

PVDF-HFP/PEG 다공성 고분자 전해질막의 제조 및 특성

정나경, 김덕준
성균관대학교 화학공학과

Preparation and characterization of PVDF-HFP/PEG Porous Polymer Electrolyte Films

N.K Chung, D Kim
Dept. of Chem. Eng. Sungkyunkwan Univ.

서론

현재 리튬이온전지는 높은 에너지 밀도를 가지고 있으며 여러번 충전이 가능하다는 장점을 가지고 있음에도 불구하고 안정성 문제, 누액 및 발화 위험성, 금속 포장으로 인한 무거움 등의 단점으로 리튬 폴리머 전지의 필요성이 대두되고 있다. [1]

리튬 폴리머 전지에 사용되는 고분자 필름의 제조에는 poly(acrylonitrile)(PAN), poly(vinylidene fluoride)(PVDF), poly(methyl methacrylate)(PMMA), poly(ethylene oxide)(PEO) 등 여러 고분자가 가능하다. 이런 고분자를 이용한 리튬 전지용 고분자 전해질 시스템 중에는 상온에서 이온전도도가 10^{-3} S/cm 정도로 높게 나타나기도 하지만, 얇은 필름을 제조하기에는 기계적 강도가 약한경우가 많다. 그 중 PVDF 또는 poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)(PVDF-HFP)가 높은 안정성과 강도로 인해 각광받고 있다. [2,3]

고분자 전해질에 쓰이는 필름의 공극률을 높일수록 보다 많은 전해액을 함유할 수 있게 되어 높은 전도도를 띄게 되므로 공극 조절이 필요하다. [4] 본 연구에서는 고분자 필름의 단면에 보다 많은 공극을 포함하도록 하기 위하여 poly(ethylene glycol)s (PEG)를 넣어 만든 solution을 상변화를 통해 필름을 제조하였다.

이때 PEG의 양에 따라, 또 film casting 시간에 따라 공극 조절 가능한지 살펴보았다.

실험

PVDF-HFP(Aldrich, M_n =ca.130,000), N,N-Dimethylacetamide,(DMAC, Aldrich), polyoxyethylene sorbitan monooleate(Trade name: Tween 80, Aldrich) 그리고 poly(ethylene glycol)(PEG, Aldrich, M_n =ca.200)을 섞어 용액을 만든 뒤 상온에서 doctor blade를 이용하여 film casting을 하였다. 이를 70°C 물에 넣어 상분리를 통해 필름을 얻었다. 이를 70°C 진공오븐에서 24hr 이상 건조 시켰다.

필름 단면에 분포하는 공극이 PEG의 제거로부터 생성되는지의 여부를 살펴보기 위해 Fourier Transform Infrared(FT-IR) Spectrometer로 분석하였다. 또, film casting 시간에 따라, PEG양에 따라 공극 조절이 가능한지 살펴보기 위해 Scanning Electron Microscope(SEM)을 사용하였으며 Porosity는 1-butanol을 이용하여 무게분석을 통해 분석하였다.

결과 및 토론

Fig 1 에 순수 PEG와 PVDF-HFP필름의 FT-IR 스펙트라를 도시하였다. Film casting 하는 과정에서 PEG가 제거됨을 확인하였다. 순수 PEG의 경우 피크(peak)가 진동수(wavenumber) 1100cm^{-1} 에서 나타남을 볼 수 있다. 실제로 필름을 제조할 때 70°C 물에 직접 넣어 필름을 제조한 경우와 물에 넣지 않고 건조시켜 필름을 만든 경우로 나누어

FT-IR로 분석하니 순수 PEG에서 볼 수 있었던 피크가 사라짐을 알 수 있다.

Fig 2 에 PEG양의 변화에 따른 공극률(Porosity)을 나타내었다. 이때의 공극률은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{공극률 (P)} = \frac{m_a/\rho_a}{(m_a/\rho_a + m_p/\rho_p)}$$

m_a = 1-butanol에 담근 후의 필름의 무게
 m_p = 건조시킨 필름의 무게
 ρ_a = 1-butanol의 밀도
 ρ_p = 건조시킨 필름의 밀도

PEG 양이 많을수록 필름 단면에 공극을 더 많이 분포시킬 수 있어 공극률이 증가하였다고 보여진다. PEG 무게분율이 16.3%일 때 공극률이 84.4 이며, 20.6% 일 때 공극률이 88.8을 나타내었다. Fig 3 에 SEM 분석을 도시하였다. PEG를 넣지 않은 (a)의 경우도 공극을 포함하고 있으나 매우 작은 크기로 분포함을 알 수 있다. PEG를 첨가한 (b)의 경우는 보다 큰 공극을 가진 것을 확인할 수 있었다.

