



2014年 2月

碩士學位論文

P(VdF-*co*-HFP)/Cellulose acetate를 이용한 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질의 제조 및 전기 화학적 특성 연구

Electrochemical properties of microporous gel polymer electrolyte based on P(VdF-*co*-HFP) / Cellulose acetate for lithium polymer batteries

朝 鮮 大 學 校 大 學 院 신 재 생 에 너 지 융 합 학 과 李 性 潤

P(VdF-*co*-HFP)/Cellulose acetate를 이용한 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질의 제조 및 전기 화학적 특성 연구

Electrochemical properties of microporous gel polymer electrolyte based on P(VdF-*co*-HFP) / Cellulose acetate for lithium polymer batteries

2014 年 2 月 25 日

朝鮮大學校大學院

신재생에너지융합학과

李性潤

P(VdF-*co*-HFP)/Cellulose acetate를 이용한 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질의 제조 및 전기 화학적 특성 연구

指導教授 金 炫 暻

이 論文을 工學碩士學位申請 論文으로 提出함.

2013 年 10 月

朝鮮大學校大學院

신재생에너지융합학과

李性潤

李 性 潤의 碩士學位論文을 認准함

- 委員長朝鮮大學校教授 柳志江 印
- 委員朝鮮大學校教授 洪鎭厚 印
- 委員朝鮮大學校教授 金炫 曝 印

2013 年 11 月

朝鮮大學校大學院

	목 차
LIST	OF TABLES iii
LIST	OF FIGURES iv
ABS	TRACT ······ v
제 1	장 서 론1
1.1	연구 배경
1.1.1	이차전지의 필요성
1.1.2	리튬 이차전지의 원리
1.1.3	전해질의 개요
1.1.4	겔 고분자 전해질
1.2	연구 목적
제 2	상 걸 입
2.1	겔 폴리머 전해질 조성물의 Casting 조건8
2.2	실험 재료
2.3	겔 폴리머 전해질 제작9
2.4	겔 폴리머 전해질의 전기화학적 특성 분석
2.4.1	이온전도도 측정(Ion conductivity)
2.4.2	계면저항 측정(Interface resistance)
2.4.3	선형 주사 전압법(Linear sweep voltammetry)
2.4.4	Scanning Electron Microscopy(SEM)12
2.4.5	공극률 측정13
2.4.6	온도에 따른 이온전도도

2.4.7 순환 전압 전류법(Cyclic Voltammetry)			
2.5 전해액 무게 감소 측정			
2.6 Differential scanning calorimetry (DSC) 측정14			
2.7 Thermo gravimetric analysis (TGA) 측정			
제 3 장 결과 및 고찰			
3.1 Cellulose acetate를 포함하는 겔 폴리머 전해질 특성 연구…15			
3.1.1 Cellulose acetate 함량에 따른 전해질 Uptake 및 이온전도도 비교15			
3.1.2 Cellulose acetate 함량에 따른 SEM 이미지 비교			
3.1.3 공극률에 따른 이온전도도 비교			
3.1.4 온도에 따른 이온전도도 비교 ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~			
3.1.5 Cellulose acetate 함량에 따른 계면저항 비교			
3.1.6 시간에 따른 겔 전해질의 계면저항 비교			
3.1.7 Cellulose acetate 함량에 따른 안정성 비교			
3.1.8 순환 전압 전류법에 따른 산화 환원 효율 비교			
3.1.9 겔 폴리머 전해질의 전해액 무게 감소 측정			
3.1.10 Cellulose acetate 함량에 따른 전해질 필름의 DSC 측정			
3.1.11 전해질 필름의 TGA 측정			

제	4	장	결론		40
---	---	---	----	--	----

LIST OF TABLES

Table 1.Characteristics of lithium secondary batteries7
Table 2. Resistance of gel polymer electrolytes. 25
Table 3. Weight loss of polymer gel electrolyte membranes with storage times at
room temperature
Table 4. Some data of prepared polymer membranes measured by DSC

LIST OF FIGURES

Figure 1. Scheme of Lithium secondary battery mechanism7
Figure 2. Chemical structure of (a) PVdF-co-HFP (b) Cellulose acetate
Figure 3. Gel polymer electrolyte processing9
$Figure \ 4. \ Electrolyte \ uptake \ and \ ionic \ conductivity \ of \ P(VdF-HFP)/Cellulose$
composite electrolyte membranes
Figure 5. Surface morphology of gel polymer electrolytes with cellulose acetate
content19
Figure 6. Ionic conductivity and Porosity of gel polymer electrolytes with cellulose
acetate content21
Figure 7. Arrhenius plots of gel polymer electrolytes with cellulose acetate content.
Figure 8. AC impedance spectra of P(VdF-HFP)/Cellulose composite electrolyte membranes. 25
Figure 9. Interfacial resistance and ionic conductivity of P(VdF-HFP)/Cellulose
composite electrolyte membranes. 26
Figure 10. The interfacial resistance of polymer gel electrolyte membranes with
storage times at room temperature
Figure 11. Linear sweep voltammetry of P(VdF-HFP)/Cellulose composite
electrolyte membranes
Figure 12. Cyclic voltammetry of P(VdF-HFP)/Cellulose acetate 6wt% with cycle
time
Figure 13. Cyclic voltammetry of P(VdF-HFP)/Cellulose acetate 6wt% with storage
times at room temperature
Figure 14. Weight loss of polymer gel electrolyte membranes with storage times at
room temperature
Figure 15. DSC curves of P(VdF-HFP)/Cellulose composite electrolyte membranes.
Figure 16. TGA curves of P(VdF-HFP)/Cellulose composite electrolyte membranes.

ABSTRACT

Electrochemical properties of microporous gel electrolyte based on P(VdF-co-HFP) / Cellulose acetate for lithium polymer batteries

Lee Seong Yun

Advisor: Prof. Kim Hyun Kyoung, Ph.D. Dept. of renewable energy fusion Graduate School of Chosun University

Microporous gel electrolyte with high affinity for electrolyte solution was prepared and characterized. To attain high ionic conductivity and good mechanical strength of the gel electrolytes, we used a blend of P(VdF-co-HFP) and cellulose acetate (CA) as a matrix polymer. The porous membrane was prepared by a phase-inversion method, which has been shown to be effective for producing a porous structure. Gel electrolytes was prepared by soaking the porous membranes in an electrolytes solution, and their electrochemical characteristics are investigated. These porous membranes are found to encapsulate high amounts of electrolyte solution, without solvent leakage, while maintaining good mechanical properties. The blend polymer with composition of P(VdF-co-HFP)/Cellulose acetate shows ionic conductivity 3.57×10^{-3} (S/cm) at room temperature in the presence of 1M LiClO₄ /EC-PC. P(VdF-*co*-HFP)/Cellulose acetate를 이용한 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질의 제조 및 전기 화학적 특성 연구

제 1 장 서론

1.1 연구 배경

1.1.1 이차전지의 필요성

최근 태블릿 PC, 구글 글라스, 스마트 폰 등의 포터블 디지털 전자기기의 소형화, 경 량화 및 고성능화 추세에 따라 이들 디지털 전자기기의 에너지원으로 사용되는 이차전 지 또한 높은 에너지 밀도와 유연한 박형을 요구하고 있으며, 이러한 이차전지의 확보 를 위해 많은 연구가 진행되고 있다[1-5]. 대표적인 이차전지로는 니켈 카드뮴전지 (Ni-Cd), 니켈 수소전지(Ni-MH), 리튬 이온/폴리머전지(LiB/LiPB) 등이 있으며, 그 중 리튬 이온/폴리머전지가 각광을 받고 있다. 하지만 리튬이온전지에 주로 사용되는 액 체 전해질은 전해액의 누액문제, 폭발 위험성 등이 있어 대용량으로 제작되었을 때 많 은 문제점을 일으킬 수 있다. 이런 단점을 보완하기위해 폴리머를 이용한 리튬 폴리머 전해질에 대한 연구가 활발히 진행 되었지만 고체 폴리머 전해질의 경우에는 안정성은 매우 뛰어나지만 낮은 이온전도도를 가지고 있어 직접적인 적용에는 제하이 있다. 이 런 문제를 해결하고자 겔 형태의 폴리머 전해질에 관한 연구가 진행되고 있다[6-7]. 겔 형태의 폴리머 전해질은 리튬 전지에 사용되는 액체 전해질을 다량 함유하고 있어서 액체 전해질과 유사한 이온전도도를 나타내고, 전기화학적 특성 또한 기존의 액체 전 해질과 유사하기 때문에 쉽게 리튬이차전지에 적용이 가능하다는 장점이 있다. 하지만 액체 전해질에 사용되는 유기용매가 고분자 전해질의 가소제로 사용되기 위해서는 액 체 전해질에서 기본적으로 요구되는 특성과 고분자와의 상용성이 필요하다. 이유는 겔 고분자 전해질의 이온전도도는 액체 전해질과 달리 고분자의 영향을 크게 받기 때문이 다. 이러한 리튬 폴리머 전지의 구조 및 특성을 Figure 1과 Table 1에 나타내었다.

