

COIN형 리튬 폴리머전지의 충방전 특성

박수길, 박종은, 손원근, 이흥기, 김상욱, 이주성

충북대학교 공과대학 공업화학과
충남대학교 공과대학 고분자공학과
우석대학교 화학공학과
서울시립대학교 공과대학 화학공학과
한양대학교 공과대학 공업화학과

Abstract

Conducting polymer is new material in lithium secondary battery. conducting polymer has a lot of merit which is flexible and good handling so that this material is used battery system. solid polymer electrolytes are used PEO(polyethylene oxide) and PEO/PMMA branding material adding by liquid plasticizer or lithium salt. polymer electrolyte which is added liquid plasticizer, lithium salt decreased the crystallinity and thermal stability is over than 130°C. it is very useful to apply lithium secondary battery system.

1. 서론

리튬이차 전지를 전해질의 관점에서 분류하면 크게 비수용성 유기 용매를 사용하는 액체 전해질과 고분자, 리튬금속산화물을 사용하는 고체 전해질로 나눌 수 있다.

고체 고분자 전해질을 이용한 리튬이차 전지는 고분자와 리튬의 반응성이 액상의 유기, 무기물 전해질을 이용한 전지에 비하여 낮고 증발성이 없기 때문에 안정성 면에서 장점을 가진다. 이 전지의 전형적인 형태는 리튬 이온 전도성 고분자막이 전해질과 동시에 분리막의 역할을 하면서 집전체에 도포된 양극과 음극사이에 위치한다. 이러한 셀의 반응은 액체 전해질을 사용한 전지와 유사하여 방전과정에서 양극활물질의 구조에 intercalation되고 방전과정에서 음극에 deintercalation되어 음극에 intercalation되거나 증착된다. 리튬-고분자 전해질 전지에서 개선되어야 할 문제점중의 하나는 리튬/고분자 전해질 계면에서의 계면 저항의 개선이다. 이 저항은 리튬과 물, 불순물 또는 음이온간의 반응에 기인하는 것으로 시간에 따라 증가한다. 초기의 PEO와 리튬의 착체로 이

루어진 고분자 전해질은 80~100°C의 고온에서 10^{-4} S/cm이상의 높은 이온 전도도를 유지하나 상온에서는 너무 낮기 때문에 ($<10^{-6}$ S/cm) 실제로 리튬이차 전지에 적용하기에는 문제점을 안고 있다.

이러한 문제점을 극복하기 위해 PEO의 구조를 변형시키는 방법, 즉 고분자의 주분자 사슬(backbone chain)에 짧은 ethylene oxide 사슬을 붙여서 형성된 comb형태의 PEO와 리튬 염으로 형성된 착체, 작은 분자량의 PEO를 선정하여 리튬염과의 착체를 형성시키고 기계적 성질을 향상시키기 위해 crosslinking 하는 방법등을 이용하여 상온에서 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ S/cm의 전도도를 유지하는데 성공하였다. 또한 Yang등은 PEO를 바탕으로 분자량이 작은 poly(ethylene glycol)을 가소제(plasticizer)로 사용하여 상온에서 10^{-5} S/cm의 이온 전도도를 구한 바 있다. 최근에는 제 3세대 고분자 전해질로서 새로운 액체 및 고체 가소제를 첨가하여 상온 및 그 이하의 온도에서도 높은 이온 전도도를 갖는 다양한 겔(gel)형태의 고분자 전해질이 개발되고 있다.

본 연구에서는 현재 금속산화물 또는 금속칼코겐과 같은 양극활물질 대신에 리튬의 수지상 석출을 억제 가능하고 높은 에너지 밀도를 나타내는 전도성 고분자인 polyaniline을 주축하여 DMCT를 활물질로 첨가하여 polymer composite cathode를 양극으로 하고 액체 전해질을 대신한 고분자 전해질로서 분자량 및 결정화도가(50,000,000) 큰 선형 고분자인 PEO (polyethylene oxide)와 PMMA(polymethyl metacrylate)를 일정 물비로 브렌딩하여 LiClO₄의 리튬염과 착체를 형성시키고 4V이상에서 전기화학적으로 안정한 propylene carbonate(PC)와 유전율이 높은 물질인 ethylene carbonate(EC)등의 유기용매를 가소제로 사용하여 가소제 비에 따라 제조된 전해질을 대상으로 하여 coin형 리튬 폴리머 전지를 제작하여 충방전 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 고분자 양극의 제조

DMCT(2g)을 5g의 n,n-Dimethyl formamide에 용해시킨다. 이 용액에 화학적으로 중합된 전도성 고분자인 polyaniline(1g)을 용해시킨후 24시간 교반을 행하고 분자수준까지 혼합되도록 초음파를 사용해서 완전히 혼합시킨다. 이 혼합용액을 filtering한후 점성이 있는 액체를 SR-200(Showa Denko K.K)인 탄소섬유 위에 분산시킨후 10⁻³torr의 진공으로 50℃로 8시간 건조후 고분자 복합양극을 제조하였다.

