

리튬 폴리머전지용 PAN/PVDF계 고분자 전해질의 리튬 이온 거동

Behavior of Li⁺ Ion in PAN/PVDF based Polymer Electrolyte for Lithium Polymer Battery

이재안*, 김상기*, 김종욱*, 구할본*, 박계춘**

(Jae-An Lee*, Sang-ki Kim*, Jong-Uk Kim*, Hal-Bon Gu*, Gye-Choon Park**)

Abstract

The purpose of this study is to research and develop solid polymer electrolyte(SPE) for Li polymer battery. The temperature dependence of conductivity, impedance spectroscopy and electrochemical properties of PAN/PVDF electrolytes as a function of a mixed ratio were reported for PAN/PVDF based polymer electrolyte films, which were prepared by thermal gellification method of preweighed PAN/PVDF, plasticizer and Li salt. The conductivity of PAN/PVDF electrolytes was 10^{-3} S/cm. PAN₁₀PVDF₁₀LiClO₄PC₅EC₅ electrolyte has the better conductivity compared to others. The interfacial resistance behavior between the lithium electrode and PAN/PVDF based polymer electrolyte has also been investigated and compared with that between the lithium electrode and the PAN/PVDF based polymer electrolyte.

Key Words(중요용어) : AC Impedance, Conductivity, Electrode, Polyacrylonitrile(PAN), Solide polymer electrolyte(SPE)

1. 서론

최근들어 비디오 캠코더, 셀룰러폰 등의 휴대용 전자기기의 소형화, 경량화 및 고성능화 추세에 따라 이들 전자기기의 전원으로 사용되는 2차 전지도, 에너지 밀도가 높은 고성능 2차 전지가 유연성을 가진 박막형으로 요구되고 있으며, 또 환경오염 문제가 없는 무공해 전지 개발의 필요성과 중요성이 대두되고 있다. 특히 유연성을 가진 고체전지는 첨단 제품인 노트북 컴퓨터, PCS 및 스마트 카드용 메모리 백업용 전지로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 고

분자 전해질을 사용한 리튬 폴리머전지는 박막형으로서 적층에 의한 고전압, 대용량의 전지개발이 용이하여 향후 전력저장용 전원 및 전기자동차용 전원으로 개발이 가능하다 1975년 영국의 P. V. Wright⁴⁾가 poly(ethylene oxide) 고분자의 알카리 금속염 복합체가 고분자의 자체 운동에 의해 리튬이온의 이동이 가능해서 상온에서, 이온 전도도가 10^{-7} S/cm를 나타낸다는 것을 발표한 바 있다. 1978년 프랑스의 M. B. Armand가 Li, Na, K 염과 poly(ethylene oxide)의 복합체가 40°C ~ 50°C 에서 10^{-5} S/cm의 이온 전도도를 갖는다는 것을 발견하고, 고체 상태 Li 전지와 전기 화학적 장치에의 응용에 관해서 제안한 이후에 무용매 고분자 전해질(solvent free polymer electrolyte)은 고에너지 밀도의 고체전지 뿐만 아니라, 이온센서, 태양전지, 전기변색장치 및 전

* 전남대학교 전기공학과
(광주 광역시 북구 용봉동,
Fax: 062-530-1749
E-mail: eebnom@hanmir.com)
** 목포대학교 전기공학과

기 화학적 장치 등의 응용연구가 진행되고 있다⁵⁻⁸⁾. 본 연구에서는 고에너지 밀도를 갖는 리튬 폴리머 전해질에 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, 이온 전도도 및 전기화학적 안정성 등의 전기적 특성을 조사하고, 리튬 전극과 고분자 전해질의 계면 특성 등을 조사하였으며 고분자 전해질의 형태학을 알아보기 위해 X-ray 회절기를 이용하여 그 결정성을 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 고분자 전해질은 고분자 Polyvinylidene-hexafluoropropylene (kynal 2801) 및 PAN을 PC, EC 및 LiClO₄ 혼합용액인 PC₅EC₅ LiClO₄에 20wt%를 기준으로 하여 다양한 혼합비로 첨가하여 1시간동안 혼합하였다. 이 혼합용액을 90°C에서 10분 정도 heating하여 고분자 전해질 필름을 제조하였다. 제조된 시료의 두께는 100~200μm이었다. 이 고분자 전해질 필름을 2cm × 2cm의 cell로 구성하여 이온 전도도, 전기 화학적 안정성, 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 스테인리스 스틸(SUS)전극을 사용한 blocking electrode cell을 사용하였으며, 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 온도에서 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 PAN₁₀PVDF₁₀LiClO₄PC₅EC₅로 Li 전극을 사용한 non-blocking electrode cell을 구성하여 30분간 유지후 상기에서 기술한 임피던스 측정방법으로 온도에 따른 임피던스의 변화를 측정하였다. 고분자 전해질의 형태학을 알아 보

