Polymer Electrolyte

Comparison of LIB and LPB

<Li-ion 전지>

1. 장점
   고용량, 경량

2. 단점
   :누액 가능성으로 인한 안전성 문제
   :전지의 성능 및 safety 유지를 위하여 보호회로를 사용

<Li-폴리머 전지>

1. 장점
   :누액 가능성과 폭발 위험성을 제거
   :고체전해질 사용으로 다양한 형태의 전지 설계 가능

2. 단점 : 낮은 이온 전도도

LIB vs LIPB vs LPB

→ Polymer !!
→ Need separator !

- **Pure polymer** electrolyte
- **Gel-type** electrolyte
- **Hybrid** electrolyte

Characteristics of Lithium Polymer Battery

Electrode Materials : LiB와 동일

Separator : Gel polymer, Solid Polymer

Packaging : Al laminate

Applications

박형 (1 mm 두께 가능)
Size Flexibility
안전성 향상
대면적화 쉬움

Cellular Phone (CDMA, GSM), PDA, DSC, Note PC etc

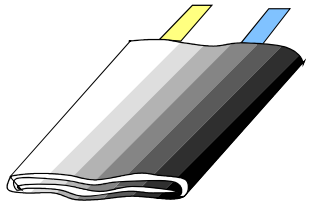
HEV, E-bike, Robot…..

Lithium Ion Polymer Battery

Stacking	**Bellcore** 방식	**Ultralife, Valence** **Matsushita,** **(2000년 포기)** 바이어블, 삼성**SDI** **(포기)**
	코캄	



Winding	물리가교 젤	**Sony**
	화학가교 젤	**Sanyo** **SKC** 삼성 **SDI** 새한에너테크



-충방전에 따른 두께 변화 **(distortion)**
- 박형, 대면적화 어려움

Stack and Winding	물리가교 젤	**LG Chem**



고분자 전해질의 요구특성

1. 이온전도도
   - 10^{-3} S/cm 이상이면 실용화 가능

2. 기계적 특성
   - 박막을 제조하기 위한 우수한 기계적 강도가 요구됨
   - 제품의 scale-up 시 중요한 고려사항임

3. 전기화학적 안정성
   - 전극물질에 inert 해야 함
   - 작동전압 내에서 안정해야 함

4. 전해액과의 상용성
   - 유기용매가 고분자내에 효과적으로 encapsualation 되어야 함(누액방지)

고체 고분자 전해질의 특징

☺ No corrosive solvents

☺ Large surface/thickness-film multilayer

☺ Excellent safety in all-solid system(leakage-free)

⇒ adoption of any shape and design

☺ Ease of assembly and packaging(solid-state processing)

