

리튬 유황전지용 폴리우레탄 고분자 전해질의 전기화학적 특성

김형주 · 신준호 · 김종화 · 김기원[†] · 안효준 · 안주현^{*}

경상대학교 재료공학부, *경상대학교 화학공학과
(2001년 12월 24일 접수: 2002년 3월 5일 채택)

Electrochemical Characteristics of Polyurethane-based Polymer Electrolyte for Lithium Sulfur Battery

Hyeong Ju Kim, Joon Ho Shin, Jong Hwa Kim, Ki Won Kim[†], Hyo Jun Ann, and Ju Hyun Ahn^{*}

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Advanced Materials Research Center,
Engineering Research Institute

Gyeongsang National University, Chinju, Gyeongnam, 660-701, Korea,

^{*}Department of Chemical Engineering Gyeongsang National University, Chinju, Gyeongnam, 660-701, Korea

(Received December 24, 2001 : Accepted March 5, 2002)

초 록

본 연구에서는 높은 인장강도와 탄성력을 가지는 다공성 폴리우레탄(polyurethane, PU)을 지지체(matrix)로 이용하고, 유기 전해액 ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC), tetraethylene glycol dimethylether(TG)와 1 M LiCF₃SO₃를 부피비 1:1 비율로 혼합하여 액체 전해액을 제조하였으며, 높은 이온용량을 가지는 Li/S 전지에 적용하여 전기 화학적 특성을 조사하였다. 1M LiCF₃SO₃에 TG를 첨가할 경우 유기 전해액의 함침량이 약 750% 증가하였으며 방전용량(1065mAh/g·sulfur) 및 사이클 특성이 가장 우수 하였다. 1 M LiCF₃SO₃에 TG/EC(v/v, 1:1) 및 PC/EC(v/v, 1:1)를 첨가한 경우 이온 전도도는 각각 3.15×10^{-3} (S/cm) 와 3.18×10^{-3} (S/cm) 로 나타났다.

Abstract : Polyurethane was used as matrix for polymer electrolytes with liquid electrolyte consist of organic solvent as ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC), and tetraethylene glycol dimethylether(TG) and 1 M LiCF₃SO₃, which has high mechanical strength and porosity. Electrochemical properties for polyurethane electrolytes with various liquid electrolytes were evaluated. The amount of immersed liquid electrolyte for TG with 1 M LiCF₃SO₃ was increased to about 750% by weight, and initial discharge capacity and cycle performance was better than others. Ionic conductivity for TG/EC(v/v, 1:1) and PC/EC(v/v, 1:1) with 1 M LiCF₃SO₃ was about 3.15×10^{-3} S/cm, 3.18×10^{-3} S/cm

Key words : Solid polymer electrolytes, Polyurethane-electrolyte, Ionic conductivity, Lithium sulfur battery

1. 서 론

고체 고분자전해질은 1973년에 Fenton¹⁾이 이온전도성을 갖는 고분자를 처음 발견함으로써 사용되었고, 1975년 Wright²⁾에 의해 PEO(polyethylene oxide) 고분자와 알칼리 금속염 복합체가 상온에서의 이온전도도가 10^{-7} S/cm를 나타낸다는 것이 발표된 이후 Armand³⁻⁵⁾등에 의해서 PEO계 고분자 전해질을 리튬2차 전지에 이용하기 위한 연구가 활발히 진행되었다. 고체 고분자 전해질은 전하 운반체인 염을 해리 할 수 있으며, 분자의 유연성이 우수하여 염의 운반을 원활하게 하는 물질이어야 하며 주로 PEO, PPO(polypropylene oxide) 등을 근간으로 하는 연구가 진행되고 있다^{6,7)}. 그러나 고체 고분자 전해질은 이온 전도

