

# 유리섬유 cloth가 보강된 겔상의 고분자 필름을 전해질로 이용한 리튬이온 전지의 특성

박호철 · 김상현 · 전종한 · 고장면<sup>†</sup> · 조수익\* · 손헌준\*\*

대전산업대학교 응용화학공학부, \*서울대학교 자원공학과, \*\*서울대학교 재료공학부  
(2000년 1월 26일 접수 : 2000년 4월 11일 채택)

## Characteristics of Li-ion battery using polymeric gel electrolytes reinforced with glass fiber cloth

Ho Cheol Park, Jong Han Chun, Sang Hern Kim, Jang Myoun Ko<sup>†</sup>, Soo Ik Jo\*, Hun-Joon Sohn\*\*

Department of Industrial Chemistry, Taejon National University of Technology, 305-3,  
Samsung-2 dong, Dong-gu, Taejon 300-717,

\*Department of mineral and petroleum,

\*\*Department of Materials Science & Engineering, College of Engineering, Seoul National University  
56-1 Shinrim-dong, Kwanak-gu, Seoul 151-742

(Received January 26, 2000 : Accepted April 11, 2000)

### 초 록

유리섬유(glass fiber cloth, GFC)가 보강된 겔상의 고분자 필름을 전해질로 이용하여 박형 리튬이온 전지를 제조하여 충방전 특성을 조사하였다. 고분자 전해질은 polyacrylonitrile(PAN), poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF), ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC), diethyl carbonate(DEC), LiClO<sub>4</sub>을 혼합하여 제조한 점성 유체를 38 μm 두께의 GFC에 함침시켜 고분자 겔 상의 필름을 제조하였다. 전지는 LiCoO<sub>2</sub>와 mesophase pitch-based carbon fiber(MCF)를 양극과 음극으로 각각 사용하여 제조하였다. 충방전시험은 0.2C에서 양극질량 기준으로 110 mAh/g의 용량을 나타내었으며, 2.9-4.1 V영역에서 400 cycle 까지 초기용량의 80%이상을 유지하였다. 이러한 결과는 GFC가 기계적 강도가 빈약한 고분자겔의 보강제로서 기계적 물성을 향상시킬 뿐 아니라 고분자 겔의 점탄성에 기인한 creep현상을 억제하여 고분자 겔 필름의 치수를 일정하게 유지시켜주어 전해질의 저항변화를 최소화시키고 전극 간의 단락을 효과적으로 방지하는 것으로 추론할 수 있다.

**Abstract :** Polymeric gel electrolytes based on polyacrylonitrile blended with poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(P(VdF-co-HFP)), which were reinforced with glass fiber cloth(GFC) to increase the mechanical strength, were prepared for the practical use in secondary battery. Test cell consisting of LiCoO<sub>2</sub> as a cathode and mesophase pitch-based carbon fiber (MCF) as an anode material showed a capacity of 110 mAh/g based on the cathode weight at 0.2C rate at room temperature. Over 80% of initial capacity was retained after 400cycles, indicating that GFC is suitable for a reinforcing material to increase the mechanical strength of gel based electrolytes.

**Key words :** Polymeric gel electrolytes, Reinforcing material

### 1. 서 론

고분자 겔 전해질을 이용한 리튬이온 전지는 휴대폰, 노트북 컴퓨터 등의 휴대통신용 전원 뿐 아니라 전기자동차 및 전력저장용 축전지로서 응용이 가능하여 이에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다.<sup>1-29)</sup> 1975년 Feuillade 등에 의해 처음으로 고분자에 알칼리 금속염과 비수성 유기용매를 혼합하여 제조한 고분자 겔 전해질이 이온전도성을 갖는다는 현상이 알려졌다.<sup>1-4)</sup> 겔상의 고분자 전해질은 극성기를 갖는 고분자, 유전상수가 큰

유기용매 및 리튬염으로 구성되어 있어 거시적으로는 점탄성을 갖지만 미시적으로는 액체와 같은 특성을 가지고 있어 상온에서도 높은 이온전도도를 나타내는 것이 특징이다. 겔상의 고분자 전해질에 사용되는 고분자로서는 고분자 주쇄나 가지에 극성기를 갖는 polyacrylonitrile(PAN), Poly(vinylchloride) (PVC), poly(methyl methacrylate)(PMMA), poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(P(VdF-co-HFP))등이 연구되어 왔고, 가소제로는 ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC), dimethyl carbonate(DMC), diethyl carbonate(DEC) 등의 유전상수가 큰 고리형 및 선형 카보네이트계 유기용매가 단독 또는 혼합하여 사용되어 왔으며, 리튬염은 해리가