겔 형태의 폴리머 전해질을 제작하는 공정 방법은 물리적 가교를 이용한 방법과 화 학적 가교에 의해 만들어지는 방법으로 구분된다. 크게 물리적 가교는 미세기공 방식 이 있고 화학적 가교는 In-situ crosslink 방식을 사용한다.

물리적 가교에서는 고분자 매트릭스 사슬의 상호 작용으로 결정성을 유발하게 되고, 이러한 부분적인 결정화는 물리적 가교역할을 하게 되어 겔 형태의 고분자 전해질의 기계적 물성을 유지하고 화학적 가교는 고분자 사슬이 화학적 결합을 통하여 가교된 다. 더 자세하게는 친화성이 있는 고분자를 사용하여 다공성 막을 제조하여 전해액에 침적시켜 겔화 하는 방법, 반응성 올리고머, 가교제를 전해액에 섞어 캐스팅 하여 열 또는 UV를 조사를 통해 전해질을 만드는 방법이다. 또한 미세기공 방식의 다른 형태 로 전기방사 된 다공성 막을 사용하는 방법도 새롭게 연구되고 있다[8-9].

1.1.2 리튬 이차전지의 원리

이차 전지란 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 방전과 그 반대과정을 통한 충전 과정을 통하여 반복사용이 가능한 전지를 말하며, 이중 리튬이온/폴리머전지의 경우 전기 화학적 산화-환원 반응에 의해 발생하는 리튬이온의 이동(방전)으로 전기를 발생 시키고, 그 반대 과정을 통해 충전되는 과정을 거친다. 이차전지는 이온화 경향 차이가 큰 두 전극의 전해질을 통한 가역적인 산화환원 반응에 따른 전자의 이동현상 즉 전기 에너지의 제조 공정으로 볼 수 있다.

에너지 밀도를 높이려면 전극의 이온화 차이 즉 전위가 커야하고 충방전 전위를 높 이려면 내구성이 있고 이온화 경향이 큰 전극의 쌍을 찾아야 하며, 이온의 이동성이 좋고 유전율이 큰 전해액을 개발해야 한다.

리튬 이차전지는 전기화학적으로 리튬을 삽입할 수 있는 정극 및 부극 재료와 리튬 이온을 이송할 수 있는 매질로써 비 양성자성 극성 유기용매를 사용한다. 정극에 리튬 을 포함하는 화합물을 사용하고 이 정극의 리튬은 충전 시 정극으로부터 탈 도프하고 방전 시 정극으로 도프 된다. 이와 같이 리튬의 도프, 탈 도프가 가능한 재료로는 정극 에 사용되는 코발트 산 리튬이 대표적이다. 충전 시는 리튬이온이 정극에서 탈 도프 하여 부극 흑연의 중간으로 이동하고 방전 시는 흑연층 사이에서 리튬이온을 이동시켜 정극층 사이로 되돌아온다. 충방전에 따른 변화는 전극이나 전해액이 화학반응을 일으 키지 않고 리튬이온이 양극사이를 이동하는 것이다. 정극 및 부극 재료는 전위차가 클수록 고전지 전압을 나타내며 리튬이온전지의 경우 전지전압은 정극 재료와 부극 재료에 삽입된 리튬의 전기 화학적 포텐셜의 차이로 표 현할 수 있다. 리튬이온전지의 고전지 전압을 구현하기 위해서는 정극 및 부극 재료의 선정이 필요하며 상용 리튬이온전지는 리튬에 대해 4V급인 니켈, 코발트 또는 망간의 산화물을 기본으로 하는 정극 재료를 사용하고 리튬에 대해 0-1V급인 리튬 삽입 카본 (Lithium Intercalated Carbon : LIC)을 형성할 수 있는 탄소를 부극재료로 사용하여 평균 전위차가 3.6V로 높은 전지전압을 나타낼 수 있다.

리튬 이차전지의 특성으로 정극 및 부극의 전위차를 나타내는 전압특성 외에 전위평 탄성이 있다. 전위평탄성은 방전 중 전위변화가 적을수록 우수하다. 실용적인 전지는 사용 전위구간에서 충전 및 방전 전기량이 큰 재료로 구성되어 용량이 커야한다. 이를 나타내는 것이 용량특성이다. 에너지밀도특성은 전지용량, 평균방전전압, 전지중량, 전 지체적으로부터 유도할 수 있는 전지의 기본 특성이다. 2차 전지는 충/방전에 따른 가 역성이 우수하여야 하고 재료의 치수변화(dimension change)가 없어야 한다. 리튬이온 전지는 충/방전에 따른 재료의 치수 변화가 적은 삽입 재료를 사용하는 전지로써 납 (Pb)이나 카드뮴(Cd)등을 사용하는 전지에 비하여 현저히 개선된 수명특성을 가진다.

리튬 이차전지는 리튬 이온을 양극과 음극 간에 가역적으로 전달할 수 있는 물질로 구성된다. 전지는 삽입 반응에 의해 작동되는데 전지를 충전 및 방전함에 따라 리튬 이온이 양극과 음극 사이를 교대로 드나들기 때문에 흔들의자 전지 또는 셔특콕 전지 라고도 한다.

리튬 이차전지를 충전하기 위해서는 정전류/정전압 방식 충전기를 사용해야 한다. 충전기는 전지의 개별 전압이 4.2V까지 충전될 수 있도록 충전 전류를 조절한다. 리튬 이온전지는 0.1C에서 1.5C 사이의 전류 범위 안에서 정전류로 충전되다가 정전압 조건 에 이르면 충전 전류가 감소하여 영에 이르게 되어 전지의 과충전을 막는다.

2차 전지의 구성은 양극은 집전체인 알루미늄포일 위에 LiCoO₂, LiFePO₄, LiMnO₂ 등을 코팅하여 구성하고, 음극은 집전체인 구리포일 위에 흑연화 탄소를 코팅하여 구 성한다. 전해액은 LiClO₄, LiPF₆와 같은 리튬염이 EC, PC와 같은 유기용매에 용해한 것으로 사용한다. 또한 리튬 이온 이차전지는 과충전 등으로 인해 높아진 내부 압을 낮추기 위한 안전밸브가 있고, PTC와 CID 소자가 있어 외부 단락에 의한 급격한 전 류 변화를 정상적인 방전 전류로 조정해주는 역할을 한다.