도가 낮아 고성능의 전지 시스템에는 적용되기 힘든 단점이 있다. 고체 고분자 전해질의 이온전도도는 상온에서 10^{-5} S/cm 정도로서 요구되는 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ S/cm 범위의 이온전도도를 나타내기가 힘들다^{6,7)}. 최근에는 고체 고분자 전해질의 이온전도도를 향상시키기 위한 방법으로 유전률 상수 값이 큰 유기 전해액을 고분자 전해질에 첨가시키는 연구와⁸⁻¹⁰⁾ 세라믹 충전제(ceramic filler)를 첨가하는 연구가 활발히 수행되고 있다¹¹⁻¹³⁾. 지금까지 보고된 가소화된 고분자 전해질의 이온전도도는 상온에서 PVDF(polyvinylidene fluoride)의 경우 6.4×10^{-3} S/cm 정도이며¹⁴⁾, PAN(polyacrylonitrile)의 경우는 1×10^{-3} S/cm 정도이고¹⁵⁾, PVC(polyvinylchloride)는 2×10^{-3} S/cm이며¹⁶⁾, PMMA(poly(methylmethacrylate))는 3×10^{-3} S/cm인 것으로 알려져 있다¹⁷⁾. 위와 같은 고분자에 ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC), tetraethylene glycol dimethylether(TG)등의 높

[†]E-mail: kiwonkim@nongae.gsnu.ac.kr

은 유전율 상수값을 가진 유기 전해액을 첨가하는 경우 고분자 전해질 특성이 우수할 뿐만 아니라 높은 이온전도도를 지니고 있기 때문에 상업적으로 응용이 기대되고 있다.

본 연구에서는 이미 제품화된 폴리우레탄을 매트릭스로 사용하여, 여기에 유기 전해액(TG, EC, PC)과 리튬염(LiCF_3SO_3)으로 구성된 액체 전해질을 혼합하였다. 이렇게 제조된 액체 전해질이 함유된 폴리우레탄 전해질을 리튬유황전지에 적용하여 방전특성 및 초기 사이클 특성등을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 폴리우레탄 전해질의 제조

자체 제작한 절단기를 이용해 이미 상품화 되어있는 폴리우레탄을 두께 $300\ \mu\text{m}$ 로 절단하였다. 절단된 폴리우레탄을 필름 형태의 전해질로 만든 후 수분제거를 위해 48 hr 동안 90°C 에서 진공 건조하였다. 유기 전해액의 종류는 부피비 1:1로 제조한 TG, TG/EC, PC/EC 3종류 각각에 1 M(mol)의 LiCF_3SO_3 의 리튬염을 첨가하여 제조한 후 아르곤 분위기의 glove box 내에서 24시간동안 교반하여, TG/1 M LiCF_3SO_3 와, TGEC(v/v,1:1)/1 M LiCF_3SO_3 , PCEC(v/v,1:1)/1 M LiCF_3SO_3 의 3종류의 전해질을 얻을 수 있었다. 교반된 유기 전해액속에 진공 건조된 폴리우레탄을 조건에 따라 함침과 건조시켜 PU-based 전해질을 제조하였다. 건조된 전해질 조성중에 유기 전해액 TG를 사용한 경우는 폴리우레탄의 팽창에 의해 지름이 약 5 mm 정도 늘어났으며, TG/EC와 PC/EC를 사용한 경우는 약 2 mm 정도 늘어났다. 이 모든 과정은 아르곤 기체가 채워진 glove box 내에서 실행하였다.

2.2. 유황 전극의 제조

50 wt% 유황분말(<200 mesh), 30 wt% PEO분말, 16 wt% Carbon(<1 μm , 99.9%), 4 wt% Li-Salt (LiCF_3SO_3)를 44 mL acetonitrile과 같이 삼각플라스크에 넣고, 24시간동안 교반하여 글래스 캐스팅 한 후 48시간 동안 대기중의 상온에서 건조시킨 후 건조되어진 전극에 수분을 제거하기 위하여 50°C 진공하에서 12시간동안 진공 건조시킨다. 건조 후 시료는 약 $40\ \mu\text{m}$ 두께의 필름형태가 된다.

2.3. 전지의 구성

전지의 구성은 anode로서 0.38 mm두께의 Li foil(CYPRUS Co)을 사용하고, cathode로는 50%유황전극을 사용하였으며, 전해질로는 PU-based 전해질 이용하여, 리튬/PU-based 전해질/유황전극 순으로 적층하였다. 전지구조는 아르곤 분위기의 glove box내에서 실시하였고, 전지내부는 아르곤 분위기로 실링(sealing)하였다.

