

Poly(ethylene oxide)/Poly(vinylidene fluoride) Blend 고분자 전해질의 전도도 특성

김중욱^o, 성창호, 구합본

전남대학교 전기공학과

The Conductivity Properties of Poly(ethylene oxide)/Poly(vinylidene fluoride) Blend Polymer Electrolytes

Jong-Uk Kim^o, Chang-Ho Sung, Hal-Bon Gu

Department of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

Abstract

The purpose of this study is to research and develop solid polymer electrolyte(SPE) for all-solid-state lithium battery. We investigated conductivity, electrochemical properities and impedance spectroscopy of poly(ethylene oxide)(PEO)/poly(vinylidene fluoride)(PVDF) blend electrolytes and charge/discharge cycling of LiCoO₂/SPE/Li cell. By adding PVDF and plasticizer to PEO-LiClO₄ electrolyte, its conductivity was higher than that of PEO-LiClO₄ electrolyte. Also PEO/PVDF/LiClO₄/PC/EC₃ remains stable up to 4.4V vs Li/Li⁺. The discharge capacity of the LiCoO₂ composite cathode was 92mAh/g based on LiCoO₂.

1. 서 론

최근들어 video camera, cellularphone 등의 portable 전자기기의 소형화, 경량화 및 고성능화 추세에 따라 이들 전자기기의 전원으로 사용되는 전지도 에너지 밀도가 높은 고성능 2차 전지가 요구되고 있으며, 또한 환경오염 문제가 없는 무공해 전지 개발의 필요성과 중요성이 대두되고 있다. 특히 유연성을 가진 박막전지¹⁻²⁾는 차세대 첨단제품인 smart card용 memory back-up 용 전지로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 적층에 의한 고전압, 대용량의 전지개발이 용이하여 향후 전기 자동차용 전원 및 전력 평준화용 전원

으로 개발이 가능하다³⁻⁴⁾.

본 연구에서는 고에너지 밀도를 갖는 고체 고분자 전해질 리튬전지에 응용가능한 고체 고분자 전해질을 개발하기 위하여 poly(ethylene oxide)(PEO)에 리튬염 (LiClO₄), poly(vinylidene fluoride)(PVDF) 및 가소제로 propylene carbonate(PC) 와 ethylene carbonate(EC) 등을 혼합, 고체 고분자 전해질을 제조하여 임피던스 특성, 이온전도도 및 전기화학적 안정성 등의 전기적 특성을 조사하고, LiCoO₂ composite cathode를 제조하고 LiCoO₂/SPE/Li cell의 충방전 특성을 조사하여 고분자 전해질의 고체 리튬 2차 전지로서의 응용 가능성에 대한 연구를 수행 하였다.

2. 실험

2-1 고분자 전해질 필름 제조 및 특성 측정

본 실험에서 사용된 고분자 전해질은 고분자 PEO(MW: 2,000,000, Aldrich Co.)를 acetonitrile(ACN)에 용해시킨후 LiClO₄와 8:1의 몰비로, PVDF를 혼합 몰비를 변화시키며 혼합하고 가소제로 PC와 EC를 혼합하였다. 이 용액을 solvent casting하여 24시간 동안 상온에서 증발시키고 12시간 동안 50°C에서 건조하여 고분자 전해질 필름을 제조하였다. 제조된 필름의 두께는 약 200μm 이었다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기의 dry box 내에서 행하였다.

PEO 고분자 전해질의 이온 전도도, Li 전극과의 계면 특성을 알아보기 위하여 임피던스를 측

정하였다. 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement system이다. 교류 전압의 진폭은 50mVrms였고 주파수는 2MHz ~ 50mHz로 변화시켰다. 이온 전도도는 SUS전극을 사용한 blocking electrode cell을 구성한 후에 각각의 온도 25°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C에서 30분간 유지후 측정하였다. 고분자 전해질로 PEO₇PVDF₁LiClO₄PC₃EC₃로 Li 전극을 사용한 non-blocking electrode cell을 구성하여 상온에서 cell 구성후 0h, 2h, 50h, 160h이 지난 후 시간에 따른 임피던스 변화를 측정하였다.

PEO 고분자 전해질의 전위차를 알아 보기 위해 스테인리스 스틸(SUS)전극을 작업 전극으로 하고 Li 전극을 상대 전극 및 기준 전극으로 하여 전극 면적 4cm² (2cm × 2cm)의 cell을 구성하였다. 이 구성된 cell로 EG & G PARC의 potentiostat/galvanostat model 273을 사용하여 5.5V 까지 1mV/sec로 linear sweep voltammetry를 행하였다.

