

## 이온전도성 Poly(ethylene oxide) 고분자 전해질과 Li 과의 계면에 미치는 가소제 및 Zeolite의 첨가효과

김종욱\*, 구힐본\*, 진봉수, 문성인, 윤문수

한국전기연구소 전기재료연구부 전지기술연구팀  
\*전남대학교 전기공학과

The Effect of Plasticizer and Zeolite Addition on the Interface between  
Polymer Electrolyte Based on Poly(ethylene oxide) and Li Electrode.

J. U. Kim\*, H. B. Gu\*, B. S. Jin, S. I. Moon, M. S. Yun

Battery Technology Team, Korea Electrotechnology Research Institute  
\*Dept. of Electrical Eng., Chonnam National University

### Abstract

The purpose of this study is to research and develop solid polymer electrolyte(SPE) for Li secondary battery. PEO-LiClO<sub>4</sub> electrolyte with plasticizer is very unstable. Passivation phenomena in polymer electrolyte cell was described by the SPL model. The time dependance of the impedance indicates that a passivation layer grows rapidly on the Li surface. However, the growing of passivation layer on the Li surface can be restrained by addition of zeolite to the PEO electrolyte. It suggested that addition of zeolite to the PEO-LiClO<sub>4</sub> electrolyte effectively controls the formation of a passivation layer on Li electrode.

전해질을 사용하는 LPB에서는 중요한 문제점으로 판단된다.

본 연구에서는 PEO<sub>x</sub>LiClO<sub>4</sub> electrolyte에 가소제(propylene carbonate ; PC, ethylene carbonate ; EC)를 첨가한 SPE에 Li과 계면에서의 부동태층의 성장을 억제하고 SPE의 기계적 강도를 증가시키기 위해서 zeolite를 첨가하여 SPE를 제조하고 전도도 특성 및 Li 전극과의 계면 특성을 조사하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 PEO Electrolyte Film의 제조

본 연구에서 사용된 고분자 전해질은 고분자 PEO(MW; 5,000,000, Aldrich Co.)를 리튬염(LiClO<sub>4</sub>)과 8:1의 mol비로 혼합하고 가소제로서 PC와 EC를 사용하여 acetonitrile에 용해시키고 zeolite를 SPE 총질량의 3.5, 5, 10, 20 wt%의 비로 첨가하였다. 이 용액을 casting하여 24시간 동안 상온에서 중발시키고 48시간 동안 60°C에서 진공 건조하여 PEO electrolyte film을 제조하였다. 제조된 film의 두께는 대략 100μm 이었다. 이 고분자 전해질 필름을 1 cm x 1 cm의 cell로 구성한 후에 다음의 전도도 특성 및 Li 전극과의 계면특성 등의 실험에 사용하였다. 본 실험은 Ar gas 분위기 하의 dry box내에서 행하였다.

#### 2.2 Impedance 측정

PEO electrolyte film의 이온전도도와 Li 전극과의 계면 특성을 알아보기 위하여 impedance를 측정하였다. 이온전도도의 측정은 백금전극(blocking electrode)을 사용하였으며 Li

### 1. 서론

고체고분자전해질리튬전지(Lithium Polymer Battery: LPB)는 박막으로써 적층에 의한 고전압·대용량의 전지 개발이 용이하여 향후 전기자동차용 전원 및 전력 평준화용 전원으로 사용이 가능하다. LPB에 사용하기 위한 고체고분자 전해질(solid polymer electrolyte : SPE)은 고분자인 poly(ethylene oxide)(PEO)와 리튬염(LiClO<sub>4</sub>)을 기본으로 하여 상온에서 10<sup>-6</sup> S/cm 정도의 이온전도도를 나타내며 가소제로 PC와 EC 첨가함으로써 상온에서 이온전도도가 10<sup>-4</sup> S/cm로 높아지는 것으로 알려져 있다. 이러한 SPE를 LPB에 적용하기 위하여서는 이온전도도 뿐만 아니라 기계적인 강도 및 Li 전극과의 접착시 화학적 안정성이 있어야 한다. 특히 Li 전극과 접착시 발생되는 계면에서의 부동태층(passivation layer)은 Li과 고체 고분자

전극과의 계면특성을 알아보기 위해서는 Li 전극(non-blocking electrode)을 사용하였다. Impedance 측정에 사용된 장비는 Zahner Electrik의 IM6 Impedance measurement system이다. 교류 전압의 진폭은 50mVrms였고 주파수는 2MHz ~ 10<sup>-1</sup>Hz로 변화시켰다.

