

메조포러스 ZnS가 충전된 P(VDF-HPF) 고분자 전해질

서영주* · 차종호 · 이 혼† · 하용준* · 고정환* · 이철행*

한국과학기술원 생명화학공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
*LG화학 기술연구원
305-380 대전시 유성구 문지동 104-1
(2007년 9월 21일 접수, 2007년 10월 22일 채택)

P(VDF-HPF)-Based Polymer Electrolyte Filled with Mesoporous ZnS

Young-ju Seo*, Jong-Ho Cha, Huen Lee†, Yong-Joon Ha*, Jeong Hwan Koh* and Chulhaeng Lee*

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
*LG Chem. Ltd., 104-1 Moonji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea
(Received 21 September 2007; accepted 22 October 2007)

요 약

리튬염을 포함하는 P(VDF-HFP)계 겔 고분자에 surfactant-assisted templating process로 합성한 메조포러스 ZnS를 충전하여 다양한 ZnS 무게비를 가지는 전해질 필름을 제조하였고 겔 필름의 이온 전도도를 온도에 따라 측정하였다. 그 결과, 대체적으로 ZnS의 함량비가 증가할수록 증가하였다. 특히 20 wt%와 25 wt% ZnS를 포함하는 겔 필름은 상온에서 10^{-4} Scm^{-1} 의 높은 이온 전도도를 보였다. 하지만 20 wt% 이상의 함량비에서는 더 이상 이온 전도도가 증가하지 않았다. 합성된 메조포러스 ZnS와 겔 전해질 필름의 특성은 XRD(x-ray diffractometer), DSC(differential scanning calorimetry), TGA(thermogravimetric analysis), FT-IR(fourier transform-infrared spectrometer), SEM(scanning electron microscopy), TEM(transmission electron microscopy)을 이용하여 분석하였다. 이온 전도도는 교류 임피던스법에 따라서 승온하면서 측정하였다.

Abstract – ZnS-polymer gel films were prepared with incorporating mesoporous ZnS synthesized by surfactant-assisted templating process and poly (vinylidene fluoride)-hexafluoropropylene copolymer (P(VDF-HFP)) in order to observe the variation of ionic conductivities according to the various weight ratios between ZnS and P(VDF-HFP). Ionic conductivities for each gel electrolyte were measured with increasing temperature. As a result, ionic conductivities increased with increasing the amount of ZnS and temperature. In particular, the films with 20 and 25 wt% ZnS were found that they possessed the high ionic conductivity of approximately 10^{-4} Scm^{-1} at room temperature. However, above 20 wt% of ZnS, the enhancement of ionic conductivity was not observed. For the characterization of ZnS and the gel electrolyte, XRD (x-ray diffractometer), DSC (differential scanning calorimetry), TGA (thermogravimetric analysis), FT-IR (fourier transform-infrared spectrometer), SEM (scanning electron microscopy) and TEM (transmission electron microscopy) were employed. Ionic conductivities were measured by a.c. impedance method.

Key words: Mesoporous, ZnS, Filler, Gel Polymer, Electrolyte

1. 서 론

리튬 2차 전지용 고분자 전해질은 계면저항의 최소화, 산화-환원 반응의 안정성, 이온 전도도의 향상 등 여전히 많은 성능 개선이 요구되고 있다. 최근에는 높은 이온 전도도와 계면 특성이 우수한 고분자 전해질의 개발이 활발히 진행되고 있다[1-2]. 특히, PVDF나 PTFE 등의 불소계 고분자들이 전기화학적 안정성의 측면에서 고분

자 전해질의 주요 성분으로 각광받고 있다. 이는 불소계 고분자가 가장 강력한 분자결합의 하나인 과불소기(-CF)를 지니고 있어서 강하고 안정한 결합을 형성하기 때문이다. 따라서 분자 수준의 패키징이 쉽게 일어나고 이와 같은 특성으로 인해 불소계 고분자 기질 내에 염을 첨가한 고분자 복합물은 전해질의 재료로 활발히 연구되고 있다[3].