2.4. 전기화학적 특성 시험

전해질의 이온전도도를 측정하기 위하여 SS(stainless steel)/PU-based 전해질 /SS 순서로 cell을 구성하여 교류 임피던스(AC impedance)분석을 실시 하였다. 주파수 $1\sim 10^5\ \text{Hz}$, 진폭 10 mV로 하였다. 전해질의 함침시간과 건조시간, 그리고 storage time과 온도 변화에 따른 이온전도도를 측정하였다. 그리고 전해질과 리튬간의 계면특성 및 산화·환원시 발생하는 전극반응을 조사하기 위하여 Li/PU-based 전해질/Li 순으로 전지를 구성하여 scan rate 10 mV/sec, 전위범위(-2 V~2 V)하에서 측정하였다. 전지의 방전특성을 조사하기 위하여 리튬/PU-based 전해질

/50%유황 순으로 적층하여 방전 테스트기를 사용하여 실험하였다. 전지실험조건은 상온에서 휴지시간을 30분 동안 유지한 다음, 충/방전전류밀도를 $100\ \text{mA/g} \cdot \text{sulfur}$ 로 하였으며, cut-off voltage는 1.5 V로 하였다. 사이클 특성은 같은 조건으로 10사이클 동안 실시하였다. 실험의 모든 전지구조는 아르곤 분위기의 glove box내에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 폴리우레탄 전해질을 교반된 유기 전해액 속에 함침시켜 시간에 따른 무게 변화를 나타낸 것이다. 함침하기 전 지지체인 폴리우레탄의 무게가 6.0 mg이었으며, 전해질의 조성이 TG/1 M LiCF_3SO_3 의 경우 완전 함침 후 무게가 약 45 mg으로 750% 정도 증가하였으며 함침 2시간까지 계속 상승하다가 그 이후론 거의 일정함을 볼 수 있다. 이것으로 완전 함침되는 시간은 2시간 이후로 볼 수 있다. TGEC(v/v,1:1)/1 M LiCF_3SO_3 와 PCEC(v/v,1:1)/1 M LiCF_3SO_3 의 경우 무게 증가가 약 470%, 600%정도 증가하였으며, TG/EC의 경우 약 2시간, PC/EC의 경우는 약 6시간 이후 완전히 함침되는 것으로

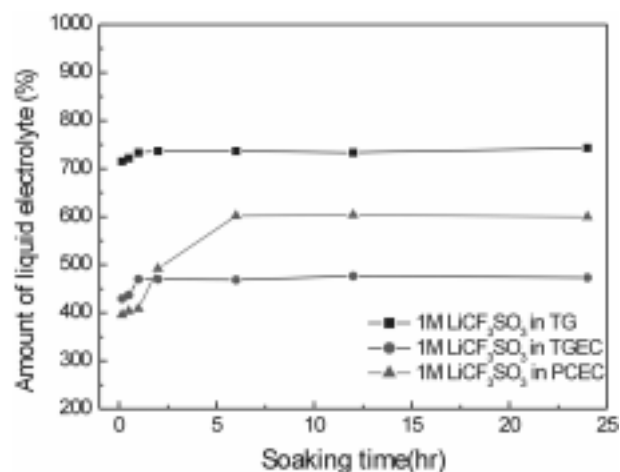


Fig. 1. Weight change of PU-based electrolyte with soaking time.

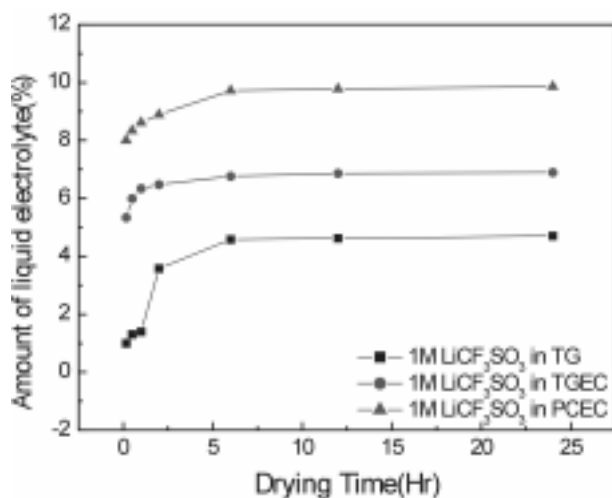


Fig. 2. Weight change of PU-based electrolyte with drying time.