- 3 -

1.1.3 전해질의 개요

전지가 개발되면서부터 지금까지 사용되어온 전해질은 수용액계열의 액체전해질이 다. 이러한 전해질은 주로 H₂SO₄ 수용액이나 KOH 수용액이 사용되었다. KOH 수용액 은 전해액 중 가장 이온전도도가 높기 때문에 거의 모든 이차전지의 전해질로서 사용 되어왔다. 하지만, 리튬이온전지에서는 높은 전지전압(3.7V)과 리튬의 수분과의 급격한 반응성 때문에 수용액 계 액체전해질에서 4V 이상에서 분해가 일어나지 않는 유기 전 해액으로 대체되었다. 하지만 이러한 리튬이온전지의 전해질로 사용된 유기용매는 유 출될 경우 발화로 인한 폭발 가능성을 내포하고 있으며, 특히 과 충전 시 발생하는 열 로 인한 배터리의 열화 및 발화의 가능성 때문에 보호회로의 부착이 불가피하다. 따라 서 최근에는 부피를 많이 차지하고 유출시 발화의 위험이 있는 액체전해질을 고체 고 분자 전해질로 대체시키기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 현재 일부 겔 형태의 고 부자 전해질이 전지에 적용되어 보다 얇고 가벼운 전지를 실현하였지만 여전히 겔화에 사용된 전해액의 누액 문제를 안고 있다. 따라서 얇고 가벼우면서도 고전압에서도 안 전한 배터리를 실현하기 위해서는 고체고분자 전해질이 요구되고 있다. 가장 많이 연 구되고 있는 고체 고분자 전해질의 주된 고분자는 Polvethvlene oxide(PEO)이다. 고체 고분자 전해질은 고분자 사슬 내에 비공유전자쌍(O, N)을 지니고 있어 리튬이온과 배 위 결합하여 리튬염의 해리를 일으키며, 해리된 이온들은 고분자 사슬의 부분 (segment)운동으로 전극사이를 이동하게 된다. 그러나 고체 상태의 고분자 전해질 사 이를 이온들이 고분자 사슬의 운동에 의존하여 이동하므로 이온전도도가 낮다는 큰 다 점이 있다. 특히 상온에서는 PEO계 고체고분자의 이온전도도는 10⁻⁵S/cm로 보통의 액 체 전해액 또는 겔 고분자 전해질의 이온전도도인 10⁻³S/cm에 크게 못 미친다. 이러한 낮은 이온전도도를 극복하고 어느 정도의 기계적 강도를 확보하기 위해 고분자를 매트 릭스로 사용하고 여기에 높은 이온전도도를 갖는 유기 액체 전해액을 가소제로써 이용 하여 겔 형태의 고분자전해질을 개발하였다. 이러한 겔 고분자 전해질은 상업적으로 사용 가능한 10⁻³S/cm 이상의 이온전도도를 나타내지만 겔 고분자전해질 역시 유기용 매가 서서히 새어나와 증발되는 단점이 있고, 고체 고분자 전해질보다 낮은 기계적 강 도와 겔 고분자 전해질 제조 공정이 항상 수분이 없는 건조 환경에서 이루어 져야하는 단점이 있다.

이러한 겔 형태의 고분자전해질의 낮은 기계적 강도와 제조 공정상 단점을 보다 보

- 4 -

완하기 위해 사용한 방법이 상 분리법을 이용한 겔 미세기공 고분자 전해질을 적용하는 것이다. 겔 미세기공 고분자 전해질은 Bellcore사에서 개발하여 특허화한 기술로 먼저 무수한 미세기공을 갖는 미세기공 고분자 막을 제조하여 이곳에 액체 전해질을 함침 시켜 겔 형태의 고분자 전해질을 제조하는 방법이다. 이러한 미세기공 고분자전해 질은 겔 고분자전해질보다 우수한 기계적 강도를 나타내며 이온전도도면에서도 우수한 특성을 보인다. 무엇보다 배터리 제조공정 중의 고분자 막 제조과정을 대기 중에서 수행할 수 있기 때문에 제조단가를 줄일 수 있는 이점이 있다. 고체 고분자 전해질과 겔 미세가공 고분자 전해질의 차이점은 이온을 전달시키는 주된 매체에 있다. 고체 고분 자전해질은 고분자 사슬 자체에 의해 리튬염의 해리 및 전달이 이루어지는 반면에, 겔 미세가공 고분자 전해질은 고분자 사슬 다에 포함된 유기 액체전해질이 그 주된 역할을 담당한다.

1.1.4 겔 고분자 전해질

겔 고분자전해질은 액체에서 염이 도핑 되어 있는 형태의 액체전해질과 용매가 없는 고분자전해질의 중간 단계에 있는 성질을 가지고 있으며, 상온에서 1.0×10⁻³ S/cm 이 상의 우수한 리튬 이온전도도를 보여 액체전해질의 높은 이온 전달과 고분자의 유연한 기계적 성질을 동시에 지닌다. 겔 고분자 전해질은 Polyvinyl acetal과 Propylene carbonate에 의해 팽윤된 상이 이온전도성을 가짐을 Feuillade 등이 보고하면서 알려지 기 시작하였다[10].

고체 고분자전해질은 폴리머와 염으로 구성되어 있어 꽉 낀 폴리머 사슬 안에서 이 온이 존재하고 있으므로 움직임이 부자유한 상태이며 이온이 폴리머 사슬과 크라운 에 테르 배위로 결합되어있다. 이것에 유기용매를 더하면 겔화에 의해 폴리머 사슬이 느 슨하게 되어, 그 공간을 다량의 유기 전해액이 채우는 형태가 된다. 이온의 일부는 폴 리머 사슬에 구속되는 것도 있으나, 대부분은 유기용매와 용매화하여 자유롭게 되어 있다. 이 상태에서는 겔 고분자전해질의 이온 유기 전해액과 같이 이온이 자유롭게 이 동할 수 있게 되므로 고체 고분자전해질에 비해 월등히 우수한 이온전도도를 갖는다. 그러나 겔 고분자전해질은 열역학적으로 불안정한 상태이기 때문에 유기용매가 서서히 새어나오거나, 증발되는 단점이 있다. 특히 열의 상승작용에 의한 액체전해질의 손실에 의해 이온전도도가 감소하는 현상이 단점으로 작용한다[11-12]. 또한 이러한 겔 고분자 전해질은 보통 겔의 형상을 갖고 있기 때문에, 기계적 특성이 좋지 않은 단점을 지니 고 있다. 이런 단점을 보완하기 위해 고분자에 임의적으로 공극을 형성시켜 이 공극에 액체전해질을 함침 시키는 겔 미세가공 고분자전해질이 개발되었다. 겔 미세가공 고분 자전해질은 고분자 막을 대기 중에서 제조가 가능하기 때문에 상업화에 큰 이점이 있 다.

1.2 연구 목적

리튬 이차전지의 단점인 전해액의 누수에 의한 폭발 위험성, 충방전시 발생되는 온 도 편차로 인한 문제점을 해결하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 점을 해결하기 위해 겔 폴리머 전해질로 대체가 요구되며 리튬 이온전지와 동등한 전기적 특성을 갖기 위해 많은 연구가 진행 되고 있다. 리튬 폴리머 전지는 크게 겔 전해질의 구조적 역할을 하는 고분자 및 극성 그룹을 갖는 호스트 폴리머가 있으며 양극에서 음 극 혹은 음극에서 양극으로 리튬 이온을 이동할 수 있게 하는 리튬 염, 리튬 염을 이 온상태로 해리시키고 유지시켜주는 가소제, 양극 활물질 그리고 음극 활물질로 구성되 어 있다. 대표적으로 사용되는 고분자로는 Poly(methylmethacrylate) (PMMA)[13], Poly(vinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene)(PVdF-co-HFP)[14-15], Polyethylene oxide(PEO)[16], Poly(vinyl chloride)(PVC)[17] 등 그 밖에도 다양한 소재가 사용되고 있다. 특히 PVdF-co-HFP와 같은 중합체 폴리머는 최근 들어 가장 많이 사용되는 폴 리머 중에 하나이며 화학적 물리적 특성이 뛰어나 폴리머 전해질의 매트릭스로 사용되 고 있다. PVdF-co-HFP에서 HFP로 이루어진 무정형 영역으로 인해 전해액과의 상용 성이 증대되고 VDF로 이루어진 결정 영역은 겔 전해질 막이 만들어지는 과정에서 필 요한 충분한 물리적 상태를 제공한다[18]. 하지만 전해액을 계속 유지하기 어렵다는 단 적이 있어 이를 보완하기위해서 Cellulose 계열의 Cellulose acetate(이하 CA)를 사용하 여 겔 폴리머 전해질을 제작하였다. Cellulose acetate의 경우에는 다량의 극성그룹을 포함하고 있어 흡습과 흡수성이 높아 전해액의 흡수율을 높여주어 전해액의 누수를 막 아줄 뿐만 아니라 리튬 이온의 이동을 원활하게 해주고 가소제와의 상용성을 높아지게 만들기 때문에 PVdF-co-HFP와 혼합하여 겔 폴리머 전해질을 만들 경우 우수한 전기 화학적 특성을 가질 것으로 예상된다[19].