규칙적인 메조포러스 재료는 촉매, 가스 분리, 나노 재료의 합성 등에서 많이 응용되고 있는데, 특히 2~50 nm의 메조포어를 지닌 물질들은 그 응용 가능성이 높게 평가된다[5-6]. 특히 최근에는 메조

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: h_lee@kaist.ac.kr

포러스 물질이 넓은 표면적과 높은 부피비로 인해 고분자 전해질의 충전재(filler)로의 응용 가능성이 타진 되었다. 이 시스템에서 고분자와 염의 복합 기질내에 도입된 메조포러스 물질은 금속 이온의 이동을 쉽게 만든다. 그 결과 이온의 전도도는 충전재의 조성비와 포어의 크기에 따라 크게 의존하는 결과를 보였는데 기질 자체의 이온 전도도에 비해 최고 100~1,000배 높은 값을 보였다[7-9].

본 연구에서는 독특한 물리 화학적 성질로 광전자 소재, 흡착재료 또는 촉매재료로 많은 연구가 진행되고 있는 Zinc sulfide(ZnS)를 합성하여 이를 고분자 전해질의 충전재로 응용하였다. 즉, 메조포러스 ZnS를 고분자 전해질에 도입하여 이온전도도의 향상을 살펴보고 고분자-염 복합물의 새로운 충전재로의 가능성을 타진해 보았다. 이는 ZnS가 알루미늄과 마찬가지로 높은 공극률과 넓은 표면적을 가지는 메조포어 구조로 합성이 가능하고 열적, 기계적 성질이 우수한 충전재료의 필요조건을 갖추고 있기 때문이다[10-11]. 또한 산화 금속물인 알루미늄의 산소와 리튬 이온간의 강한 상호작용 대신 그 크기가 훨씬 큰 황과 리튬 이온의 약한 상호작용은 복합기질 내에서 일어나는 이온의 이동을 훨씬 용이하게 할 것으로 예상된다.

본 연구에서 사용된 메조포러스 ZnS는 계면활성제를 이용하여 surfactant-assisted templating process 방법으로 합성되었고, 합성된 ZnS는 X선 회절분석기, 시차주사열량계(DSC), 열중량분석계(TGA), FT-IR 분광기, 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 겔 필름의 특성을 분석하였다. 합성된 ZnS를 PVDF계 고분자와 리튬염의 복합물에 대한 다양한 무게비로 충전하여 ZnS의 첨가효과와 ZnS가 이온 이동의 향상에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 물질

합성에 사용한 시약은 다음과 같다. Octadecylamine(ODA, Aldrich), Thioacetamide(TAA, Aldrich), Zinc acetate dihydrate, Poly(vinylidene-fluoride)-hexafluoropropylene copolymer(Atofina, Kynar flex 2801-00), LiCF₃SO₃(lithium triflate, Aldrich, 99.995%), N,N-dimethylformamide(DMF, Aldrich). 모든 시약은 glove box 내에서 전처리 없이 사용되었으며, 리튬염으로 사용한 LiCF₃SO₃는 진공조건에서 24시간 건조 후 사용되었다.

2-2. 메조포러스 ZnS의 합성

메조포러스 ZnS 합성 시에는 문헌에 따라 surfactant-assisted templating process를 이용하였다[10]. 포어를 생성시키는 주형으로는 octadecylamine(ODA)를 이용하였고 황의 생성원으로는 thioacetamide(TAA)를, 양이온의 생성원으로는 zinc acetate(Zn(Ac)₂)를 사용했다. 정량적인 합성 방법은 다음과 같다. 0.4~0.6 ODA:1.0 Zn(Ac)₂:1.0 TAA의 몰비로 0.899 g ODA, 1.2 g Zn(Ac)₂, 0.413 g TAA 세가지 용질을 모두 혼합하여 약 10 mL의 에탄올에 녹인다. 이를 교반하면서 약 60 mL의 증류수를 천천히 주입하고 온도를 약 80 °C를 유지한 채 3~4시간 정도 가열한다. 그 결과 하얀색 침전물을 얻었으며, 미 반응물을 제거하기 위해서 세척 및 원심 분리를 행하였다. 얻어진 하얀색 침전물에 있는 용매를 완전히 제거하기 위하여 rotary evaporator 및 진공 오븐에서 건조하였으며 그 결과 생성물로 백색의 분말을 얻었다. 합성된 ZnS에 잔존하는 ODA를 제거하기 위해서

다시 에탄올에 분산시킨 후 질소 분위기 하에 refluxing을 약 85 °C에서 48시간 동안 행하였다. Refluxing 후 세척과 원심분리를 반복하였으며 잔류하는 용매를 제거하기 위하여 진공 건조를 하였다.

