

# TiS<sub>2</sub> Composite/SPE/Li Cell의 충방전에 따른 AC 임피던스의 변화

김종욱<sup>○</sup>, 구활본<sup>\*</sup>, 문성인, 윤문수

한국전기연구소 전기재료연구부 전지기술연구팀

<sup>\*</sup>전남대학교 전기공학과

## Variation of AC Impedance of the TiS<sub>2</sub> Composite/SPE/Li Cell with Cycling

J. U. Kim<sup>○</sup>, H. B. Gu<sup>\*</sup>, S. I. Moon, M. S. Yun

Battery Technology Team, Korea Electrotechnology Research Institute

<sup>\*</sup>Dept. of Electrical Eng., Chonnam National University

### Abstract

The purpose of this study is to research and develop TiS<sub>2</sub> composite cathode for lithium polymer battery(LPB). TiS<sub>2</sub> electrode represent a class of insertion positive electrode used in Li secondary batteries. In this study, we investigated preparation of TiS<sub>2</sub> composite cathode and AC impedance response of TiS<sub>2</sub> composite/SPE/Li cells as a fuction of state of charge(SOC) and cycling. The resistance of B type cell using TiS<sub>2</sub>PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub> composite cathode was lower than that of A type cell using TiS<sub>2</sub>PEO composite cathode. The cell resistance of B type cell is high for the first few percent discharge, decreases for midium discharge and then increases again toward the end of discharge. We believe the magnitude of the cell resistance is dominated by passivation layer impedance and small cathode resistance. AC impedance results indicate that the cell internal resistance increase with cycling, and this is attributed to change of passivation layer impedance with cycling. The passivation layer resistance(R<sub>i</sub>) of B type cell decreases for the 2nd cycling and then increases again with cycling. Redox coulombic efficiency of B type cell was about 141% at 1st cycle and 100% at 12th cycle. Also, TiS<sub>2</sub> specific capacity was 115 mAh/g at 12 cycle.

### 1. 서론

이온전도성고분자는 1973년 B. E. Fenton<sup>1)</sup>이 처음으로 발견하였으며 1975년 영국의 P. V. Wright<sup>2)</sup>가 PEO

고분자의 알카리금속염 복합체가 상온에서 이온전도도가 10<sup>-7</sup> S/cm를 나타낸다는 것을 발표한 이후에 M. B. Armand<sup>3)</sup> 등에 의해서 PEO based polymer electrolyte를 리튬전지에 이용하기 위한 전도도 및 전기화학적 특성 향상 연구가 수행되었다. 고체고분자전해질(Solid Polymer Electrolyte : SPE)은 고에너지밀도 전지 뿐만 아니라 특별한 이온센서, 태양전지, 전기변색장치 및 전기화학적 장치 등에도 응용될 수 있어 현재까지 많이 연구해 오고 있는 분야이다<sup>4-5)</sup>.

TiS<sub>2</sub>와 같은 리튬 intercalationable cathode를 사용한 리튬 2차전지의 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 리튬 전지의 충방전중 cell의 용량, 전극의 morphology의 변화, 부동태층의 형성, 전극내 미립자들간의 전기적 고립, 리튬의 dendrite 현상 등을 조사하는 데 임피던스의 특성 연구는 필수적이다.

본 연구에서는 고체고분자전해질 리튬2차전지의 개발을 위하여 고분자전해질로 PEO에 각종 리튬염 및 가스제(propylene carbonate ; PC, ethylene carbonate ; EC) 등을 혼합하여 SPE를 제조하고 TiS<sub>2</sub>에 도전제로 acetylene black(A.B.)을 혼합한후에 PEO 또는 SPE인 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>를 각각 사용하여 두종류의 TiS<sub>2</sub> composite cathode를 제조, TiS<sub>2</sub> composite/SPE/Li cell의 충방전에 따른 임피던스 특성, 방전용량 및 효율을 조사하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 PEO Electrolyte Film의 제조

본 연구에 사용된 고분자전해질은 고분자 PEO(MW: 2,000,000, Aldrich Co.)를 리튬염(LiClO<sub>4</sub>, Aldrich Co.)과

8:1의 mol비로 혼합하고 가소제로서 PC와 EC를  $\text{LiClO}_4$ 에 대해 각각 5 몰비로 첨가하여 acetonitrile에 용해시키고 이 용액을 casting하여 24시간 동안 상온에서 증발시키고 24시간 동안  $60^\circ\text{C}$ 에서 진공 건조하여  $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5$  electrolyte film을 제조하였다. 제조된 film의 두께는 대략  $100\mu\text{m}$  이었다. 이 고분자 전해질 필름을 사용하여  $\text{TiS}_2$  composite/SPE/Li cell을 구성하여 충방전 특성 및 임피던스 특성 등의 실험에 사용하였다. 본 실험은 Ar gas 분위기 하의 dry box내에서 행하였다.