본 논문에서는 미세기공 방식으로 상 분리법을 이용하여 겔 폴리머 전해질을 제작하

- 6 -

였으며 사용된 고분자로는 Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) (PVdF-co-HFP), Cellulose acetate를 사용하였고 전해액으로는 EC와 PC가 1 대 1 로 혼합되어져 있는 용매에 1M의 LiClO4를 첨가하여 만들어진 전해액을 사용하였다. 그 리고 CA의 함량에 따라 만들어진 겔 폴리머 전해질의 전기화학적 특성을 비교 분석하 고자 한다.



CHARGING

DISCHARGING

Figure 1. Scheme of Lithium secondary battery mechanism.

	Liquid Floatroluto	Gel polymer	Solid Electrolyte	
	Liquid Electrolyte	Electrolyte		
	Plasticizer	Polymer	Polymer	
Composition		Plasticizer	Lithium salt	
	Litiliulli Salt	Lithium salt	_	
Ionic conductivity	$\sim 10^{-2}$ S/cm	$\sim 10^{-3}$ S/cm	$\sim 10^{-5}$ S/cm	
Low temperature	Relatively good	Relatively good	Poor	
High temperature	Poor	Relatively good	Good	
stability	1 001	relatively good		

Table 1 Characteristics of lithium secondary batteries.

제 2 장 실험

2.1 겔 폴리머 전해질 조성물의 Casting 조건

겔 폴리머 전해질의 구성은 PVdF-co-HFP 2g에 Cellulose acetate를 0, 3, 6, 10, 20 wt%의 비율로 혼합하여 배합물을 만들었다. 만들어진 배합물을 핫플레이트를 사용하 여 1시간 동안 교반한 다음 유리판에 배합물을 도포한 후 1시간 건조 후 50 ~ 60µm 두께의 겔 폴리머 전해질 도막을 얻었다. 그런 다음 증류수에 3시간 동안 담근 후에 탈 이온화 반응을 하며 진공오븐에서 60℃의 온도로 24시간 건조 후, EC와 PC가 1 대 1 로 혼합되어져 있는 용매에 1M의 LiClO4를 첨가하여 만들어진 전해액을 이용하여 1 시간 함침 시켜 겔 폴리머 전해질을 제작하였다.

2.2 실험재료

미세기공 방법으로 제작된 겔 폴리머 전해질의 폴리머는 Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(PVdF-co-HFP) Mw : 400,000 g/mol을 사용하였다. Cellulose acetate(CA)는 Mn : 30,000, Aldrich, USA사의 1급 시약을 정제 없이 사용하 였다. 용매는 DMF와 Glycerol을 사용하였다. 가소제 및 리튬 염은 1M LiClO₄ / Ethylene carbonate(EC)/Propylene carbonate(PC)는 Soulbrain Co.,Ltd. Korea사의 전 해질을 정제 없이 사용하였다.



Figure 2. Chemical structure of (a) PVdF-co-HFP (b) Cellulose acetate

2.3 겔 폴리머 전해질 제작

본 연구의 겔 폴리머 전해질은 상 분리법을 이용하여 제작하였으며 그 과정을 Figure 3에 나타내었다. 유리판에 고분자 겔 전해질 조성물을 코팅한 후 바코터를 이 용하여 겔 폴리머 전해질 도막을 얻은 후 1시간 건조 후 증류수에 3시간 동안 담근 후 진공오븐에서 60℃로 24시간 건조 후 만들어진 하얀색 필름을 Glove Box 안에서 완성 을 하였고 함침 시킬 전해액의 구성은 EC와 PC가 1 대 1 로 혼합되어져 있는 용매에 1M의 LiClO4를 첨가하여 만들어졌고 이러한 전해액을 이용하여 1 시간 함침 시킨 후 완성이 된다. Glove Box 안은 아르곤 가스로 채워졌다.





Figure 3. Gel polymer electrolyte processing.

2.4 겔 폴리머 전해질의 전기화학적 특성 분석

겔 폴리머 전해질의 전기화학적 특성 분석방법으로는 겔 폴리머 전해질 필름내부에 리튬 이온의 이동성을 확인할 수 있는 교류 임피던스(AC Impedance), 전해질의 표면 과 전극 사이에 발생하는 저항 값을 측정하는 계면저항(Interface resistance), 겔 폴리 머 전해질 자체의 안정성을 측정하는 Linear sweep voltammetry(LSV), 마지막으로 전지의 수명 및 Cycle 효율을 측정할 수 있는 충방전 측정(Charge-Discharge)이 있다.

전해질의 이온 전도도는 전지의 출력(rate) 특성 등 전지 성능에 직접적으로 연관되 므로 매우 중요한 성질이다. 전해질의 이온 전도도 식(1.1)과 같이 이온을 수송하는 역 할을 맡는 이온 종(Ionic species) I의 전하수 z, 농도 c, 및 이동도 µ에 비례한다.

 $\sigma = N_A e \sum |zi| ci \mu i \dots A (1.1)$

여기서 N_A 및 e는 각각 아보가드로수와 전자의 전하량이다. 따라서 이온 전도도는 첨가된 리튬 염 중에서 이온으로 해리된 자유이온의 수가 많고, 그 이온들의 이동이 빠를수록 높아진다. 전해질의 이온 전도도가 너무 낮게 되면 충방전 과정 중에 한 전 극에서 생성되는 리튬이온을 상대 전극으로 이동시키기가 어려워져 전지가 정상적으로 작동되기 어렵다. 일반적으로 리튬이온전지용 전해질에 대해 요구되는 이온 전도도는 상온에서 10⁻³ S/cm 이상이다. 이온전도도가 낮아 고효율 충방전 시 두 전극에서 출입 하는 리튬이온을 제대로 운반하지 못하는 경우에는 전극활물질의 용량을 충분히 구현 할 수 없게 된다. 전해질의 이온전도도는 전도도 측정 장치를 이용하여 측정하는데, 셀 상수를 알고 있는 전극을 전해질에 담가 측정한 저항으로부터 이온 전도도를 구할 수 있다. 또 다른 방법으로는 교류 주파수 방법을 이용하여 전해질의 용액저항을 먼저 구 한 후, 이온전도도=전극간 거리/(용액저항×전극면적)식으로부터 계산할 수도 있다.

교류 임피던스 측정 방법은 양극과 음극에 Stainless steel(SUS)을 사용하여 전극의 전위차를 없게 하여 그 사이에 겔 폴리머 전해질 필름을 놓아 교류 전압(100mV)을 고 정으로 하며 100kHz ~ 1Hz 까지 의 주파수 범위로 측정하여 100kHz의 벌크저항 값 을 이용하여 이온전도도를 산출한다. 계면저항은 단위 셀의 전지 제조에서 매우 중요한 부분을 차지한다. 겔 폴리머 전해 질 자체의 이온전도도 특성이 매우 우수하더라도 완전 셀로 제작되었을 때 겔 폴리머 전해질 필름과 전극사이에 발생하는 저항 값으로 인해 전지의 충방전 효율을 저하 시 킬 수 있다. 계면저항의 측정 방법으로는 교류 임피던스와 마찬가지로 양극에 전위차 를 없애지만 양극과 음극에 존재하는 Lithium 금속과의 계면 저항을 측정하고자 하기 때문에 SUS/Li/GPE/Li/SUS 형태로 단위 셀을 제작하여 측정한다. 이때 주어지는 교 류 전압은 100mV로 하여 저항 값을 측정하며 Impedance 초기 가장 작은 허수부 (Impedance imaginary)에 측정되는 값은 벌크 저항 값이고 계면저항 값은 허수부가 증가하다 다시 최저 값을 기록할 때의 수치가 Lithium 금속과 겔 폴리머 전해질의 계 면저항 값이 된다.