2-2 Composite cathode의 제조 및 충방전 실험

Composite cathode의 정극 활물질로 LiCoO₂(FMC Co.) 분말에 acetylene black(AB; Gulf Oil Co.) 및 PEO₇PVDF₁LiClO₄PC₃EC₃ 전해질을 혼합하여 필름으로 제조하였다. 먼저 LiCoO₂와 AB을 mortar에서 균일하게 혼합한 다음 아세트나이트릴에 용해된 SPE를 LiCoO₂ : AB : SPE = 50 : 10 : 40 wt%로 혼합한 후에 지름이 5mm인 Zirconia ball로써 균일하게 섞었다. 이 용액을 Al foil에 doctor blade casting하여 상온에서 48시간 동안 용매를 증발시켜 평균 두께 30μm의 필름으로 제조하고 50°C에서 4시간 진공 건조시켰다. 제조된 LiCoO₂ composite 필름을 4cm²(2cm X 2cm)의 크기로 잘라 압착하여 LiCoO₂/PEO₇PVDF₁LiClO₄PC₃EC₃/Li cell을 구성하고, 상온에서 0.1mA/cm²의 전류 밀도로 상한 전압을 4.2V로 하고 하한 전압을 2.7V로 하여 충방전을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

PEO-LiClO₄-PC-EC 전해질에 PVDF를 첨가하여 혼합한 고분자 전해질의 이온 전도의 온도 의존성을 그림 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 고분자 matrix로 PEO만을 사용한 PEO₇LiClO₄PC₃EC₃ 전해질보다는 PVDF를 혼합한 PEO₇PVDF₁LiClO₄PC₃EC₃ 전해질 필름이 상온에서 1.48 × 10⁻³ S/cm

으로 이온 전도도가 높게 나타났다. 또한 상온에서 PVDF의 혼합비를 증가 시킨 PEO₇PVDF₁LiClO₄PC₃EC₃ 전해질과 PEO₇PVDF₂LiClO₄PC₃EC₃ 전해질

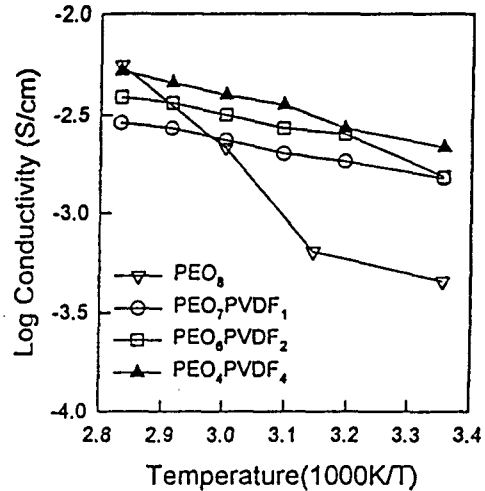


Fig. 1 The effect of PVDF addition on the conductivity of PEO₇PVDF_xLiClO₄PC₃EC₃ between 25°C and 80°C.

이 더 높은 이온 전도도를 나타냈으며 온도에 대한 이온 전도도의 변화가 작아 이온 전도도의 평탄성을 보였다. 이는 유전율이 높은 PVDF가 첨가 되었기으로써 고분자 전해질내의 이온 해리를 촉진한 결과로써 이온의 이동도가 증가하여 이온 전도도를 높인 것으로 판단된다. 그러나, PEO 고분자의 녹는 점(66°C) 부근인 60°C에서는 PEO₇PVDF₁LiClO₄PC₃EC₃ 전해질과 PEO₇LiClO₄PC₃EC₃ 전해질의 이온 전도도가 비슷하였고 80°C에서는 PEO₇PVDF₁LiClO₄PC₃EC₃ 전해질과 PEO₇LiClO₄PC₃EC₃ 전해질의 이온 전도도가 비슷하였다. 또한 육안으로 관찰한 PEO₇PVDF₄LiClO₄PC₃EC₃ 전해질의 투명성 및 점착 특성도 우수함을 확인하였다.

그림 2는 PEO-PVDF-LiClO₄-PC-EC 전해질의 혼합몰비 변화에 따른 이온 전도도를 나타내었다. LiClO₄PC₃EC₃의 몰비로 PEO와 PVDF를 같은 몰비로 하여 EO/Li⁺의 비가 8에서 4까지는 필름 형성이 되었으나 EO/Li⁺ 비가 2인 경우 액상에 가까운 전해질이 일어났다. 대체적으로 EO/Li⁺ 비가 작아질수록 이온 전도도가 증가하였으며 EO/Li⁺ 비가 4인 경우 가장 높은 이온 전도도 값을 보였다. 결국, PEO와 PVDF는 높은 혼화성을 가지며 PVDF가 PEO 고분자 전해질에 첨가되었을 때 우수한 혼화성과 PVDF의 높은 유전율로

