

리튬이차전지용 고분자 전해질의 무기물의 첨가에 대한 영향

박수길, 박종은, 이홍기, 이주성
 충북대학교 공과대학 공업화학과, 우석대학교 화학공학과, 한양대학교 공업화학과

The Effect of Inorganic Material in Polymer Electrolyte for Lithium Secondary

Battery

Soo-Gil Park, Jong-Eun Park, Hong-Ki Lee[†], Ju-Seong Lee^{††}
 Dept. of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk National Univ

Abstract - The lithium polymer battery with polymer electrolyte is expected as a safe and long cycle life battery. This paper reports primarily the recent development results of a solid polymer electrolyte, which is a key point of the secondary battery system. The new type of polymer electrolyte was prepared under a dry Ar atmosphere by dissolving LiClO₄ in a matrix of EC, PC and then dispersing polyacrylonitrile(PAN). Also adding some inorganic filler Al₂O₃. The dispersed solution heated at 120°C. The polymer electrolyte were characterized by EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy), TGA(Thermo Gravimetric analysis), DMA(Dynamic Mechanical Analyzer), DSC (Differential Scanning Calorimetry). The lithium ion yield is 0.29 when PAN-Al₂O₃ which was applied DC 5mV. The ionic conductivity of PAN, PAN-Al₂O₃ polymer electrolytes were showed 1.0×10⁻⁴S/cm, 8.4×10⁻⁴S/cm at room temperature. When inorganic filler was added in the polymer electrolyte, ionic conductivity and lithium yield more larger than without inorganic filler.

량비로 각각 10wt%, 15wt%의 polyacrylonitrile(PAN)을 넣고 2시간동안 균일하게 교반한 후 120°C로 가열하여 stainless still위에 캐스팅하여 두께 300μm의 고분자 전해질을 제조하였고 또한 고분자 전해질의 계면저항 및 이온전도도를 증가시키기 위해서 inorganic filler인 Al₂O₃를 고분자 전해질에 첨가하여 각각 10wt%-Al₂O₃, 15wt%-Al₂O₃의 전해질을 제조하였다. EC는 유전율이 (ε ≈ 90)으로 높고 PC는 4V이상의 영역에서 전기화학적으로 안정하기 때문에 액체가소제로 사용하였다.

2.1.1 고분자 전해질의 특성 평가

고분자 전해질의 기계적 특성 및 열안정성은 DMA(Dynamic Mechanical Analyzer)를 이용하여 25°C ~ 100°C의 온도범위에서 5°C/min의 승온속도로 측정하였다. 또한 고분자 전해질의 열안정성은 TGA 및 DSC로 25°C ~ 300°C의 온도범위에서 5°C/min의 승온속도로 측정하였다. 전해질의 이온전도도는 stainless still을 양전극으로 이용하여 AC Impedance를 이용하여 측정하였고 이온수율은 Li를 양쪽전극으로 이용하여 DC Polarization법에 의해서 각각의 DC전압을 인가한 후 이어서 AC Impedance법을 행하여 측정하였다. 그림 1에 전해질의 제조과정을 나타냈다.

1. 서 론

리튬폴리머전지는 액체전해질형 리튬이온전지의 단점인 안정성문제, 제조비용의 고가 대형전지 제조의 어려움, 고용량화의 어려움등의 문제를 해결할 수 있다. 즉 전해질이 고체이기 때문에 전해질의 누수의 염려가 없어 안정성이 확보되고 용도에 따라 다양한 크기와 모양으로 전지의 팩을 제조할 수 있고 자기방전, 환경오염, 메모리 효과가 거의 없는 장점을 갖는 차세대 전지라 할 수 있다. 그러나 리튬폴리머 전지가 기술적으로 실현가능하기 위해서는 다음의 문제 즉 과충방전에 견디기 위해 넓은 전압범위에서 전기화학적으로 안정해야하며 상온에서 10⁻³S/cm이상으로 전도도가 높아야하며 전극활물질이나 전지내의 다른 조성들과 화학적, 전기화학적 호환성이 요구되며 특히 리튬전극과 접촉할 때 열적안정성이 우수해야하는등의 문제점이 선행되어야한다. 리튬-고분자 전해질 전지에서 개선되어야 할 문제점중의 하나는 리튬/고분자 전해질 계면에서의 계면 저항의 개선이다.

