PVDF계 고분자 전해질의 혼합비에 따른 이온 전도 특성

Ion Conduction Properties of PVDF based Polymer Electrolyte as a function of a Mixed Ratio

김종욱°, 송희웅, 구할본, 이경섭×
Jong-Uk Kim°, Hee-Woong Song, Hal-Bon Gu, Kyung-Sup Lee×

전남대학교 전기공학과, ×동신대학교 전기전자공학과
Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ
×Dept. of Electrical & Electronic Eng., Dongshin Univ

Abstract

The purpose of this study is to research and develop solid polymer electrolyte(SPE) for Li secondary battery. This paper describes temperature dependence of conductivity, impedance spectroscopy, electrochemical properties of PVDF electrolytes as a function of a mixed ratio. Polyvinylidene(PVDF) based polymer electrolyte films were prepared by thermal gellification method of preweighed PVDF, plasticizer and Li salt. The conductivity of PVDF electrolytes was 10^{-3}S/cm. 25PVDFPC$_{10}$EC$_{10}$LiClO$_4$ electrolyte shows the better conductivity of the others. 25PVDFPC$_{10}$EC$_{10}$LiClO$_4$ electrolyte remains stable up to 4.7V vs. Li/Li$^+$. Steady state current method and ac impedance used for the determination of transference numbers in PVDFD electrolyte film. The transference number of 25PVDFPC$_{10}$EC$_{10}$LiClO$_4$ electrolyte is 0.58.

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 박막전지[1-2]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 가능하다[3-4].

본 연구에서는 고에너지 밀도를 갖는 고체 고분자 전해질 리튬전지에 응용가능한 고체 고분자 전해질을 개발하기 위하여 polyvinylidene(PVDF)에 리튬염 ($LiClO_4$) 및 가소제로 propylene carbonate(PC) 와 ethylene carbonate(EC) 등을 혼합, 고체 고분자 전해질을 제조하여 임피던스 특성, 이온전도도 및 전기화학적 안정성 등의 전기적 특성을 조사하고, 리튬이온 수율과 리튬 전극과 고분자 전해질의 시간 경과에 따른 임피던스 특성을 조사하여 고분자 전해질의 고체 리튬 2차 전지로서의 응용 가능성에 대한 연구를 수행 하였다.

2. 실 험

본 실험에서 사용된 고분자 전해질은 고분자 Polyvinylidene-hexafluoropropylene (kynal 2801)를 propylene carbonate(PC), ethylene carbonate (EC) 및 $LiClO_4$ 혼합용액인 PC$_{10}$EC$_{10}$LiClO$_4$에 20, 25, 29, 33 wt%로 첨가하여 1시간동안 혼합하였다. 이 혼합용액을 120°C에서 15분 정도 heating하여 고분자 전해질 필름을 제조하였다. 제조된 시료의 두께는 약 200μm 이었다. 이 고분자 전해질 필름을 2cm × 2cm의 cell로 구성하여 이온 전도도, 전기 화학적 안정성, 정상 상태 전류와 Li^+ 이온 수율, cell의 시간 경과에 따른 임피던스 특성 및 충방전 특성실험에 사용 하였다. 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 Electrik의 IM6 Impedance measurement system이다. 교류 전압의 진폭은 50mVrms였고 주파수는 2MHz ~ 10mHz로 변화시켰다. 본 실험에서 제조한 고분자 전해질의 이온 전도도는 각각의 온도 25℃, 40℃, 50℃, 60℃, 70℃에서 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 25PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$ EC$_{10}$로 Li 전극을 사용한 non-blocking electrode cell을 구성하여 상온에서 cell 구성후 0h, 20h, 30h, 50h이 지난 후에 상기에서 기술한 임피던스 측정방법으로 시간에 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 2cm^2 (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, 직류 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