☹ Low ionic conductivity for ambient temperature application

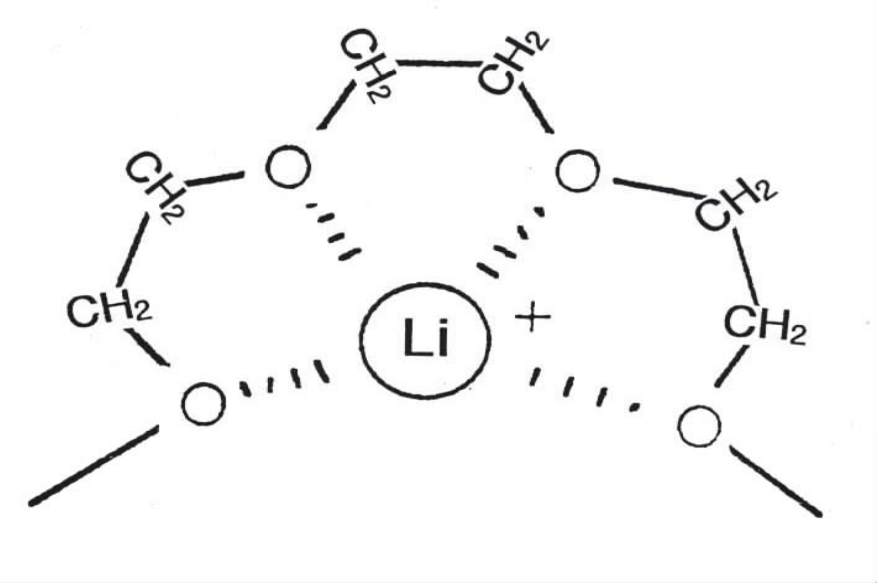
리튬이차전지용 전해질

Electrolyte	Components	Example	σ_{RT} (S/cm)	Advantages	Disadvanteges
Solid Polymer Electrolyte	Polymer Lithium Salt	polymer : PEO,PPO,PEI.. salt : $LiClO_4$,$LiBF_4$,$LiCF_3SO_3$..	$\sim 10^{-5}$	· no electrolyte leakage	· low ionic conductivity
Plasticized Polymer Electrolyte	Polymer Aprotic Solvent Lithium Salt	polymer : PAN,PVdF,PVC.. solvent : EC,PC,DMC,DME.. salt : $LiClO_4$,$LiPF_6$,$LiAsF_6$..	$\sim 10^{-3}$	· high ionic conductivity	· low mech. strength
Liquid Electrolyte	Aprotic Solvent Lithium Salt	solvent : EC,DMC,DME.. salt : $LiClO_4$,$LiPF_6$,$LiAsF_6$..	$\sim 10^{-2}$	· high ionic conductivity · established technology	· liquid leakage · metal can · expensive sepatator

1. 고체 고분자 전해질

- 이온전도성 고분자
- 고분자/알칼리 금속염의 착체

  예) PEO/$LiClO_4$
- 고분자의 세그멘트 움직임에 의해 이온이 이동함



❒ 발전 및 역사

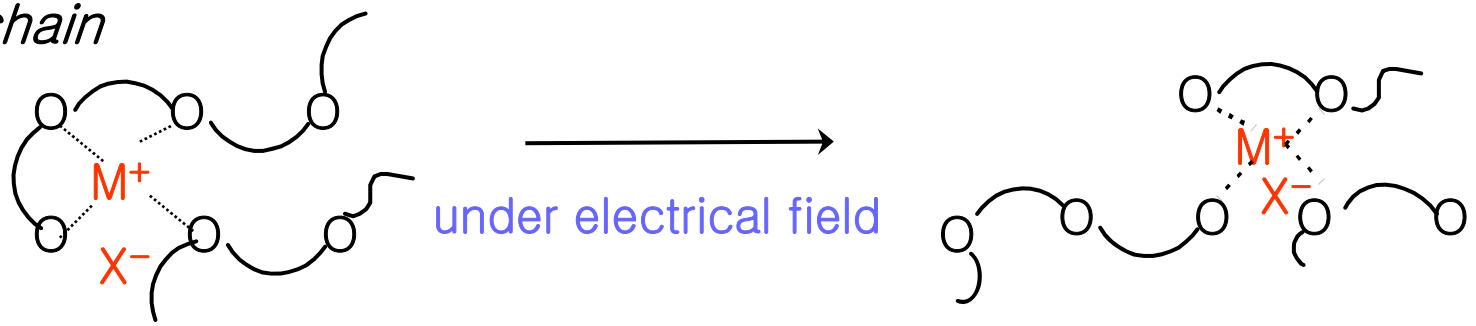
1973년 이온전도성 고분자(PEO/KSCN)의 발견

1975년 PEO/알칼리염의 이온 전도도 발표

1978년 리튬전지 및 전기화학 장치에의 응용 제안

Intrinsic (PEO-based) Solid Polymer Electrolytes

A salt is dissolved in a solvating polymer matrix
Conduction Mechanism : Local segmental motion of polymer chain



First suggestion by M. B. Armand (Saint-Martin d'Heres, France)

Advantages

- ✓ Solvent Free Polymer Electrolyte
- ✓ High Chemical and Electrochemical Stability
- ✓ Minimizing Lithium Dendrite
- ✓ Good Mechanical Properties

Disadvantages

- ✓ Relatively Low Conductivity
- ✓ Polymer Electrolyte Electrode Interface
- ✓ Need to Synthesize Amorphous Polymer