2-3. 고분자 겔 전해질 필름 제조

미리 준비한 P(VDF-HPF)양을 1.045 g, 0.990 g, 0.935 g, 0.880 g, 0.805 g으로 5개의 플라스크에 각각 담고 DMF에 녹인 후 리튬염 LiCF₃SO₃을 0.044 g으로 동일하게 첨가한 후 용액이 잘 섞이도록 교반한다. 합성 후 건조된 ZnS를 각 0.110 g(10 wt%), 0.165 g(15 wt%), 0.220 g(20 wt%), 0.275 g(25 wt%)을 DMF에 첨가 후 균일한 용액이 될 때까지 완전히 녹인다. 리튬염을 첨가한 P(VDF-HPF) 고분자 용액에 완전히 녹은 ZnS를 첨가하여 질소 분위기 하에서 100~150 °C까지 가열한다. 용액이 완전히 섞여서 점성을 나타내는 불투명한 용액이 될 때까지 교반을 한 다음, 제조된 용액을 테플론이 코팅된 필름 제조용 유리관에 캐스팅 한 후 3~4일 상온 건조하고, 48시간 진공 건조하여 약 70~90 μm두께의 겔 전해질 필름을 얻었다.

2-4. 실험장비

X선 회절(XRD) 패턴은 RIGAKU사의 D/MAX-IIIC(Cu Kα, λ=1.5418 Å)로 측정했으며 작동 조건은 40 kV, 45 mA였다. 시차주사열량계는 Build 244의 DSC Q1000 V7.0을 이용하였고, 열중량분석계는 Build 164의 TGA Q500 V5.0을 이용하여 10 °C/min의 승온 속도로 질소 분위기하에서 측정하였다. FT-IR 분광기는 JASCO사의 470 PLUS를 이용했고, 주사전자현미경 영상은 PHILIPS사 XL30SFEQ의 100 kV 빔 에너지를, 투과전자현미경 영상은 PHILIPS사 TECHNAI F-20의 200 kV 빔 에너지를 이용하여 얻었다. 이온 전도도는 비활성 전극을 갖는 셀을 사용하여 Solartron사의 1260 impedance/gain-phase analyzer와 1287 electrochemical interface를 이용하였고 1 MHz~1 Hz의 주파수에서 교류 임피던스법에 의해 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 메조포러스 zinc sulfide의 특성

계면활성제 ODA를 주형으로 이용하여 surfactant-assisted templating

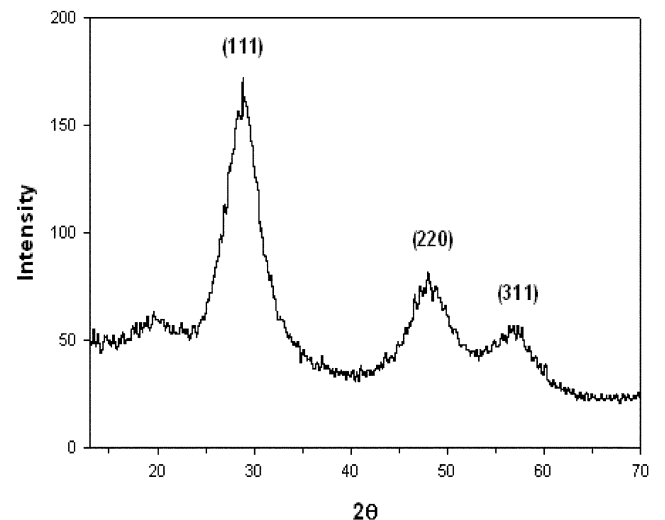


Fig. 1. XRD patterns of the synthesized ZnS sample.