2.2 Solid polymer electrolyte

호스트 고분자로 사용된 PEO는 결정상이 다른 고분자에 비해서 상당히 크며 평균 분자량은 5,000,000이다. PEO고분자에 액체가소제로 사용된 EC, PC 그리고 리튬염을 일정물비로 혼합한것과 PEO에 분자량 350,000인 PMMA를 일정량 첨가하여 PEO/PMMA를 브렌딩하여 액체가소제 EC, PC와 리튬염을 일정량 첨가한 고분자 전해질을 Chloroform용매에 용해시켜 유리 기판 위에 캐스팅하였다. 얻어진 필름을 24시간 방치하여 용매를 제거하여 100 μ m-120 μ m두께의 박막형 고분자 전해질을 제조하였다. EC는 유전율이 ($\epsilon \approx 90$)으로 높고 PC는 4V이상의 영역에서 전기화학적으로 안정하기 때문에 액체가소제로 사용하였다.

2.3 Cell의 제작

양극 집전체로서는 Al foil(50 μ m)를 사용하였고 음극 집전체로서는 Cu foil(100 μ m)를 사용하였다. 고분자 전해질을 탄소섬유위에 도포된 Polymer composite cathode과 lithium foil사이에 넣고 전지를 제작하였다. Al/polymer composite cathode/SPE/lithium/Cu로 구성하였다. 이 전지를 CR2025의 전지 케이스에 조립하여 test를 실행하였다. 전지 내부의 구성도를 Fig. 1

에 나타냈다.

이 모든 과정은 수분과 산소의 영향을 배제하기 위하여 Ar이 충전된 dry box에서 행하였다.

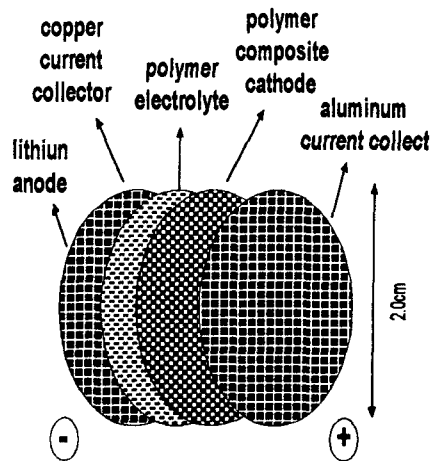


그림. 1. 전지의 모양

Fig. 1. Apparature of cell

2.4 고분자 전해질의 물성 분석

고분자 전해질의 표면조직은 전자 주사 현미경 (Hitach S-2500C)으로 관찰하였으며 결정화도는 X-Ray Diffraction(SCINTAG MODEL XDS 2000)분석법을 이용하여 peak intensity크기를 환산하여 결정하였다. 용점온도 (T_m), 결정화온도(T_c)등과 같은 고분자 전해질의 열적 성질은 Differential Scanning Calorimeter(DuPont 2000)를 이용하여 0℃~200℃의 온도 범위에서 10℃/min의 승온 속도로 질소 분위기 하에서 측정하였다.

2.5 충방전 실험

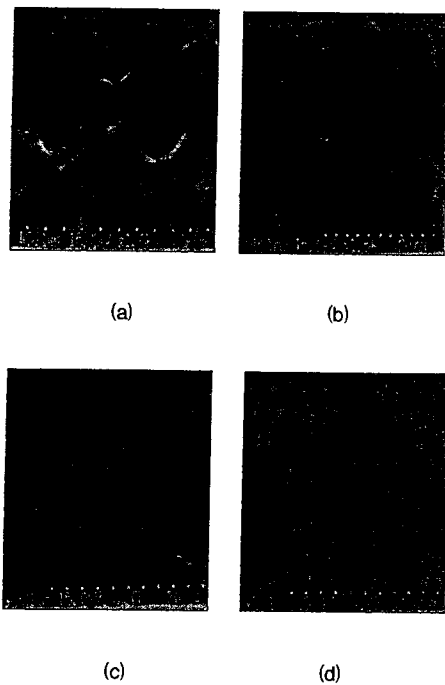
제작한 전지를 일정전압(4.50V)로 전류가 0.01mA/cm²이 될 때까지 충전하였다. 방전은 0.1mA/cm²에서 행했고 cut off전압은 2.25V였다. 충방전 테스트는 상온에서 실행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면해석