<sup>†</sup>E-mail: jmko714@netzero.net

쉬운  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$  등이 사용되어 왔다.<sup>5-10)</sup>

겔상의 고분자 전해질은 대부분 상온에서  $10^{-3}$  S/cm 정도의 높은 이온전도도를 나타내고 4.5 V 까지도 안정할 뿐 아니라 액체 전해질과 달리 누액이 적어 전지의 안전성 확보에도 유리한 장점이 있다. 이러한 특성을 이용하면 휴대통신 전원으로 이용되는 소형 리튬이온전지 뿐 아니라 고도의 안전성이 요구되는 전력저장용 축전지나 자동차용 전지에도 적용이 가능하다.

그런데 아직 겔상의 고분자 전해질은 기계적 강도가 충분하지 못하여 실제 전지를 제조하기에는 어려운 단점이 있다. 예를 들면, 고분자겔은 유기용매를 70-80% 를 함유하고 있어 필름상으로 제조하기 어렵고, 전지의 단락의 원인이 되기도 한다. 또한 이로 인하여 경제적인 전지제조장비의 설계를 어렵게 한다. 이러한 단점을 개선하기 위한 일환으로 고분자 겔에 충전제 등을 첨가하거나 고분자의 가교도의 조절, UV 경화 등의 연구가 진행되어 왔으나 여전히 기계적 강도가 충분하지 못하여 아직 까지도 겔상의 고분자를 이용한 전지가 상용화되지 못한 원인 가운데 하나가 되기도 한다.<sup>28-29)</sup>

본 연구에서는 겔상의 고분자 전해질의 기계적 강도를 증가시키기 위하여 유리섬유직물(glass fiber cloth, GFC)을 보강제로 이용하여 기계적 강도가 우수한 고분자 겔상의 필름을 제조하여 리튬 이온 전지에서의 응용가능성을 조사하였다. 고분자 겔의 보강제로서 GFC는 전기 화학적으로 안정하고, 기계적 강도가 분리막으로 사용되는 다공성 폴리프로필렌계 필름보다 강하며, cloth 형태여서 겔 전해질의 단점인 creep 현상 방지에도 효과적이며 두께도 얇게 제조할 수 있는 특징이 있어 전지의 제조공정을 단순화시킬 수 있는 장점이 있을 것으로 생각된다. 보강제로서 GFC는 polyethyleneoxide(PEO) 계 등의 어떠한 고분자겔에도 적용이 가능하지만 본 연구에 사용한 고분자 겔은 상온에서도 고분자 전해질과 전극사이의 접촉이 우수해 계면 저항이 낮고 높은 이온전도 특성을 나타낼 뿐 아니라 고온에서도 우수한 열안정성을 나타내는 PAN계 고분자에 내 크리프 특성을 향상시키기 위하여 P(VdF-co-HFP)를 혼합하여 제조하였다. 이러한 연구는 GFC에 고분자겔의 기계적 강도 향상 뿐 아니라 전지의 단락을 효과적으로 방지할 수 있어 고도의 안정성이 요구되는 전력저장용 축전지 등에도 응용이 가능할 것으로 생각된다.

## 2. 실험

겔상의 고분자 전해질을 제조하기 위하여 먼저 고분자는 PAN(Aldrich chemicals)과 PVdF-co-HFP(Kynar 2801)를 5:1의 중량비로 혼합하여 사용하였다.  $\text{LiClO}_4$ 를 염으로 포함한 혼합 유기용매 즉, EC, PC, DEC를 중량비로 2:1:1로 혼합한 용액에 고분자를 첨가한 후 110-120°C로 가열하여 점성유체(polymeric gel electrolyte: PGE)를 제조하였다. 그림 1에 나타난 바와 같은 기하학적 구조를 갖는 38  $\mu\text{m}$ 의 두께의 GFC를 유리판 위에 펼쳐 놓고, 제조한 점성 유체를 casting하여 최종적으로 80-90  $\mu\text{m}$ 의 겔상의 고분자 필름을 제조하였다(GFC-PGE). 그림 1에 나타난 선은 고분자겔이 함침되기전의 유리섬유의 골격을 나타내며, cloth 모양의 격자는 겔상의 고분자를 함침시키기에 적합하였다. 또한, 유리섬유의 인장강도가 polypropylene계 다공성 필름보다 크기 때문에 GFC-PGE 필름의 강도를 쉽게 예측할수 있다.<sup>29)</sup> GFC가 포함되지 않은 고분자겔은 70-80% 유기용매가 포함되어 free standing한 필름이 되기 어려운 반면, 본 실험에서 제조한 GFC-PGE 필름은 취급하기에 용이한 강도를 가지게 되어, 음극/고분자 겔 필름/양극으로 구성된 전지를 쉽게 제조할 수 있었다.

