

리튬 폴리머전지용 PVDF/PAN계 고분자 전해질의 이온 전도 특성

Ion Conduction Properties of PVDF/PAN based Polymer Electrolyte for Lithium Polymer Battery

이재안^o, 김종욱, 구할본
Jae-An Lee, Jong-Uk Kim, Hal-Bon Gu

전남대학교 전기공학과
Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ

Abstract

The purpose of this study is to research and develop solid polymer electrolyte(SPE) for Li polymer battery. This paper describes temperature dependence of conductivity, impedance spectroscopy, electrochemical properties of PVDF/PAN electrolytes as a function of a mixed ratio. PVDF/PAN based polymer electrolyte films were prepared by thermal gellification method of preweighed PVDF/PAN, plasticizer and Li salt. The conductivity of PVDF/PAN electrolytes was 10^{-3} S/cm. 20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ electrolyte shows the better conductivity of the others. 20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ electrolyte remains stable up to 5V vs. Li/Li⁺. Steady state current method and ac impedance used for the determination of transference numbers in PVDF/PAN electrolyte film. The transference number of 20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ electrolyte is 0.48.

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 리튬 폴리머전지¹⁻²⁾는 차세대 첨단제품인 smart card용 memory back-up용 전지로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 적층에 의한 고전압, 대용량의 전지개발이 용이하여 향후 전기 자동차용 전원 및 전력 평준화용 전원으로 개발이 가능하다³⁻⁴⁾.

본 연구에서는 고에너지 밀도를 갖는 리튬 폴리머전지에 응용가능한 고분자 전해질을 개발하기 위하여 polyvinylidene-fluoride(PVDF)와 polyacrylonitrile(PAN)에 리튬염(LiClO₄) 및 가소제로 propylene carbonate(PC)와 ethylene carbonate(EC) 등을 혼합,

고분자 전해질을 제조하여 임피던스 특성, 이온전도도 및 전기화학적 안정성 등의 전기적 특성을 조사하고, 리튬 이온 수율과 리튬 전극과 고분자 전해질의 계면 특성 등을 조사하여 고분자 전해질의 리튬 폴리머전지에 대한 응용 가능성을 연구하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 고분자 전해질은 고분자 Polyvinylidene-hexafluoropropylene (kynal 2801) 및 PAN을 PC, EC 및 LiClO₄ 혼합용액인 PC₁₀EC₁₀LiClO₄에 25 wt%를 기준으로 하여 다양한 혼합비로 첨가하여 1시간동안 혼합하였다. 이 혼합용액을 90°C에서 15분 정도 heating하여 고분자 전해질 필름을 제조하였다. 제조된 시료의 두께는 약 200 μ m 이었다. 이 고분자 전해질 필름을 2cm \times 2cm의 cell로 구성하여 이온 전도도, 전기 화학적 안정성, 정상 상태 전류와 Li⁺ 이온 수율 및 cell의 임피던스 특성 등의

실험에 사용하였다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기의 dry box 내에서 행하였다.

고분자 전해질의 이온 전도도 및 Li 전극과의 계면 특성을 알아보기 위하여 임피던스를 측정하였다. 이온 전도도의 측정은 SUS전극을 사용한 blocking electrode cell을 사용 하였으며, Li 전극과의 계면특성의 연구는 Li 전극을 사용한 non-blocking electrode cell을 사용하였다. 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement system이다. 교류 전압의 진폭은 50mVrms였고 주파수는 2MHz ~ 10mHz로 변화시켰다. 본 실험에서 제조한 고분자 전해질의 이온 전도도는 각각의 온도 25°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C에서 30분간 유지후 상기의 방법에 따라 임피던스를 측정하였으며 이렇게 얻어진 임피던스 값을, 고분자 전해질의 두께와 면적으로부터 이온전도도를 계산하였다. 또한, 고분자 전해질과 Li 전극과의 접촉시 계면에서 부동태층 성장등의 화학적 안정성은 고분자 전해질로 20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀로 Li 전극을 사용한 non-blocking electrode cell을 구성하여 25°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C에서 30분간 유지후 상기에서 기술한 임피던스 측정방법으로 온도에 따른 임피던스의 변화를 측정하였다.