❒ **Synthesis Strategy**

- Excellent Solvating Properties

- High Flexibility (Low T_g)

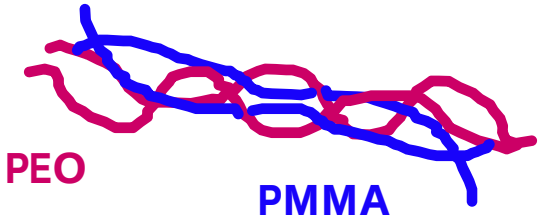
- Amorphous Structure

➔ **PEO based polymers with reduced crystallinity and low T_g**

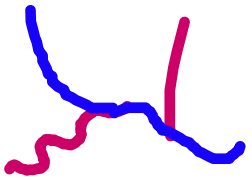
최근 연구 동향

- High Mw PEO : High Crystallinity at Room Temp
- Low Mw : PEO : Poor Mechanical Strength

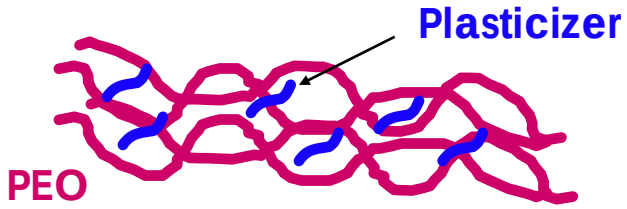
Blending



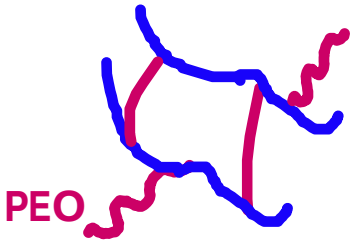
Grafting



Plasticizing



Cross-linking



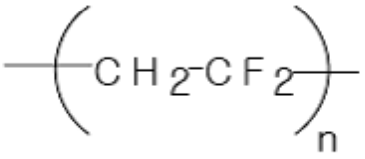
2. 겔 고분자 전해질

전해액으로 팽윤된 고분자

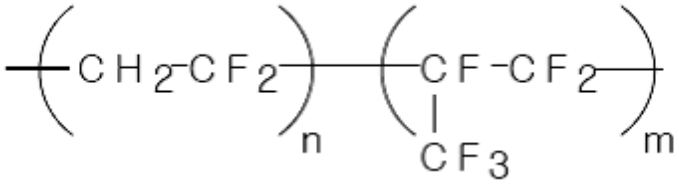
(고체 고분자의 가공성과 액체 전해액의 이온전도성 보유)

- ○ poly(ethylene oxide)(PEO) 계
- ○ poly(acrylonitrile)(PAN) 계
- ○ poly(vinylidene fluoride)(PVdF) 계
- ○ poly(methyl methacrylate)(PMMA) 계

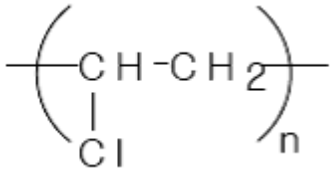
- ☺ 박막 성형성
- ☺ 유연성/탄력성
- ☺ 점착성
- ☺ 투명성
- ☹ 기계적 특성



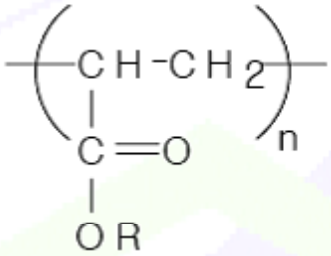
PVdF



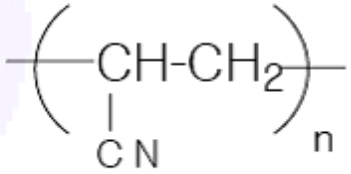
PVdF-HFP (Kynar)