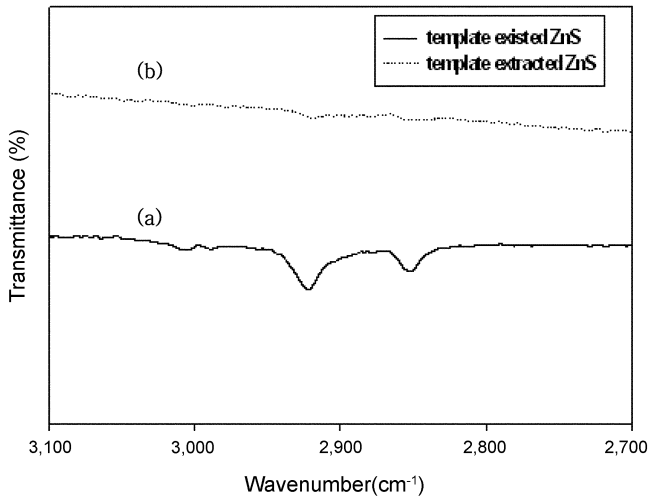


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) template-existed ZnS, (b) template-extracted ZnS sample.

process로 메조포러스 ZnS를 합성하였다[10]. ZnS의 합성을 확인하기 위하여 ZnS 분말로부터 X선 회절 패턴을 얻었고 넓고 약한 세기를 가지는 3개의 피크를 관찰할 수 있었다(Fig. 1). 피크의 패턴을 JCPDS 카드와 비교해보면 3개의 피크는 ZnS의 (111), (220), (311)면으로 정의되었고 다른 불순물 없이 ZnS만이 완전히 합성되었음을 알 수 있었다. (111)피크의 넓이와 세기를 기초로 Scherrer 식으로 입자 크기를 계산한 결과 합성된 ZnS는 약 4.0 nm 크기를 가지고 있었다[10-11].

합성된 ZnS에서 메조포러스의 주형으로 사용된 ODA의 제거 여부를 FT-IR 분광법을 이용하여 확인해보았다. Fig. 2(a)에 나타난 주형을 제거하지 않은 ZnS는 ODA의 지방족 C-H 진동 운동의 결과로 2,900 cm^{-1} 근처의 피크가 강하게 나타난 반면에 Fig. 2(b)의 주형을 제거한 ZnS에서는 피크가 거의 나타나지 않았다. 이는 알코올 및 진공 펌프를 이용한 결과 ODA 주형이 상당히 제거되었음을 의미한다. 또한 Zn-O의 신축 진동을 나타내는 430 cm^{-1} 근처의 피크가 관찰되지 않았으며, 이는 합성 또는 건조 과정 중에서 부산물로 ZnO가 생성되지 않았음을 보여주며 이는 X선 회절 결과에 부합한다[10].

ZnS의 morphology는 Fig. 5의 SEM 영상에서 알 수 있듯이 100 nm 전후 크기의 구형 클러스터들이 고유한 공극을 지니면서 모여있다. 하지만 SEM 영상만으로는 4~5 nm 크기의 ZnS의 입자 크기와 메조포러스 구조를 알 수 없었다. 따라서 좀 더 높은 해상도의 영상을 관찰할 수 있는 TEM을 이용하였고 결과는 Fig. 6에 나타났다. TEM 영상은 ZnS의 입자 크기와 포러스 구조를 보여주었고 어두운 부분은 ZnS를, 밝은 부분은 포어를 나타내며 ZnS 내부에 수 나노 미터 크기의 포어들이 분포함을 알 수 있다[10-11].

3.2. 고분자 겔 전해질 필름의 특성

P(VDF-HFP)계 겔 전해질 필름의 특성에 ZnS의 첨가효과가 미치는 영향을 알아보기 위하여 10, 15, 20, 25 wt%의 ZnS를 첨가해 겔 필름을 제조하였다. DSC와 TGA 분석을 통하여 열적 거동을 확인하였다. Fig. 3은 각 ZnS의 함량에 따른 겔 필름의 DSC에 대한 열적 양상을 나타낸다. 분석결과 P(VDF-HFP) 겔 필름에서 나타나는 상전이(Tg)의 온도는 ZnS의 함량에 따라 거의 일정하며, 상전이(Tm)의 온도는 조성의 변화에 따라 다소 감소한다. Fig. 4에서는 상

