 값을 포함하는 반원의 x축 (실수부, z') 값을 읽음으로써 결정할 수 있다. 복합 겔 고분자 전해질의 전체 저항은 400 Ω 으로 순수 겔 고분자 전해질의 480 Ω 보다 낮다. 이 또한 공극률이 높아 액체 전해질과 전극과의 접촉 면적이 넓고 더 유연하기 때문으로 여겨진다.

두 겔 고분자 전해질의 전기화학적 성능을 분석하기 위하여 Li/GPE/NMC로 구성된 전지를 충-방전 테스트 하였다. Fig. 5a는 0.1C-rate의 전류 밀도에서의 충-방전 곡선 그림이다. 순수 겔 고분자 전해질과 복합 겔 고분자 전해질 셀은 각각 168.2 mAh g^{-1} 과

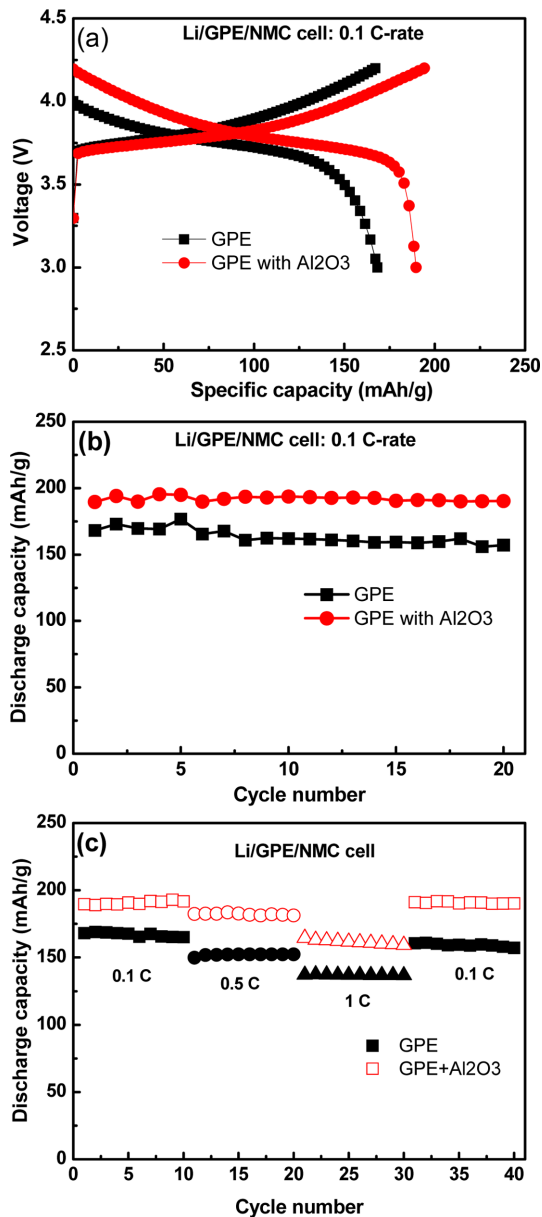


Fig. 5. Initial charge-discharge curves (a), cycle performance (b) and rate-capability at RT of two different Li/GPE/NMC cells.

189.6 mAh g⁻¹의 방전 용량을 가지며 99% 이상의 우수한 가역성을 보인다. 셀 저항을 나타내는 방전 평탄 전압과 충전 평탄 전압 사이의 차이는 순수 겔 고분자 전해질이 70 mV, 복합 겔 고분자 전해질이 10 mV 이다. 복합 겔 고분자 전해질의 방전 용량이 높고 셀 저항이 낮은 이유는 앞에서 살펴본 바와 같이 높은 이온

전도도와 낮은 계면저항 때문이다. 전지의 수명 특성은 Fig. 5b에서 보여 주고 있다. 두 겔 고분자 전해질 모두 20 사이클까지 우수한 수명 특성을 보여주고 있으며 용량 유지율은 복합 겔 고분자 전해질이 100%로 순수한 겔 고분자 전해질의 94%보다 높다. 두 전지의 고율 방전 특성은 0.1, 0.5, 1C에서 측정 되었으며 순수한 겔 고분자 전해질 셀은 0.5C에서 150 mAh g⁻¹, 1C에서 137.1 mAh g⁻¹이며 복합 겔 고분자 셀은 0.5C에서 182.5 mAh g⁻¹, 1C에서 164.6 mAh g⁻¹이다. 전류 밀도가 증가할수록 일반적으로 셀의 방전 용량이 떨어 지지만 복합 겔 고분자 전해질 셀의 감소량은 순수 겔 고분자 전해질보다 낮고 방전 용량도 우수하다. 이는 복합 겔 고분자 전해질 내에서의 리튬 양이온의 이동이 더 용이하기 때문인 것으로 판단된다. 1C까지 전류 밀도를 높였다가 다시 0.1C로 전류 밀도를 낮추었을 때, 두 전지 모두 가역성이 우수하기 때문에 방전 용량은 초기의 용량을 회복하였다.