2. 실험

2.1 고분자 전극과 전해질의 제조

DMCt(2g)을 5g의 NMP(n-methyl 2-pyrrolidone)에 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 current collector인 Al위에 분산시킨후 10⁻³torr의 진공으로 50°C로 8시간 건조후 고분자 복합양극을 제조하였다. 고분자 전해질의 제조는 proylene carbonate(EC)와 ethylene carbonate(PC)를 중량비로 1:1로 혼합한 후 1M의 LiClO₄를 용해한 후 혼합용액에 중

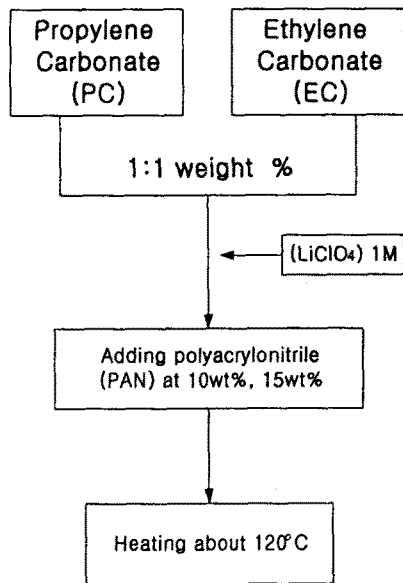


Fig. 1 Flow diagram of preparation of polymer electrolyte

3. 결과 및 고찰

고분자 전해질의 기계적특성은 10wt%의 경우가 15wt%에 비해서 떨어지는 것을 알수 있었다, 또한 Al₂O₃가 첨가된 것이 전해질의 storage modulus가 줄어들어 계면저항을 줄일수 있음을 확인하였다.

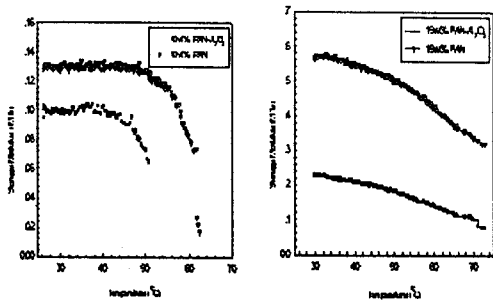


Fig. 2 Change the storage modulus of the gels in the heating process.

고분자 전해질의 열안정성은 100℃이상의 온도에서 안정하였고 15wt%의 경우는 140℃까지 90%이상의 랑을 유지하는 것을 확인할수 있었으며 250℃이상의 온도에서는 PAN의 탄화와 첨가된 Al₂O₃의 영향으로인하여 나타나는 것으로 생각된다. 각각의 전해질 모두 열적으로 안정한 것을 확인할수 있었다.

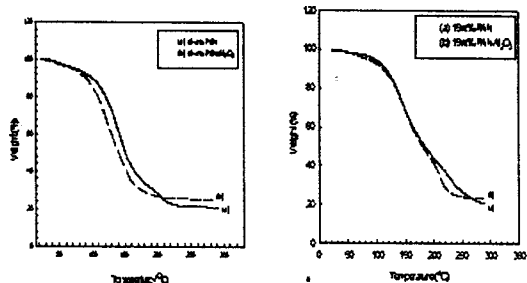


Fig. 3 TGA of polymer electrolyte

고분자 전해질의 이온전도도는 blocking electrode로 양극과 음극 SUS304를 이용하여 10wt%, 15wt% PAN, 10wt%, 15wt% PAN-Al₂O₃의 전해질에 대해 5mV의 AC 전압을 인가하여 0.1Hz~65kHz의 범위에서 측정하였으며 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\sigma \text{ (S/cm)} = T \text{ (cm)} / \{R_b \text{ (\Omega)} \cdot A \text{ (cm}^2)\}$$

- σ = 이온전도도
- T = 겔전해질의 두께
- R_b = 전해질의 벌크저항
- A = 전해질의 면적

10wt% PAN, 10wt% PAN-Al₂O₃는 각각 2.1×10⁻⁴S/cm와 8.92×10⁻⁴S/cm로 나타났으며 15wt% PAN과 15wt% PAN-Al₂O₃는 각각 0.57×10⁻⁴S/cm와 1.00×10⁻⁴S/cm로 나타났다.

15wt% 전해질보다는 10wt%의 전해질이 이온전도도가 증가하는 것을 확인할수 있었다. 이는 고분자 전해질에서 상대적으로 10wt% 전해질에서 액체 가소제피 양이 증가하기 때문이라고 생각된다. 또한 inorganic filler인 Al₂O₃가 첨가됨으로 인해서 Al₂O₃가 전해질의 호스트 폴리머인 PAN에 고루 분산되어 전해질의 사슬

에 분포하고 있어 전해질의 사슬을 끊음으로 인하여 전해질의 이온전도도를 증가시키며 계면저항을 줄일수 있는 역할을 하기 때문이라고 생각된다.

