

# PEO-LiTFSI 기반의 고체 전해질에서 표면적이 다른 첨가제 실리카 나노입자의 효과

김서연, 김기출\*

목원대학교 도시환경화학공학과

\*e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

## Effect of additive silica nanoparticles with different surface area in PEO-LiTFSI based solid state electrolytes

Department of Urban Environmental Chemical Engineering, Mokwon University

### 요약

리튬이온전지가 다양한 분야에 적용되면서 액체 전해질의 안전성 문제가 대두되기 시작하였다. 액체전해질을 사용하는 리튬이온전지는 과충전, 누액 등에 의한 화재의 위험성을 갖고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 고체 전해질을 사용한 전고체 전지가 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 액체 전해질의 단점에서 벗어나 높은 안전성과 탄성, 가소성의 장점을 가진 고분자 기반의 전해질을 연구하였다. 고분자 전해질에서 높은 이온전도도를 보이는 Poly(Ethylene Oxide)(PEO)와 LiTFSI를 선택하고, 가소제로 실리카(SiO<sub>2</sub>) 나노입자를 첨가하여 동일한 농도의 가소제에서 유효 표면적의 차이에 따른 이온전도도를 측정하였다. PEO-LiTFSI의 전기화학적 특성평가는 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 이용하여 측정하였다. 실리카의 표면 형상은 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 확인하였다. 분석 결과 PEO-LiTFSI의 이온전도도는  $1.44 \times 10^{-6}$  S/cm이었다. 지름이 150 nm인 실리카 나노입자와 350 nm인 실리카 나노입자를 각각 가소제로 첨가한 후에 이온전도도를 측정한 결과 유효 표면적이 큰 150 nm 크기의 실리카 나노입자에서 보다 양호한 이온전도도가 측정되었다.

### 1. 서론

리튬이온전지(lithium ion battery)는 다른 이차전지와 비교하여 에너지 밀도가 크기 때문에 소형 전자기기에서부터 전 기자동차까지 에너지 저장 장치로서 매우 다양한 곳에 사용되고 있다. 하지만 다양한 분야에 리튬이온전지가 적용되면서 과충전 및 액체 전해질 누액에 의한 화재가 발생하여 안전한 리튬이온전지에 대한 요구가 증가되고 있다. 현재 상용화된 리튬이온전지에 쓰이는 유기 전해질은 주로 가연성, 부식성, 고휘발성, 열적 불안정성 등의 문제를 가지고 있다[1,2]. 이러한 문제들을 해결하기 위한 방법 중 하나로 고체 전해질을 사용하는 전고체 전지가 주목을 받고 있다[1,2]. 고체 전해질은 전기화학적 안정성, 열 안정성, 전기 절연성, 액체 전해질 수준의 이온 전도도 등을 요구받고 있어 극복해야할 문제들이 남아있다[3].

고체 전해질은 대표적으로 황화물계, 산화물계, 고분자계 전해질 등이 있다[3,4]. 그중 고체 고분자 전해질(Solid Polymer Electrolyte, 이하 SPE)은 공기 중에서의 높은 안전성과 높은

은 탄성, 높은 가소성 등의 장점들로 인해 전극 계면의 형성이 용이하고, 계면의 안정성과 유연성, 부피 변화의 저항성을 향상시켜준다[3]. 이러한 고체 고분자 전해질을 합성하는 방법 중 하나인 용해 주조 방법(solution casting)은 저렴한 단가로 대면적으로 제조가 가능하며, 기존의 폴리머 기술과 유사하여 활용성이 높다[5]. 고체 고분자 전해질은 고온의 환경에서 사용할 때 유리하지만, 고분자의 결정화로 인해 다른 무기 고체 전해질(inorganic solid state electrolyte)보다 이온 전도도가 낮다는 결정적인 단점을 가지고 있다[6]. 이를 해결하기 위한 방법으로는 고분자 내에 가소제(filler)를 첨가하여 복합 고분자 전해질(Composite Polymer Electrolyte, 이하 CP E)을 제작하는 방법이 있다[7]. 복합 고분자 전해질을 제작할 경우 고분자의 결정화를 억제함과 동시에 덴드라이트(dendrite)의 형성 또한 억제할 수 있다[7].