기 위해 Ni-filter로 단색화 시킨 CuKα(1.54050)선을 지닌 X-ray diffractometry로 전압 40KV, 주사범위 (2θ)는 5°에서 70°이고 주사속도 4°/m로 형태학을 분석하였다. 또한 Li/SPE/Li의 cell을 구성하여 cyclic voltammetry 측정법으로 리튬 전극과 고분자 전해질 사이에서 어떤 반응이 발생 하는지 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 AC impedance를 측정하여 전해질의 이온 전도도를 측정하였다. 그림 1은 PAN을 기준으로 하여 전도도가 높은 LiClO₄PC₅EC₅ 용액에 기계적 물성이 좋고 용액과 잘 섞이는 혼화성의 PVDF를 다양한 혼합비로 하여 고분자 전해질을 제조하여 이온 전도도를 측정하였다. PAN₂₀LiClO₄PC₅EC₅ 전해질은 상온에서 1.2×10⁻³S/cm로 PAN/PVDF계 전해질보다 낮은 이온 전도를 보였다. 특히, PAN₁₀PVDF₁₀LiClO₄PC₅EC₅는 상온에서 2.75×10⁻³S/cm로 이온전도도가 매우 높았고 기계적 강도나 전극과의 접촉성도 매우 양호하였다. 결국 PAN과 PVDF를 각각 10w%씩 첨가한 PAN/PVDF LiClO₄PC₅EC₅ 전해질이 이온 전도도 측면에서 상용 리튬 폴리머 전지용 고분자 전해질로 응용이 가

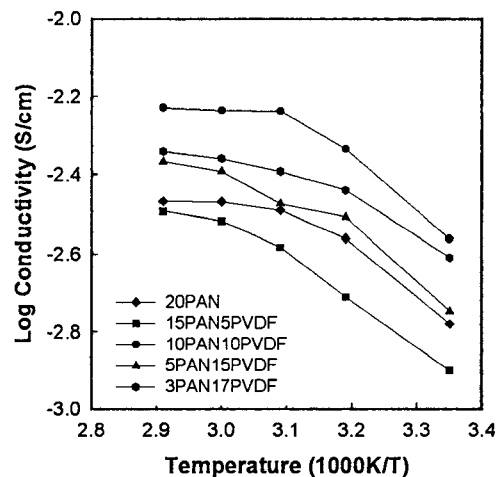


그림 1. 온도에 따른 PAN/PVDF계 고분자 전해질의 이온 전도도

Fig. 1. Temperature dependence of conductivity of PAN/PVDF electrolytes

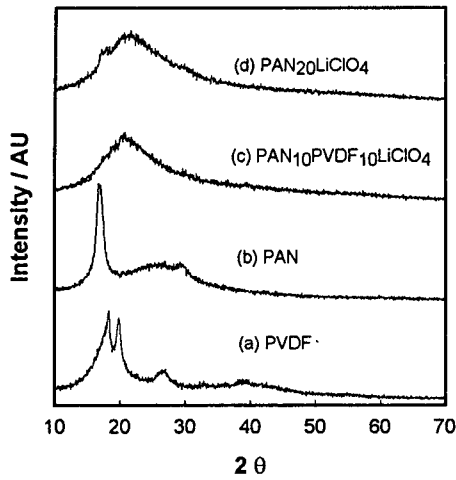


그림 2. PAN/PVDF계 고분자 전해질의 X-ray 회전 패턴

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PAN/PVDF electrolyte

능하다고 판단된다.