고분자 전해질의 전위창을 알아 보기 위해 스테인리스 스틸(SUS)전극을 작업 전극으로 하고 Li 전극을 상대 전극 및 기준 전극으로 하여 전극 면적 2cm² (2cm × 1cm)의 cell을 구성하였다. 이 구성된 cell로 6V 까지 1mV/sec로 linear sweep voltammetry를 행하였다. 또한 Li/SPE/Li의 cell을 구성하여 상온에서 30분간 유지후, 적류 전압을 0.01V 및 0.10V로 인가하여 초기 및 정상상태 전류를 측정하였다. 여기에 초기 및 정상상태 임피던스를 측정하여 SPE의 Li⁺ 이온수율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

PVDF-PAN-PC-EC 고분자 전해질과 SUS 전극에 의한 blocking electrode cell의 온도에 따른 임피던스 스펙트럼을 그림 1에 나타냈다. 그림에서 보듯이 주파수는 2MHz~ 100mHz로 하였을 경우에 고분자 전해질의 캐패시턴스 성분이 보이지 않고 직선만 존재하였다. 그림 2는 PVDF와 PAN의 혼합비를 달리한 고분자 전해질의 이온 전도의 온도 의존성을 나타낸 것이다. PVDF는 10wt% 및 PAN을 15wt% 첨가한 10PVDF15PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질 보다는 PVDF를 20wt% 첨가한 20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질

이 상온에서 1.93×10^{-3} S/cm의 높은 전도도를 보였으며 PAN을 10wt% 첨가한 15PVDF10PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀

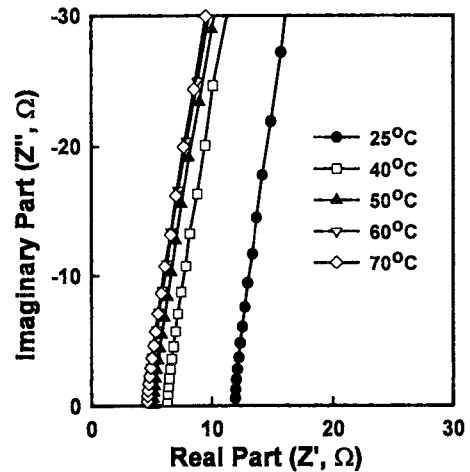


Fig. 1 Impedance spectra of SUS/ PVDF-PAN-LiClO₄PC₁₀EC₁₀ as a function of temperature.

EC₁₀ 전해질은 상온에서 1.36×10^{-3} S/cm로 다소 전도도가 낮았으나 60°C에서는 3.67×10^{-3} S/cm로 가장 높은 값을 보였다. PVDF/PAN계 고분자 전해질이 PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질의 상온 이온 전도도 값인 2.3×10^{-3} S/cm 보다 다소 낮은 경향을 보였으나

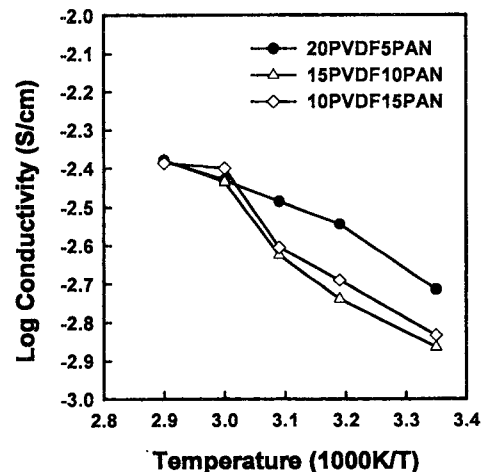


Fig. 2 Temperature dependence of conductivity of PVDF-PAN-LiClO₄PC₁₀EC₁₀ as a function of PAN addition ratio.

육안으로 관찰시 기계적 물성이 향상됨을 확인하였다. 결국 PVDF-PAN-LiClO₄-PC-EC 전해질의 경우

PVDF는 20wt% 첨가하고 PAN은 5wt% 첨가한 20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질이 이온 전도도 측면에서 상온용 리튬 폴리머 전지용 고분자 전해질로 사용시 효과적인 것으로 판단된다.