전해질의 전기화학적 안정성은 전극과 산화, 환원반응을 일으키지 않는 전위 영역으 로 평가된다. 전기화학적 안정성은 전위주사기(Potentiostat)를 이용하여 기준전극에 대 해 작업 전극의 전위를 일정한 속도로 주사(scan)하고, 그 값이 급격하게 증가 또는 감소하는 전위가 일반적으로 분해전압에 해당한다. 또는 전류 값이 일정 치에 도달했 을 때의 전위를 분해전압으로 결정하기도 한다. 이 때 작업 전극은 실험이 용이한 백 금(PT), 카본(C), 스테인리스 강(Stainless steel) 전극 등이 사용되며, 기준 전극으로는 리튬금속이나 Ag/AgCl 전극과 같은 유기용매용 기준전극이 사용된다. 이와 같은 실험 방법을 선형주사전위법(Linear sweep voltammetry, LSV)이라 한다. 선형주사전위법을 통해 측정되는 분해전압은 측정조건에 따라 달라지므로, 반드시 기준 전극과 주사속도 (scan rate)를 언급해야 하며, 정확한 분해 전압을 측정하기 위해서는 가능한 한 느린 주사속도(1 mV/s 이하)를 사용하는 것이 바람직하다.

2.4.1 이온전도도 측정(Ion conductivity)

이온전도도 실험은 Won-a tech 사의 ZIVE MP2 기기를 이용하여 진행하였으며, EIS package의 Potentiostatic EIS를 이용하여 분석하였다. 미세기공 방식으로 제작된 겔 폴리머 전해질을 Glove box 안에서 전해질에 함침 시킨 후 윗면과 아랫면을 SUS 로 된 지그를 이용하여 셀을 제작하였다. Frequency는 100kHz~1Hz, Amplitude는 100mV로 하여 벌크 저항을 측정하였다. 측정된 벌크 저항을 이온전도도 식(1.2)으로 대입하여 이온전도도를 구하였다.

$$Ion \ conductivity(S/cm) = \frac{d}{Rb XS} \dots (1.2)$$

2.4.2 계면저항 측정(Interface resistance)

계면저항 실험은 Won-a tech사의 ZIVE MP2 기기를 이용하여 분석하였으며, EIS package의 Potentiostatic EIS를 이용하여 분석하였다. 제작된 겔 폴리머 전해질 필름 의 윗면과 아랫면에 리튬 금속을 붙이고 코인 셀을 이용하여 셀을 제작하였다. Frequency는 100kHz~1Hz, Amplitude는 100mV로 하여 계면저항을 측정하였다.

2.4.3 선형 주사 전압법(Linear sweep voltammetry)

선형 주사 전압법은 Won-a tech사의 ZIVE MP2 기기를 사용하여 진행하였다. 만들 어진 겔 폴리머 전해질의 윗면은 리튬금속으로 하고 아랫면은 SUS로 하여 전위차를 발생시켰으며 SUS는 Working electrode, 리튬금속은 Reference와 Counter electrode로 장착하였으며 인가전압 범위는 1.5V~6V, Scan rate(V/s)는 1.0 mV로 설정 후 측정하 였다.

2.4.4 Scanning Electron Microscopy(SEM)

상 분리법에 의해 만들어진 겔 폴리머 전해질의 표면 형태를 확인하기 위해서 Hitachi사의 Hitachi S-8400을 사용하였다. 배율은 200배로 측정하였으며 전해질의 표 면 및 공극을 확인하였다.

2.4.5 공극률 측정

상 분리법에 의해 만들어진 겔 폴리머 전해질의 이온전도도와의 관계를 알아보기 위 해서 공극률을 측정하여 비교해보았다. 공극률을 측정하기 위해 사용된 식(1.3)은 다음 과 같다.

$$P(\%) = \frac{(m_a - m_p)/\rho_a}{(m_a - m_p)/\rho_a + m_p/\rho_p}$$

 m_a = 함침후 무게
식 (1.3)

 m_p = 건조된 필름 무게

 ρ_a = n - Butanol의 밀도

 ρ_p = 사용된 폴리머의 밀도

2.4.6 온도에 따른 이온전도도 측정

이온전도도는 임피던스를 Won-a tech사의 ZIVE MP2 기기를 사용하여 측정하여 이온전도도 식을 통해 계산하였다. 구해진 이온전도도를 아레니우스 식 (1.4)를 이용하 여 계산하였다. 온도범위는 25℃에서 75℃사이의 범위에서 측정하였다.

2.4.7 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry)

전기화학적인 산화/환원 반응을 관찰하기 위하여 순환 전압 전류법을 사용하였다. CV 측정실험은 Potentiostat (Won-a tech model ZIVE MP2)를 사용하였다. Open circuit voltage (OCV)에서부터 3.5V 까지 주사될 때 산화 반응이 일어나며, 반대로 주 사될 때 환원 반응이 일어난다. 코인 셀의 구성은 Li/GPE/SS로 구성하여 실험을 진행 하였다. 주사속도는 20 mV/s로 하였다.

2.5 전해액 무게 감소 측정

Cellulose acetate가 함량별로 첨가된 겔 폴리머 전해질을 3 × 3cm 로 각각 제조하 여 진공오븐에서 25℃의 온도에서 보관하고 이를 1시간당 한 번씩 무게를 측정하여 가 소제의 함침 량을 비교하였다.

2.6 Differential scanning calorimetry(DSC) 측정

미세기공 방법으로 제작된 겔 폴리머 필름을 DSC (2950, TA Instruments)를 이용 하여 측정을 하였다. 온도 범위는 0℃에서 200℃ 사이에서 분당 10℃의 열을 가하면서 측정을 하였다. 실험결과는 TA Instruments software를 이용하여 분석하였다.

2.7 Thermo gravimetric analysis(TGA) 측정

미세기공 방법으로 제작된 겔 폴리머 필름의 열 안정성을 측정하기위해 TGA 기기 (Q500, TA Instruments)를 이용하여 측정을 하였다. 질소 분위기에서 측정되었고 온도 범위는 0℃에서 800℃ 사이의 범위에서 분당 10℃의 열을 가하면서 측정을 진행하였 다. 실험결과는 TA Instruments software를 이용하여 분석하였다.

제 3 장 결과 및 고찰

3.1 Cellulose acetate를 포함하는 겔 폴리머 전해질 특성 연구

Cellulose acetate의 함량에 따른 겔 폴리머 전해질의 특성을 알아보기 위해서 Cellulose acetate를 3, 6, 10, 20 wt%로 함량을 변화시켜 첨가 후, 만들어진 겔 폴리머 전해질의 여러 가지 전기화학적 특성과 열적 특성을 알아보았다.

3.1.1 Cellulose acetate 함량에 따른 전해질 흡수율 및 이온전도도 비교

상 분리법을 이용하여 만들어진 미세기공 필름을 1M LiClO₄ /EC/PC 전해액에 1시 간 담가 겔 폴리머 전해질을 제작하였다. 미세기공 방법으로 만들어진 겔 폴리머 전해 질의 흡수율은 Morphology에 영향을 받고 그 중 공극구조, 공극률에 영향을 받는다. Figure 4는 P(VdF-HFP)/Cellulose acetate 조성물에서 Cellulose acetate의 함량을 3, 6, 10, 20 wt%로 변화를 주어 상온(25℃)에서 측정한 이온전도도와 전해액 흡수율을 나타내었다. 만들어진 모든 샘플이 쉽게 전해액을 흡수하여 팽창상태로 변하고 흡수율 값이 310%에서 1000%까지의 범위를 갖게 되며 Cellulose acetate의 함량이 6 wt%일 때 최대의 흡수율을 가지며 6 wt%를 초과하는 값에서는 흡수율이 점점 낮아지는 결 과를 보여주었다. 이는 Cellulose acetate의 함량이 6 wt%를 초과하여 들어갈 경우, Cellulose acetate가 많이 들어가게 되면서 블렌드 용액의 점성이 높아지면서 필름 표 면의 공극의 생성을 막는 것으로 보인다. 흡수율은 식 (1.6)에 의해 구할 수 있으며 변 화된 무게에서 초기무게를 제외하고 초기무게로 나눠준 후 백분율로 환산하여 구해지 게 된다.

$$Electrolyte \ Uptake \ (\%) = \left(\frac{W - W_0}{W_0}\right) \times 100 \quad \dots \land \ (1.6)$$

이온전도도는 액체 전해액을 기공구조에 얼마나 많이 가지고 있느냐에 따라 달라진다 [20]. Figure 4에서 이온전도도 값을 보면 6 wt% 일 때 3.57x10⁻³S cm⁻¹로 가장 높은 이온전도도 값을 갖으며 그 이상의 함량으로 갈수록 이온전도도 값이 감소하는 경향을 확인하였다.