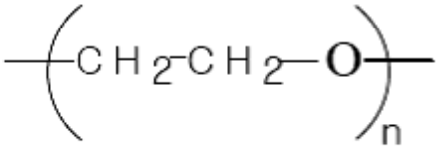
PVC



PMMA

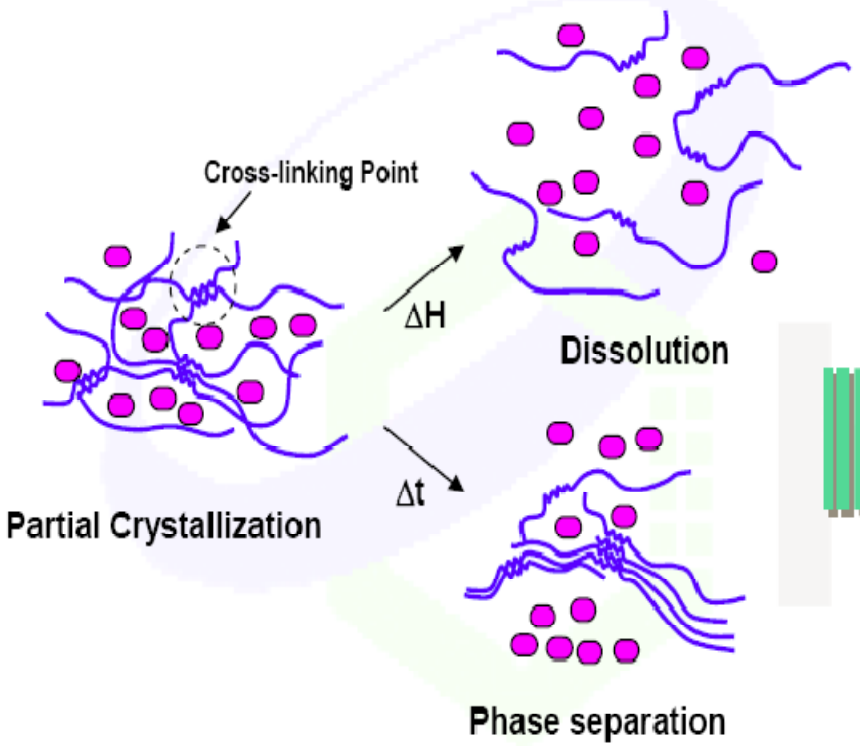


PAN

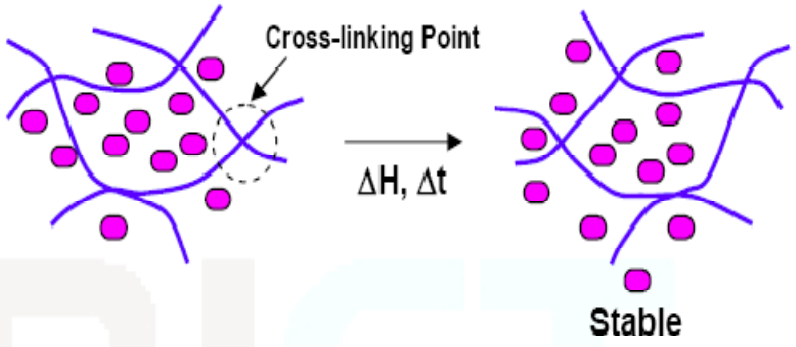


PEO

Physical Cross-linking Gel



Chemical Cross-linking Gel

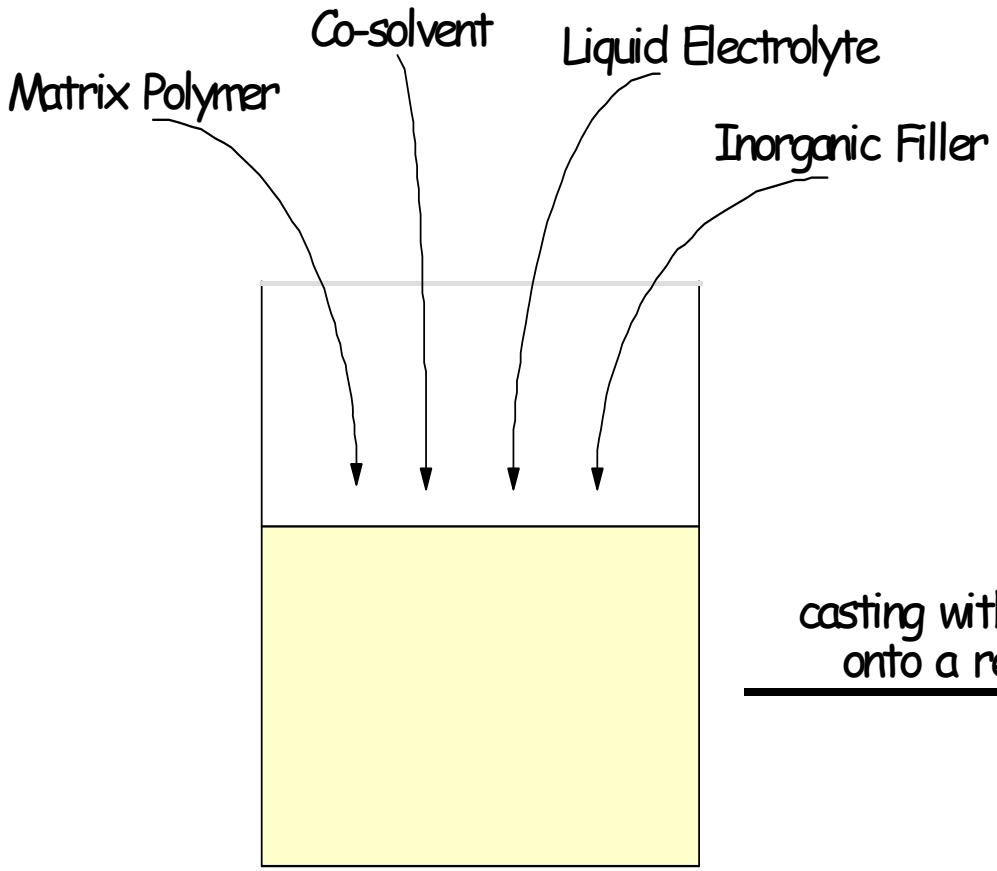


- Better dimensional stability
- Better long term stability

겔 고분자 전해질 제조법 (1)

1. Solution casting 법 (Physical Gel)

- 고분자/전해액/(무기필러)을 저비점 유기용매에 용해시킨 후, casting하여 유기용매를 제거한 후 필름을 얻음
- 장점 : 쉽고 경제적임(기존설비 활용가능)
- 단점 : 비점이 낮은 전해액(DMC,DEC..)의 조성 유지가 어려움
- 적용 예 : PEO계, PMMA계



casting with doctor blade
onto a release paper

Gel Polymer Electrolyte
Film Thickness : 30 ~ 80 μm

liquid electrolyte content : 40 ~ 80 wt %

- 용액을 전개하는 표면은 필름과의 접착성이 없어야 하며, 재질로는 테플론, 이형제 또는 크롬으로 도금된 표면이 적당함
- 용액을 원하는 두께로 캐스팅하기 위해서는 doctor blade, gardner, knife 등이 사용됨