## 2.2 $\text{TiS}_2$ composite/SPE/Li Cell의 제조 및 충방전 특성 실험

본 실험에서는 2종류의  $\text{TiS}_2$  composite cathode를 제조하였다.  $\text{TiS}_2\text{PEO}$  composite cathode(A type)는 정극활물질로  $\text{TiS}_2$  분말에 acetylene black(A.B. ; Gulf Oil Co.) 및 SPE 성분중 하나인 순수 PEO만을 혼합하여 필름으로 제조하였다. 먼저  $\text{TiS}_2$  와 A.B.를 mortar에서 균일하게 혼합한 다음 acetonitrile에 용해된 PEO를  $\text{TiS}_2$  : A.B : PEO = 48 : 10. : 42 wt%로 혼합한 후에 지름이 5mm인 zirconia ball로써 균일하게 혼합하였다. 이 용액을 Al foil에 doctor blade casting하여 상온에서 24시간 동안 용매를 증발시킨 후  $60^\circ\text{C}$ 에서 12시간 진공 건조시켰다. 또 다른 한 종류인  $\text{TiS}_2\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5$  composite cathode(B type)는 정극활물질로  $\text{TiS}_2$  분말에 A.B. 및 본 실험에서 제조한 SPE인  $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5$ 를 혼합하여  $\text{TiS}_2$  : A.B :  $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5$  = 48 : 10. : 42 wt%로 혼합한 후에 상기의 방법과 같이 제조하였다. 제조한 필름을  $4\text{cm}^2(2\text{cm} \times 2\text{cm})$ 의 크기로 잘라 압착하여 정극으로 사용하였으며, 부극은 Cu foil 집전극에 Li이 코팅된 필름을 사용하였다. SPE로는 가소제가 첨가된  $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5$ 를 사용하여 두 종류의 composite cathode를 사용한  $\text{TiS}_2\text{PEO}/\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5/\text{Li}$ 의 A type cell과  $\text{TiS}_2\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5/\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5/\text{Li}$ 의 B type cell을 각각 구성하고, 양면을 slide glass로 압착한 후  $60^\circ\text{C}$ 에서  $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 상한전압을 2.6V로, 하한전압을 1.6V로 하여 충방전을 행하였다. 제조된  $\text{TiS}_2$  composite cathode 및 cell의 단면은 그림 1과 같다.

## 2.3 AC Impedance 측정

$\text{TiS}_2$  composite/SPE/Li cell의 충방전 cycling에 따른 cell의 저항 변화를 알아보기 위하여 AC impedance를 측정하였다. 한 cycle 내에서 state of charge(SOC)에 따라 impedance를 측정하였고 각각의 cycling 완료시에 impedance를 측정하였다. Cell을 cut off 시킨 후 40분이

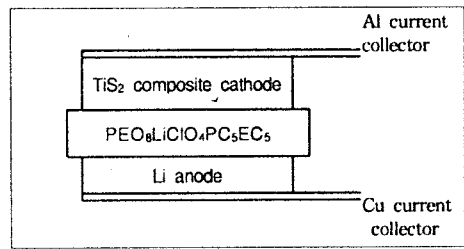


Fig. 1 Cross-sectional view of  $\text{TiS}_2$  composite/ $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5/\text{Li}$  cell.

