

가소제 혼합비에 따른 PAN/PVDF계 고분자 전해질의 이온 전도 특성

Conductivity of PAN/PVDF based Polymer Electrolyte as a Function of Plasticizer Mixed Ratio

이재안[○], 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 PAN/PVDF electrolytes as a function of a mixed ratio. PAN/PVDF based polymer electrolyte films were prepared by thermal gellification method of preweighed PAN/PVDF, plasticizer and Li salt. By adding PVDF and as a function of plasticizer mixed ratio to PAN-LiClO₄ electrolyte, its conductivity was higher than that of PAN-LiClO₄ electrolyte. The conductivity of PAN/PVDF electrolytes was 10⁻³S/cm. 10PAN10PVDFLiClO₄PC₃EC₅ electrolyte shows the better conductivity of the others. Steady state current method and ac impedance used for the determination of transference numbers in PAN/PVDF electrolyte film. The transference number of 10PAN10PVDFLiClO₄PC₃EC₅ electrolyte is 0.45.

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 박막형의 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 표준화용 전원으로 개발이 가능하다³⁻⁴⁾. 또한 고에너지 밀도의 고체전지 뿐만 아니라, 이온센서, 태양전지, 전기변색장치 및 전기 화학적 장치 등의 응용연구가 진행되고 있다.⁵⁻⁷⁾

본 연구에서는 고에너지 밀도를 갖는 리튬 폴리머전지에 응용가능한 고분자 전해질을 개발하기 위하여 polyacrylonitrile(PAN)과 polyvinylidene-fluoride (PVDF)에 리튬염 (LiClO₄) 및 가소제로 propylene carbonate(PC) 와 ethylene carbonate(EC) 등을 혼합, 고분자 전해질을 제조하여 온도 및 가소제비를 변화하여 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 polyacrylonitrile (PAN) 및 PVDF (kynal 2801) 을 PC

와 EC의 가소제비에 따라 LiClO₄와 혼합한 용액에 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 계면 특성의 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 PC와 EC의 가소제비에 따라 제조한 고분자 전해질의 이온 전도도는 각각의 온도 25°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C에서 30분간 유지후 상기의 방법에 따라 임피던스를 측정하였다. 또한, 고분자 전해질과 Li 전극과의 접촉시 계면에서 부동태층 성장등의 화학적 안정성은 물성과 접촉성이 우수한 고분자 전해질로 10PAN10PVDFLiClO₄PC₈EC₈로 Li 전극을 사용한 non-locking 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 이온수율을 알아 보기 위해 Li/SPE/Li의 cell을 구성하여 상온에서 30분간 유지후, 적류 전압을 0.02V로 인가하여 초기 및 정상상태 전류를 측정하였다. 여기에 초기 및 정상상태 임피던스를 측정하여 SPE의 Li⁺ 이온수율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

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 직선만이 존재하였다. 그림 2는 높은 이온 전도도를 얻기 위해 유전율이 높고 점도가 낮은 유기 용매인 PC와 EC를 사용하고 20PANLiClO₄에 PC₁₂EC₈, PC₁₀EC₁₀, PC₈EC₁₂,

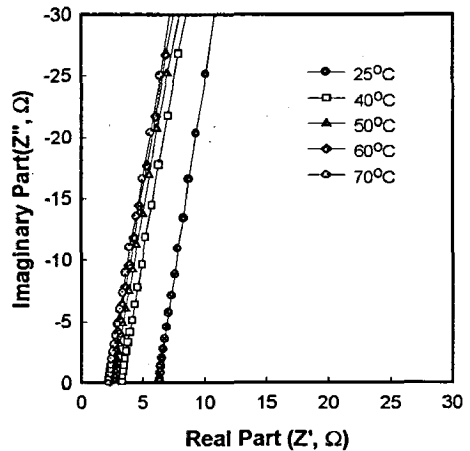


Fig. 1 Impedance spectra of SUS/PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀/SUS as a function of temperature

PC₈EC₁₄비로 혼합하여 제조한 결과 미소의 차이는 보였지만 상온에서 1.56 \times 10⁻³S/cm 이온 전도도를 보인 20PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 고분자 전해질이 기계적

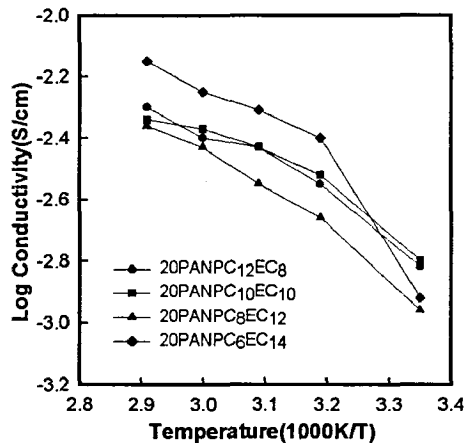


Fig. 2 Temperature dependence of conductivity of 20PANLiClO₄PC_xEC_y.