이러한 결과로부터 Cellulose acetate의 함량이 이온전도도 값에 영향을 주는 것임을 알 수 있다. 또한 이온전도도의 향상이 필름 표면에 생성되는 공극에 영향을 받게 되 므로 Cellulose acetate의 함량이 공극의 생성에 영향을 주는 것임을 추측해 볼 수 있 다. 이러한 추측을 뒷받침하기 위해서 SEM을 통해서 만들어진 필름 표면의 공극구조 와 공극 크기를 살펴보았다. Figure 4. Electrolyte uptake and ionic conductivity of P(VdF-HFP)/Cellulose composite electrolyte membranes.

3.1.2 Cellulose acetate 함량에 따른 SEM 이미지 비교

Cellulose acetate의 함량에 따라 만들어진 겔 전해질 필름의 표면을 살펴보기 위해 서 Scanning electron microscopy(SEM)를 촬영하였다. Figure 4를 보면 Cellulose acetate의 함량에 따른 전해액 흡수율과 이온전도도를 알 수 있는데 필름 표면에 생기 는 공극이 이온전도도와 전해액의 흡수율에 영향을 주는 것을 알 수 있다. Figure 5는 Cellulose acetate의 함량에 따른 SEM 이미지를 촬영한 것으로 Cellulose acetate가 3, 6, 10, 20 wt%의 비율로 들어갔다. 이에 따른 Cellulose acetate의 함량별 필름의 표면 을 살펴보게 되면 Cellulose acetate의 함량이 일정량 이상 들어가면서 일정한 크기의 공극을 구성하는 것을 알 수 있다.

SEM 이미지를 보면 Cellulose acetate가 일정량 들어갈수록 공극이 생성되는 것을 알 수 있고 Cellulose acetate가 6 wt%가 들어간 겔 전해질 필름의 공극이 가장 잘 생 성된 것을 알 수 있다. 이는 전해액 흡수율이 높을수록 공극의 구조와 크기가 일정해 지는 것을 의미한다. 하지만 Cellulose acetate의 함량이 20 wt%이상 들어가면 공극의 생성이 잘 이루어지지 않는 것을 알 수 있는데 이는 Cellulose acetate가 많이 들어갈 수록 블렌드 용액의 점성이 높아지고 높아진 점성이 전해질 필름에 생기는 공극의 형 성을 방해하는 것으로 보인다.



Figure 5. Surface morphology of gel polymer electrolytes with cellulose acetate content.

3.1.3 공극률에 따른 이온전도도 비교

Figure 6은 겔 폴리머 전해질 필름을 가지고 공극율과 이온전도도를 비교한 그래프 이다. 공극률에 따른 이온전도도의 차이를 알아보기 위해서 앞서 SEM 이미지를 촬영 한 겔 폴리머 전해질 필름을 가지고 공극률을 측정하였다. 공극율의 계산은 n-Butanol 을 이용하여 측정을 하는데 먼저 건조된 필름의 무게를 재고 다음으로 1시간 정도 n-Butanol에 담근 후에 무게를 재고 두 무게 차이를 빼고 사용한 폴리머의 밀도와 n-Butanol의 밀도를 이용하여 계산하면 구할 수 있다.

공극률을 측정한 결과 Cellulose acetate의 함량이 3, 6 wt% 가 들어간 겔 폴리머 전해질 필름의 경우 각각 45, 73% 정도의 공극률을 보였고 10, 20wt%가 들어간 경우 각각 55, 37% 정도의 공극률을 보였다. 이러한 결과는 SEM 이미지의 결과와 비슷한 경향성을 보이는 것으로 나타났다.

위와 같이 공극률을 측정한 겔 폴리머 전해질 필름의 이온전도도를 측정한 결과 Cellulose acetate의 함량이 6 wt%가 들어간 필름의 이온전도도가 가장 높은 것으로 나타났다. 이는 앞서 살펴본 Figure 4와 비슷한 경향성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 토대로 추정해 볼 때 Cellulose acetate의 함량이 일정량이 들어갈 경우 이온전도도의 향상과 일정한 공극을 형성시키는 것을 알 수 있다. 하지만 Cellulose acetate가 일정량을 초과할 경우 블렌드 용액의 점성을 높이는 결과를 만들기 때문에 이러한 점성의 증가가 공극의 형성을 방해하는 것으로 보이며 이러한 공극 형성의 저 해가 이온전도도와 같은 전기화학적 특성들의 저해로 이어지는 것으로 보인다. Figure 6. Ionic conductivity and Porosity of gel polymer electrolytes with cellulose acetate content.

3.1.4 온도에 따른 이온전도도 비교

Figure 7은 겔 폴리머 전해질 필름의 온도에 따른 이온전도도를 아레니우스 식을 이 용하여 나타낸 그래프이다. 25℃에서부터 75℃까지를 범위로 정한 후에 이온전도도를 측정하였으며 아레니우스 플롯으로 그래프를 나타내었다. 겔 폴리머 전해질 필름의 모 든 샘플에서 온도가 증가할수록 이온전도도가 높아지는 것을 확인하였다. 또한 공극률 이 가장 높았던 Cellulose acetate가 6 wt%가 들어간 겔 폴리머 전해질 필름의 이온전 도도 값이 저온에서부터 고온에서 까지 가장 높았으며 계속 높은 이온전도도 값을 유 지하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과가 나오게 된 것은 전해액의 이온전도도가 온도 에 강하게 영향을 받는데 그 이유는 온도가 올라갈수록 낮은 활성화 에너지를 갖게 되 며 이렇게 되면서 이온전하의 이동성과 이동할 수 있는 이온전하수가 증가하기 때문으 로 보인다.

Figure 7. Arrhenius plots of gel polymer electrolytes with cellulose acetate content.

3.1.5 Cellulose acetate 함량에 따른 계면저항 비교

Figure 8은 ZIVE MIP2를 이용하여 100 kHz에서 1 Hz의 범위의 주파수를 사용하여 Cellulose acetate 함량의 변화에 따른 계면 저항 특성을 나타낸 것이다. 코인 셀의 구 성은 Li/GPE/Li로 구성되었다. 벌크저항과 계면저항의 값은 Table 2에 나타내었다.

Cellulose acetate의 함량이 증가할수록 벌크저항 및 계면저항이 감소하는 경향을 보 였다. Cellulose acetate의 함량이 6 wt%일 때 벌크 저항 및 계면 저항이 6.052 요, 128.84 요으로 가장 낮은 값을 보였고 그 이상의 Cellulose acetate의 함량에서는 벌크 저항과 계면저항이 조금씩 늘어나는 것을 확인하였다. 이는 Cellulose acetate의 함량이 증가할수록 전해질에 생성되는 공극율의 증가와 일정크기의 공극이 생성됨에 따라 전 해액을 많이 함유할 수 있기 때문인 것으로 판단할 수 있으며 이러한 공극의 크기는 Figure 5의 SEM을 통해 확인할 수 있다. 그러나 10 wt%이상이 첨가되기 시작하게 되면 블렌드 용액의 점성이 늘어나게 되면서 공극의 생성을 방해함으로써 전해액을 많 이 함유하지 못하기 때문에 계면저항의 증가에 영향을 주는 것으로 보인다.