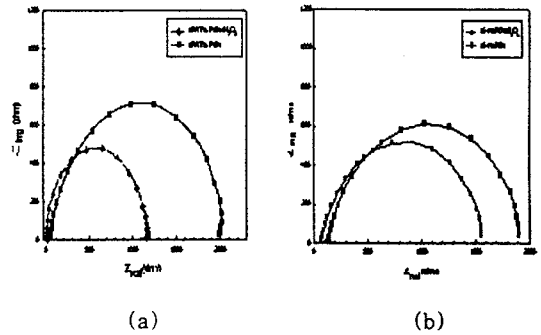


Fig. 4 Conductivity of polymer electrolyte
(a) 10wt% PAN, 10wt% PAN-Al₂O₃
(b) 15wt% PAN, 15wt% PAN-Al₂O₃

Table 1. Ionic Conductivity of Polymer Electrolytes

Sample	T (cm)	A (cm ²)	R _b (Ω)	σ (S/cm)
10wt% PAN	3×10 ⁻²	4	34.21	2.1×10 ⁻⁴
10wt% PAN-Al ₂ O ₃	3×10 ⁻²	4	8.40	8.92×10 ⁻⁴
15wt% PAN	3×10 ⁻²	4	131.52	0.57×10 ⁻⁴
15wt% PAN-Al ₂ O ₃	3×10 ⁻²	4	74.65	1.00×10 ⁻⁴

고분자 전해질의 이온수율은 DC Polarization method를 향하여 각각의 DC -5mV, 5mV, 10mV 전압을 일정시간 인가 후 AC Impedance 법을 행하여 측정하였고 리튬전극을 working, reference, counter로 이용하여 삼극셀을 이용하여 측정하였다. 사용기기로는 EG&G 273과 M5210 Lock-in Amplifier를 이용하여 측정하였으며 다음의 식을 이용하여 전해질의 이온수율을 측정하였다.

$$t_{Li} = \frac{R_b}{(\Delta V / I_{\infty}) - R_e}$$

- 여기서 ΔV = Applied DC voltage
- R_b = Bulk resistance
- R_e = Interface resistance
- I_∞ = (A/cm)

고분자 전해질의 이온수율은 15wt% PAN은 -5mV인가 시의 수율은 0.015였고 5mV인가시는 전류값이 가장 높게 나타났으며 수율은 0.04였고 10mV인가시는 전류값이 가장 낮았으며 수율은 0.02였다. 10mV에서 전류값이 가장 낮은 것은 DC 전압이 높기 때문에 전해질속의 염의 비편재화로 인해서 전류의 흐름을 방해하기 때문이라고 생각된다. 15wt% PAN-Al₂O₃의 경우도 같은 경향을 나타냈으며 inorganic filler의 영향으로 전해질의 이온전도도값이 크게 증가하는 것을 확인할수 있었으며 그 값은 -5mV, 5mV, 10mV에서 각각 0.14, 0.26, 0.06

으로 나타났습니다.

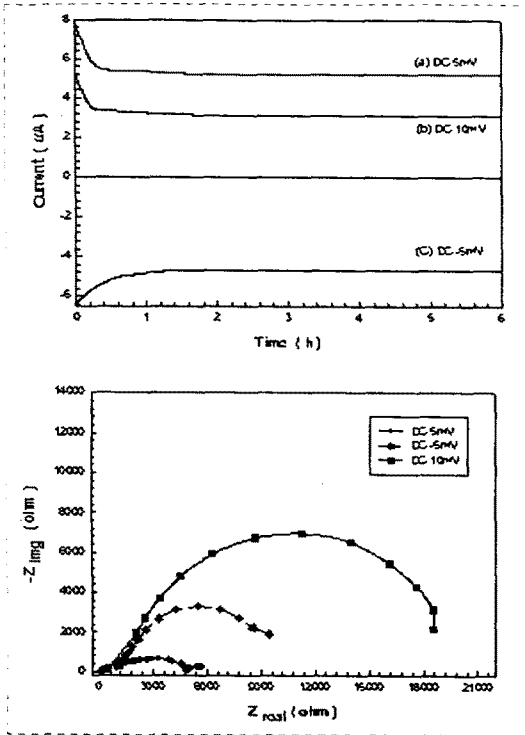


Fig. 5 Impedance spectra of Li/polymer electrolyte/Li cell as a function of DC polarization. electrolyte:15wt% PAN