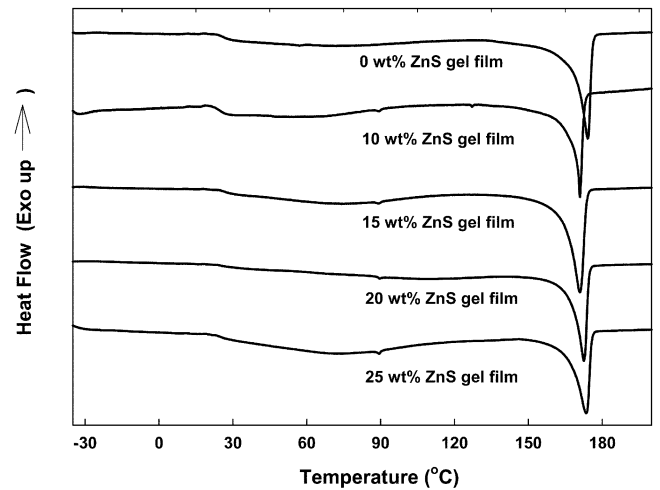


Fig. 3. DSC thermograms of the gel electrolyte films with various amount of ZnS.

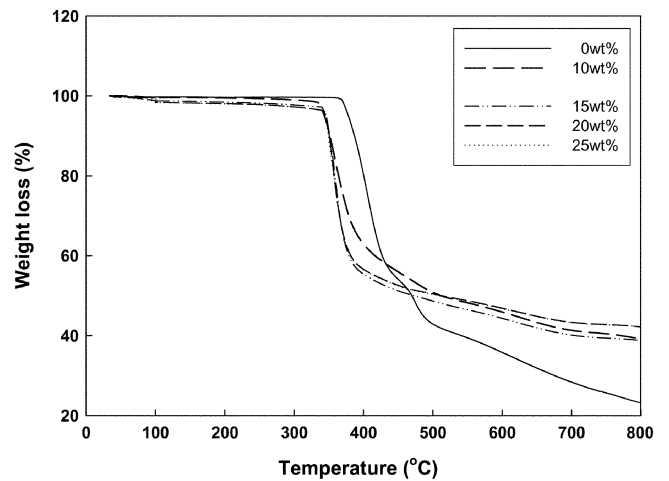


Fig. 4. TGA thermograms of the gel electrolyte films with various amount of ZnS.

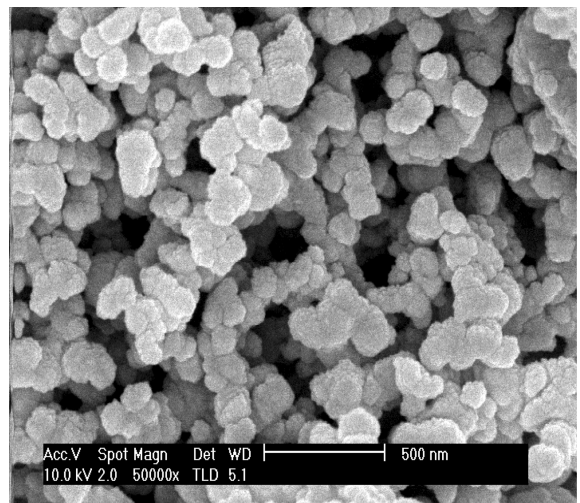


Fig. 5. SEM photograph of the synthesized ZnS sample.

온에서 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 질소 분위기하에서 측정된 TGA의 열적 양상을 나타낸다. 대략적으로 초기 무게의 20 wt%가 손실 될 때의 온도를 살펴보면 ZnS가 첨가되지 않은 겔 필름에서 가장 높고, ZnS를 첨

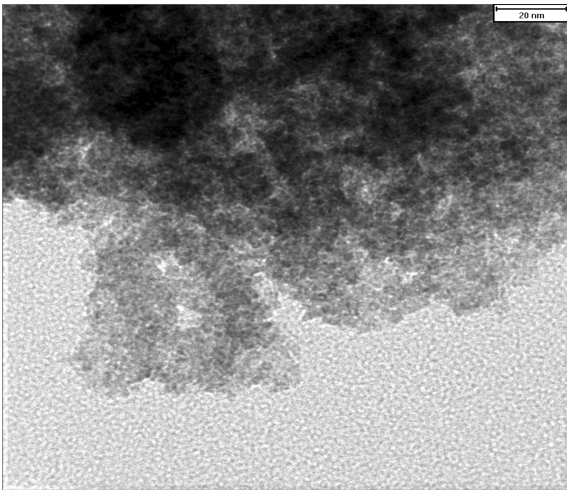


Fig. 6. TEM photograph of the template extracted ZnS sample.