Figure 9는 이온전도도와 계면저항을 비교했을 때 이온전도도가 증가할수록 계면저 항이 줄어드는 결과를 나타낸 그래프이다. 그래프에 나타난 결과는 겔 폴리머 전해질 필름의 공극률 및 전해질 흡수율, 이온전도도 결과와 대응하게 되며 이는 전해질의 흡 수율에서 보듯이 보다 많은 전해액을 함침하게 될 경우 고분자 매트릭스와 전해액 간 의 저항인 벌크저항이 감소하게 되고, 고분자 매트릭스의 단위면적당 전해액의 양이 많을 경우 전극(Li metal) 간의 저항인 계면 저항이 감소하게 되는 것으로 보인다[21].

Figure 8. AC impedance spectra of P(VdF-HFP)/Cellulose composite electrolyte membranes.

Table 2. Resistance of gel polymer electrolytes.

Manahara	Bulk electrolyte resistance	Interfacial resistance
Memorane	$Rb(\Omega)$	Rin (Ω)
CA 0 wt%	19	1782
CA 3 wt%	11	144
CA 6 wt%	6	129
CA 10 wt%	14	154
CA 20 wt%	15	182

Figure 9. Interfacial resistance and ionic conductivity of P(VdF-HFP)/Cellulose composite electrolyte membranes.

3.1.6 시간에 따른 겔 전해질의 계면저항 비교

Figure 10은 겔 전해질을 이용해 만들어진 코인 셀의 보관기간에 따른 계면저항 값 을 비교한 그래프이다. 총 5개의 실험 샘플 중 전기화학적 특성이 가장 뛰어난 Cellulose acetate가 6 wt% 들어간 겔 전해질 필름을 사용해 만든 코인 셀을 1~6일 동안 보관하는 기간 동안의 계면저항의 변화를 살펴보았다. 계면저항을 측정하기 위해 사용된 주파수는 100kHz에서 1Hz의 범위의 주파수로 설정하여 측정하였다.

전체적인 벌크저항 값의 변화는 그리 크지 않았지만 초기에 측정한 계면저항 값과 1, 2일 동안 측정한 계면저항 값은 큰 변화를 보이지 않았지만 3일 부터 측정한 계면 저항 값이 조금씩 증가하기 시작했고 4일 이후부터는 눈에 띄게 계면저항 값이 커지게 되었다.

이는 시간에 따른 계면저항의 상승이 리튬 금속과 전해질과의 반응 또는 전해질 자 체에 존재하는 소량의 불순물 등의 영향으로 리튬 금속표면에 부동태막이 형성되기 때 문으로 추정된다. 비록 계면저항의 증가가 일어나기는 하였지만 이는 리튬 금속과 함 유된 전해액과의 시간에 따른 반응에 의한 증가로 보이기 때문에 리튬 이차전지에 적 용하기에 큰 문제는 되지 않을 것으로 보인다.

Figure 10. The interfacial resistance of polymer gel electrolyte membranes with storage times at room temperature.

3.1.7 Cellulose acetate 함량에 따른 안정성 비교

Figure 11은 Cellulose acetate의 함량별 겔 폴리머 전해질의 전기화학적 안정성에 관한 data이다. Cellulose acetate가 첨가 되지 않은 전해질 필름의 경우 4.2V 부근에서 미미한 전류의 변화가 일어나고 4.4V에서 큰 전류 변화가 일어나게 된다. 이는 4.3V이 상에서 전기화학 셀 내부에서 산화/환원 반응이 일어남을 의미하고 4.3V이전 영역 까 지는 전해질이 안정한 전기화학적 특성을 나타냄을 의미한다. 반면 Cellulose acetate가 첨가된 CA 3, 6, 10, 20 wt%의 경우에는 4.7 ~ 4.9V에서 산화/환원 반응이 일어남을 확인할 수 있다.

리튬 이차전지의 일반적인 전압이 3.7V 임을 볼 때 Cellulose acetate의 첨가를 통해 만들어진 겔 폴리머 전해질의 전위창이 평균적으로 4.8V까지 안정하여 리튬 이차전지 의 안정성을 향상시키는 것을 확인할 수 있었고 리튬 이차전지에 적용하기에 충분함을 확인하였다.

Figure 11. Linear sweep voltammetry of P(VdF-HFP)/Cellulose composite electrolyte membranes.

3.1.8 순환 전압 전류법에 따른 산화 환원 효율 비교

Figure 12와 13은 Cellulose acetate가 6 wt% 들어간 겔 전해질 필름으로 Li/GPE/SUS로 코인 셀을 구성하여 산화 환원 효율을 조사하기 위해서 측정한 Cyclic voltammetry (CV) 결과를 나타낸 것이다.

Figure 12는 사이클 횟수에 따른 산화 환원 효율을 측정한 그래프로서 사이클 횟수 를 1~10회 정도로 측정한 후의 산화 환원 효율을 나타낸 것이다. 그래프를 봤을 때 1.9V 근처에서 리튬의 환원 반응과 1.2V에서 산화되는 반응이 나타나는 것을 알 수 있다. 그리고 사이클 횟수가 늘어날수록 전류의 흐름이 좋아지는 것을 통해서 안정화 되는 것을 확인할 수 있다.

Figure 13은 시간에 따른 산화 환원 효율을 측정한 그래프로서 사이클 횟수는 위의 그래프와 동일하다. 1~3일 정도의 시간을 두고 하루 단위로 측정한 결과 시간이 지남 에 따라 그래프가 대칭이 이루어지는 것을 볼 수 있다. 이것은 리튬의 산화 환원 되어 지는 양은 줄어들고 있지만 1.9V와 1.2V에서 하나의 픽이 나오면서 대칭이 이루어짐 으로써 안정화되는 것을 알 수 있다. 이것은 사이클이 거듭될수록 산화 환원 효율이 향상된다는 것을 의미한다.



Figure 12. Cyclic voltammetry of P(VdF-HFP)/Cellulose acetate 6wt% with cycle time.



Figure 13. Cyclic voltammetry of P(VdF-HFP)/Cellulose acetate 6wt% with storage times at room temperature.

3.1.9 겔 폴리머 전해질의 전해액 무게 감소 측정

Figure 14는 겔 폴리머 전해질 필름의 전해액의 무게 감소율을 측정한 그래프이다. Table 3에는 시간별 무게 감소율을 나타내었다. 그래프에 나타난 무게 감소량을 보면 Cellulose acetate가 첨가되지 않은 전해질 필름의 경우에는 500분이 지난 후에 31%의 무게 감소율을 보였다. 이와는 달리 Cellulose acetate가 첨가된 전해질 필름의 경우에 는 3 wt%에서 21%, 6 wt%에서 11%, 10 wt%에서 29%, 20 wt%에서 42%의 무게 감 소율을 보였고 이는 Cellulose acetate가 첨가된 겔 폴리머 전해질의 경우 첨가되지 않 은 필름보다 비교적으로 오랜 시간동안 전해액을 유지하는 것으로 판단된다. 그 중에 서 전해액의 무게 감소율이 가장 적은 겔 폴리머 전해질은 Cellulose acetate가 6 wt% 가 첨가된 전해질 필름이었다.

Cellulose acetate가 첨가된 겔 폴리머 전해질 필름이 전해액의 무게 감소율이 적은 것은 Cellulose acetate가 다량의 극성 그룹을 갖고 있어 전해액의 흡수성을 높여주는 것으로 보이며 Cellulose acetate가 첨가된 양이 증가하면서 전해액의 유지성을 향상시 켜주는 것으로 보인다.

Figure 14. Weight loss of polymer gel electrolyte membranes with storage times at room temperature.

	120	210	300	420	480	Time (min)
CA 0wt%	80	74	73	70	69	%
CA 3wt%	88	84	82	80	79	%
CA 6wt%	98	93	93	89	89	%
CA 10wt%	84	80	76	71	71	%
CA 20wt%	73	67	59	57	58	%

Table 3 Weight loss of polymer gel electrolyte membranes with storage times at room temperature.