내에 cell 전압이 안정됨을 확인하였고 cell을 안정화시키기 위하여 임피던스 측정시 cell을 cut off 시키고 40분간 유지후 측정하였다. Impedance 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement system이다. 교류전압의 진폭은  $50\text{mV}_{\text{rms}}$ 였고 주파수는  $2\text{MHz} \sim 10^{-1}\text{Hz}$ 로 변화시켰다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 $\text{TiS}_2$ composite/SPE/Li Cell의 임피던스 특성

$\text{TiS}_2$  composite/SPE/Li cell의 전기적 등가회로를 그림 2에 나타내었다. 그림에서와 같이  $\text{TiS}_2$  composite/SPE/Li cell의 임피던스는 SPE자체의 저항성분인  $R_b$ , 리튬 부극과 SPE의 계면에 고분자 매트릭스층이 형성되고 이 고분자 매트릭스층내의 전해질에 포함된 불순물과 Li 금속과의 반응에 의해 생성되어 분산된 무기고체화합물(inorganic solid compound)로 구성된 부동태층

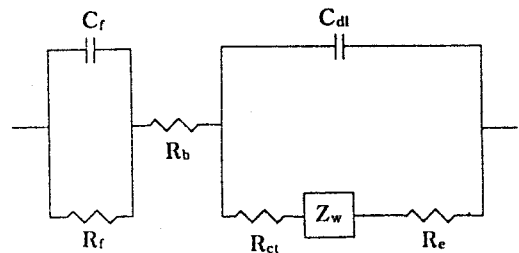


Fig. 2 Equivalent circuit of  $\text{TiS}_2$  composite/SPE/Li cell.

(passivation layer)에 의한 부동태층의 저항성분  $R_i$ 와 캐패시턴스 성분  $C_i$ ,  $\text{TiS}_2$  composite 정극에서의 charge transfer resistance  $R_{ct}$ , 전기이중층 캐패시턴스  $C_{dl}$ ,  $\text{TiS}_2$  composite 정극의 저항 성분인  $R_o$ , 그리고  $\text{TiS}_2$  composite 정극내의 리튬 이온 확산에 따른 Warburg 임피던스 성분인  $Z_w$ 로 구성되어 있다. 이러한 저항성분과 캐패시턴스 성분들이 병렬로 연결되어 등가회로를 구성하고 있다. 그림 3은 A type cathode를 사용하고 SPE로

는  $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5$ 를 사용하여 구성된  $\text{TiS}_2\text{PEO}/\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5/\text{Li}$ 의 A type cell에 대한 임피던스를 plot한 것이다. 그림 3에서와 같이 A type cell의 임피던스 반응은 고주파영역(45KHz ~ 1Hz)의 semicircle, 저주파영역(1Hz ~ 800mHz)에서의 semicircle 그리고 45°의 경사를 갖는 직선으로 나타난다. 고주파영역의 반경이 큰 semicircle은 부동태층의 임피던스 성분, 저주파영역의 작은 반경의 semicircle은 A type cathode의 임피던스 성분이고 저주파부의 사선은 A type cathode내의 이온 확산에 따른 Warburg 임피던스 성분이다. 그림에서 보듯이 부동태층의 저항성분이 크게 나타나고 있음을 알 수가 있다.

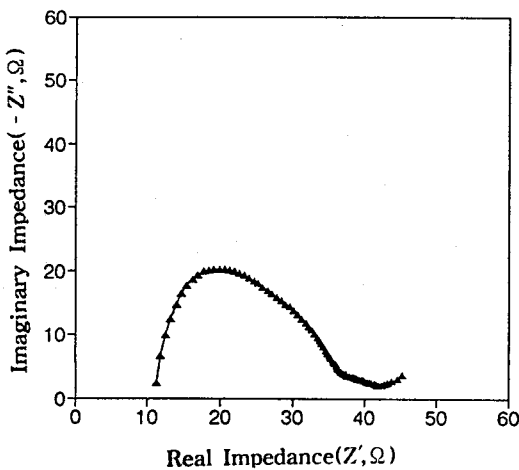
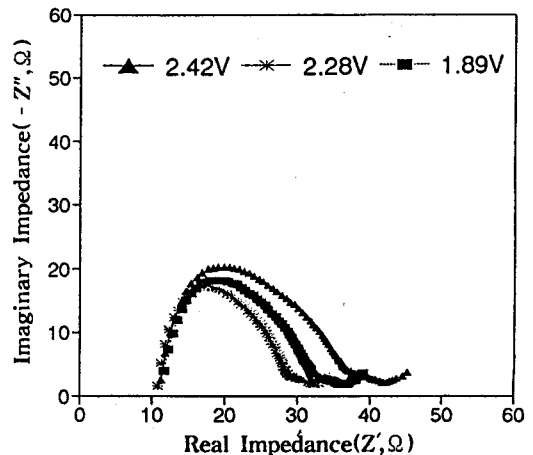