볼 수 있다.

$$\text{함침율}(\%) = (\text{함침후의 무게/함침전의 무게}(6.0 \text{ mg})) \times 100$$

Fig. 2는 완전히 함침된 전해질을 45° 각도의 여과지 위에서 건조시간에 따라 무게 변화를 측정 한 것이다. TG/1 M LiCF₃SO₃의 경우 완전히 함침된 45 mg의 전해질이 6시간까지는 서서히 감소하다가 그 이후는 감소량이 약 4.5% 정도로 아주 서서히 감소함을 볼 수 있다. TGEC(v/v,1:1)/1 M LiCF₃SO₃와 PCEC(v/v,1:1)/1 M LiCF₃SO₃의 경우 각각 2시간과 6시간 이후 서서히 감소함을 볼 수 있고 감소되는 양은 약 6.5%와 9.5%이다.

$$\text{감소율}(\%) = (\text{감소된 무게/완전 함침후의 무게}) \times 100$$

Fig. 3은 이온전도도를 계산하기 위해 측정 한 AC impedance 측정 결과이다. 주파수 범위는 1 Hz에서 10⁵ Hz이며, 전지의 구성은 두 개의 SS(stainless steel)전극을 blocking electrode로

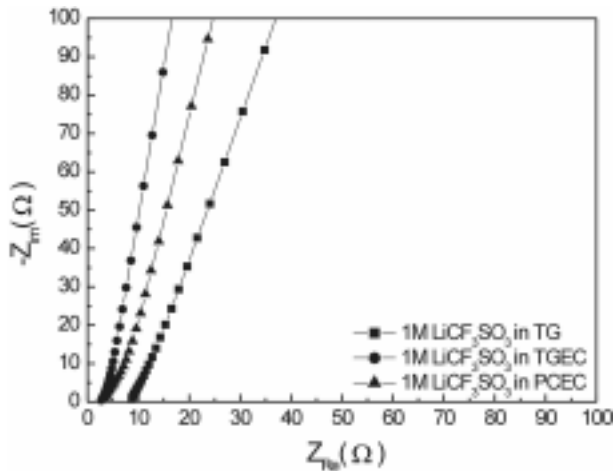


Fig. 3. Nyquist plots of PU-based electrolyte with organic electrolytes.

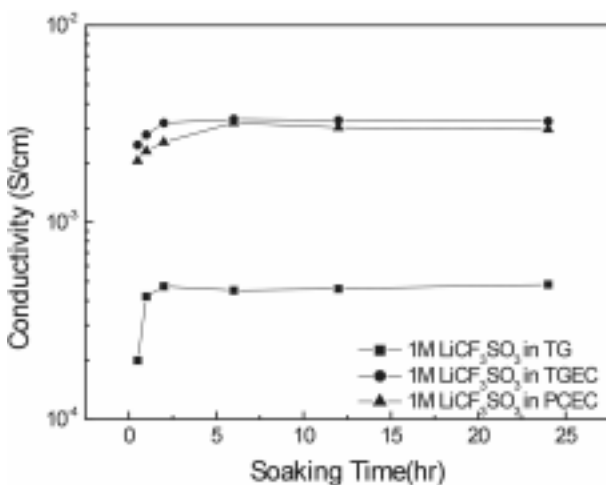


Fig. 4. Ionic conductivities of PU-based electrolyte with soaking time.

사용하였다. TG/1 M LiCF₃SO₃의 경우 저항값이 8.71 Ω이었으며, TGEC(v/v,1:1)/1 M LiCF₃SO₃와 PCEC(v/v,1:1)/1 M LiCF₃SO₃의 경우 각각 2.73 Ω과 3.16 Ω이었다.