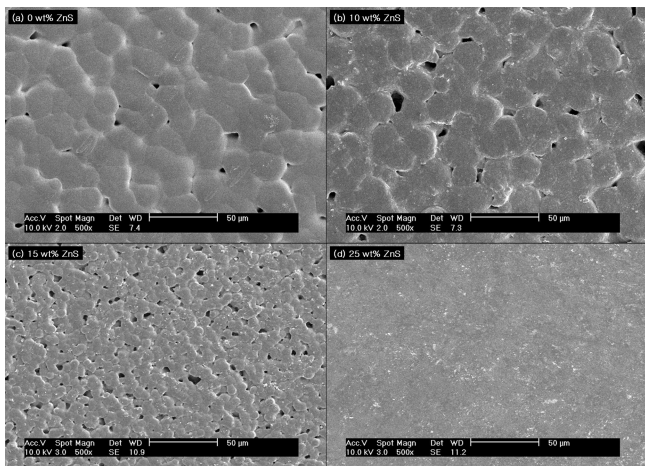


Fig. 7. SEM photographs of the gel electrolyte films. (a) 0 wt% ZnS, (b) 10 wt% ZnS, (c) 15 wt% ZnS, (d) 25 wt% ZnS.

가할수록 점차 온도가 감소한다. 특히, ZnS를 25 wt%만큼 함유한 겔 필름에서는 350 °C까지 감소된 것을 알 수 있다. 앞의 Fig. 3과 Fig. 4를 통해서 알 수 있듯이, ZnS의 함량이 증가할수록 열적 안정성은 약간 감소하는 것으로 알 수 있다. 그러나 현재 상용중인 고분자 전해질의 일반적인 사용범위 보다는 높은 온도이므로 열안정성은 떨어지지 않는 것으로 간주된다.

이온 전도도의 측정에 앞서 겔 필름을 만들기 위해 사용된 DMF 용매가 잔류하고 있는지를 FT-IR 분광법으로 확인해보았다. 그 결과 모든 겔 필름에서 DMF의 아미드기의 진동운동을 보여주는 1,600 cm⁻¹ 대에서 밴드는 관찰되지 않았으며 이는 대부분의 DMF가 제거되었음을 의미한다[9].

겔 전해질 필름의 모폴로지는 Fig. 7(a)의 SEM 영상에서 볼 수 있듯이 ZnS를 전혀 포함하지 않을 때는 수많은 그레인과 약간의 공극이 있는 구조를 가지며 그레인의 크기는 수 μm를 보였다. Fig. 7(b)-(c)에서 ZnS의 첨가량을 증가시킬수록 그레인 크기는 감소하였으며 이에 따라 점차 포어를 많이 가지는 모폴로지로 변화하였다. 이러한 모폴로지의 변화는 필름의 이온 전도도에 영향을 미치는데, 보통 그레인 크기가 작아지면 필름 계면간의 접촉 면적이 늘어나 이온 전도도를 향상시킨다. 본 연구팀에서 제조한 겔 전해질 필름 역

시 ZnS의 함량이 증가할수록 그레인 크기가 작아지며 이는 이온 전도도의 향상에 영향을 미치는 것으로 사료된다[7]. 그런데 Fig. 7(d)를 보면 다른 농도들의 필름은 구형의 균일한 모폴로지가 나타나지만 25 wt%의 ZnS를 포함하는 필름에서는 균일하지 않은 모폴로지가 관찰되었다. 이는 높은 ZnS의 함량비로 인해 고분자와 잘 섞이지 않아 상 분리가 일어난 것으로 간주되며, 조성변화에 따른 상혼합에 대한 연구가 현재 진행 중이다.

