

리튬 폴리머전지용 PMMA/PVDF계 고분자 전해질의 이온 전도 특성

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

이재안*, 김종욱*, 구할본*, 이헌수**, 손명모**

(Jae-An Lee*, Jong-Uk Kim*, Hal-Bon Gu*, Heon-Soo Lee**, Myung-Mo Son**)

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 PMMA/PVDF electrolytes as a function of a mixed ratio were reported for PMMA/PVDF based polymer electrolyte films, which were prepared by thermal gellification method of preweighed PMMA/PVDF, plasticizer and Li salt. The ion conductivity of PMMA/PVDF electrolytes was 10^{-3} S/cm, which may be applicable to a constituent of lithium secondary battery. 5PMMA20PVDFLiClO₄PC₈EC₈ electrolyte remains stable up to 5V vs. Li/Li⁺. Steady state current method and AC impedance were used for the determination of transference numbers in PMMA/PVDF electrolyte film. The transference number of 5PMMA20PVDFLiClO₄PC₈EC₈ electrolyte is 0.55.

Key Words(중요용어) : AC Impedance, Conductivity, Electrode, Polymethylmethacrylate(PMMA), Solid polymer electrolyte(SPE)

1. 서 론

첨단전자기술의 눈부신 발달에 힘입어 각종 개인용 단말기와 사무용 기기 등이 점차 개인이 휴대하게 됨에 따라 Cellular phone, PCS 및 PHS 등의 휴대전화, 휴대 TV, MDP(Mini-disc Player), MP3 player 등의 Portable AV 기기, 노트북 PC 및 PDA(Personal Digital Assistants) 등의 portable OA 기기 등 많은 분야에서 이들 기기의 소형화가 이루어져 급격히 보급되고 있으며 이에 따라 고성능 및 소형의 에너지원인 리튬 2차전지도 급속한 성장

을 보이고 있다. 또한 환경오염 문제가 없는 무공해 전지 개발의 필요성과 중요성이 대두되고 있다. 특히 유연성을 가진 박막형의 리튬 폴리머전지¹⁾는 차세대 첨단제품인 smart card용 memory back-up 용 전지로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 적층에 의한 고전압, 대용량의 전지개발이 용이하여 향후 전기 자동차용 전원 및 전력 평균화용 전원으로 개발이 가능하다²⁻³⁾. 또한 고에너지 밀도의 고체전지 뿐만 아니라, 이온센서, 태양전지, 전기변색장치 및 전기 화학적 장치 등의 응용연구가 진행되고 있다⁴⁾

본 연구는 고에너지 밀도를 갖는 리튬 폴리머전지에 응용가능한 고분자 전해질을 개발하기 위하여 polymethyl methacrylate(PMMA)과 polyvinylidene-fluoride(PVDF)에 리튬염(LiClO₄) 및 가소제로 propylene carbonate(PC) 와 ethylene carbonate(EC)

* 전남대학교 전기공학과
(광주광역시 북구 용봉동,
Fax: 062-530-1749
E-mail: hbgu@chonnam.ac.kr)
** 대구공업대학 세라믹 공학과

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

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 고분자 전해질은 고분자 Polyvinylidene-hexafluoropropylene (kynal 2801) 및 PMMA에 가소제 PC, EC 및 리튬염 LiClO₄을 잘 혼합하여 제조하였다. 고분자 25wt%를 기준으로 하여 다양한 혼합비로 PVDF에 PMMA를 첨가한 이 혼합 용액을 90°C에서 10분 정도 heating하여 고분자 전해질 필름을 제조하였다. 제조된 시료의 두께는 80~200µm이었다. 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 system 이 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. 고분자 전해질의 전위차를 알아 보기 위해 SUS 전극을 작업 전극으로 하고 Li 전극을 상대 전극 및 기준 전극으로 하여 전극 면적 2cm² (2cm × 1cm)의 cell을 구성하였다. 이렇게 구성된 cell로 6V 까지 1mV/sec로 linear sweep voltammetry를 행하였다. 또한 Li/SPE/Li의 cell을 구성하여 상온에서 30분간 유지후, 직류 전압을 0.05V로 인가하여 초기 및 정상상태 전류를 측정하였다. 여기에 초기 및 정상상태 임피던스를 측정하여 SPE의 Li⁺ 이온수율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 고분자 25wt%를 기준으로 PMMA와