Fig. 4는 폴리우레탄 전해질의 함침시간에 따라 이온전도도를 측정 한 그래프이다. TG/1 M LiCF₃SO₃의 경우 교환된 유기 전해액이 완전히 함침되기 전 2시간까지는 전해질의 이온 전도도가 계속 상승하다가 그 이후는 약 $4.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 정도로 일정하게 유지 되었다. TGEC(v/v,1:1)/1 M LiCF₃SO₃ 경우는 함침 2시간이 되기 전까지 계속 상승하다가 그 이후로는 $3.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 로 일정하였으며 가장 우수한 이온전도도를 나타내었다. PCEC(v/v,1:1)/1 M LiCF₃SO₃의 경우는 함침 6시간까지 이온전도도가 계속 상승하다가 그 이후로는 $3.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 로 일정하였다.

Fig. 5는 폴리우레탄 전해질을 건조시간에 따라 이온전도도를 측정 한 것으로 세 가지 전해질 조성 모두 이온전도도의 감소가

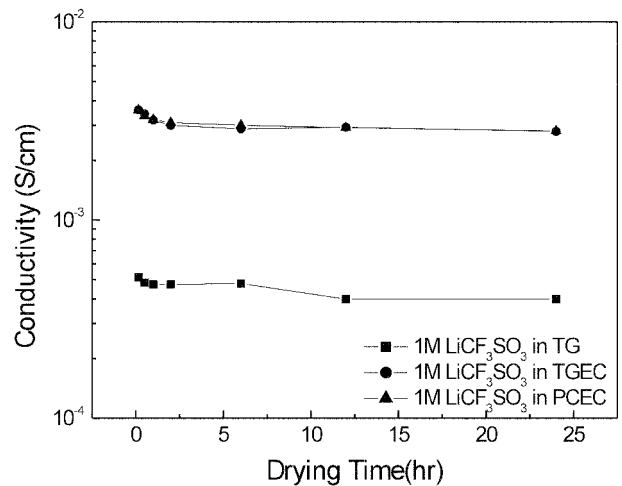


Fig. 5. Ionic conductivities of PU-based electrolyte with drying time.

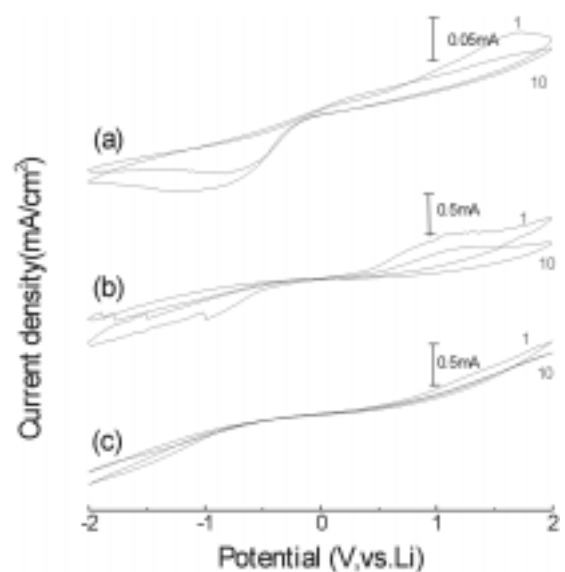


Fig. 6. Cyclic voltammograms of a Li/PU/Li cells with 10mV/sec at R.T. : (a) PCEC(v/v,1:1)/1 M LiCF₃SO₃ (b) TGEC(v/v,1:1)/1 M LiCF₃SO₃ (c) TG/1M LiCF₃SO₃.

이주 작았으며 2시간 이후로는 TG/1 M LiCF_3SO_3 의 경우 $4.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, TGEC(v/v,1:1)/1 M LiCF_3SO_3 와 PCEC(v/v,1:1)/1 M LiCF_3SO_3 의 경우 각각 $3.24 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 과 $2.96 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 으로 거의 일정함을 보였다

Fig. 6은 제조한 폴리우레탄 전해질을 이용한 리튬 전극의 산화·환원 반응시 일어나는 전극의 변화를 알아보고자 실행한 cyclic voltammetry 실험의 결과이다. 전지구성은 Li/SPE/Li로 구성하였으며, scan rate 10 mV/sec, 전위범위(-2 V~2 V)하에서 10사이클 동안 실행하였다.