물성이나 접촉성이 가장 우수하였다. PC₈EC₁₂, PC₆EC₁₄로 제조된 고분자 전해질은 육안 관찰시 기계적 물성은 뒤떨어지나 접촉성은 대체로 양호하였다. 20PANLiClO₄PC₆EC₁₄ 고분자 전해질은 상온에서 1.2 \times 10⁻³S/cm로 다소 전도도는 낮았으나 70°C에

서는 $6.96 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 으로 가장 높은 값을 보였다. 그림 3은 20PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 고분자 전해질의 온도 변화에 따른 양호한 이온전도 특성에서 가소제인 PC와 EC를 동일한 혼합 몰비로 혼합하여 20PAN

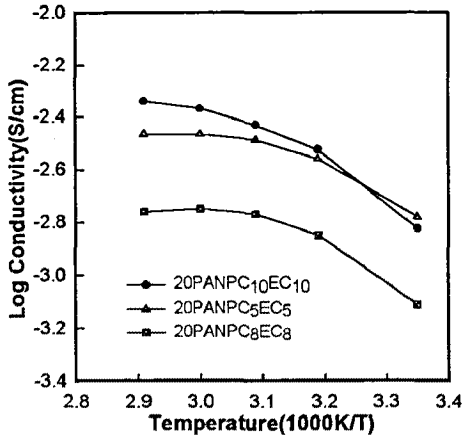


Fig. 3 The conductivity of 20PANLiClO₄PC_xEC_x electrolyte.

LiClO₄PC_xEC_x 고분자 전해질을 제조하여 온도 변화에 따른 고분자 전해질의 이온전도 특성을 나타냈다. PC₁₀EC₁₀과 PC₅EC₅의 고분자 전해질은 상온에서

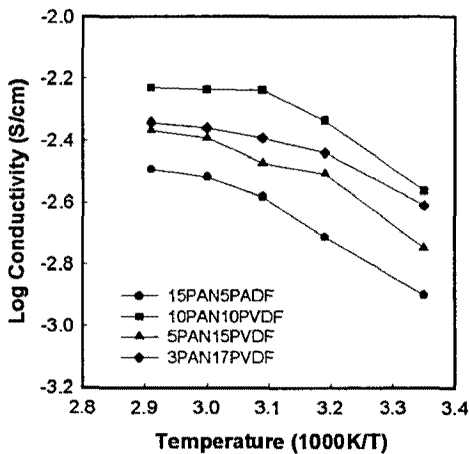


Fig. 4 The conductivity of PAN/PVDF electrolytes as a function of a mixed ratio.

각각 $1.56 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 과 $1.66 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 로 큰 차이는

보이지 않았지만 온도 변화에 대해 20PANLiClO₄PC₅EC₅가 더 안정적인 성향을 보였다. 그림 4는 LiClO₄PC₅EC₅용액에 PAN/PVDF의 혼합비를 달리하여 제조한 고분자 전해질의 온도에 따른 이온 전도도를 나타낸 것이다. PAN과 PVDF가 각각 10wt%씩 첨가된 10PAN10PVDFLiClO₄PC₅EC₅ 고분자 전해질이 상온에서 $2.751 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 의 높은 전도도를 보였으며 기계적 물성과 접착성도 우수하였다. PAN 15wt% 첨가한 15PAN5PVDFLiClO₄PC₅EC₅는 전해질의 물성은 양호 하였으나 상온에서 전도도가 $1.252 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 로 다소 낮은 값을 보였다. 결국 PAN-PVDF-LiClO₄-PC-EC 전해질의 PAN과 PVDF를 각각 10wt% 첨가한 10PAN10PVDFLiClO₄PC₅EC₅ 전해질이 이온 전도도 측면에서 상온용 리튬 폴리머 전지용 고분자 전해질로 사용시 효과적인 것으로 판단된다.

PAN 및 PVDF에 리튬염 및 가소제가 첨가된 10PAN10PVDFLiClO₄PC₅EC₅ 전해질 필름을 Li 전극의 PAN 및 PVDF에 리튬염 및 가소제가 첨가된 10PAN10PVDFLiClO₄PC₅EC₅ 전해질 필름을 Li 전극의 nonblocking 전극 cell로 구성하고 0.02V로 potentiostate polarizing하여 정상상태 전류를 측정 한 결과를 그림 5에 나타내었다. 전반적으로 일정

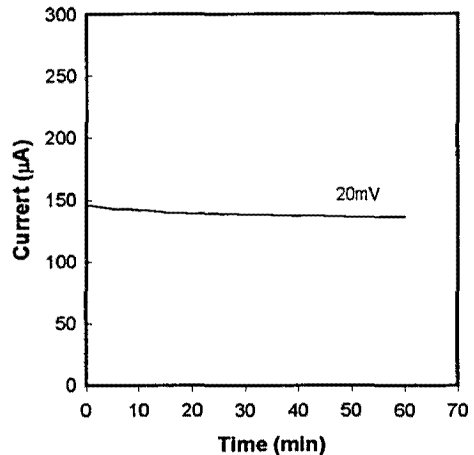


Fig. 5 Result of potentiostatic of Li/10PAN10PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀/Li cell as a function of applied voltage.