그림 2는 AC impedance 측정법에서 우수한 이온 전도도와 기계적 물성을 나타낸 PAN₁₀PVDF₁₀LiClO₄PC₅EC₅ 고분자 전해질의 상온에서의 X-ray 분석 결과이다. PAN과 PVDF는 20° 부근에서는 결정성의 뚜렷한 피크가 나타났지만 PAN₂₀LiClO₄PC₅EC₅와 PAN₁₀PVDF₁₀LiClO₄PC₅EC₅ 전해질은 뚜렷한 결정 피크가 보이지 않는 브로드한 피크의 결과로 보아 결정화도가 낮은 물질로 이 고분자 전해질에는 무정형상이 많이 존재하는 것으로 판단된다.

그림 3은 상온에서 Li/PAN₁₀PVDF₁₀LiClO₄PC₅EC₅/Li cell의 시간 경과에 따른 임피던스 변화를 측정된 결과이다. 반원의 크기는 리튬 전극과 고분자 전해질간의 계면에서의 저항 성분을 나타낸다. cell 구성 후 측정된 저항은 792Ω·cm² 정도였다. Li전극과 고분자 전해질 계면 저항은 시간의 경과에 따라 증가 하는데 이것은 Li 계면에서의 passivation layer의 성장에 따른 cell 저항 증가로 판단된다. cell 구성 후 12시간 경과 후 저항은 971Ω·cm²로 크게 증가하고 70시간 경과 후 1108Ω·cm²로 증가하였다가 100시간 경과 후에 1203Ω·cm²에서 증가폭이 둔화되었다. 즉, cell 구성 후 12시간 동안에 리튬과 고분자 전해질 계면에서 passivation layer가 성장하고 100시

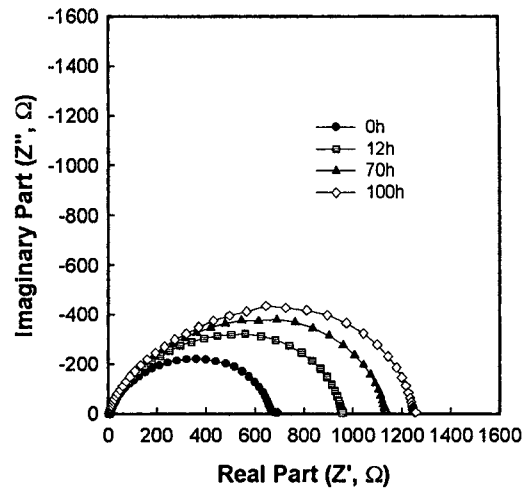


그림 3. 시간에 따른 Li/PAN₁₀PVDF₁₀LiClO₄PC₅EC₅/Li cell의 임피던스 변화

Fig. 3. Impedance plot of Li/PAN₁₀PVDF₁₀LiClO₄PC₅EC₅/Li cell as a function of a time

간 후에 안정화 되었다.

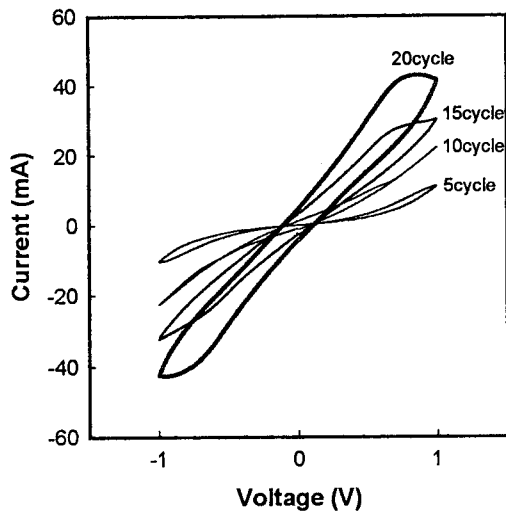
그림 4는 Li전극과 고분자 전해질의 계면에서 전기 화학적 특성을 알기 위해 cyclic voltametry(CV)를 Li/PAN₁₀PVDF₁₀LiClO₄PC₅EC₅/Li cell에 +1V~-1V의 전압 영역에서 10mV/sec 주사속도로 5cycle마다 20cycle까지 AC impedance와 병행하여 측정된 결과를 나타내었다. 그림 4(a)를 보면 알 수 있듯이 5cycl과 20cycle의 전류밀도의 차이가 현격하게 드러나는 것을 볼 수 있다. 이것을 그림 4(b)의 AC impedance와 비교해서 보면 더욱 명확하다. 고분자 전해질이 지니는 자체의 저항은 10Ω 이하이다. 앞에서 말한 것과 같이 반원은 리튬 전극과 고분자 전해질의 반응이나 이온전도도의 향상에 역할을 하는 가소제와의 반응에 의해 그 계면에서 성장하는 passivation layer 형성의 저항이다. 이러한 passivation layer는 단순히 저항체로서 그 역할이 cell 전류의 흐름을 방해하는 것만은 아님을 그림 4(a)와 (b)에서 보여주고 있다. 그림 4(a)의 CV 초기에서는 계면의 큰 저항으로 인해 Li⁺이온의 흡탈착 반응인 intercalation/deintercalation 반응이 원활하지 못하지만 cycle이 증가 할수록 분극이 심화되고 Li⁺이온의 거동이 활발해져 결국 passivation layer가 Li⁺이온 전도대 역할까지 수행하고 있음을 보였다.