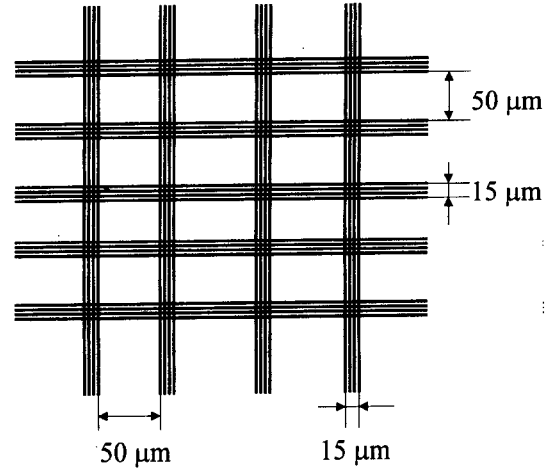


Fig. 1. Glass fiber cloth used in a reinforcing agent for polymeric gel electrolyte.

양극 제조는  $\text{LiCoO}_2$ , super-P와 KS-6를 1:1로 혼합한 도전제, PVdF 결합제를 각각 85:7:8의 무게 비율로 혼합하여 N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)를 용매로 코팅액을 제조하였다. 제조된 코팅액은 알루미늄 양극 집전체(Al foil: 20  $\mu\text{m}$ )에 원하는 두께로 바른 후 80°C의 오븐에서 완전히 건조시키고, hot press와 roll press를 이용하여 압착시켜 전극을 완성하였다. 음극제조시에는 흑연계 MCF와 도전제 super-P와 KS-6, 결합제 PVdF를 87:3:10의 무게비율(w/o)로 혼합하여 코팅액을 제조하였고, 구리집전체(Cu foil: 50  $\mu\text{m}$ )위에 코팅하였으며, 이후의 공정은 양극제조시와 같다.

각각의 준비된 전극과 GFC가 보강된 free standing 필름을 전해질로 사용함으로써  $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 의 크기를 갖는 전지를 쉽게 제조할 수 있었고, 전지의 시험은 충방전기(파워테크, BTS-1500)를 이용하여  $1 \text{ mA/cm}^2$  (0.2C)의 일정 전류로 충전 및 방전 특성을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Li-ion계 이차전지에 GFC-PGE 전해질 필름의 적용가능성을 살펴보기 위하여 먼저 이온 전도도를 조사하여 표1에 나타내었다. 상온에서 약  $2.0 \times 10^{-3}$ 의 이온전도도를 나타내며, GFC가 보강되지 않은 고분자 겔 전해질과 비교해보면 이온전도도 값이 크게 떨어지지 않음을 알 수 있었다. 따라서 GFC가 전해질에 보강되어 이온전도도를 감소시키지 않으면서 전해질의 기계적 강도를 향상시키고, 필름의 변형을 억제하고, 취급하기 쉬움을 부여한다. 이러한 현상은 poly(tetraethylene glycol diacrylate)계 고분자 겔이 함침된 다공성 Celgard 필름에서 나타내는  $(1.2 \sim 3.0) \times 10^{-4}$  S/cm의 이온전도도와 비교하여도 높은 값을 나타냄을 알 수 있다.<sup>28)</sup> 이는 격자 모양의 cloth상태의 보강제가 다공성 필름보다 전극과 접촉하는 고분자겔의 면적이 커 이온의 확산에 대한 저항이 상대적으로 적기 때문인 것으로 생각된다.

그림 2는  $\text{LiCoO}_2/\text{GFC-PGE}/\text{MCF}$ 로 구성된 전지를 2.9-4.1 V사이에서 0.2C의 충방전속도로 초기 5 싸이클까지의 충방

Table 1. Ionic conductivities of polymer electrolytes at room temperature.