그림 1은 LiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$에 PVDF를 20, 25, 29 및 33wt%의 혼합비로 제조한 고분자 전해질에 대한 이온 전도도의 온도 의존성을 나타낸 것이다. PVDF를 20wt% 첨가하여 제조한 20PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$ 전해질보다는 PVDF를 25wt% 첨가하여 제조한 25PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$ 전해질이 상온에서 2.3×10^{-3} S/cm의 높은 전도도를 보였으며 PVDF를 29wt% 첨가한 29PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$ 전해질도 비슷한 이온전도도 값을 나타냈다. 그러나 PVDF를 33wt% 첨가한 33PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$ 전해질은 상온에서 이온전도도가 1.6×10^{-3}S/cm로 낮아지는 경향을 보였다. 전반적으로 온도의 증가에 따라 낮은 변화폭으로 이온전도도가 상승하였으나 33PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$인 경우 50℃에서 29PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$과 비슷한 3.8×10^{-3}S/cm의 값을 나타냈다. 이는 온도 상승에 따라 고분자인 PVDF가 PC에 용해됨으로 인하여 고분자 전해질내 이온의 이동도가 증가하여 이온전도도가 상승하는 것으로 판단된다. 특히, PVDF를 20wt% 첨가한 20PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$인 경우 LiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$에 비해 고분자 양이 적어 LiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$이 고분자 전해질 필름 표면에 흘러 나와있음을 육안으로 확인하였다. PVDF를 25wt% 첨가하여 제조한 25PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$ 전해질이 가장 좋은 이온전도도 특성을 보였다.

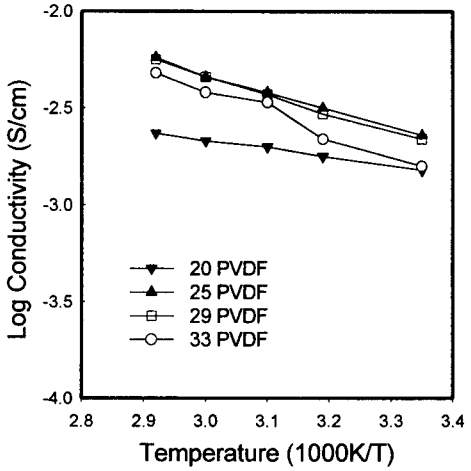

Fig. 1 Temperature dependence of conductivity of PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$ as a function of PVDF additon ratio.

고분자 전해질을 고체전지에 사용하기 위하여는 4V까지의 전압에서 전지의 산화, 환원반응에 의해 열화되지 않고 전기 화학적으로 안정성이 있어야 한다. 이러한 전기 화학적 안정성을 측정하기 위하여 25PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$ 고분자 전해질을 사용하여 (-)Li/SPE/SUS(+) cell을 구성한 후에 6V까지 전압을 1mV/sec의 scan rate로 상승시키면서 측정한 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 4.7V 부근에서 미소 전류의 증가 현상을 보인후에 5.2V이상에서 급격한 전류가 흐르기 시작하여 5.8V 이후는 다소 감소하는 현상을 보였으며 측정후 고분자 전해질이 갈색으로 변색되었다. 이것은 열화현상이 일어남을 시사하는것으로 생각된다. 또한 측정 전류에서 X축에 수직인 성분을 연장하여 교차점으로부터 얻어진 SPE의 분해전압은 5V 이상이다.

PVDF에 리튬염 및 가소제가 첨가된 25PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$ 전해질 필름을 Li 전극의 nonblocking 전극