고분자 전해질의 표면조직은 SEM을 통해서 morphology를 관찰결과 (a) PEO자체만을 용매로 casting한 것은 리튬염과 액체 가소제가 첨가된것에 비해 균일하게 혼합되지 않았다. 그러나 (b) PEO에 EC, PC, LiClO₄를 첨가함으로써 (a)보다 균일하게 잘 혼합됨을 알수 있다. 이는 리튬이온과 고분자 내의 산소원자간의 상호작용으로 인해 규칙적인 고분자의 분자구조를 이루기 때문이라고 생각된다. (c)

PMMA를 첨가하게 되면 PEO와의 블렌드에 의해서 더욱더 규칙적인 배열을 함을 알 수 있다. (d)의 경우는 (c)와 같은 PEO/PMMA의 몰비를 같아 더욱 균일하게 혼합되었지만 EC의 비율이 증가함에 따라 표면에 2 μ m정도의 작은 기공이 발생함을 알수있었다. 이는 고분자 전해질의 표면에 영향을 주는 물질이 EC임을 알수 있었다. 투명도는 PMMA를 첨가하지 않은 전해질보다는 낮았지만 필름이 free-standing의 형태로 기계적 성질이 증가함을 알수 있었고 PMMA를 블렌드 함으로서 물성은 향상됨을 알수있었다. 이 기공에 의해서 리튬이온의 intercalation과 deintercalation이 원활하게 이루어질것으로 예상된다. Fig. 2에 SEM사진을 나타냈다.



(a) PEO
 (b) PEO₁₀EC₁₀PC₅LiClO₄
 (c) PEO₇PMMA₃EC₁₀PC₅LiClO₄
 (d) PEO₇PMMA₃EC₁₅PC₁₀LiClO₄

그림. 2. PEO-LiClO₄계 고분자 전해질의 전자주사현미경(SEM)

Fig. 2. Scanning electron micrographs of PEO-LiClO₄ based polymer electrolyte.

3.2 XRD 측정

PEO계와 PEO/PMMA계 고분자 전해질의 결정화도를 정량적으로 조사하기 위해 XRD분석을 실시하였다. Fig 3에 고분자 전해질에 대한 결정화도를 나타냈다. (a)의 경우 순수한 PEO박막의 결정화도는 식

(1)과 같이 peak의 intensity의 비로 계산한 결과 87.5%로 나타났다. 이 값은 PEO가 규칙적인 선형 분자 구조를 가지고 있으며 분자량이 크기 때문에 분자간의 상호작용으로 인해 나타난 결과로 생각된다.

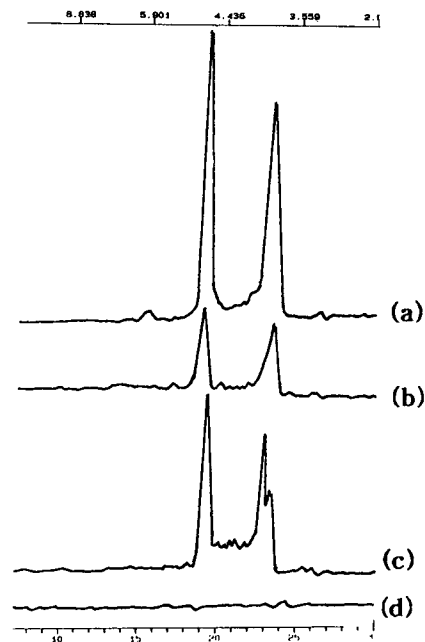
$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100 (\%) \quad (1)$$

X_c = crystallinity

I_c = intensity peak of crystalline reflections

I_a = intensity peak of amorphous reflections

(b)의 경우 PEO에 EC, PC, LiClO₄가 첨가된 전해질의 결정화도는 51.6%였다. 액체가소제의 첨가로 인하여 결정성이 감소함을 알수 있었다. (c)의 경우 PMMA가 첨가되어 결정화도가 증가하였고 결정화도는 71.4%였다. (d)의 경우는 (c)과 같은 몰비로 PMMA가 첨가되어 (c)와 같은 결정화도를 나타낼거라 생각되었지만 EC가 과량으로 첨가됨에 따라 결정성이 나타나지 않는 무정형의 상태임을 알수 있었다. 이는 리튬이온이 전달될수 있는 근본적인 상인 비정질상으로의 변화를 나타내는 것으로 액체가소제는 결정화도를 낮추고 리튬이온이 잘 전도될수 있도록 하는 역할을 한다고 생각된다.