### 2.3 이온전도도 및 Li 전극 계면 특성 측정

이온전도도에 대한 zeolite의 영향을 조사하기 위하여 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>에 가소제 및 zeolite가 첨가된 고분자 전해질의 이온전도도를 알아보았다. 가소제가 포함된 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>에 zeolite를 SPE 총질량의 3.5, 5, 10 wt%로 첨가한 고분자 전해질의 이온전도도는 임피던스를 막음 전극(blocking electrode)으로 cell을 구성한 후에 각각의 온도 25°C, 45°C, 60°C, 80°C에서 30분간 유지후 상기 2.2의 방법에 따라 측정하였다. 이렇게 얻어진 임피던스 값, PEO electrolyte film의 두께와 면적으로부터 이온전도도를 계산하였다.

PEO electrolyte film과 Li 전극과의 접촉시 계면에서 부동태층 성장등의 화학적 안정성을 알아보기 위하여 고분자 전해질로 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>와 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub> 그리고 가소제 및 zeolite가 첨가된 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>+Zeolite 3.5, 5, 10 wt%를 Li 전극(non-blocking electrode)으로 cell을 구성하여 상온에서 cell 구성후 각각 3h, 78h, 100h, 150h 이 지난 후에 상기 2.2의 방법으로 시간에 따른 임피던스 변화를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

이미 발표한 연구보고에서<sup>2)</sup> PEO-LiClO<sub>4</sub> electrolyte에 가소제를 첨가함으로써 PEO의 결정성을 낮출 뿐만 아니라 전해질의 해리를 촉진하여 고분자 PEO에 대해서 가소제로 EC와 PC를 혼합 사용한 경우(PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>)가 상온에서 보다 높은 이온전도성( $10^{-4}$  S/cm)을 보이는 것을 알 수가 있었으며 상온형 lithium polymer battery용의 SPE로써 사용이 가능함을 확인할 수가 있었다.

이러한 SPE 자체의 이온전도도의 향상도 중요하지만 고분자 전해질과 Li 전극에 대한 화학적 안정성(chemical stability)도 LPB에 적용하기 위해서는 필수적 특성이다. 이에 고분자 전해질의 화학적 안정성을 증대시키기 위해 zeolite를 첨가한 고분자 전해질의 이온전도도의 온도 의존성을 그림 3.1에 나타내었다. 가소제가 포함된 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub> electrolyte에 zeolite를 각종 비율로 첨가하여 제조한 고분자 전해질의 온도에 따른 전도도를 비교하면 상온에서는 가소제 및 zeolite를 첨가한 고분자 전해질이 zeolite를 첨가하지 않고 가소제만 포함된 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>보다 미소의 이온전도도 감소를 보였으며 zeolite의 함량이 증가할수록 이온전도도가 낮

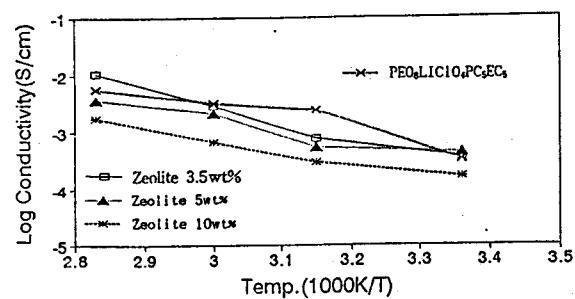


Fig. 3.1 The effect of zeolite addition on the conductivity of PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub> between 25°C and 80°C.