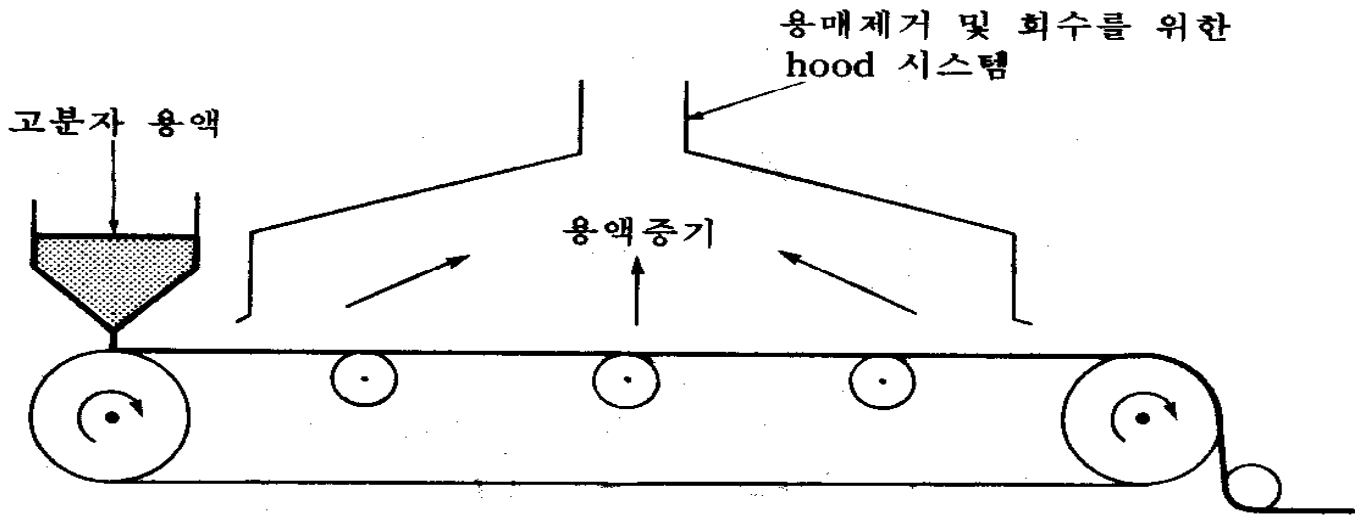
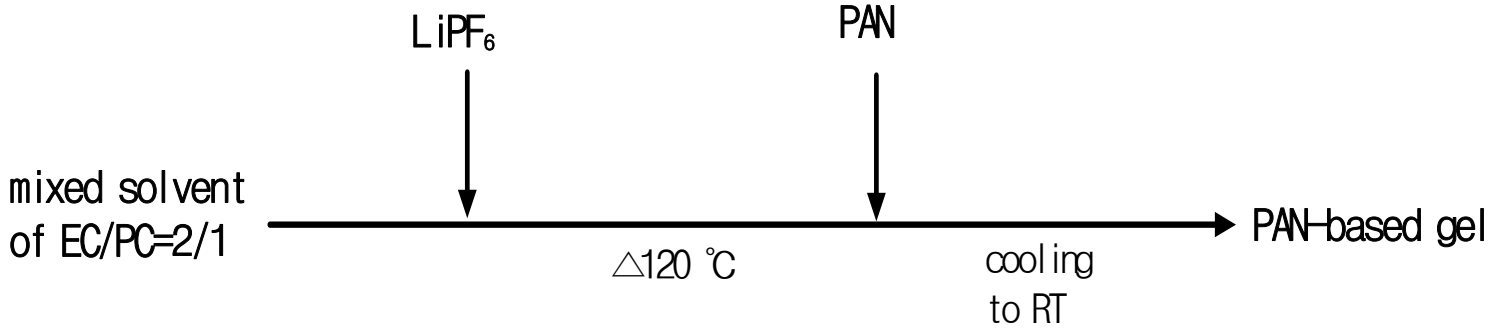


그림 11-5. 이동벨트를 이용한 연속 casting 라인.

겔 고분자 전해질 제조법 (2)

2. Hot melting법 (Physical Gel)

- 고온(~ 120 °C)에서 고분자를 전해액에 직접 용해시킨 후, 상온으로 냉각 시켜 겔화된 필름을 얻음
- 장점 : 공용매를 사용할 필요가 없음
- 단점 : 비점이 낮은 전해액은 사용할 수 없음
- 적용 예 : PAN계