(a) PEO
 (b) PEO₁₀EC₁₀PC₅LiClO₄
 (c) PEO₇PMMA₃EC₁₀PC₅LiClO₄
 (d) PEO₇PMMA₃EC₁₅PC₁₀LiClO₄

그림. 3. 고분자 전해질의 XRD회절 패턴
Fig. 3. XRD pattern of polymer electrolyte

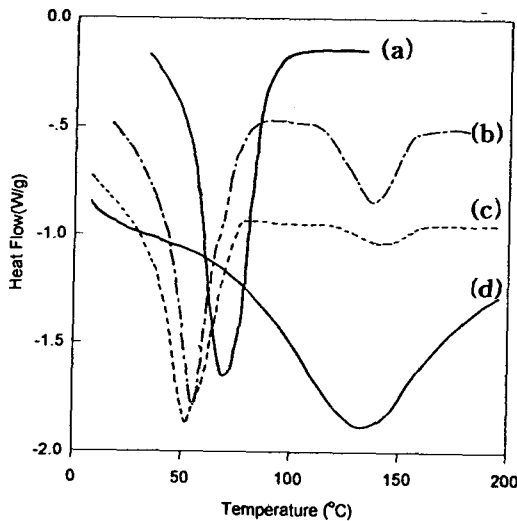
3.3 열적성질

Fig. 4는 고분자 전해질의 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 Table 1.에는 결과를 나타낸 것이다. (a)의 T_m 은 70.24℃였고 (b)의 T_m 은 58.85℃였고 T_{m1} 은 145.50℃였다. (c)의 T_m 은 57.02℃이고 T_{m1} 은 147.64℃로서 나타나 (c)비교하면 T_m 의 변화가 크지 않았고 (d)의 경우는 T_{m1} 이 138.79℃로서 EC가 많이 포함됨에 따라 T_m 이 낮아지는 성질이 있음을 알았다. 이는 가소제에 의해 비정질상으로 전이되는 것으로 생각되며 다른 어떤것보다도 낮았다. PEO고분자에 리튬염과 가소제가 첨가됨에 따라 T_m 과 T_{m1} 이 낮아지게 된다.

table. 1에서와 같이 PEO에 액체가소제로서 EC, PC, 리튬염을 첨가함에 따라 T_m 은 점점 낮아지고 T_{m1} 은 PEO에서는 나타나지않다가 첨가된 가소제에 의해서 130℃이상으로 나타났으며 EC가 과량으로 첨가된 (d)의 경우는 138℃로 (b), (c)보다는 낮았으나 열적안정성은 우수한 것으로 나타났다.

Table. 1. DSC Results of PEO/PMMA Based Polymer Electrolyte

Sample	T_m (℃)	T_{m1} (℃)	ΔH_m (J/g)
(a)	70.24	-	123.2
(b)	58.85	145.50	77.12
(c)	57.02	147.64	42.85
(d)	-	138.72	106.3



- (a) PEO
- (b) PEO₁₀EC₁₀PC₅LiClO₄
- (c) PEO₇PMMA₃EC₁₀PC₅LiClO₄
- (d) PEO₇PMMA₃EC₁₅PC₁₀LiClO₄

그림. 4. PEO와 PEO/PMMA계 고분자 전해질의 DSC
Fig. 4. DSC curves of PEO and PEO/PMMA based polymer electrolyte

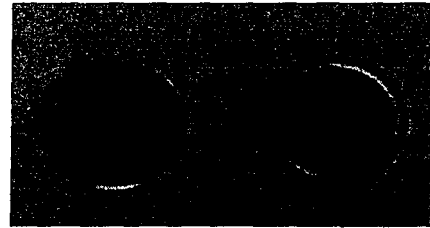


그림. 5. 실제 전지의 모습
Fig. 5. Apparature of real battery

4. 결론

PEO전해질에 과량의 EC가 첨가될 때 표면에 2 μ m 정도의 기공이 생기고 이로인하여 전지의 성능이 향상됨을 알수 있었다. PEO에 리튬염과 액체가소제를 첨가함으로 인하여 결정성이 감소되었고 과량의 EC가 첨가될때 무정형의상태가 되고 표면의 기공이 형성됨을 알수 있었고 이 기공으로 인하여 리튬이온의 활동이 원활해져 전지의 성능을 향상시키는 것으로 나타났다. PEO에 리튬염과 액체 가소제를 첨가했을 때 고분자 전해질의 T_m 가 130℃이상으로 나타나 열안정성도 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 정보통신 연구과제의 대학기초 연구지원 사업(과제번호: U96-156)에 의해 수행 되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. Liu, M., Visco, S.J. & L.C. *J. electrochem. Soc.* 138, 1896-1895(1991)
2. Oyama, N. et al. *Proc. New Sealed Rechargeable Batteries Supercapacitors* 379-388 (1991)
3. F. Coowar et al. *J. Power Sources* 179-186(1996)
4. L. Yang et al., *Solid State Ionic*, 40/41, 616 (1990)
5. D. Peramunage, D. M. Pasquariello and K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.* 142, 1789(1995)
6. D. Fautex, A. Massucco, M. Mclin, M. Buren, and J. Shi, *Electrochimica Acta*, 40, 2177 (1995)