아지는 결과를 보였다. 고온인 80°C에서는 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>+zeolite 3.5wt%가 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub> 보다 더 높은 이온전도도를 보였다. 결국 zeolite의 함량이 증가되어 질수록 이온전도도가 낮아졌고 온도가 상승함에 따라 이온전도도가 높아졌다. 이로써 가소제가 포함된 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>에 대한 zeolite의 첨가량은 총 질량의 3.5wt%가 적당하다고 사료된다.

그림 3.2는 상온에서 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> 고분자 전해질의 시간에 따른 임피던스의 변화이다. 이러한 PEO electrolyte film과 Li 전극의 임피던스 응답 경향은 액체 유기 전해질(LiClO<sub>4</sub>/PC)에서 관측된 것과 유사한 것으로 알려져 있다.<sup>3)</sup> 여기서는 LiClO<sub>4</sub>/PC 용액과 Li 전극 계면상에서 성장한 불균일한 부동태층에 대해서 Thevenin<sup>4)</sup>이 제안한

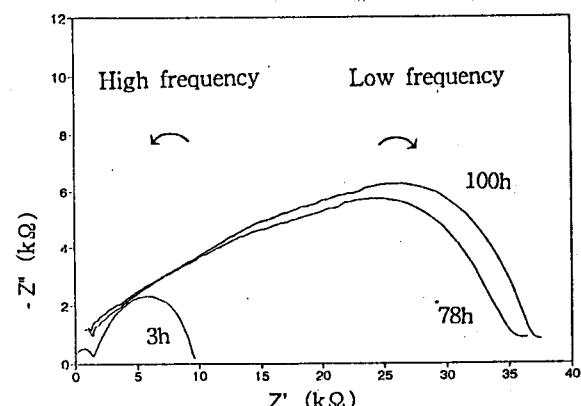


Fig. 3.2 Impedance plot of a Li/PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>/Li cell as a function of a time at 25°C.

solid polymer layer(SPL) 모델을 사용하여 계면특성을 고찰하였다. SPL 모델은 Li 전극에 PC가 접촉 중합되어 고분자 매트릭스(matrix)층이 형성되고 이 고분자 매트릭스층 내의 전해질층에 포함된 불순물과 Li 금속이 반응하여 분산된 무기 고체 화합물(inorganic solid compound)로 구

성되어진 Li 부동태 표면을 설명하기 위한 것이다. Li 전극을 사용한 non-blocking system에서의 SPL 모델을 사용한 cell의 등가회로는 그림 3.3과 같다.

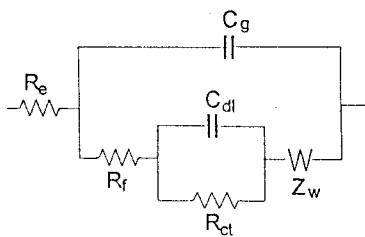


Fig. 3.3 Equivalent circuit of Li/SPE/Li cell.

여기서  $R_e$ 는 고체 고분자 전해질의 저항,  $R_f$ 는 passivation 층의 저항,  $R_{ct}$ 는 전극과 전해질 계면에서의 faradaic 반응 저항이며  $Z_w$ 는 전극 내에서 이온화산에 의한 Warburg 임피던스이다. 또한  $C_g$ 는 passivation 층의 capacitance이고,  $C_{dl}$ 는 전기이중층 capacitance이다.