PCEC(v/v,1:1)/1 M LiCF_3SO_3 의 경우 전류밀도가 다른 유기 전해액에 비하여 낮음을 볼 수 있고, TGEC(v/v,1:1)/1 M LiCF_3SO_3 의 경우 방전구간에서 불안정함을 보이고 있으며, TG/1 M LiCF_3SO_3 경우 사이클이 진행될수록 가장 안정함을 볼 수 있다.

Fig. 7은 제조한 폴리우레탄 전해질을 이용한 리튬유황 전지의 방전용량 시험 결과이다. 전지구성은 리튬/전해질/50% sulfur 순으로 적층하였으며, 충/방전 시 전류밀도는 100 mA/g · sulfur로 하였고, cut-off voltage는 1.5 V로 하였다. TG/1 M LiCF_3SO_3 경우 일반적인 유황전지 방전곡선처럼 2.4 V와 2.0 V

두 구간에서 평탄 구간을 발견할 수 있었고, 방전용량도 1064 mAh/g · sulfur로 가장 우수하였다. 그러나 TGEC(v/v,1:1)/1 M LiCF_3SO_3 와 PCEC(v/v,1:1)/1 M LiCF_3SO_3 의 경우는 두 구간의 평탄 구간을 볼 수 없었고, 방전용량도 각각 1000 mAh/g · sulfur, 800 mAh/g · sulfur로 TG/1 M LiCF_3SO_3 경우보다 작은 용량을 보였다. 두 구간의 평탄 구간을 보이지 않은 것은 앞으로 더욱 연구해야 할 부분일 것이다.

Fig. 8은 제조한 폴리우레탄 전해질을 이용한 리튬유황 전지의 초기 사이클 시험결과이다. 20% sulfur와 50% sulfur를 사용하였고, 충/방전 시 전류밀도는 100 mA/g · sulfur로 하였으며, cut-off voltage는 1.5 V로 하여 10사이클 동안 진행되었다. TG/1 M LiCF_3SO_3 경우 20% sulfur와 50% sulfur에서 각각 첫 번째 사이클에서 1500 mAh/g · sulfur와 1066 mAh/g · sulfur의 방전용량이 두 번째 사이클(700 mAh/g · sulfur, 610 mAh/g · sulfur)부터 급격히 감소함을 볼 수 있다. 그리고 TGEC(v/v,1:1)/1 M LiCF_3SO_3 와 PCEC(v/v,1:1)/1 M LiCF_3SO_3 의 경우는 두 번째 사이클부터 실험이 실행되지 않고 단락 되어버리는 현상이 발생하였다. 사이클의 개선이 전해질의 매트릭스로서의 적용에 가장 개선되어야 할 부분이라고 생각된다.

4. 결 론

이미 상품화 되어 있는 다공성 폴리우레탄을 폴리머 전해질의 매트릭스로 적용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 액체전해질의 함침량은 조성이 TG/1 M LiCF_3SO_3 의 경우 약 750% 증가, 지름이 약 5 mm 팽창하였으며, TGEC(v/v,1:1)/1 M LiCF_3SO_3 와 PCEC(v/v,1:1)/1 M LiCF_3SO_3 의 경우 함침 후 무게 증가량이 각각 470%, 600% 정도였으며, 지름이 약 2 mm로 팽창하였다.
2. 전해질의 이온전도도는 유전률 상수값이 가장 높은 유기 전해액 EC가 포함된 조성일 때 $3.15 \times 10^{-3} \text{ (S/cm)}$ 로 다른 조성보다 우수한 이온전도도 값을 나타냈으며, 방전용량의 경우 TG/1 M LiCF_3SO_3 의 조성일 때 1064 mAh/g · sulfur로 다른 유기 전해액을 사용할 때 보다 큰 용량을 보였다.
3. 일반적인 유황전지의 방전 곡선은 2.4 V와 2.0 V 두 구간에서 평탄구간을 보이거나 본 연구에서 유기 전해액 EC와 PC를 사용한 경우 한 구간의 평탄구간을 나타냈으며, 초기 사이클 특성이 나쁜 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구지원(과제번호 1999-1-301-001-5)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright, *J. Polymer*, **14**, 589 (1973).
2. P. V. Wright, *J. Brit. Polymer*, **7**, 319 (1975).
3. J. R. MacCallum and C. A. Vincent : *Polymer Electrolyte Reviews*, Elsevier Applied Science, New York, 1987 and 1989.
4. M. Watanabe, S. Nagano, L. Sanui and N. Ogata, *J. Polymer* **18**, 809 (1986).
5. D. F. Auteux, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2231 (1988).
6. B. K. Choi, Y. W. Kim, H. K. Shin, *Electrochimica Acta* **45**, 1371-1374 (2000).
7. B. K. Choi, Y. W. Kim, H. K. Shin, *Solid State Ionics* **113-115**, 123-