PVDF의 다양한 혼합비에 따른 이온 전도도의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 1PMMA24PVDF는 상온에

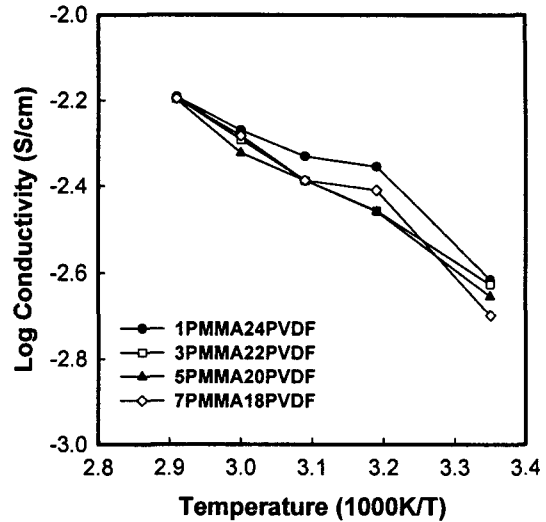


Fig. 1 Temperature dependence of conductivity of XPMMAYPVDF/LiClO₄/PC₁₀/EC₁₀ as a function of PMMA additon ratio.

서 2.4×10⁻³S/cm로 가장 높은 이온 전도도를 보였으나 온도 변화에 따른 전도도의 변화가 안정적이지 못하였다. 반면에 5PMMA20PVDF는 상온에서 2.2×10⁻³S/cm로 1PMMA24PVDF의 전도도보다는 약간 낮았으나 온도변화에 대해서는 보다 안정적이고 기계적 물성과 특히 전극과의 계면 밀착성이 가장 우수한 특성을 보였다. 여기서 유전율과 점도를 고려한 PC와 EC를 혼합하고 130°C에서 24시간 진공건조한 LiClO₄를 잘 혼합하여 PC₁₀EC₁₀LiClO₄하는 용액으로 사용하였다.

그림 2는 5MMA20PVDF의 고분자 혼합물 가지고 PC와 EC 및 LiClO₄의 다양한 동일 몰비에서의 온도에 따른 이온 전도도를 보이고 있다. 이온 전도도는 대체로 거의 일정한 영역에서 온도에 따라 큰 차이를 보이고 있지 않다. 상온에서의 이온 전도도는 약 2.1×10⁻³S/cm~2.29×10⁻³S/cm로 근소한 차이를 보였다. 이 중에서도 PC₁₀EC₁₀과 PC₈EC₈은 상온에서 전도도가 각각 2.218×10⁻³S/cm과 2.231×10⁻³S/cm으로 우수하였으며 육안으로 관찰시 전해질 필름의 색깔은 투명하였으며 기계적 물성도 매우 양호하였고 계면 밀착성 또한 매우 우수하였다. PC₅EC₅와 PC₆EC₆는 이온 전도도는 우수하였지만 기계적 물성이 양호하지 못했는데 이것은 리튬염의 증가가 전해질의 물성을 악화 시킨것으로 판단된다.

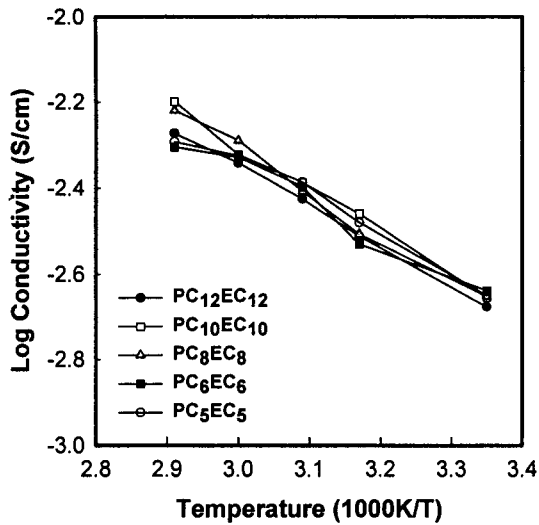


Fig. 2 The conductivity of 5PMMA20PVDFLiClO₄PC_xEC_x electrolyte.