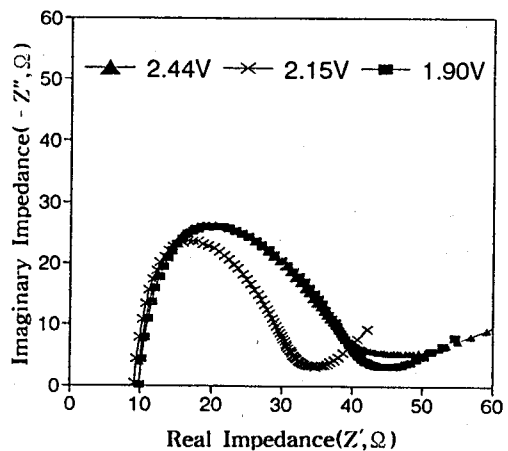
Fig. 3 Impedance plot of A type cell at 60°C.

그림 4(a)와 (b)는 A type cell과 B type cell의 방전시 임피던스의 변화를 plot한 것이다. 그림 4(a)의 A type cell의 방전시 임피던스 특성은 방전 초기전압인 2.42V에서는 cell 저항이 42Ω이었으나  $\text{TiS}_2$ 에  $\text{Li}^+$  이온이 intercalation 되어진 양이 증가한 2.28V에서는 33Ω으로 cell 저항이 감소하였다가  $\text{TiS}_2$  격자내의  $\text{Li}^+$  이온의 농도가 커진 1.89V에서는 cell의 저항이 36Ω으로 다시 증가하였다. 즉 방전 초기에는 cell 저항이 컸다가 중간 SOC 영역에서는 cell 저항이 감소하는 반면에 방전 말기에 다시 cell 저항이 증가함을 알 수가 있다. 또한 부동태층의 저항성분인  $R_1$ 와 A type cathode내의 resistance가 명확히 구분되어 나타났으며 방전시에 SPE의 저항은 변하지 않았다. 이러한 방전시의 cell 저항 변화는 cathode resistance의 변화에 의한 것도 있으나 그림 4(a)와 같이 부동태층의 저항 변화에 기인한 것으로 보인다. 그림 4(b)에서의 B type cell의 방전시 임피던스 변화는 A type cell의 임피던스 특성과 같은

경향을 보였다. 방전 초기 전압인 2.44V에서는 cell 저항이 43Ω이었으나 2.15V에서는 35Ω으로 감소하였다가 방전 말기 전압인 1.90V에서 42Ω으로 다시 증가하였다. 그러나 A type cell과의 차이점은 B type cathode내의 저항성분이 작아져 나타나지 않는다는 것이다. 즉  $\text{TiS}_2$ 에 결합제의 역할만을 수행하는 고분자인 PEO만을 사용하는 것보다 SPE와 동일 성분인  $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5$ 를 사용함으로써 SPE와 cathode간의 계면 특성 및 전극내의 리튬이온 전도를 향상시킬 수 있다고 판단된다. 특히 액체 전해질을 사용하지 않고 SPE를 전해질로 사용하는 경우 전극과의 계면 특성 및 전극내의 이온



(a) A type cell



(b) B type cell

Fig. 4 Impedance plot of  $\text{TiS}_2$  composite/ $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5/\text{Li}$  cells as a function of state of charge at 60°C.

확산이 느리다는 단점이 있다. 그러므로 전해질과 동일한 성분인 SPE를 전극내에 분포시킴으로써 계면특성 및 Li<sup>+</sup> 이온전도성을 향상시킬 필요성이 있다. 이러한 결과로부터 이후의 실험은 TiS<sub>2</sub>/PEO<sub>8</sub>/LiClO<sub>4</sub>/PC<sub>5</sub>/EC<sub>5</sub> composite cathode를 사용한 B type cell로써 행하였다.

그림 5는 60°C에서 B type cell의 충방전 cycling에 따른 cell의 임피던스 변화를 나타낸 것이다. 충방전을 행

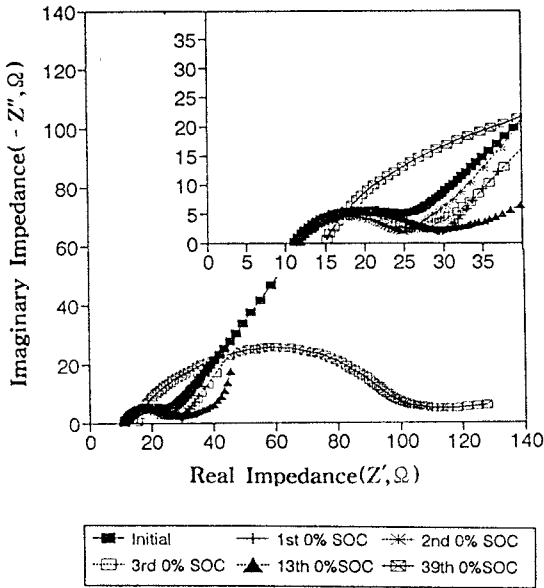


Fig. 5 Impedance history of B type cell with cycling.