최근 연구되고 있는 고체 고분자 전해질(SPE)들의 이온전도도를 비교하였을 때, Poly(Ethylene Oxide)(이하 PEO)의 이온전도도가  $10^{-4}$  S/cm로 가장 우수한 것으로 보고되었다[6]. 또한 PEO를 기반으로 한 리튬 염(lithium salt) 중에서는 LiTFSI가 약  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  S/cm의 높은 이온전도도를 보였다[8]. 고체 고분자 전해질(SPE)은 고분자 물질, 리튬 염(lithium salt)으로 구성되며 가소제를 첨가하기도 하는데, 가소제는

일반적으로 높은 열전도도와 이온전도도, 기계적 강도를 갖는 것이 바람직하다. 고체 고분자 전해질에 가소제를 첨가하면 이온전도도를 높여주고 LiTFSI의 flocking과 응집현상을 개선시켜줄 수 있다[9].

본 연구에서는 고체 고분자 전해질인 PEO-LiTFSI에 SiO<sub>2</sub> 나노입자를 가소제로 첨가하여 복합 고분자 전해질(CPE)을 제작하였고, 가소제로 사용된 실리카 나노입자의 유효 표면적 차이에 따른 이온전도도의 변화를 확인하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 고체 고분자 전해질(SPE)의 제조

고체 고분자 전해질(SPE)은 용해 주조 방법(solution casting)을 이용해 PEO(M<sub>v</sub> : ~300,000, Sigma Aldrich), Bis(trifluoromethane) sulfonimide lithium salt(LiTFSI, M<sub>w</sub> : 287.09 g/mol, Sigma Aldrich)를 사용하여 준비하였다. 이때, [EO]/[Li<sup>+</sup>]의 몰 비율은 20으로 고정하였다. 고체 고분자 전해질(SPE) 용액은 탈이온수(deionized water)에 PEO와 LiTFSI를 넣은 뒤 용액을 밀봉하여 충분히 교반하여 준비하였다[8]. 이후 만들어진 SPE 용액을 Al foil에 균일한 두께로 casting 한 뒤, 80 °C로 3시간 동안 건조하여 SPE를 제조하였다.

### 2-2. 실리카(SiO<sub>2</sub>) 나노입자의 합성

실리카 나노입자는 Triethylorthosilicate(TEOS, 95 %, SAMCHUN), Ammonium hydroxide solution(NH<sub>4</sub>OH, 28 %, Sigma Aldrich), Ethyl alcohol(99.9 %, SAMCHUN)를 사용하여 Stöber 합성법으로 합성하였다[10]. 에탄올(ethanol) 43.2 g과 탈이온수(deionized water) 13.89 g을 상온에서 10분간 교반한다. 혼합된 용액에 전구체인 TEOS를 4 mL 첨가하고 5분간 추가로 교반한 후, NH<sub>4</sub>OH를 각각 1 mL와 4 mL를 첨가한 뒤 6시간 동안 40 °C에서 교반하여 실리카 나노입자를 합성하였다. 합성된 실리카 나노입자는 에탄올(ethanol)과 탈이온수(deionized water)를 이용하여 세척하였고, 진공 오븐(vacuum oven)을 이용해 80 °C에서 4시간 동안 건조하였다.

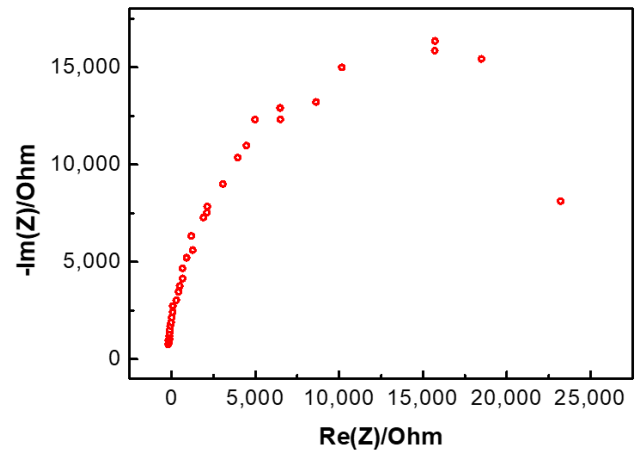
### 2-3. 복합 고분자 전해질(PEO-LiTFSI-SiO<sub>2</sub>)의 제조

복합 고분자 전해질(CPE)은 위의 2-1에서 기술한 바와 동일하게 용해 주조 방법을 사용하였고, 동일한 시약을 사용하였다[8]. 탈이온수(deionized water)에 SiO<sub>2</sub>를 10 wt% 비율로 첨가한 후, 초음파 분산한 뒤 교반하였다. 교반을 마친 용액은 2-1의 SPE 제조와 동일한 방법으로 준비하였다. CPE 또한 SPE와 같은 두께로 Al foil 위에 casting 한 후, 80 °C로 3시간 동안 건조하여 CPE(PEO-LiTFSI-SiO<sub>2</sub>)를 제조하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. 고체 고분자 전해질의 전기화학적 특성평가