직류 전압을 계속 증가하였을 때 시간 경과에 따라 전류가 감소하다가 일정한 평형 상태를 유지하였다. 이는 Li 전극이 Li⁺ 이온에 대해 non-blocking 전극

이지만 음이온에 대해서는 blocking 전극의 역할을 하게 되어 분극에 기인하여 발생하는 전류의 감소는 주로 음이온들에 의한 것으로 판단된다. 인가전압이 20mV인 경우 초기 전류치는 14.6 μ A이었으며 60분 후의 정상상태 전류치는 13.6 μ A이었다. Potentiostatic polarization에 의하여 정상상태 전류를 측정하고 AC 임피던스 측정에 의해 Li^+ 이온의 이온 수율(transference number)를 식 (1)에서 구했다

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

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

그림 6은 Li/10PAN10PVDFLiClO₄PC₅EC₅/Li cell에 20mV를 인가하였을 경우 초기 및 정상상태시의 cell

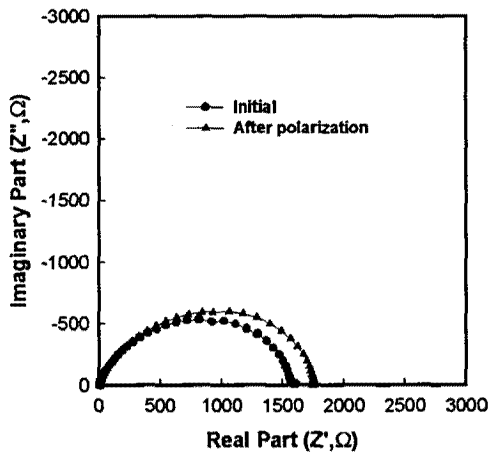


Fig. 6 Impedance spectra of Li/SPE/Li cell as a function of polarization.

임피던스를 나타낸 것이다. 그림 5와 그림 6에서 10PAN10PVDFLiClO₄PC₅EC₅ 전해질 필름의 초기 및 정상상태시의 전류치와 passivation층 저항을 구하여 식(1)에 의해 계산한 결과 10PAN10PVDFLiClO₄PC₅EC₅ 전해질 필름의 Li^+ 이온 수율은 0.45로 PEO계 전해질에서 나타난 0.3 보다 더 우수한 수율을 보였다.

4. 결론

본 연구에서 제조한 가소제비에 따른 PAN/PVDF계 고분자 전해질의 이온 전도도, 전기화학 적 안정성, 이온 수율 및 리튬 전극 계면 등의 특성을 연구한 결과, LiClO₄PC₅EC₅용액에 PAN 10wt% 및 PVDF를 10wt% 첨가하여 제조한 10PAN10PVDFLiClO₄PC₅EC₅ 전해질이 전해질이 상온에서 2.751 $\times 10^{-3}$ S/cm의 높은 전도도를 보였으며 기계적 물성과 접착성이 뛰어났으며 실제 리튬 폴리머전지에 응용 가능한 필름으로 제조가 가능하였다.

PAN/PVDF계 고분자 전해질이 5V까지는 전기 화학적으로 안정하며 고전압의 리튬 폴리머 전지에 사용이 가능하다고 판단되며 10PAN10PVDFLiClO₄PC₅EC₅ 전해질 필름의 Li^+ 이온 수율은 0.45로 우수하였다.

PAN계 고분자 전해질 20PANLiClO₄PC₁₀EC₁₀의 상온에서 이온 전도도 1.56 $\times 10^{-3}$ S/cm보다 PAN/PVDF계 전해질 10PAN10PVDFLiClO₄PC₅EC₅의 이온전도도가 2.751 $\times 10^{-3}$ S/cm로 더 나은 것을 확인하였고 상온용 리튬 폴리머 전지용으로 사용이 가능 할 것으로 판단된다.

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)
6. K. M. Abraham and M. Alamgir, "Ambient Temperature Rechargeable Polymer electrolyte Batteries", J. Power Source, Vol. 43-44, pp. 195-208, 1993.
7. J. U. Kim, B. S. Jin, S. I. Moon, H. B. Gu and M. S. Yun, Proceeding of summer symposium on the Korea Institute of Electrical Engineers, Vol. C, pp. 1229-1232, 1994.