하지 않은 초기 cell의 저항보다 2번째 방전후 cell의 저항이 감소하였다가 이후 충방전 cycling 횟수가 증가하면서 cell 저항도 점차적으로 증가하였다. 39번째 방전후의 cell 임피던스는 100Ω 정도로 초기보다 크게 증가하였다. 또한 SPE의 저항도 증가하였다. 그림 5에 나타난 semicircle은 부동태층의 저항성분이다. Cycling 초기인 2번째 방전후의 cell 저항의 감소는 바로 리튬 전극 표면상의 native passivation film의 전기화학적 stripping 즉 부동태층의 저항 감소에 기인한 것이며 이후 cell 저항의 증가는 시간 경과에 따른 부동태층의 저항증가와 충방전시 생성되는 부반응물에 의한 저항증가에 의한 것으로 생각된다. 충방전을 행하지 않더라도 리튬 전극과의 접촉시간 경과에 따라서 부동태층의 저항은 증가하고<sup>6)</sup> 또한, 전지 충방전에 따른 부동태층과 리튬전극에서의 리튬의 유효함량이 감소하게 되는 데 기인한 것으로 생각된다. 즉 초기 충전시 저항이 다소 감소하였다가 방전시에는 리튬 dendrite에서 리튬의 이온화가 진행되면서 비활성 리튬이 부동태층내에 생성되기 때문인

것으로 판단된다. 이러한 cycling에 따른 내부저항의 증가는 cell의 용량 및 효율을 감소시키는 결과를 가져온다.

### 3.2 TiS<sub>2</sub> Composite/SPE/Li Cell의 충방전 Cycling에 따른 방전용량 및 효율

TiS<sub>2</sub>에 리튬이 intercalation된 Li<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>의 이론적으로 가능한 충방전 범위는  $\Delta x = 1(0 \leq x \leq 1)$ 이다. 이론 비용량은 다음 식 (1)과 같다.

$$26.8 \times 10^3 (\text{mAh/F.W.}) \times \frac{\text{F.W.}}{112.03\text{g}} = 239.22 (\text{mAh/g}) \quad (1)$$

그림 6은 B type cell의 60°C에서 0.05mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 상한전압을 2.6V로, 하한전압을 1.6V로 행한 충방전중의 1번째 cycle의 시간에 따른 cell 전압을 나타낸 것이다. B type cell의 개로전압(open circuit voltage)은 2.8V이었다. B type cell의 TiS<sub>2</sub> 활물질당 1차 방전용량은 155mAh/g이었으며 비용량에 대한 이용율은 65%이었다.

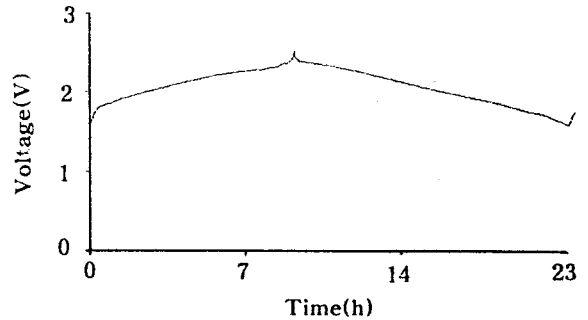


Fig. 6 1st charge-discharge characteristics of B type cell at 60°C.

Current density : 0.05mA/cm<sup>2</sup>

Voltage range : 2.6V ~ 1.6V

그림 7은 상기의 B type cell의 cycling에 따른 방전용량 및 충방전효율의 변화를 나타낸 것이다. 충방전 횟수가 증가할수록 점차적으로 용량이 감소하다가 12번째 cycle에서 부터 안정화되었다. 12번째의 TiS<sub>2</sub> 활물질당 방전용량은 115mAh/g 이었고 이용율은 48%이었다. 또한 충방전효율이 1차 충방전에서는 141% 이었는데 이는 초기 방전시 cell의 내부저항 감소와 관련이 있는 것으로 보인다. 이후 cell 내부저항의 증가로 충방전 효율이 점차 줄어들어 12번째 충방전에서는 100%이었다. 이러한 방전용량의 감소는 cycling에 따른 부동태층 저항의 증가에 기인한 cell 내부저항의 증가에 의한 것으로 판단된다.