Fig 4 은 PEG 무게분율이 20.6%일 때의 필름을 캐스팅 시간에 따라 공극률을 도시하였다. 필름 제조시 PEG가 물에 녹아나오면서 단면에 공극을 포함하게 되므로 캐스팅 시간이 길수록 보다 많은 PEG가 녹아 더 높은 공극을 가지게 됨을 확인할 수 있었다. Fig 5 에서는 이 때의 SEM 사진을 볼 수 있다.

결론

PEG와 PVDF-HFP을 블렌드하여 porous film을 제조하였으며 PEG 사용으로 필름단면에 보다 큰 공극을 분포시켰다. SEM과 FT-IR을 이용하여 필름 캐스팅 시간과 PEG양으로 공극률을 조절할 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

1. J. Y. Song, Y. Y. Wang and C. C. Wan, *J. Power Sources*, **77**, 183(1999).
2. Q. Shi, M. Yu, X. Zhou, Y. Yan and C. Wan, *J. Power Sources*, **103**, 286(2002).
3. D. W. Kim, B. Oh, J. H. Park and Y. K. Sun, *Solid State Ion.*, **138**, 41(2000).
4. A. Magistris, P. Mustarelli, F. Parazzoli, E. Quartarone, P. Piaggio and A. Bottino, *J. Power Sources*, **97-98**, 657(2001).

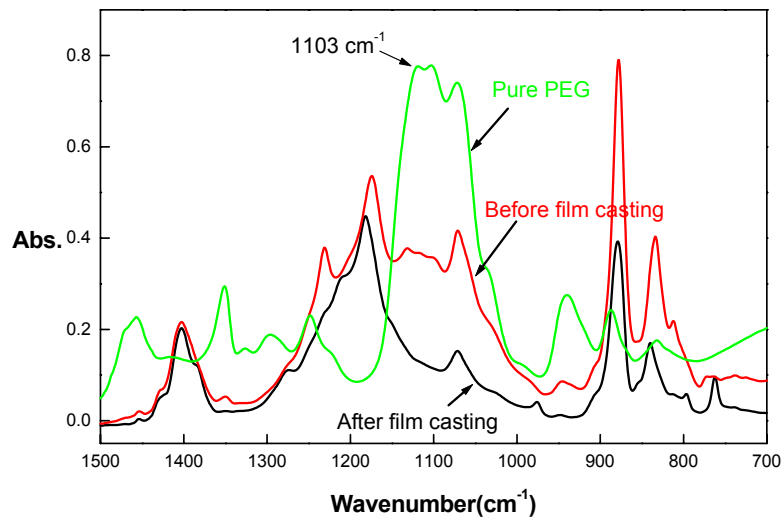


Fig. 1. FT-IR spectra of Pure PEG and PVDF-HFP before and after film casting , respectively.