그림 3.2에서 보듯이 상온에서 Li/PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>/Li cell 구성 후 시간에 따른 임피던스 결과는 미소반경의 고주파 반원과 큰 반경을 가진 중간 주파수의 반원으로 구성되어 있다. cell 구성 3시간후에 측정한 미소반경을 갖는 고주파 반원의 저항값은 1.43 kΩ이 있고 큰 반경의 중간주파수 반원의 저항값은 9.64 kΩ이었다. 고부파 반원은 시간이 경과하여도 변하지 않았으며 중간 주파수의 임피던스 반원은 78시간후에 크게 증가하였다. 이는 시간의 경과에 의해 변화하지 않는 고주파 반원의 저항이 바로 고분자 전해질의 저항인  $R_b$ 이며 임피던스 성분중 시간이 경과함에 따라 크게 변화하는 중간 주파수의 반원은 Li 전극과의 계면에서 발생되는 passivation층 저항( $R_f$ ) 및 charge-transfer 과정에서 일어나는 저항( $R_{ct}$ )을 포함하고 있음을 나타내며 passivation층의 임피던스 성분이 명확히 plot 되지 않는것을 알 수가 있다. 이것은 추후 상세히 연구해야 할 것으로 판단된다. 위의 결과로부터 고분자 전해질과 Li 전극과의 계면에서의 저항이 고분자 전해질의 저항보다 상대적으로 크며 cell 구성 수 10시간후에는 중간주파수의 저항이 급격히 증가되었음을 알 수가 있다. 즉, 이러한 저항 증가는 바로 Li 계면에서의 passivation 층의 성장에 따른 저항의 증가로 판단된다.

그림 3.4는 상온에서 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>와 가소제를 첨가한 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>EC<sub>10</sub> 및 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub> 전해질과 Li 전극으로 구성한 cell 저항을 표시한 것이다. 본 연구에서는  $R_b$ ,  $R_f$ 와  $R_{ct}$ 가 포함된 cell 전체 저항의 변화를 관찰하여 이를 가소제 및 zeolite 첨가에 따른 cell 저항 변화를 측정하는데 이용하였다. 그림에서 보듯이 cell 구성 후 수 10시간 동안에 cell 저항이 크게 증가함을 보였다. 이것은

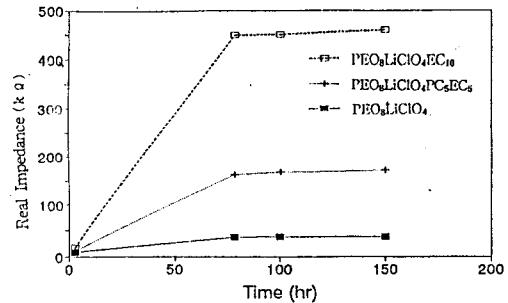


Fig. 3.4 Variation of impedance of Li/PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> + plasticizer/Li cells as a function of the time at 25°C.

고분자 전해질과 Li 전극 계면에서 형성되는 passivation 층이 Li 전극 표면에 계속적으로 성장하여 저항이 증가하기 때문인 것으로 사료된다. PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> 전해질의 cell 저항은 78시간후에  $36.9 \times 10^3 \Omega$ 이었으며 가소제를 첨가한 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>EC<sub>10</sub> 전해질의 cell 저항은  $114.0 \times 10^3 \Omega$ 이었고 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub> 전해질은  $451.1 \times 10^3 \Omega$  이었다. 이는 가소제에 의해 cell 저항이 수 10시간 동안에 크게 증가하였음을 나타내며 특히 가소제로써 EC를 사용한 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>EC<sub>10</sub>의 경우 급격한 증가를 보였으며 Li 전극과의 계면에서 발생하는 저항이 이온전도도를 구하는데 사용된 고분자 전해질 자체의 저항과 비교할 때 상대적으로 매우 커다. 이러한 큰 폭의 저항 증가는 Li 전극과 고분자 전해질 계면에서 성장하는 passivation층의 형성에 기인된 것으로 사료되며 이온전도도의 향상에 기인하는 가소제에 의하여 Li 전극과 고분자 전해질의 계면에 passivation층이 크게 성장되었음을 알 수 있다. 이러한 passivation층의 존재는 Li 전극과 고체 고분자 전해질로 구성되는 cell에서는 중요한 문제점이라고 사료된다. 즉, passivation 층이 Li 이온들의 이동을 막아 고분자 전해질과 Li 전극간의 cell 전류 흐름을 방해하는 block과 같은 특성을 가질 수 있다는 것을 나타낸다. passivation 층은 무기 고체 화합물의 분산이 전해질 표면에 완전히 형성되었을 때 하나의 blocking 환경이 된다.