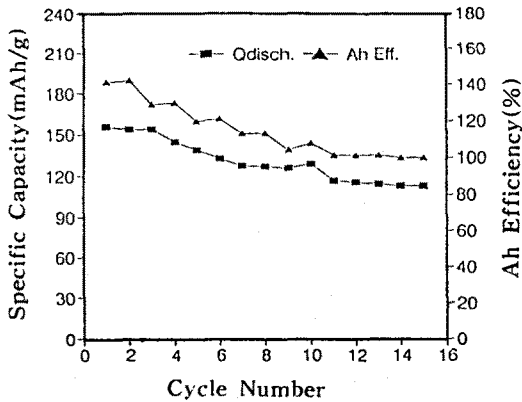


Fig. 7 Specific discharge capacity and Ah efficiency of B type cell at 60°C.

Current density : 0.05mA/cm<sup>2</sup>

Voltage range : 1.6V ~ 2.6V

#### 4. 결론

PEO만을 사용한 A type cathode 및 본 연구에서 제조한 SPE인 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>3</sub>EC<sub>5</sub>를 사용한 B type cathode를 제조하여 두 종류의 TiS<sub>2</sub> composite/SPE/Li cell의 충방전에 따른 임피던스 특성 및 충방전 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1) 방전시 cell 저항은 방전 초기에는 높았다가 중간 SOC 영역에서는 cell 저항이 감소하는 반면에 방전 말기에 다시 cell 저항이 증가함을 알 수가 있었다. 방전시의 cell 저항 변화는 주로 부동태층의 저항 변화에 기인한 것으로 생각된다.
- 2) TiS<sub>2</sub> composite 제조시 PEO만을 사용하는 것보다 SPE와 동일 성분인 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>3</sub>EC<sub>5</sub>를 사용함으로써 cathode 저항을 줄일 수 있었다.
- 3) 충방전 cycling에 따른 cell의 저항은 2번째 방전후 감소하였다가 이후 충방전 cycling 횟수가 증가함에 따라 cell 저항도 점차적으로 증가하였다. Cycling 초기인 2번째 방전후 cell 저항의 감소는 리튬 전극 표면상의 native passivation film의 전기화학적 stripping 즉, 부동태층의 저항 감소에 기인한 것이며 이후의 지속적인 cell 저항의 증가는 전지 충방전에 따른 부동태층내 비활성 리튬의 생성에 기인한 것으로 생각된다.
- 4) TiS<sub>2</sub>PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>3</sub>EC<sub>5</sub>/PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>3</sub>EC<sub>5</sub>/Li cell은 60°C에서 12번째 cycling의 TiS<sub>2</sub> 활물질당 방전용량이 115mAh/g이었고 이용율은 48%이었다. 충방전효

율이 1차 충방전에서는 141% 이었으며 이는 초기 방전시 cell의 내부저항 감소와 관련이 있다. 이후 cell 내부저항의 증가로 충방전 효율이 점차 줄어들어 12번째 충방전에서는 100%이었다. 이러한 방전 용량의 감소는 cycling에 따른 부동태층 저항의 증가에 기인한 cell 내부저항의 증가에 의한 것으로 판단된다.

#### Reference

- [1] B. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright, *Polymer*, 14, p. 589, 1973.
- [2] P. V. Wright, *Brit. Polymer J.*, 7, p. 319, 1975.
- [3] M. B. Armand, J. M. Chabagno and M. J. Duclot, 2nd Int. Meeting on Solid Electrolytes, St. Andrew, Scotland p. 20, 1978.
- [4] 土田, 小林, 高分子固體電解質 Ion傳導と 舉動表面, Vol. 27, No. 3, 1989.
- [5] S. Passerini and B. Scrosati, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 137, No. 10, p. 3297, 1990.
- [6] 김종욱, 구할본, 진봉수, 문성인, 윤문수, 대한전기학회 추계학술대회 논문집, p. 205, 1994