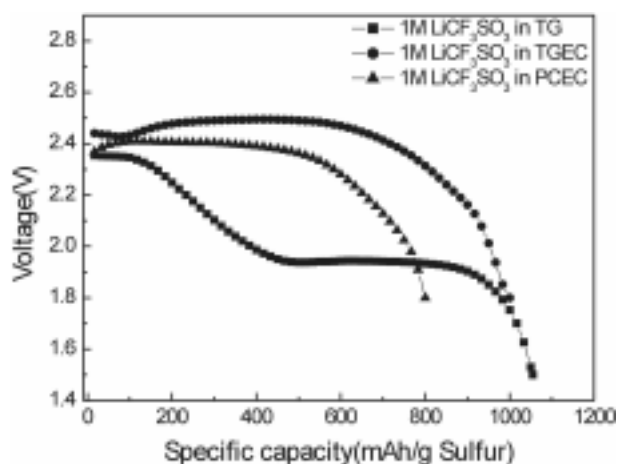


Fig. 7. Discharge profiles of Li/PU/50%S with 100 mA/g sulfur at R.T. with organic electrolytes.

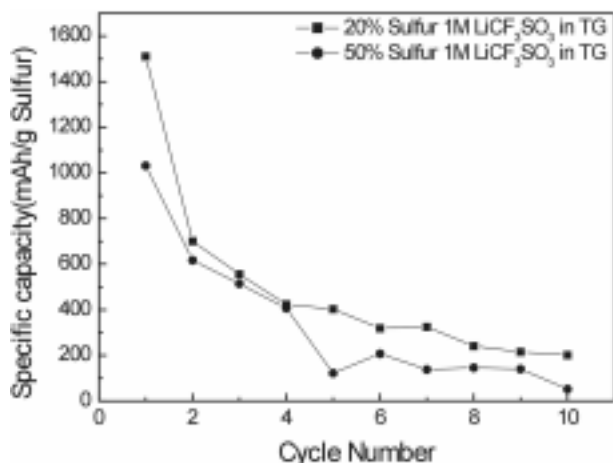


Fig. 8. Initial cycle lives of Li/PU/50%S during 10th cycle with 100 mA/g sulfur at R.T. with various organic electrolytes.

- 127 (1998).
8. J. Y. Cheng, M. Z. A. Munshi, B. B. Owens and W. H. Smyrl, *Solid State Ionics* **28-30**, 857 (1988).
9. I. E. Kelly, J. R. Owen and B. C. H. Steele, *J. Power Sources* **14**, 13 (1985).
10. M. Z. A. Munshi and B. B. Owens, *Solid State Ionics* **26**, 41 (1988).
11. F. Croce, F. Bonino, Scrosati, *Phil. Mag.* B59, 161 (1989).
12. F. Caprano, F. Croce, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 1918 (1991).
13. H.Y. Sun, H.-J. Sohn, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 1672 (1999).
14. P. Periasamy, K. Tatsumi, M. Shikano, T. Fujieda, Y. Saito, T. Sakai, M.. Mizuhata, A. Kajinami and S. Deki, *Journal of Power Sources*, **88**, 269-273 (2000).
15. Felix B. Dias, Lambertus Plomp and Jakobert B.J. Veldhuis, *Journal of Power Sources*, **88**, 169-191 (2000).
16. M. Alamgi-ra and K M. Abrahama, *Journal of Power Sources*, **54**, 40-45 (1995).
17. S. A. Agnihotry, P. Pradeep and S. S. Sekhon Agnihotry, *Electrochimica Acta*, **44**, 3121-3126 (1999).