합성된 솔리드 실리카에 따른 이온 전도도의 차이를 비교하기 위해, EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 이용하여 필러를 넣지 않은 순수한 고체 고분자 전해질인 PEO-LiTFSI의 임피던스를 측정된 결과를 [그림 1]에 나타내었다. SPE의 특성평가를 위한 임피던스 측정 조건은 5 mV의 전압을 가해주며 20 Hz ~ 1000 kHz의 범위에서 측정하였다. 측정 방법은 Spacer Disk(SUS) 사이에 제작한 전해질을 두고 측정하였다. 측정 결과로 얻어진 Cole-Cole plot은 [그림 1]과 같이 측정되었다. 측정 결과로 얻어진 R<sub>2</sub> 값을 통하여 가소제를 넣지 않은 순수 SPE인 PEO-LiTFSI의 이온 전도도의 값은  $1.44 \times 10^{-6}$  S/cm로 계산되었다. 이때 이온 전도도의 계산은  $\sigma = L/(A \times R)$ 를 이용하여 계산하였다( $\sigma$ =이온 전도도, L=전해질의 두께, R=저항, A=측정 면적)[8]. 전해질의 두께(L)는 Al foil 두께인 23  $\mu$ m를 제외하고 전해질 자체의 두께만을 측정하여 계산하였다.

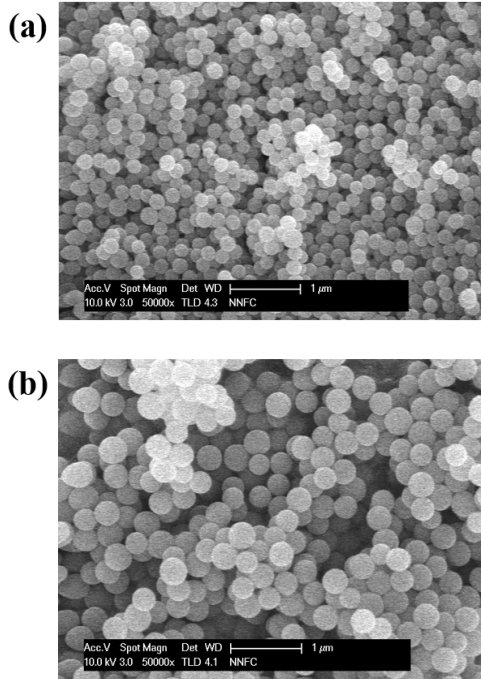


[그림 1] 가소제를 넣지 않은 SPE(PEO-LiTFSI)의 임피던스 측정 결과.

### 3-2. 실리카 나노입자의 표면구조 분석

합성한 실리카 나노입자의 표면 형상은 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, 이하 FE-SEM)을 이용하여 분석하였고, 그 결과를 [그림 2]에 나타내었다. [그림 2]의 (a)는 NH<sub>4</sub>OH 1 mL를 첨가하여 합성된 SiO<sub>2</sub> 나노입자이고 (b)는 NH<sub>4</sub>OH 4 mL를 첨가하여 합성된 SiO<sub>2</sub> 나노입자이다. [그림 2]의 (a)와 (b)를 통해 직경이 각각 약 150 nm와 350 nm 크기로 균일하게 합성된 것을 확인하였고, 표면이 매끈한 솔리드 실리카 나노입자로 합성된 것을

확인할 수 있었다. 실리카 나노입자는 다양한 합성 조건 중  $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 양에 따라 크기 조절이 가능한 것을 알 수 있다.



[그림 2] 합성된 실리카 나노입자의 FE-SEM 이미지. (a)  $\text{NH}_4\text{OH}$  1 mL를 첨가하여 합성된 실리카 나노입자. (b)  $\text{NH}_4\text{OH}$  4 mL를 첨가하여 합성된 실리카 나노입자.

다 높은 이온전도도를 보이는 것을 확인할 수 있다. 복합 고분자 전해질(CPE)에 첨가제로 표면이 매끄러운 솔리드 형태의 실리카를 사용했음에도, 입자 크기 차이로 인한 유효 표면적 차이의 영향을 받은 것으로 판단된다.