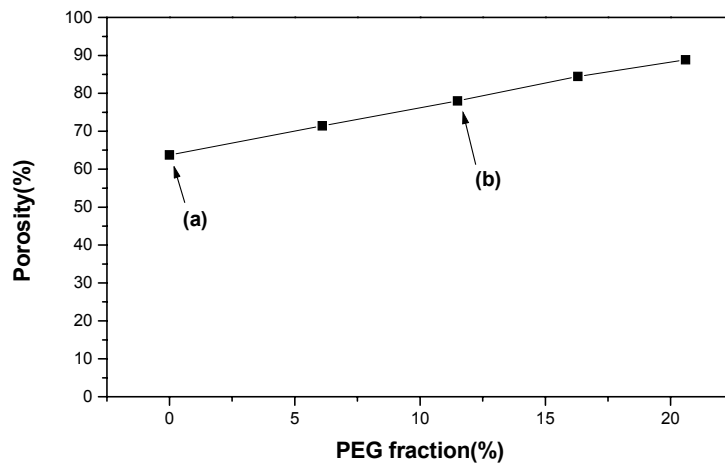


Fig 2. Porosity of PVDF-HFP films according to PEG composition

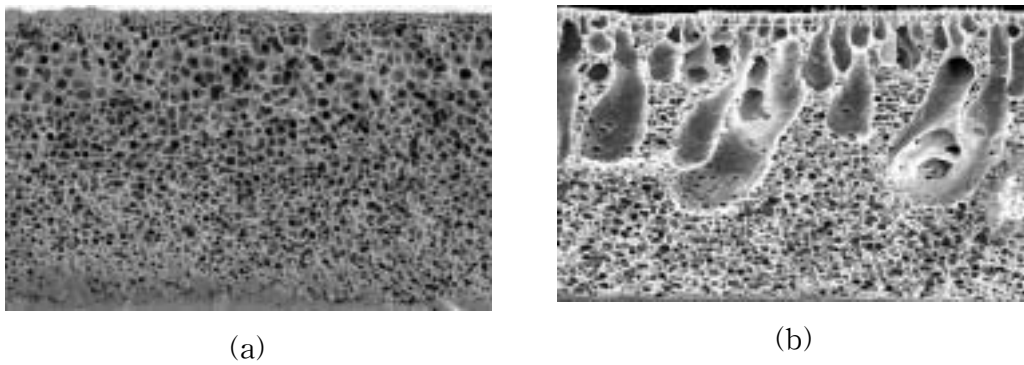


Fig 3. SEM micrographs of two samples (a) and (b)

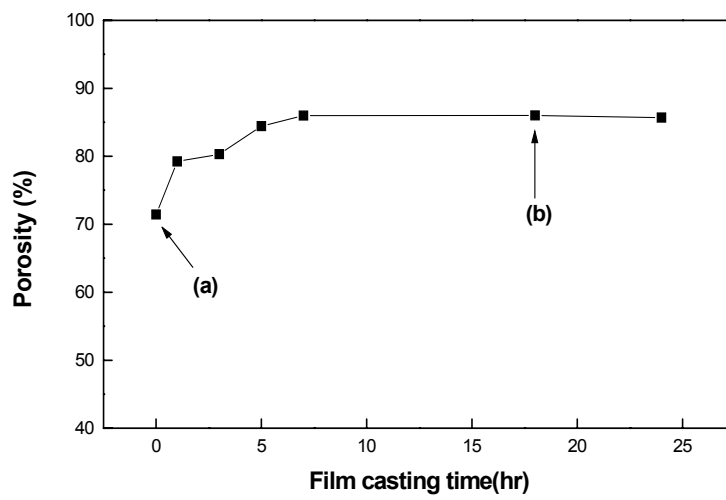


Fig 4. Porosity of PVDF-HFP films according to film casting time

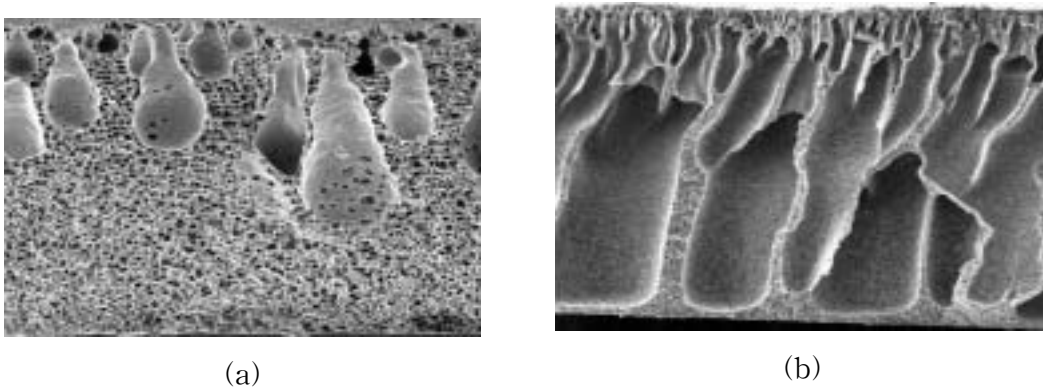


Fig 5. SEM micrographs of two samples (a) and (b)