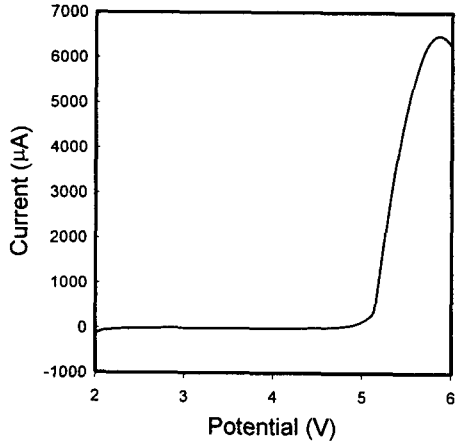

Fig. 2 Linear sweep voltammogram of Li/SPE/SUS cell at 25°C.(scan rate : 1mV/s)

cell로 구성하고 0.01V 및 0.10V로 potentiostate polarization 하여 정상상태 전류를 측정한 결과를 그림 3에 나타내었다. 전반적으로 일정 직류 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 감소는 주로 음이온들에 의한 것으로 판단된다. 인가전압이 0.01V인 경우 초기 전류치는 29μA이었으며 전상상태 전류치는 26μA이었다. 인가전압이 높아진 100mV인 경우 다소 정상상태 전류치가 크게 나타났다. 25PVDF $LiClO_4PC_{10}EC_{10}$ 전해질 필름에 100mV를 인가하였을 경우 초기 전류는 310μA이었고 60분이 지난 후의 정상상태 전류치는 251μA이었다. Potentiostatic polarization에 의하여 정상상태 전류를 측정하고 AC 임피던스 측정에 의해 Li^+ 이온의 이온 수율(transfererence number)를 식 (1)에서 같이 구할 수

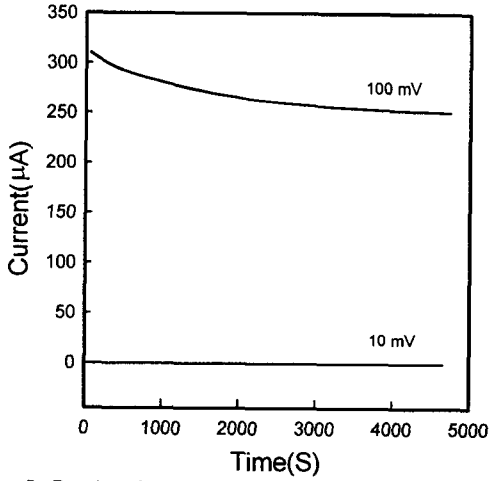

Fig. 3 Result of potentiostatic of Li/25PVDF$LiClO_4$ $PC_{10}EC_{10}$/Li cell as a function of applied voltage.

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

있다. ΔV는 cell 인가 전압, I^o와 I^s는 초기 및 정상상태 전류이며, Re^o와 Re^s는 각각 초기 및 정상상태의 리튬 계면에 형성되는 passivation 층의 저항이다.

그림 4는 Li/PEO_4PVDF$_4$$LiClO_4PC_5EC_5$/Li cell에 100mV를 인가하였을 경우 초기 및 정상상태시의 cell 임피던스를 나타낸 것이다. 그림 3과 그림 4에

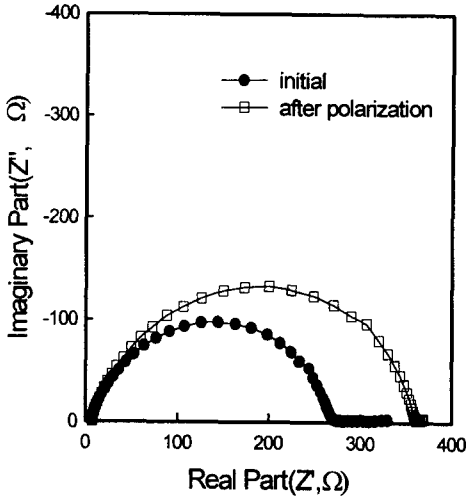

Fig. 4 Impedance spectra of Li/SPE/Li cell as a function of polarization.

서 25PVDF$LiClO_4PC_{10}EC_{10}$ 전해질 필름의 초기 및 정상상태시의 전류치와 passivation층 저항을 구하여 식(1)에 의해 계산한 결과 25PVDF$LiClO_4PC_{10}EC_{10}$ 전해질 필름의 Li^+ 이온 수율은 0.58로 PEO/PVDF 전해질[5]에서 나타난 0.3 보다 더 우수한 수율을 보였다.