한편 무기 고체 화합물들은 주로 수분이나 잔여 불순물과 같은 전해질 불순물등에 의한 반응의 생성물이 Li 전극을 사용하는 LPB에서의 작동상의 문제를 야기할 수가 있다. 그러므로 Li 전극의 passivation을 제어하는 것이야 말로 PEO-LiX 고분자 전해질의 특성을 향상시키는 중요한 것으로 판단된다.

그림 3.5는 Li 전극의 passivation을 제어하기 위하여 수분 및 불순물 등에 높은 친화성을 가지며 getter로써 사용하는 zeolite를 첨가하여 만든 PEO electrolyte film에 대한 non-blocking system의 시간에 따른 저항의 변화이다.

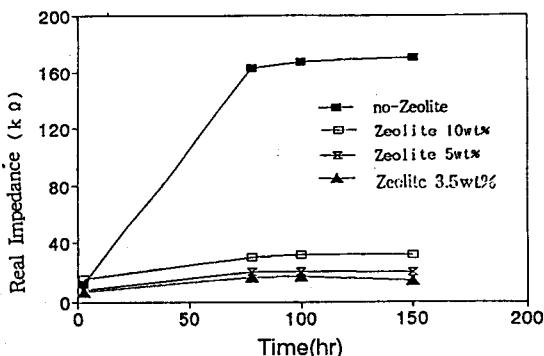


Fig. 3.5 The impedance plot of Li/PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>+zeolite/Li cells as a function of the time at 25°C.

그림에서 알 수 있듯이 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>에 zeolite를 첨가한 것이 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub> 및 가소제를 첨가하지 않은 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>에 비해 시간 경과에 따른 저항의 증가가 거의 없음을 나타내고 있다. 이는 zeolite가 고분자 전해질에 고루 분산되어져 불순물들을 trap하여 Li 전극과의 계면으로부터 분리시켜 current blocking 층의 형성을 억제시킬 수 있다는 것을 보인다.

그러나 zeolite의 첨가량이 증가할수록 저항이 미소 증가하는 결과를 보였다. 상기의 결과로 알 수 있는 것은 Li 전극 표면에서의 passivation층은 수 10시간 동안에 고체 고분자 전해질의 불순물 및 가소제에 의해 크게 증가하며 미립자의 zeolite를 SPE 총질량의 3.5wt%를 첨가하는 것이 passivation 층의 성장을 억제시키는 데 효과적임을 알 수 있었다. 이로써 zeolite의 효과를 최적화시키기 위해서 미량의 zeolite를 첨가하여야함을 알 수 있다. 즉, 가소제 및 zeolite를 첨가한 고분자 전해질이 높은 이온전도성을 가지며 Li 전극과의 계면 특성이 우수한 고분자 전해질로 사료된다.

#### 4. 결 론

제조한 poly(ethylene oxide) 고체 고분자 전해질의 가소제 및 zeolite 첨가에 따른 이온전도도 특성 및 Li 전극과의 계면특성을 연구한 결과,

PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> electrolyte film에 가소제로 PC와 EC를 사용한 경우 높은 이온전도도를 보이나 Li 전극과의 계면에서 passivation 층의 성장에 따른 cell 저항이 수 10시간 동안에 크게 증가하였으며 가소제 및 zeolite를 첨가한 고분자 전해질이 높은 이온전도도를 유지하면서 passivation 층의 성장을 억제 시킴을 알 수 있었다. 또한 zeolite의 첨가량이 증가할수록 이온전도도가 작아졌으며 시간에 따른

cell 저항도 미소의 증가를 보였다. 결국 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>+zeolite3.5wt% electrolyte film이 Li 전극과의 passivation 층의 성장을 억제 시키는 데 최적임을 알 수 있었다.

#### Reference

1. 土田, 小林, 高分子固體電解質 Ion傳導와 舉動表面, Vol. 27, No. 3, 1989.
2. 김종옥, 진봉수, 문성인, 구할본, 윤문수, 전기학회하계 학술대회 논문집 Vol. C. (1994) 1229
3. S. Mozilli, F. Bonino and B. Scrosati, Electrochim. Acta, 32 (1987) 961
4. J. G. Thevenin and R. H. Muller, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 273