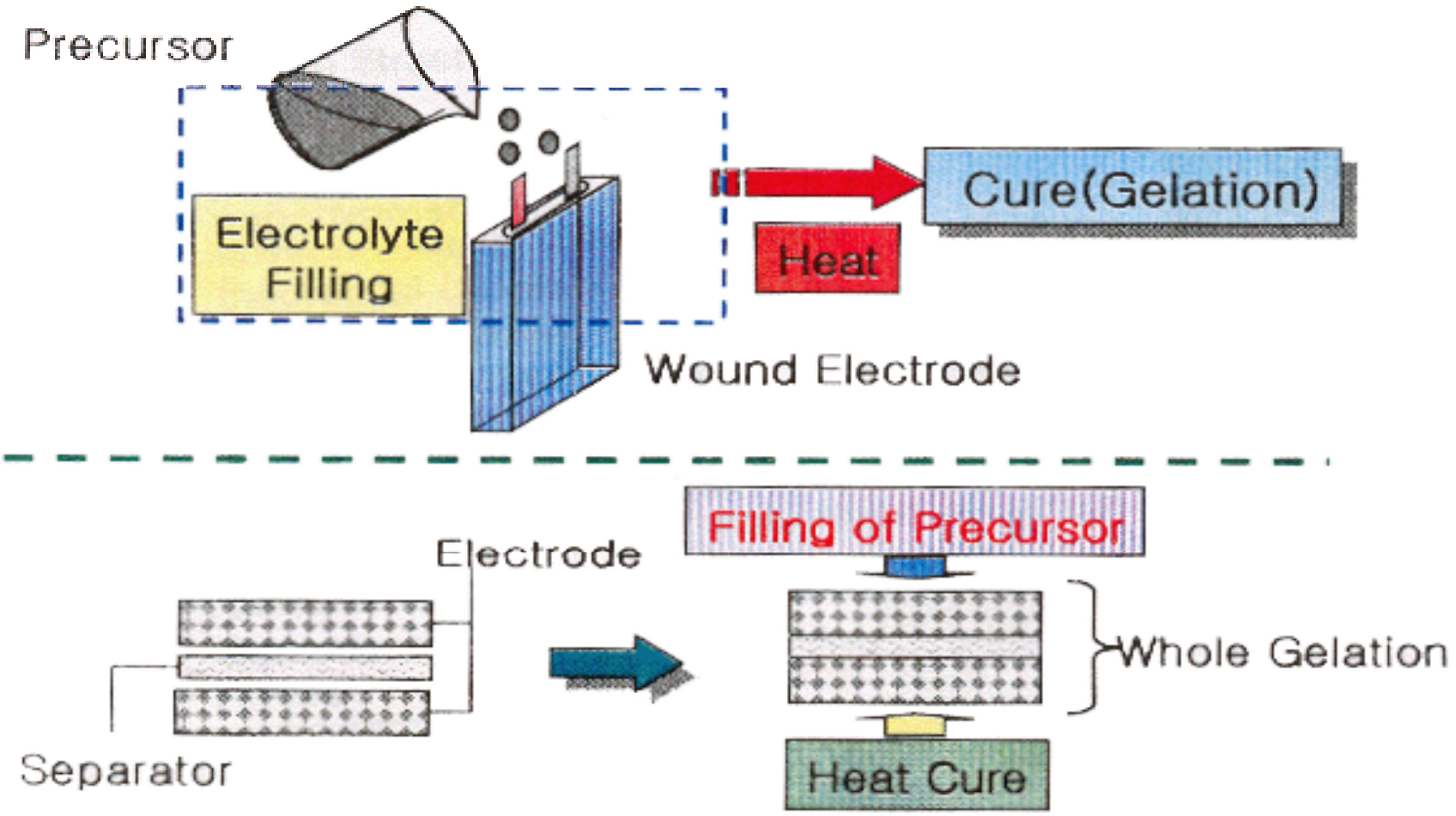


겔 고분자 전해질 제조법 (3)

3. In-situ crosslinking 법 (Chemical Gel)

- 반응성 올리고머, 가교제, 전해액을 섞어 캐스팅하여, 열 또는 UV 조사를 통해 3차원 network 구조를 갖는 겔 고분자 전해질 필름을 얻음
- 장점 : 필름의 기계적 물성이 우수함
- 단점 : 가교공정이 포함되어 생산성이 떨어짐, 미반응물의 제거가 어려움
- 적용 예 : PEGDMA계

LIPB by SANYO



Features of SANYO Polymer Battery

1. Cross-linked structure of polymer electrolyte

- Fast holding of liquid electrolyte : high performance
- Complete gel : high reliability

2. Polymerization in battery case

- Good interface between electrode and electrolyte
- Utilization of LIB manufacturing technology : high productivity