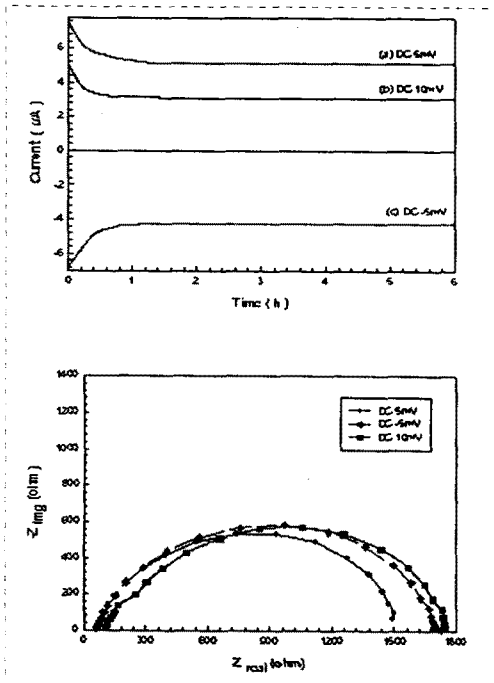


Fig. 6 Impedance spectra of Li/polymer electrolyte/Li cell as a function of DC polarization. electrolyte:15wt% PAN-Al₂O₃

Table. 3 Characteristics of 15wt% PAN Polymer

Electrolyte	DC	I _∞	R _b	R _c	t _{Li⁺}
	Volt	(A/cm)	(Ω cm ²)	(Ω cm ²)	
15wt%	-5 mV	-4.65 × 10 ⁻⁶	132.92	9418.6	0.02
PAN	5 mV	5.21 × 10 ⁻⁶	164.73	4842.6	0.04
Electrolyte	10 mV	3.14 × 10 ⁻⁶	429.37	18518.0	0.02
15wt%	-5 mV	-4.28 × 10 ⁻⁶	62.62	1728.9	0.14
PAN-Al ₂ O ₃	5 mV	5.12 × 10 ⁻⁶	137.43	1492.4	0.26
Electrolyte	10 mV	3.11 × 10 ⁻⁶	102.08	1751.7	0.06

4. 결 론

이상의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다. 고분자 전해질의 이온전도도는 호스트 고분자()로 사용된 고분자의 양이 작은 10wt%의 전해질의 이온전도도가 15wt%의 전해질보다 높았으며 inorganic filler인 Al₂O₃가 첨가된 전해질의 이온전도도가 첨가되지 않은 것보다 상대적으로 높게 나타났으며 최대이온 전도도는 10wt% PAN-Al₂O₃에서 8.92 × 10⁻⁴ S/cm의 높은 이온 전도도를 나타냈고 이온수율도 같은 경향을 보이는 것을 알수 있었으며 각각의 DC 전압을 인가후 이온수율을 측정 한 결과 10wt% PAN-Al₂O₃에서 DC 5mV를 인가 후 AC Impedance를 행한 전해질의 이온수율이 0.29로 가장 높게 나타나는 것을 알수 있었다. 또한 각각의 제조된 전해질의 기계적성질은 Al₂O₃가 첨가된 전해질에서 기계적성질이 떨어지는 것을 알수 있었는데 이는 Al₂O₃가 첨가되므로서 고분자 사슬내에 분포하여 사슬의 일부를 가로막음으로 인해서 기계적성질이 감소한다고 생각되며 이로 인하여 전해질의 계면저항 및 이온전도도가 증가한다고 생각된다. 열안정성 역시 100℃ 이상의 온도범위까지 안정한 것을 확인하였다. 이러한 전해질을 리튬전지에 도입하면 좋은 성능의 전지를 제조하는 것이 가능하리라고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 학술진흥재단 97차유공모과제 과제번호 (No. 1997-002-E00338) 의해 수행되었으므로 이에 감사의 뜻을 표합니다.

[참고 문헌]

- (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
- (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) S.J. Visco, C.C. Mailhe, L.C.De jonghe, and M.B. Armand, J. Electrochem. Soc., 136, 661(1989)
- (7) I. D. Raistic, Solid State Ionics, 18/19, 40(1984)
- (8) C. Tubandt, Handbuch der Experimental Physik, Bd. x II, Akademische Verlag(1932)
- (9) J. Mizusaki, K. Arai, K. Fueki, Solid State Ionics, 11, 203(1983)
- (10) K. Kiukkola, C. Wagner, J. Electrochem. Soc. 104, 308, 379(1957)