3.1.10 Cellulose acetate 함량에 따른 전해질 필름의 DSC 측정

Figure 15는 순수한 Cellulose acetate, Cellulose acetate가 들어가지 않은 PVdF-co-HFP 필름, Cellulose acetate를 다양한 비율로 넣은 블렌드 필름의 DSC 그 래프를 나타낸 것이다. Table 4에는 녹는점과 ΔHm(J/g)값을 나타내었다. 전체적인 그 래프를 봤을 때 그래프 상의 두 개의 DSC 피크를 빼고는 블렌드가 잘 이루어진 것으 로 보인다. 순수한 PVdF-co-HFP 필름의 흡열 피크는 138℃에서 관찰되었고 순수한 Cellulose acetate의 경우에는 236℃에서 흡열피크가 관찰되었다. Cellulose acetate가 들어간 블렌드 필름의 흡열피크는 순수한 PVdF-co-HFP와 비교해봤을 때 그리 큰 차 이를 보이지 않았으며 Cellulose acetate의 흡열피크는 그래프 상에 나타나지 않았다. 다만 Cellulose acetate가 10, 20 wt%가 들어간 필름의 흡열피크를 봤을 때 두 개의 흡열 피크가 보이는데 이러한 것은 Cellulose acetate가 10, 20 wt% 이상 들어갈 경우 블렌드가 잘 이뤄지지 않아 발생하는 것으로 보인다. 전체적으로 봤을 때 Cellulose acetate가 3, 6 wt%가 들어간 겔 전해질 필름이 블렌드가 잘 이루어 진 것으로 보인 다.

Figure 15. DSC curves of P(VdF-HFP)/Cellulose composite electrolyte membranes.

Amount of Cellulose acetate/wt%	Tm(℃)	Δ Hm(J/g)
0	138	18
3	137	18
6	138	17
10	114, 136	14
20	116, 138	11

Table 4 Some data of prepared polymer membranes measured by DSC.

3.1.11 전해질 필름의 TGA 측정

Figure 16은 TGA를 측정한 그래프이다. 온도 범위는 0℃에서 800℃ 사이에서 측정 하였다. TGA 측정 샘플은 각각 PVdF-co-HFP pellet, Cellulose acetate powder, PVdF-co-HFP/Cellulose acetate 6 wt%가 들어간 필름을 이용하여 측정을 하였다. Cellulose acetate의 TGA 측정결과 210℃ 근처에서부터 분해가 일어나기 시작하여 40 0℃ 사이에서 급격한 분해가 일어난 것을 확인 하였고 PVdF-co-HFP와 Cellulose acetate 블렌드 필름의 TGA 측정 결과 270℃ 근처에서 분해가 일어나기 시작했으며 480℃ 사이에서 급격한 분해가 일어남을 확인하였다. PVdF-co-HFP의 TGA 측정결과 400℃ 근처에서 분해가 시작됨을 볼 수 있고 480℃ 사이에서 분해가 일어남을 확인할 수 있었다. 여기서 순수한 PVdF-co-HFP와 Cellulose acetate 블렌드 겔 전해질 필름 의 분해온도 범위를 살펴보면 비슷한 형태의 그래프를 그리는 것을 볼 수 있다.

Figure 16. TGA curves of P(VdF-HFP)/Cellulose composite electrolyte membranes.

제 4 장 결론

본 실험에서는 기존의 PVdF-co-HFP를 이용한 겔 폴리머 전해질의 단점인 전해액 의 유지성이 떨어지는 단점을 보완하기 위해 Cellulose acetate를 첨가하여 상 분리법 을 통해 새로운 겔 폴리머 전해질을 제작하였다. 이렇게 만들어진 겔 폴리머 전해질은 Cellulose acetate가 6 wt%가 첨가되었을 때 3.57×10⁻³ S/cm의 높은 이온전도도를 얻 었으며 다른 전기화학적 특성 또한 우수하였다. TGA 측정을 통해 열적 안정성을 측 정해 본 결과 우수한 열적 안정성을 확인하였다.

전기 안정성 측면에서 살펴본 선형 주사 전압법(Linear sweep voltammetry)에서는 Cellulose acetate의 첨가 유무에 따라 차이가 나는 것을 확인할 수 있었다. Cellulose acetate가 들어가지 않은 겔 전해질 필름은 4.4V에서 큰 전류가 일어나는 것을 확인하 였고 Cellulose acetate가 들어간 겔 전해질 필름들의 경우에는 4.7V에서 큰 전류의 흐 름을 보이는 것을 확인하였다. 이는 Cellulose acetate의 첨가가 겔 전해질 필름의 전기 안정성 향상에 기여하는 것을 확인하였다. 따라서 Cellulose acetate를 첨가하여 겔 폴 리머 전해질을 제작할 경우 전기화학적 특성, 열적 안정성, 전해액 유지성이 강화된 겔 폴리머 전해질을 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1 K.L Heitner, J. Power Sources 89 (2000) 128.

2 F.R. Kalhammer, Solid State Ionics 135 (2000) 315.

3 B. Scrosati, Electrochim. Acta 45 (2000) 2461.

4 F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi and B. Scrosati, Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries, Nature 394 (1998) 456.

5 J.M. Tarascon and M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, Nature 414 (2001) 359.

6 A.I Gopalana, K.P. Leea, K.M. Manesha and P. Santhosha, Poly(vinylidene-fluoride) – polydiphenylamine composite electrospun membrane as high-performance polymer electrolyte for lithium batteries, J. Membr. Sci. 318. (2008) 422.

7 Y.J. Wang and D. Kim, The effect of F127 addition on the properties of PEGDA/PVdF cross-linked gel polymer electrolytes, J. Membr. Sci 312 (2008) 76.

8 A.Kumar, M. Deka, S. banerjee, Solid State Ionics, 181 (2010) 609.

9 Y.W. Ju, G. R. Choi, H.R. Jung, W.J. Lee, Electrochim. Acta 53 (2008) 5796.

10 G. Feuillade, Ph. Perche, J. Appl. Electrochem. 5 (1975) 63.

11 A.M. Sukeshini, A. Nishimoto, M. Watanabe, Solid State Ionics 385 (1996) 86-88.

12 J.Y. Lai, F.C. Lin, C.C. Wang, D.M. Wang, J. Mem. Sci. 49 (1996) 118.

13 S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, Solid State Ionics, 158 (2003) 375.

14 V. Arcella, A. Sanguineti, E. Quartane, P. Mustarelli, J. Power Sources, 81 (1999) 790.

15 S.K, Kim, Y. Kang, H.W. Rhee, and C, Lee, Polymer, 25 (2001) 568.

16 B. Scrosati, F. Croce, L. Persi, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 1718.

17 M. Alamgir, K.M. Abraham, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) L96.

18 L.N. Sim, S.R. Majid, A.K. Arof, Solid State Ionics, 209-210 (2012) 15-23.

19 M. Selvakumar, D. Krishna Bhat, Journal of Applied Polymer Science, 110 (2008) 594–602.

20 Z.H. Li, H.P. Zhang, P. Zhang, G.C. Li, Y.P. Wu, X.D. Zhou, J. Membrane Science, 294 (2007) 11.

21 H.R. Jung, D.H. Ju, W.J. Lee, X. Zhang, R. Kotec, Electrochim. Acta, 54 (2009) 3633.

감사의 글

학부 4학년부터 시작하여 3년이라는 대학원 생활을 통해 많은 것을 배울 수 있었고 자 신을 돌아볼 수 있는 성찰의 시간을 가질 수 있어서 좋았습니다.

이 논문이 완성되기까지 많은 지도와 관심을 아끼지 않고 보내주신 홍진후 교수님, 김 현경 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 많은 가르침과 조언을 아끼지 않으 신 최재곤 교수님, 유지강 교수님, 김준섭 교수님, 조훈 교수님, 이창훈 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 실험실에서 많은 도움을 주었던 한아람 누나, 종수, 희영, 수경, 민수 에게 감사의 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 아낌없는 사랑과 정성으로 배움을 허락해 주신 아버지와 어머니, 매형, 누 나에게 논문을 바치며 주신 큰 사랑에 깊은 감사와 존경을 표합니다. 앞으로 더욱 정 진하는 모습으로 보답하겠습니다.

> 2013년 12월 李 性 潤