4. 결 론

전기방사에 의해 제작된 두 가지 겔 고분자 전해질의 물리화학적, 전기화학적 특성을 비교 분석하였다. 6 wt.%의 Al₂O₃를 첨가한 복합 고분자 분리막은 순수한 고분자 분리막보다 높은 액체 전해질 함침량과 더 가는 섬유 직경을 가지고 있다. 복합 분리막을 사용한 겔 고분자 전해질은 상온에서 9.5×10^{-2} S cm⁻¹의 높은 이온전도도와 함께 전기화학적 안정성과 전극과의 계면저항을 개선시켰다. 복합 겔 고분자 전해질을 사용한 NMC 전지는 0.1C의 전류밀도에서 189.6 mAh g⁻¹의 높은 방전 용량과 우수한 수명 특성을 가지며 1C의 높은 전류 밀도에서도 164.6 mAh g⁻¹의 방전 용량을 보이며 우수한 고율 특성과 가역성을 보여 주었다. 따라서 고유전율 세라믹 입자의 복합화는 겔 고분자 리튬 이차전지의 안정성과 전기화학적 특성 향상에 도움을 줄 것이다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 청주대학교 특별연구과제 (20150302)의 지원에 의하여 연구되었음. 연구를 도와 주신 경상대학교 안주현 교수님께 감사 드립니다.

참고문헌

1. J. Kim, T. Artur V., T. Yim, and J. Mun, 'The influence of impurities in room temperature ionic liquid electrolyte for lithium ion batteries containing high potential cathode' *J. the Korean Electrochem. Soc.*, **18**, 51 (2015).

2. J. Kalhoff, G.G. Eshetu, D. Bresser, and S. Passerini, 'Safer electrolytes for lithium-ion batteries: State of the art and perspectives' *ChemSusChem*, **8**, 2154 (2015).
3. H.S. Kim, S.I. Moon, and S.P. Kim, 'A Study on the characteristics of lithium-ion polymer battery with composition of crosslink-type gel polymer electrolyte' *J. the Korean Electrochem. Soc.*, **7**, 189 (2004).
4. K.K. Jung, J.U. Kim, J.H. Ahn, K.W. Kim, and H.J. Ahn, 'Electrochemical characteristics of microporous polymer electrolytes based on poly(vinylidene-co-hexafluoropropylene)' *J. the Korean Electrochem. Soc.*, **7**, 183 (2004).
5. A.M. Stephan, 'Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries' *European Polymer J.*, **42**, 21 (2006).
6. J.R. Kim, S.W. Choi, S.M. Jo, W.S. Lee, and B.C. Kim, 'Characterization and properties of P(VdF-HFP)-based fibrous polymer electrolyte membrane prepared by electrospinning' *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A295 (2005).
7. X. Li, G. Cheruvally, J.K. Kim, J.W. Choi, J.H. Ahn, K.W. Kim, and H.J. Ahn, 'Polymer electrolytes based on an electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) membrane for lithium batteries' *J. Power Sources*, **167**, 491 (2007).
8. S.W. Lee, S.W. Choi, S.M. Jo, B.D. Chin, D.Y. Kim, and K.Y. Lee, 'Electrochemical properties and cycle performance of electrospun poly(vinylidene fluoride)-based fibrous membrane electrolytes for Li-ion polymer battery' *J. Power Sources*, **163**, 41 (2006).
9. J.K. Kim, J. Scheers, T.J. Park, and Y. Kim, 'Superior ion-conducting hybrid solid electrolyte for all-solid-state batteries' *ChemSusChem*, **8**, 636 (2015).
10. Ch. Ma, J. Zhang, M. Xu, Q. Xia, J. Liu, S.i Zhao, L. Chen, A. Pan, D.G. Ivey, and W. Wei, 'Cross-linked branching nanohybrid polymer electrolyte with monodispersed TiO₂ nanoparticles for high performance lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, **317**, 103 (2016).
11. J.K. Kim, G. Cheruvally, X. Li, J.H. Ahn, K.W. Kim, and H.J. Ahn, 'Preparation and electrochemical characterization of electrospun, microporous membrane-based composite polymer electrolytes for lithium batteries' *J. Power Sources*, **178**, 815 (2008).
12. Y.J. Lim, H.W. Kim, S. S. Lee, H.J. Kim, J.K. Kim, Y.G. Jung, and Y. Kim, 'Ceramic-based composite solid electrolyte for lithium-ion batteries' *ChemPlusChem*, **80**, 1100 (2015).
13. D.W. Kang, and J.K. Kim, 'Characterization of fibrous gel polymer electrolyte for lithium polymer batteries with enhanced electrochemical properties' *J. Electroanalytical Chemistry*, **775**, 37 (2016).