고분자 전해질을 리튬 폴리머전지에 사용하기 위하여는 4V까지의 전압에서 전지의 산화, 환원반응에 의해 열화되지 않고 전기 화학적으로 안정성이 있어야 한다. 이러한 전기 화학적 안정성을 측정하기 위하여 20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 고분자 전해질을 사용하여 (-)Li/SPE/SUS(+) cell을 구성한 후에 6V까지 전압을 1mV/sec의 scan rate로 상승시키면서 측정된 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 3.8V 부근에서 미소 전류의 증가 현상을 보인후에 5.2V이상에서 급격한 전류가 흐르기 시작하였다. 측

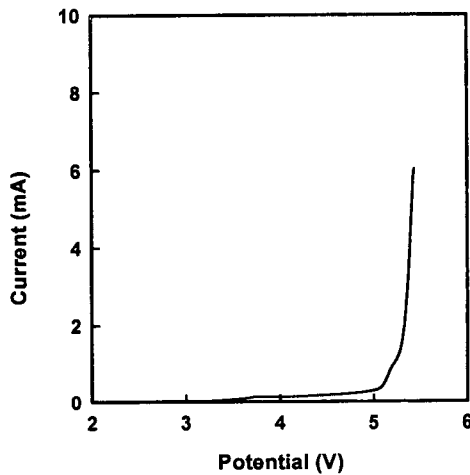


Fig. 3 Linear sweep voltammogram of Li/SPE/SUS cell at 25°C.(scan rate : 1mV/s)

정후 육안으로 관찰시 고분자 전해질이 갈색으로 변색됨을 확인 하였다. 이것은 열화현상이 일어남을 시사하는것으로 생각된다. 또한 측정 전류에서 X축에 수직인 성분을 연장하여 교차점으로부터 얻어진 SPE의 분해전압은 5V 이상이다.

PVDF 및 PAN에 리튬염 및 가소제가 첨가된 20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질 필름을 Li 전극의 nonblocking 전극 cell로 구성하고 0.02V 및 0.05V로 potentiostate polarization 하여 정상상태 전류를 측정 한 결과를 그림 4에 나타내었다. 전반적으로 일정 전류 전압을 계속 인가하였을 때 시간 경과에 따라 전류가 감소하다가 일정한 평형 상태를 유지하였다. 이는 Li 전극이 Li⁺ 이온에 대해 non-blocking 전극이지만 음이온에 대해서는 blocking 전극의 역할을 하게 되어 분극에 기인하여 발생하는 전류의 감소

는 주로 음이온들에 의한 것으로 판단된다. 인가전

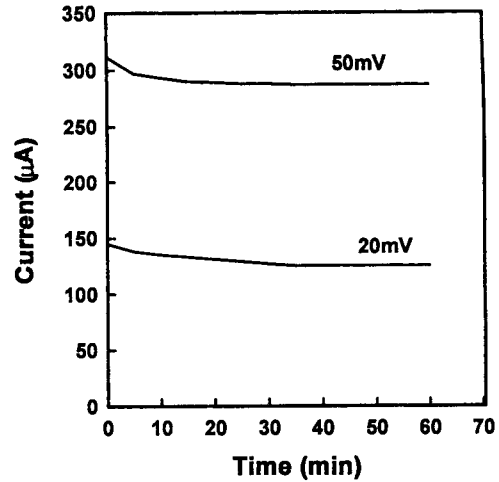


Fig. 4 Result of potentiostatic of Li/20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀/Li cell as a function of applied voltage.

압이 20mV인 경우 초기 전류치는 14µA이었으며 정상상태 전류치는 12µA이었다. 인가전압이 높아진 50mV인 경우 다소 정상상태 전류치가 크게 나타났다. 20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질 필름에 50mV를 인가하였을 경우 초기 전류는 31µA이었고 60분이 지난 후의 정상상태 전류치는 28µA이었다. Potentiostatic polarization에 의하여 정상상태 전류를 측정하고 AC 임피던스 측정에 의해 Li⁺ 이온의 이온 수율(transference number)를 식 (1)에서 같이 구할 수

$$t_+ = \frac{I^s (\Delta V - I^o Re^o)}{I^o (\Delta V - I^s Re^s)} \quad (1)$$

있다. ΔV 는 cell 인가 전압, I^o 와 I^s 는 초기 및 정상상태 전류이며, Re^o 와 Re^s 는 각각 초기 및 정상상태의 리튬 계면에 형성되는 passivation 층의 저항이다.

그림 5는 Li/20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀/Li cell에 20mV를 인가하였을 경우 초기 및 정상상태에서의 cell 임피던스를 나타낸 것이다. 그림 4와 그림 5에서 20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질 필름의 초기 및 정상상태에서의 전류치와 passivation층 저항을 구하여 식(1)에 의해 계산한 결과 20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질 필름의 Li⁺ 이온 수율은 0.48로 PEO계 전해질에서 나타난 0.3 보다 더 우수한 수율을 보였다.