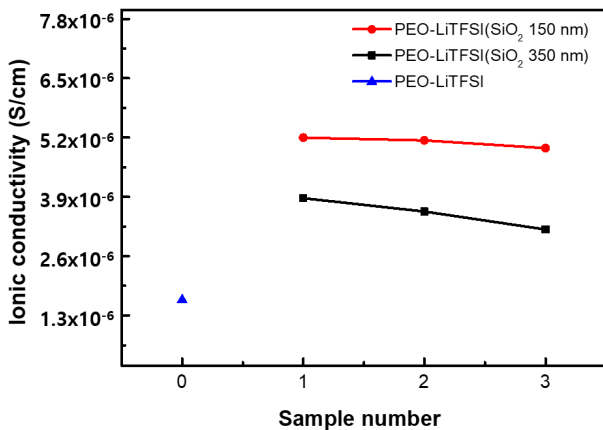
#### 4. 결론

본 연구에서는 상용 리튬이온전지에 사용되고 있는 유기용매 기반의 액체 전해질이 갖는 단점을 개선하기 위하여 고체 고분자 전해질(PEO-LiTFSI- $\text{SiO}_2$ )을 제작하고 전기화학적 특성을 평가하였다. 특히, 실리카 나노입자의 입자 크기를 제어하여 유효 표면적이 다른 가소제를 합성하였다. 고체 고분자 전해질(PEO-LiTFSI- $\text{SiO}_2$ )의 이온전도도는 실리카 나노입자의 크기에 따른 유효 표면적 차이에 영향을 받았음을 확인하였다. 표면이 매끄러운 솔리드 실리카(solid silica)보다 유효 표면적이 훨씬 넓은 쭈글쭈글한 표면을 갖는 메조포러스 실리카(mesoporous silica)를 가소제로 사용한다면 더 높은 이온 전도도를 갖는 고체 전해질의 제작이 가능할 것으로 기대된다.

**Acknowledgement** : 이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2022R1F1A1074745).

#### 참고문헌

- [1] Kyung soo Kim et al, “고에너지 이차전지의 안전성 향상을 위한 고체전해질 및 전고체전지 연구 개발 동향”, *전기전자와 첨단 소재*, Vol. 30, No. 7, August, 2017.
- [2] Jumi Kim et al, “Recent Progress and Perspectives of Solid Electrolytes for Lithium Rechargeable Batteries”, *Journal of the Korean Electrochemical Society*, Vol. 22, pp. 87–103, July, 2019.
- [3] Jong Ho Won et al, “A study on the use of various additives to polymer-based solid electrolytes for all-solid-state batteries”, *Ceramist*, Vol. 24, No. 1, pp. 185–202, May, 2021.
- [4] Lin Zhu et al, “Toward high performance solid-state lithium-ion battery with a promising PEO/PPC blend solid polymer electrolyte”, *Energy Research*, Vol. 44, pp. 10168–10178, October, 2020.
- [5] Qiwei Pan et al, “2D MXene-containing polymer electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries”, *The Royal Society of Chemistry*, Vol. 1, pp. 395–402, September, 2019.



[그림 3] 첨가제 실리카 나노입자의 크기에 따른 이온전도도.

#### 3-3. 복합 고분자 전해질(PEO-LiTFSI- $\text{SiO}_2$ )의 전기화학적 특성평가

SPE의 측정과 마찬가지로 Spacer Disk(SUS) 사이에 제작한 전해질을 두고 EIS를 이용해 평가하였으며, 측정 조건도 SPE의 측정 조건과 동일하게 진행하였다. 측정 결과를 [그림 3]에 나타내었고, 실리카 나노입자의 표면적이 상대적으로 더 넓은 직경 150 nm 크기의 실리카를 첨가하여 제작한 PEO-LiTFSI- $\text{SiO}_2$ (직경 150 nm)가 직경 350 nm 크기의 실리카를 첨가하여 제작한 PEO-LiTFSI- $\text{SiO}_2$ (직경 350 nm)보

- [6] Arumugam Manthiram et al., "Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes", *Nature Reviews Materials*, Vol. 2, pp. 1-16, February, 2017.
- [7] Jie Wen et al., "Graphene Oxide Enabled Flexible PEO-Based Solid Polymer Electrolyte for All-Solid-State Lithium Metal Battery", *ACS Appl. Energy Mater.*, Vol. 4, pp. 3660-3669, March, 2021.
- [8] Zhigang Xue et al., "Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium ion batteries", *J. Mater. Chem.*, Vol. 3, pp. 19218-19253, May, 2015.
- [9] R. F. Samsinger et al., "Influence of the Processing on the Ionic Conductivity of Solid-State Hybrid Electrolytes Based on Glass-Ceramic Particles Dispersed in PEO with LiTFSI", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 167, pp. 120538, June, 2020.
- [10] Kyung Bok Lee et al. "Comparison of Electrochemical Performance of Lithium Ion Batteries Fabricated by Silica Nanoparticles with Different Surface Structure", *Journal of the Korea Academia-Industrial*, Vol. 23, No.5, pp. 590-596, May, 2022.