Samples	Conductivity/S/cm
GFC-PGE	$2.0^{\circ} \times 10^{-3}$
PGE	$2.1^{\circ} \times 10^{-3}$

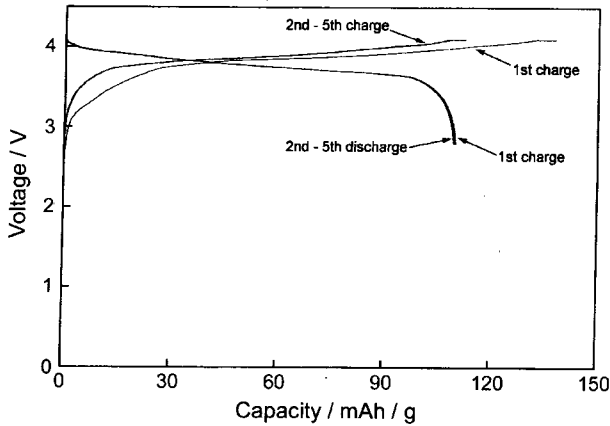


Fig. 2. Charge/discharge properties of LiCoO<sub>2</sub>/GFC-PGE/MCF cell.

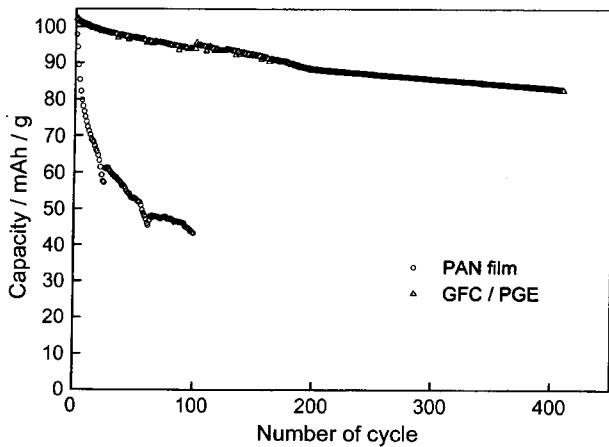


Fig. 3. Cycling performance of Li-ion batteries using polymeric gel electrolytes based on GFC-PGE( $\Delta$ ) and PAN( $\circ$ ).

전거동을 나타낸 것으로 다음과 같은 현상을 나타내었다. 1) 첫 사이클에서 양극 무게를 기준으로 141 mAh/g의 초기충전에 110 mAh/g를 방전하여 78%의 쿨롱효율을 나타내었고, 2) 두 번째 사이클 이후부터는 용량손실이 거의 없이 안정된 100%에 가까운 가역성을 나타내며, 3) 전형적인 LiCoO<sub>2</sub>/MCF 전지가 나타내는 전위의 평탄성을 보여주었다. 초기 사이클에서의 낮은 쿨롱효율은 유기용매 및 염의 분해에 의해 음극인 흑연표면에 생성되는 부동태 피막의 형성에 기인한다.<sup>22-23</sup> 또한, 첫 사이클 이후의 충방전곡선의 가역성과 전위의 평탄성은 고분자 필름 속으로 리튬이온이 움직임에 따라 GFC에 의해 방해받거나 유리섬유 표면에 dead 리튬이 적층되는 현상이 거의 없음을 의미한다.

위의 결과를 좀더 자세히 조사하기 위하여 상온에서 LiCoO<sub>2</sub>/GFC-PGE/MCF로 구성된 전지의 사이클 특성을 GFC가 보강되지 않은 전해질로 제조된 전지의 특성과 비교하여 그림 3에 나타내었다. GFC가 보강되지 않은 전지는 충방전수명이 크게 떨어진다. 지금까지 알려진 리튬 고분자 전지의 수명감소는 전극활물질의 비활성화, 전극의 형태변화에 따른 전극 구성요소 및 요소간의 저항증가, 전극활물질과 고분자 필름사이의 계면 저항증가 및 고분자 겔 전해질의 creep 현상에 따른 전극간의 내부 단락(short-circuit) 등의 복합적인 원인에 기인하는 것으로 알려져 있다.<sup>18</sup> 그런데 이 경우에 있어서는 고분자 겔이 점탄성 유체임으로 충방전시에 전극의 수축 및 팽창으로 인한 두께 변화에 기인하는 전극과 고분자 겔 필름 사이의 저항증가 및 전

해질의 creep현상에 따른 내부단락이 주된 원인으로 생각된다. 반면 GFC가 보강된 고분자 전해질을 사용한 전지는 400회 충방전까지 급격한 용량저하 없이 초기 방전용량의 80% 이상을 유지하였다. 이는 고분자 겔에 GFC를 첨가함으로써 전극사이에 일어나는 내부단락을 억제하고, cloth 형태의 유리섬유가 고분자겔의 단점인 creep 방지에 효과적임을 시사함으로 GFC가 고분자겔의 보강제로서 적당함을 뜻한다.