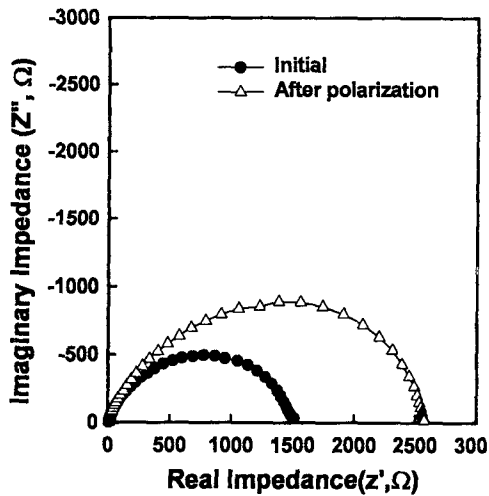


Fig. 5 Impedance spectra of Li/SPE/Li cell as a function of polarization.

그림 6은 상온에서 Li/20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀/Li cell의 온도에 따른 임피던스 변화를 개로전압 (open circuit voltage(OCV)) 상태에서 측정 한 결과이다. 고주파 영역인 60kHz에서 real 임피던스 축과 만나는 점이 20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질 필름의

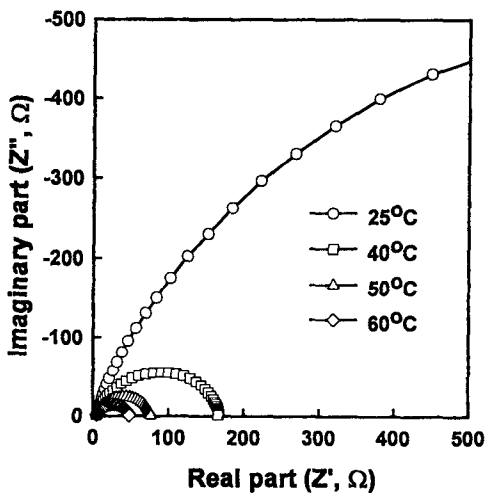


Fig. 6 Impedance spectra of Li/20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀/Li cell as a function of temperature.

저항값은 7.8Ω이었다. 반원의 크기는 리튬 전극과 고분자 전해질간의 계면에서의 저항 성분을 나타낸다. 고분자 전해질과 리튬 전극의 반응에 따라 생성된 부동태층이 저항값이 상온에서는 1500 Ω · cm²로

나타났으나 온도가 증가한 45°C에서는 113 Ω · cm²의 큰폭으로 감소하였으며 60°C에서는 50 Ω · cm²으로 감소하였다. 이는 리튬 전극과 고분자 전해질의 계면에 형성된 부동태층이 리튬 이온의 전도 역할을 수행하고 있으며 온도가 증가함에 따라 부동태층내 이온 확산 속도가 증가함에 기인한 것으로 판단되며 향후 부동태층내 이온 확산의 변화에 대한 연구가 필요하리라 판단된다.

4. 결론

본 연구에서 제조한 PVDF/PAN계 고분자 전해질의 이온 전도도, 전기화학적 안정성, 이온 수율 및 리튬 전극 계면 등의 특성을 연구한 결과, PVDF를 10wt% 및 PAN을 15wt% 첨가하여 제조한 10PVDF15PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질 보다는 PAN을 5wt% 첨가하여 제조한 20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질이 상온에서 1.9 × 10⁻³ S/cm의 높은 전도도를 보였으며 PVDF LiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질보다 인장강도도 뛰어났으며 실제 리튬 폴리머전지에 응용 가능한 필름으로 제조가 가능하였다.

PVDF/PAN계 고분자 전해질이 5V까지는 전기 화학적으로 안정하며 고전압의 리튬 폴리머전지에 사용이 가능하다고 판단되며 20PVDF5PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질 필름의 Li⁺ 이온 수율은 0.48로 우수하였다.

고분자 전해질과 리튬 전극의 반응에 따라 생성된 부동태층이 저항값이 상온에서는 1500 Ω · cm²로 나타났으나 60°C에서는 부동태층내 이온 확산 속도가 증가함에 따라 50 Ω · cm²으로 감소하였으며, 부동태층이 리튬 이온의 전도 역할을 수행하고 있음을 확인하였다.

References

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)
5. J. U Kim, C. H. Sung, S. I. Moon and H. B. Gu, *Proceedings of 5th ICPADM*, Vol. 2., p. 646(1997)