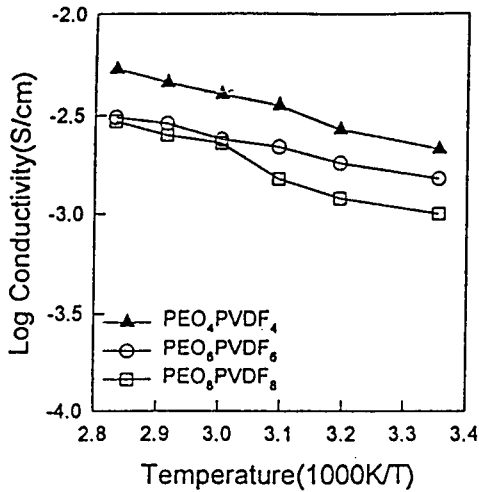


Fig. 2 Variation of conductivity of PEO_xPVDF_x, LiClO₄, PC₅, EC₃ as a function of EO/Li⁺ ratio.

인하여 고분자 전해질내 이온의 해리를 촉진하여 상온에서도 우수한 이온 전도도를 나타낼 수 있었으며, 상온형 고체 리튬 2차 전지용 고분자 전해질로써 사용이 가능하리라 판단된다.

전기 화학적 안정성을 측정하기 위하여 PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₃ 고분자 전해질을 사용하

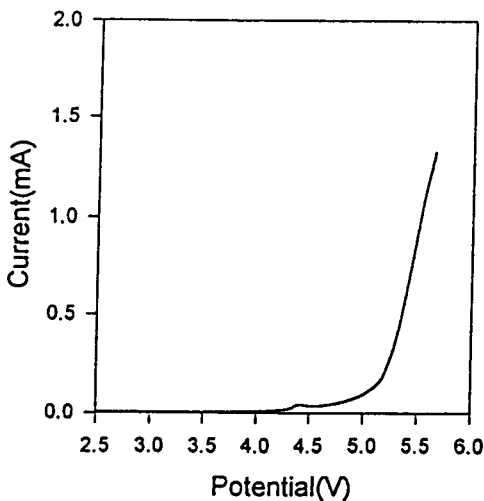


Fig. 3 Linear sweep voltammogram of Li/PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₃/SUS cell at 25°C (scan rate : 1mV/s)

여 (-)Li/SPE/SUS(+) cell을 구성한 후에 5.5V까지 전압을 1mV/sec의 scan rate로 상승시키면서 측정된 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 4.4V 부근에서 미소 전류의 증가 현상을 보인후에 5V이상에서부터 전류가 급증하는 것을 알 수 있었으며, 5V 이상에서 장시간 유지시 SPE가 갈색으로 변색된다. 이것은 열화현상이 일어난을 시사하는것으로 생각된다. 또한 측정 전류에서 X축에 수직인 성분을 연장하여 교차점으로부터 얻어진 SPE의 분해전압은 5V 이상이다. 이러한 결과는 본 실험에서 제조한 PEO 고분자 전해질이 4.4V까지는 전기 화학적으로 안정하며 고전압의 Li 2차전지에 사용이 가능하다고 판단된다.

그림 4는 상온에서 Li/PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₃/Li cell의 시간 경과에 따른 임피던스 변화를 open circuit voltage(OCV) 상태에서 측정된 결과이다. 고주파 영역인 30KHz에서 real 임피던스 축과 만나는 점이 PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₃ 전해질

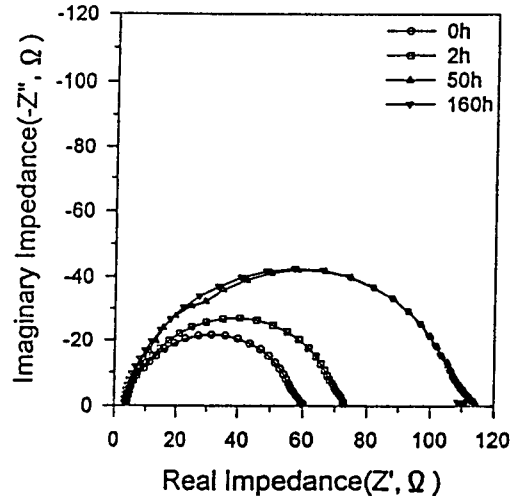


Fig. 4 Impedance plot of Li/PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₃/SUS cell as a function of a time at 25°C.