3-3. 전해질 필름의 이온전도도

제조한 겔 필름의 평균 두께는 70~90 μm로, 20~50 °C의 온도에서 10 °C씩 점진적으로 승온하여 이온 전도도를 측정하였다. Fig. 8은 ZnS의 함량에 따른 겔 필름의 이온 전도도를, Fig. 9는 이온 전도도의 온도 의존성을 보여 주었다. 겔 필름의 전도도는 대체적으로 온도에 비례하게 증가하였으며, 20 °C에서는 10⁻⁴ Scm⁻¹으로 높은 값을 나타냈다. 이때, 직선의 기울기로부터 구한 활성화 에너지(Ea)는 ZnS의 조성에 따라 20 °C에서 약 17~23(kJ/mol) 사이 값을 나타냈으며, ZnS의 함량비가 높아질수록 이온 전도도 역시 다소 증가하는 경향을 관찰 하였다. 이는 ZnS를 첨가할수록 P(VDF-HFP) 기질의 무정형 영역이 증가하여 고분자 사슬의 유동성이 증가하고

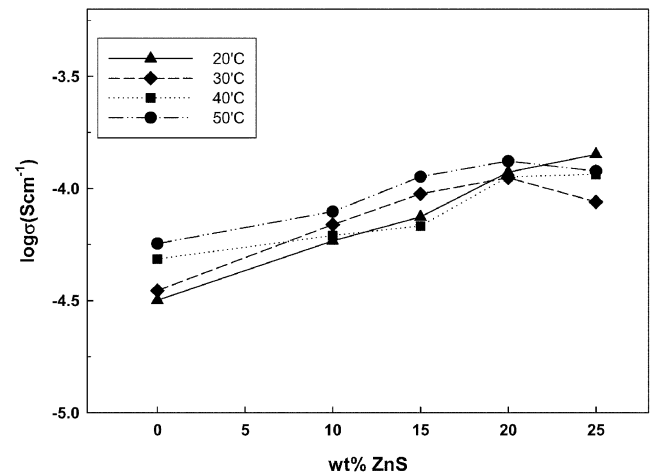


Fig. 8. Ionic conductivities of the electrolyte film with the amount of ZnS for different temperature.

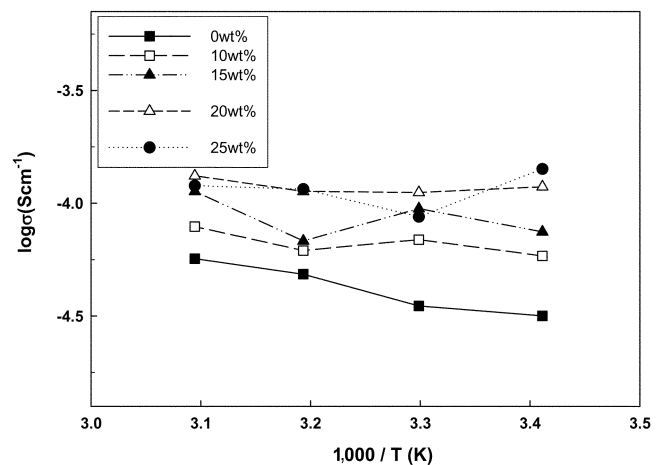


Fig. 9. Ionic conductivities of the electrolyte film with inverse temperature for various amount of ZnS.

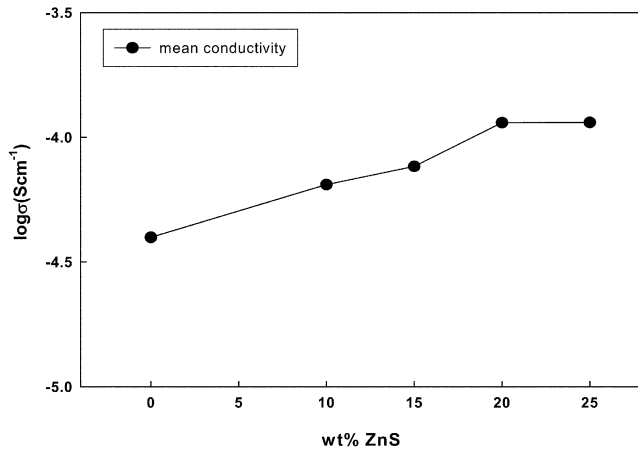


Fig. 10. Mean ionic conductivities of the electrolyte film with the amount of ZnS.