4. 결론

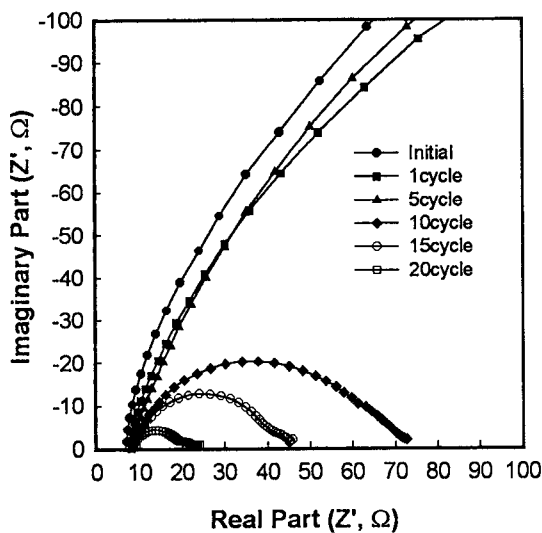
PAN계 고분자 전해질을 연구한 결과 PAN만을 사용 사용한 $\text{PAN}_{20}\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5$ 보다는 PVDF를 혼합한 $\text{PAN}_{10}\text{PVDF}_{10}\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5$ 전해질이 상온에서 $2.75 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 으로 높게 나타났으며 상온 리튬 폴리머 전지용 고분자 전해질로 활용이 가능하다고 생각된다. $\text{PAN}_{10}\text{PVDF}_{10}\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5$ 전해질은 결정화가 낮은 물질로 무정형상이 많을 것으로 판단되고 이온 전도가 우수한 고분자 전해질이다. 리튬전극과 고분자 전해질 계층에서 성장하는 passivation layer는 cell에서 저항적인 blocking 역할과 Li^+ 이온 전도대로서의 역할을 수행하는 것을 확인하고 안정적으로 제어하는 연구가 필요한 과제를 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1]. K. M. Abraham, "Directions in Secondary Lithium Battery Research and Development", *Electrochimica Acta*, vol. 38, No. 9, pp. 1233-1248, 1993.
- [2]. K. Murata and K. Takeuch, "Development of Solid Polymer Electrolyte and Its Applications", *Yuasa-Jiho*, No. 71, pp. 4-12, 1991.
- [3]. J. R. MacCallum and C. A. Vincent : *Polymer Electrolyte Reviews I*, Elsevier Applied Science, New York, pp. 1-15, 1987.
- [4]. T. Takahashi, "고체이온소", *응용 물리*, 49卷1, 10號., pp. 956-974, 1980.
- [5]. K. M. Abraham and M. Alamgir, "Ambient Temperature Rechargeable Polymer electrolyte Batteries", *J. Power Source*, Vol. 43-44, pp. 195-208, 1993.
- [6]. 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.
- [7]. M. Watanabe, K. Sanui and N. Ogata, "Ionic Conductivity and Mobility in Network Polymers from Poly(propylene oxide) containing Lithium Perchlorate", *J. Appl. Phys.* Vol. 57, pp. 123-128, 1985.



(a)Cyclic Voltametry



(b)AC Impedance

그림 4. (a) Li/SPE/Li cell의 순환전압전류 곡선, (b) 그에 상응하는 AC impedance

Fig. 4. (a)Cyclic voltammograms of Li/SPE/Li cell, (b)the corresponding cell impedance