그림 3은 동일 몰비에 의한 전해질 필름의 보다 나은 특성을 찾아내기 위해서 PC₈EC₈를 기준으로 그 혼합비를 달리하여 제조한 고분자 전해질의 온도에 따른 이온 전도도를 나타내었다. PC₆EC₁₀은 상온에서 이온 전도도가 3.065×10^{-3} S/cm로 가장 높은 전도도를 보였지만 기계적 물성이 좋지 못했다.

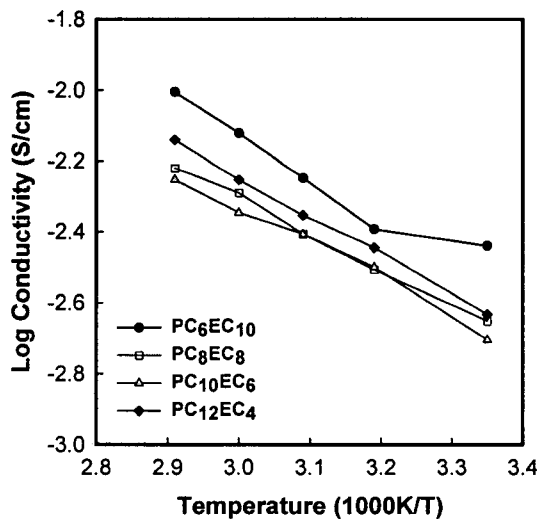


Fig. 3 Temperature dependence of conductivity of 5PMMA20PVDFLiClO₄PC_xEC_x electrolyte.

이온 전도도 측정 전의 전해질의 두께와 측정 후의 두께가 현격한 차이를 보였다. PC₁₂EC₄고분자 전해질도 높은 이온 전도도를 가졌지만 PC₆EC₁₀과 유사한 특성을 보였다. 결국 PC와 EC가 동일 몰비로 혼합되어 제조된 고분자 전해질이 가장 안정적이고 특성이 우수하였으며 실제 상온용 리튬 폴리머전지용 고분자 전해질로 사용이 효과적인 것으로 판단되었다.

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 5PMMA20PVDFLiClO₄PC₈EC₈ 고분자 전해질을 사용하여 (-)Li/SPE/SUS(+) cell을 구성한 후에 6V까지 전압을 1mV/sec의 scan rate로 상승시키면서 측정된 결과를 그림 4에 나타내었다.

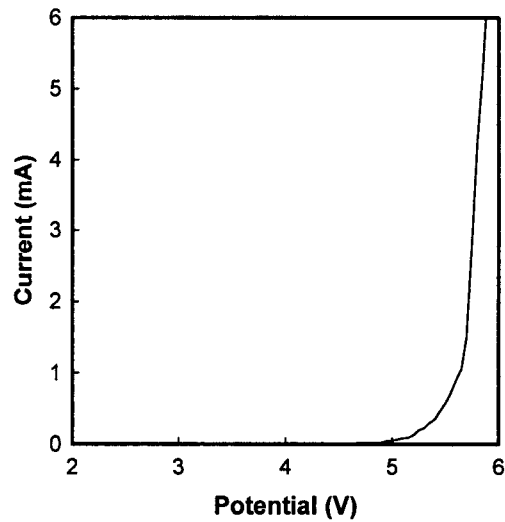


Fig. 4 Linear sweep voltammogram of Li/SPE/SUS cell at 25°C.(scan rate : 1mV/s)

그림에서 보듯이 4.7V 부근에서 미소 전류의 증가 현상을 보인후에 5.7V이상에서 급격한 전류가 흐르기 시작하였다. 측정후 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.

5PMMA20PVDFLiClO₄PC₈EC₈전해질 필름을 Li 전극의 non-blocking 전극 cell로 구성하고 0.05V로 potentiostate polarization 하여 정상상태 전류를 측정된 결과를 그림 5에 나타내었다. 전반적으로 일정

직류 전압을 계속 인가하였을 때 시간 경과에 따라 전류가 감소하다가 일정한 평형 상태를 유지하였다.