그림 5는 상온에서 Li/25PVDF$LiClO_4PC_{10}EC_{10}$/Li cell의 시간 경과에 따른 임피던스 변화를 개로전압(open circuit voltage(OCV)) 상태에서 측정한 결과이

다. 고주파 영역인 50KHz에서 real 임피던스 축과 만나는 점이 25PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$ 전해질 필름의 저항값은 15Ω이었다. 반원의 크기는 리튬 전극과 고분자 전해질간의 계면에서의 저항 성분을 나타낸다. 그림 5에서 보듯이 cell 구성 후 측정한 cell 저항은 217Ω 정도였으며 고분자 전해질과 Li 전극과의 계면 저항이 고분자 전해질의 저항보다 상대적으로 크며 이러한 저항 증가는 바로 Li 계면에서의 passivation layer의 성장에 따른 cell 저항 증가로 판단된다. Cell

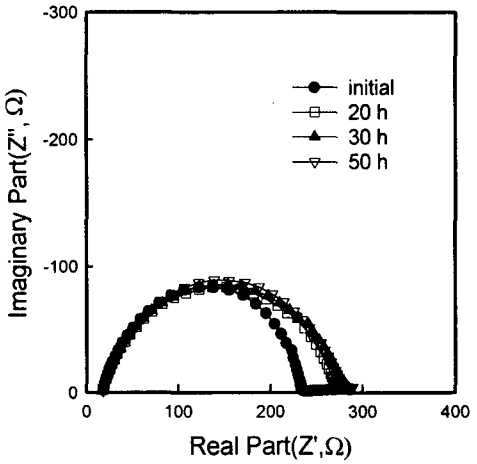

Fig. 5 Impedance spectra of Li/25PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$ /Li cell as a function of a time at 25℃.

구성 후 20시간 경과시 계면 저항성분이 260Ω으로 증가하였으나 30시간 경과 시는 263Ω으로 미소한 증가를 보였고 50시간 경과시는 267Ω으로 증가폭이 둔화되었다. 즉, Li 전극과 접촉시 cell 저항은 초기에 크게 증가하였으며 Li 전극과 고분자 전해질 계면에서 성장하는 passivation layer의 형성에 기인하는 것으로 생각되며 50시간 후에 안정화되었다.

4. 결 론

본 연구에서 제조한 PVDF계 고분자 전해질의 이온 전도도, 전기화학적 안정성, 이온 수율 및 리튬 전극 계면 등의 특성을 요약하면 다음과 같다.

1) PVDF를 20wt% 첨가하여 제조한 20PVDF LiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$ 전해질보다는 PVDF를 25wt% 첨가하여 제조한 25PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$ 전해질이 상온에서 2.3×10^{-3} S/cm의 높은 전도도를 보였으며 PVDF를 29wt% 첨가한 29 PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$ 전해질도 비슷한 이온전도도 값을 나타냈다. 25PVDFLiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$ 전해질 인장강도도 뛰어났으며 실제 고체 전지에 응용 가능한 80㎛두께의 필름으로 제조가 가능하였다.

2) PVDF계 고분자 전해질이 4.7V 까지는 전기 화학적으로 안정하며 고전압의 고체전지에 사용이 가능하다고 판단되며 25PVDF LiClO$_4$PC$_{10}$EC$_{10}$ 전해질 필름의 Li^+ 이온 수율은 0.58로 우수하였다.

3) 고분자 전해질과 Li 전극과의 계면 저항이 고분자 전해질의 저항보다 상대적으로 크며 50시간 경과 후는 267Ω 으로 크게 증가하였다. Li 전극과 접촉시 cell 저항은 수 10시간 동안에 크게 증가하였으며 Li 전극과 고분자 전해질 계면에서 성정하는 passivation layer의 형성에 기인하는 것으로 생각된다.

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구비 (과제번호 : 961-0915-071-2)에 의해 수행 되었습니다.

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)