#### 4. 결 론

GFC가 보강된 겔상의 고분자 필름을 전해질로 이용하여 박형 LiCoO<sub>2</sub>/GFC-PGE/MCF로 구성된 전지를 제조하여 충방전 시험을 수행한 결과 0.2 C에서 양극질량 기준으로 110 mAh/g의 용량을 나타내었으며, 2.9-4.1 V 영역에서 400 cycle 까지 초기용량의 80% 이상을 유지하였다. 이러한 결과는 GFC가 기계적 강도가 빈약한 고분자겔의 보강제로서 기계적 물성을 향상시킬 뿐 아니라 고분자 겔의 점탄성에 기인한 creep 현상을 억제하여 전해질의 저항변화를 최소화시키고 전극간의 단락을 효과적으로 방지하는 것으로 추론할 수 있다.

#### 감사의 글

본 논문은 산업자원부/에너지관리공단의 학술진흥사업으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. G. Feuillade and P. H. Perche, *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 63 (1975).
2. M. Watanabe, M. Kanba, K. Nagaoka and I. Shinohara, *J. Polym. Sci. Phys.*, **21**, 939-946(1983).
3. Z. Jiang, B. Carroll, and K.M. Abraham, *Electrochem. Acta*, **42**, 2667(1997).
4. E. Tsuchida, N. Kobayashi, H. Ohno and Tsunemi, *Solid State Ionics*, **11**, 227- 223(1983).
5. C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M.B. Armand, J.M. chabagno and P. Rigaud, *Solid State Ionics*, **11**, 91(1983).
6. M.A Ratner, *Mater. Forum*, **15**, 1(1991).
7. G. Nagasubramanian, A.I. Attia and G. Halpert, *J. Appl. Electrochem*, **24**, 298(1994).
8. K. Tsunemi, H. Ohno and E. Tsuchida, *Electrochem. Acta*, **28**, 833-837(1983).
9. W. Gorecki, R. Andreani, M. Armand and C. Berthier, *Solid State Ionics*, **18-19**, 295(1986).
10. M. Watanabe, S. Nagano, N. Ogata and K. Sanui, *Solid State Ionics*, **18-19**, 338 (1986)
11. R.G. Bruce and F. Krok, *Solid State Ionics*, **36**, 171(1989).
12. M. Alamgir and K.M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L96(1993).
13. A. Selvaggi, F. Croce and B. Scrosati, *J. Power Sources*, **32**, 386(1990).
14. S. Slane and M. Salomon, *J. Power Sources*, **55**, 7(1995).
15. C.R. Yang, J.T. Perng, Y. Y. Wang and C.C. Wan, *J. Power Sources*, **62**, 89(1996).
16. J. Zhang, G. Venugopal, A. Anani, *US Patent* 5620811.
17. J.M. Tarascon, A.S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P.P. Warren, *Solid State Ionics*, **86-88**, 49(1996).
18. D. Peramunage, D.M. Pasquariello, K.M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1789 (1995).
19. K.M. Abraham, Z. Jiang, and B. Carroll, *Chem. Mater.* **9**, 1978(1997).
20. K.M. Abraham, H.S. Choe, and D.M. Pasquariello, *Electrochem.*

- Acta*, **43**, 2399(1998).
21. F. Croce, F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G.B. Appetecchi and B. Scrosati, *Electrochem. Acta*, **39**, 2187(1994).
  22. K. M. Abraham and M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1658(1990).
  23. F. Croce, S. Passerini and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1405(1994).
  24. B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2776(1992).
  25. S. Passerini, S. Loutzky and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L80(1994).
  26. N. Imanishi, H. Kashiwagi, T. Ichikawa, Y. Taeda, O. Yamamoto and M. Inagaki, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 315(1993).
  27. S. Izuchi, S. Ochiai, K. Takeuchi, *J. Power Source*, **68**, 37(1997).
  28. K.M. Abraham and M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 683(1995).
  29. L. Sun, K. Higaki, R.C. MacDonald, *J. Power Sources*, **68**, 352(1997).