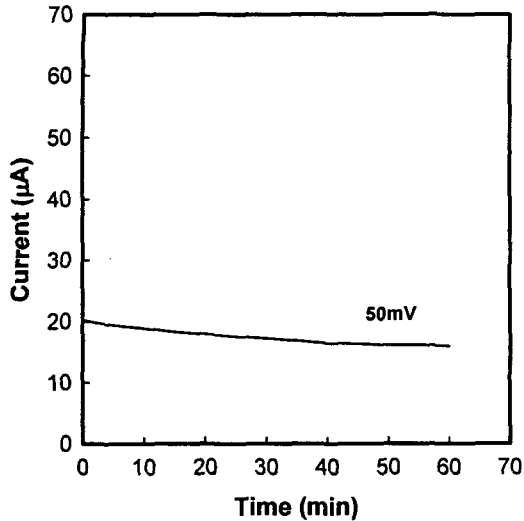


Fig. 5 Result of potentiostatic of Li/SPE/Li cell as a function of applied voltage.

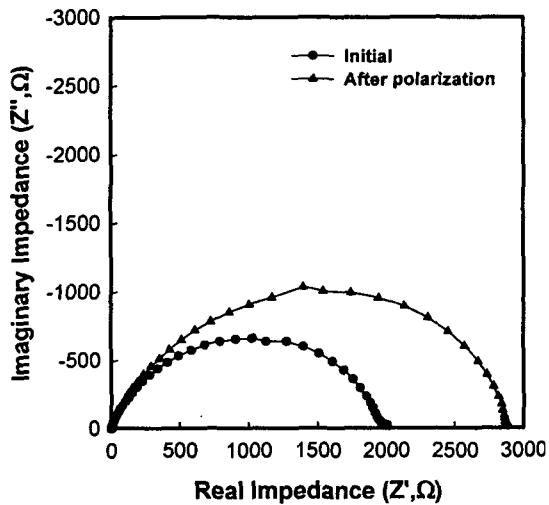


Fig. 6 Impedance spectra of Li/SPE/Li cell as a function of polarization.

이는 Li 전극이 Li⁺ 이온에 대해 non-blocking 전극이지만 음이온에 대해서는 blocking 전극의 역할을 하게 되어 분극에 기인하여 발생하는 전류의 감소는 주로 음이온들에 의한 것으로 판단된다. 인가 전압이 0.05V인 경우 초기 전류치는 20.2µA이었으며 60분 후의 정상상태 전류치는 15.9µA이었다. Potentiostatic polarization에 의하여 정상상태 전류

를 측정하고 AC 임피던스 측정에 의해 Li⁺ 이온의 이온 수율(transference number)를 식 (1)에서 같이 구할 수 있다.

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

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 6은 Li/SPE/Li cell에 50mV를 인가하였을 경우 초기 및 정상상태시의 cell 임피던스를 나타낸 것이다. 식(1)에 의해 계산한 결과 PMMA/PVDF 전해질 필름의 Li⁺ 이온 수율은 0.55로 우수한 수율을 보였다.

4. 결론

PMMA/PVDF계 고분자 전해질을 연구한 결과 유전율이 높은 PVDF에 PMMA를 첨가하여 제조한 고분자 전해질 5PMMA20PVDFLiClO₄PC₈EC₃은 상온에서 $2.231 \times 10^{-3} S/cm$ 의 높은 전도도를 보였으며 기계적 물성이나 전극과의 계면 밀착성면에서도 매우 우수한 특성을 보였으며 이 고분자 전해질의 전위창도 5V까지는 전기 화학적으로 안정하며 고전압의 리튬 폴리머전지에 사용이 가능하다고 판단되며 또한 이 고분자 전해질 필름의 Li⁺ 이온 수율은 0.55로 우수한 특성을 보임으로 실제 상온용 리튬 폴리머전지의 고분자 전해질로의 응용이 가능하다고 판단된다.

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]. J. R. MacCallum and C. A. Vincent : *Polymer Electrolyte Reviews I*, Elsevier Applied Science, New York, pp. 1-15, 1987.
- [3]. T. Takahashi, "固體イオニクス", *應用物理*, 49卷1, 10號., pp. 956-974, 1980.
- [4]. K. M. Abraham and M. Alamgir, "Ambient Temperature Rechargeable Polymer electrolyte Batteries", *J. Power Source*, Vol. 43-44, pp. 195-208, 1993.