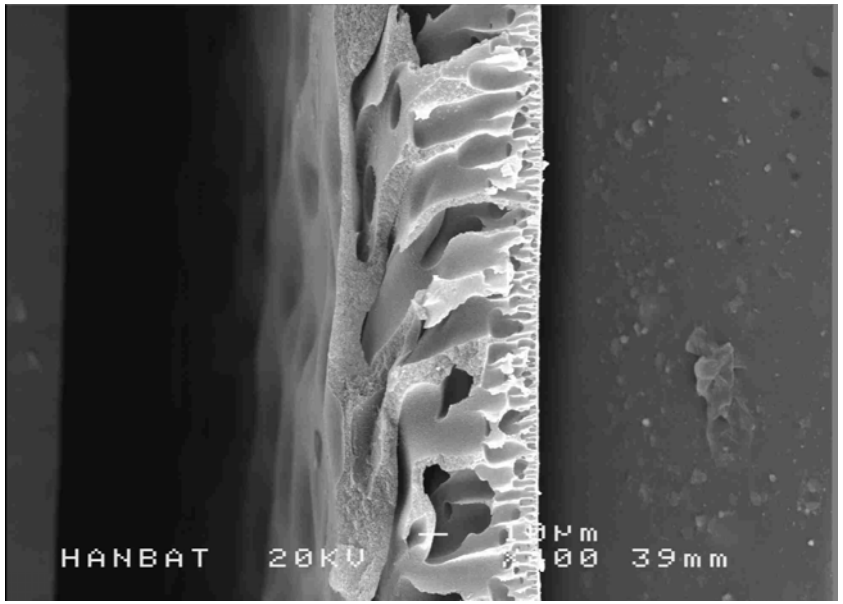
겔 고분자 전해질 제조법 (4)

4. 다공성 막 침적법

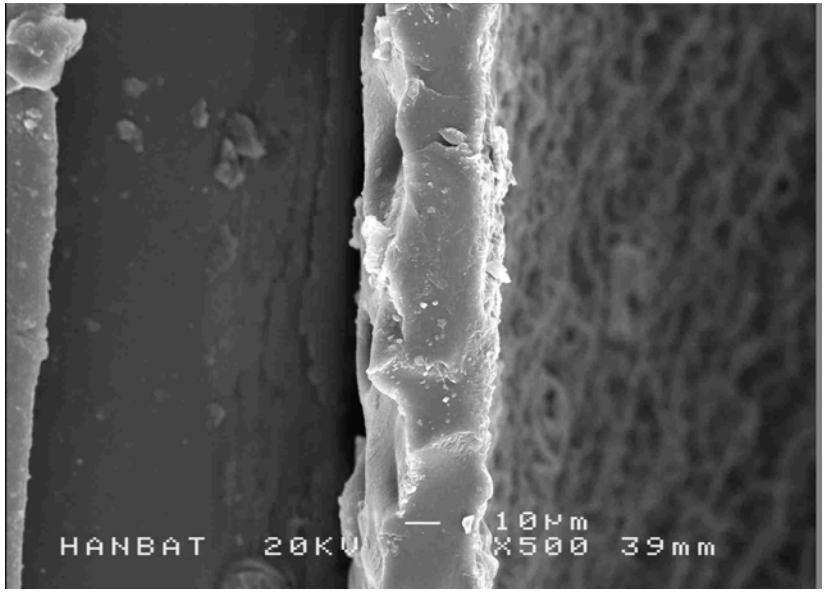
- 전해액과 친화성이 있는 고분자를 사용하여 다공성 막(porous membrane)을 제조한 후, 이를 전해액에 침적시켜 겔화 또는 활성화시킴
- 장점 : 무수분위기 요구 시간이 짧음

  다양한 전해액을 적용할 수 있음
- 단점 : 전해액의 균일한 분산이 어려움(aging 필요)
- 적용 예 : P(VdF-co-HFP)계

Microstructure of Gelled Membrane



(a) before soaking in electrolyte



(b) after soaking in electrolyte

Fig. SEM images of the cross section of porous PAN membrane and gelled PAN membrane.