그 결과, 동력학적으로 이온의 해리 및 이동이 쉽게 일어나기 때문이다. 따라서 Fig. 10의 ZnS 함량비에 따른 평균 이온 전도도는 대체적으로 비례하는 결과를 보였다. 하지만 25 wt%의 ZnS를 포함하는 필름은 20 wt% 필름과 비슷한 평균 이온전도도 값을 보였는데 이는 더 이상 ZnS 함량비를 증가시켜도 독자적으로 존재하고 있는, 상분리된 ZnS가 고분자 사슬을 통한 이온의 이동에 방해작용으로 간주되며, 이는 Fig. 7(d)의 SEM 표면 분석 결과에 부합된다. 즉, ZnS는 합성된 겔 필름의 이온 전도도를 향상시키는 데 중요한 역할을 하지만 일정 농도 이상의 함량비에서는 더 이상 이온 전도도에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 surfactant-assisted templating process를 이용하여 메조포러스 ZnS를 합성하였고 이를 XRD, DSC, TGA, FT-IR, SEM, TEM을 통하여 확인하였다. 합성된 ZnS를 P(VDF-HFP):LiCF₃SO₃ 복합물 겔 전해질에 첨가하면 ZnS의 조성이 증가할수록 많은 포어를 지니는 구조로 변화하였다. 이온 전도도 값은 대체적으로 ZnS의 함량비가 증가할수록 커지는 경향을 보였는데, 이는 어느 일정한 농도까지는 ZnS의 첨가량이 증가할수록 겔 필름내의 무정형 영역이 증가하여 동력학적으로 이온의 이동에 유리한 조건이 되기 때문이다. 특히 20 wt%의 ZnS를 포함하는 고분자 겔 필름에서는 20 °C에서 10⁻⁴ Scm⁻¹의 높은 이온 전도도 값을 보였으며, 이 결과는 알루미늄과 더불어 ZnS가 고분자 전해질의 새로운 충전재의 재료로서 그 가능성을 보여주었다.

감 사

본 연구는 LG화학 기술연구원 산하 정보전자소재 연구소의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. MacCallum, J. R. and Vincent, C. A., Eds., "Polymer Electrolyte Reviews," *Elsevier Applied Science*, 2, London(1989).
2. Song, J. Y., Wang, Y. Y. and Wang, C. C., "Review of Gel-Type Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries," *J. Power Sources*, **77**(2), 183-107(1999).
3. Yuria, S., Hiroshi, K., Claudio, C. and Hitoshi Y., "Ionic Conduction Properties of PVDF-HFP Type Gel Polymer Electrolytes with Lithium Imide Salts," *J. Phys. Chem. B*, **104**(9), 2189-2192(2000).
4. Kweon, J.-O., You, J.-S. and Noh, S.-T., "Perfluoropolyether Addition Effect on the Properties of Poly(Ethylene Oxide)-Based Solid Polymer Electrolytes," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(6), 741-747 (2004).
5. Antonelli, D. M. and Ying, J. Y., "Mesoporous Materials," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **1**, 523-529(1996).
6. Behrens, P., "Voids in Variable Chemical Surroundings: Mesoporous Metal Oxides," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**(5), 515-518 (1996).
7. Dissanayake, M. A. K. L., Jayathilaka, P. A. R. D., Bokalawala, R. S. P., Albinsson, I. and Mellander, B.-E., "Effect of Concentration and Grain Size of Alumina Filler on the Ionic Conductivity Enhancement of the (PEO)₉ LiCF₃SO₃:Al₂O₃ Composite Polymer Electrolyte," *J. Power sources*, **119-121**(1), 409-414(2003).
8. Dissanayake, M. A. K. L., Jayathilaka, P. A. R. D., Bokalawala, R. S. P., "Ionic Conductivity of (PEO)₉:Cu(CF₃SO₃)₂:Al₂O₃ Composite Polymer Electrolyte," *Electrochim. Acta.*, **50**(28), 5602-5605(2005).
9. Li, Z., Su, G., Wang, X. and Gao, D., "Micro-porous P(VDF-HFP)-Based Polymer Electrolyte Filled with Al₂O₃ Nanoparticles," *Solid State Ionics*, **176**(23-24), 1903-1908(2005).
10. Li, J., Zhao, X. and Yan, C., "Synthesis and Characterization of Mesoporous Zinc Sulfide by Surfactant-Assisted Templation Process," *Mater. Lett.*, **60**, 2896-2899(2006).
11. Rana, R. K., Zhang, L., Yu, J. C., Mastai, Y. and Gedanken, A., "Mesoporous Structures from Supramolecular Assembly of in situ Generated ZnS Nanoparticles," *Langmuir*, **19**(14), 5904-5911 (2003).