필름의 저항(3.7Ω)이며 반원의 크기는 리튬 전극과 고분자 전해질간의 계면에서의 저항 성분을 나타낸다. 그림에서 보듯이 cell 구성 후 측정된 cell 저항은 60Ω 정도였으며 고분자 전해질과 Li 전극과의 계면 저항이 고분자 전해질의 저항보다 상대적으로 크며 이러한 저항 증가는 바로 Li 계면에서의 passivation layer의 성장에 따른 cell 저항 증가로 판단된다. cell 구성 후 2시간 경과 시 계면 저항이 272Ω·cm²으로 크게 증가하였으며, 50시간 경과 후는 404Ω·cm²으로 크게 증가하

었다. 그러나, cell 구성 후 160시간 경과시는 $416\Omega\cdot\text{cm}^2$ 으로 증가폭이 둔화되었다. 즉, Li 전극과 접촉시 cell 저항은 수 10시간 동안에 크게 증가하였으며 Li 전극과 고분자 전해질 계면에서 성장하는 passivation layer의 형성에 기인하는 것으로 생각되며 160시간 후에 안정화되었다.

고분자 전해질로 PEO/PVDF/LiClO₄/PC₃EC₃와 LiCoO₂ composite cathode를 사용하여 구성한 LiCoO₂/SPE/Li cell의 개로 전압(Open Circuit Voltage)는 2.8V이었다. 이 cell을 상온에서 0.1mA

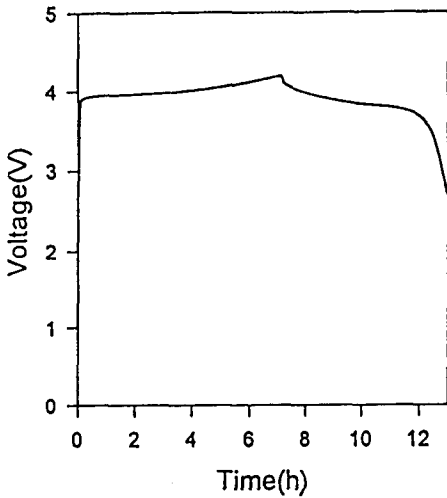


Fig. 5 Charge/discharge properties of LiCoO₂/PEO/PVDF/LiClO₄/PC₃EC₃/Li cell at 25°C
 - Current density : 0.1mA/cm²
 - Voltage : 4.2V ~ 2.7V

/cm²의 전류밀도로 상한 전압은 4.2V로, 하한 전압은 2.7V로 충방전 시간 결과를 그림 5에 나타내었다. 초기 충방전 전압이 급격히 증가하다가 3.8V 영역에서부터 완만한 직선을 보이며 충전 말기인 4.1V 부근에서 크게 증가하였다. LiCoO₂ 활물질당 1차 충전 용량은 110mAh/g이었으며 이온 비용량에 대한 이용률은 40%로 비교적 낮았다. 또한 1차 방전 용량도 92mAh/g이었으며 충방전 효율은 83%이었다. 이로써 본 연구에서 제조한 PEO/PVDF/LiClO₄/PC₃EC₃ 전해질 필름이 4V 급 고체 리튬 2차 전지에 활용 가능성을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서 제조한 PEO/PVDF blend 고분자 전해질의 혼합물비에 따른 이온 전도도, 전기화학적 안정성, 임피던스 특성 및 LiCoO₂ composite cathode의 충방전 특성을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 고분자 matrix로 PEO만을 사용한 PEO/LiClO₄/PC₃EC₃ 전해질보다는 PVDF를 혼합한 PEO/PVDF/LiClO₄/PC₃EC₃ 전해질 필름이 상온에서 $1.48 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$ 으로 이온 전도도가 높게 나타났으며 PEO와 PVDF의 혼합물비율 같게한 PEO/PVDF/LiClO₄/PC₃EC₃ 전해질이 상온 및 고온에서도 10^{-3} s/cm 이상의 높은 이온 전도도를 나타냈다.
- 2) PEO/PVDF blend 고분자 전해질이 4.4V까지는 전기 화학적으로 안정하며 고전압의 Li 2차전지에 사용이 가능하다고 판단된다.
- 3) LiCoO₂ 활물질당 1차 충전 용량은 110mAh/g이었으며 이온 비용량에 대한 이용률은 40%로 비교적 낮았다. 방전 용량도 92mAh/g이었으며 충방전 효율은 83%이었다. PEO/PVDF/LiClO₄/PC₃EC₃ 전해질 필름이 4V급 고체 리튬 2차 전지에 활용 가능성을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. B. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright, Polymer, Vol 14 p. 589, (1973)
2. P. V. Wright, Brit. Polymer J., 7, p. 319, (1975)
3. M. Alamgir and K. M. Abraham, J. Electrochem. Soc., Vol.140, No.6, L96(1993)
4. G. B. Appetecchi, F. Croce and B. Scrosati, 36th Power Source Conference, pp. 233-235(1994)