Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 5, No. 3, 2002, 106-110

TiO_2 Ceramic Filler가 혼합된 젤상의 PAN 고분자 전해질을 이용한 리튬금속 이차전지의 특성

임효성† · 김형선* · 조병원* · 이태희

연세대학교 화학공학과

*한국과학기술연구원 나노 · 환경연구센터

(2002년 4월 2일 접수 : 2002년 6월 25일 채택)

Characteristics of Lithium Metal Secondary Battery Using PAN Gel-electrolyte Mixed with TiO_2 Ceramic Filler

Hyo Sung Lim†, Hyung Sun Kim*, Byung Won Cho* and Tae Hee Lee

Dept. of Chemical Eng., Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

**Eco & Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea*

(Received April, 2 2002 : Accepted June, 25 2002)

초 록

Ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC), dimethyl carbonate(DMC)의 가소제와 $LiPF_6$ 리튬염 및 TiO_2 충진제를 이용하여 젤형 polyacrylonitrile(PAN) 전해질을 제조하였다. 고분자 전해질의 전기화학적 안정성, 이온전도도, 리튬전극과의 호환성 등의 전기화학적 특성과 기계적 특성을 조사하였다. 이러한 고분자 전해질을 이용하여 조립된 리튬이차전지의 충방전 특성을 조사하였다. EC, PC 혼합 가소제를 이용하여 제조된 고분자 전해질은 TiO_2가 첨가됨에 따라 고분자 전해질이 견딜 수 있는 최대 하중이 2배 가깝게 증가하였다. EC, PC 혼합 가소제와 TiO_2가 혼합된 고분자 전해질은 상온에서 2×10^{-3} S/cm의 이온전도도를 나타내었고, 4.5 V까지 전기화학적으로 안정하였다. 리튬금속을 사용하여 제조된 셀의 임피던스 결과에서도 EC, PC 혼합 가소제와 TiO_2가 혼합된 고분자 전해질이 20일 동안 계면저항 130 Ω으로 가장 안정하였다. $LiCoO_2$ 양극과 리튬 음극, TiO_2가 혼합된 고분자 전해질로 구성된 전지는 충방전 효율이 1C 방전속도에서 90%를 나타내었다.

Abstract: Gel-type polyacrylonitrile(PAN) polymer electrolytes have been prepared using ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC) and dimethyl carbonate(DMC) plasticizer, $LiPF_6$ salt and TiO_2 ceramic filler. Electrochemical properties, such as electrochemical stability, ionic conductivity and compatibility with lithium metal and mechanical property of polymer electrolytes were investigated. Charge/discharge performance of lithium secondary battery using these polymer electrolytes were investigated. The maximum load that the polymer electrolyte resists increased about two times as a result of adding TiO_2 in the polymer electrolyte containing EC and PC. Polymer electrolyte containing EC, PC and TiO_2 also showed ionic conductivity of 2×10^{-3} S/cm at room temperature and electrochemical stability window up to 4.5 V. Polymer electrolyte containing EC, PC, and TiO_2 showed the most stable interfacial resistance of 130Ω during 20 days in the impedance spectra of the cells which were constructed by lithium metals as electrodes. Lithium metal secondary battery which employed $LiCoO_2$ cathode, lithium metal anode and TiO_2-dispersed polymer electrolyte showed 90% of charge/discharge efficiency at the 1C rate of discharge.

Key words : Gel polymer electyrolye, Li metal battery, TiO_2 filler

1. 서 론

전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업이 급속히 발전함에 따라 고성능·고안정성 이차전지에 대한 수요는 점차 증가되어 왔고, 특히 정밀 전기·전자 제품의 경박 단소화 및 휴대화 추세에 따라 이 분야의 핵심 부품인 이차전지도 박막화·소형화가 요구되어지고 있다. 이에 따른 리튬금속을 음극으로 결합한 dry polymer 전해질을 기초로 한 배터리 시스템(Li-Solid Polymer Electrolyte)은 높은 에너지 용량 장치로 특히 전기운반장치와 휴대통신용 전원으로 주목을 받고 있다[1-6]. 그러나 liquid electrolyte에 비해 낮은 이온전도도로 인해 Li hybrid polymer electrolyte(Li-HPE) 배터리 시스템, 즉 폴리머 매트릭스, 유기용

†E-mail: chdoh@keri.re.kr

매, 그리고 염을 포함한 젤상의 고분자 전해질 개발에 주력하고 있다[7-10]. 기존의 liquid electrolyte를 사용한 전지에서는 충전시 anode에서 dendrite 구조가 형성되고, 이 dendrite는 cycling efficiency를 낮추고 용량을 크게 감소 시킨다[11]. 그러나 연속적이고 pore가 없는 polymer electrolyte를 사용할 경우 dendrite를 야기시키는 전해액의 연속적인 free path를 막을 수 있어 이 문제를 해결할 수 있다[12]. 젤상의 고분자 전해질은 가소제의 종류와 함량에 따라 고분자 사슬의 운동과 리튬전극과의 계면저항이 다른데, 높은 이온전도도를 갖기 위해 보통 70~80%의 유기용매를 함유하고 있어 열역학적으로 불안정하다. 따라서 상온, 대기압 상태에서 오래 두게 되면 solvent는 전해질 표면에 스며나오게 되고 전해질은 점차 탁해진다[13,14]. 이로 인하여 점도가 커지게 되면 이온 수송이 어려워져 결국 이온전도도가 떨어진다. 좋은 이온 수송 능력과 전극과의 친화도는 전지의 성능을 보장하는데 기본적인 요소이다. 기계적 강도가 충분하지 못하고 누액으로 인해 리튬전극간의 계면의 불안정성과 연속적인 충방전 동안에 생기는 리튬성장으로 인해 전지의 단락 원인이 되기도 한다[15].

젤형 고분자에 쓰이는 가소제는 높은 유전상수와 electron-donor 등의 성질이 요구되는 ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC), dimethyl carbonate(DMC) 등의 비양자성 carbonate들을 사용하고 있는데 EC와 PC는 high polarity solvent(HPS)로서 높은 유전율 값으로 리튬염을 이온화시키고, DMC는 low viscosity solvent(LVS)로서 낮은 점도를 가져 이온의 이동로를 증가시키는 역할을 하는 바 HPS와 LVS를 혼합한 가소제를 사용한다[16-19].

본 연구에서는 젤상의 고분자 전해질의 높은 이온전도도와 리튬전극과의 계면저항을 최소화하기 위한 가소제를 조사하였으며, 또한 고분자 전해질의 기계적 물성을 향상시키고 유기용매 보유능을 증가시키기 위해 TiO_2 무기충진제를 분산시킨 젤상 고분자 전해질을 제조하여 TiO_2가 혼합된 고분자 전해질의 전기화학적 특성, 기계적 특성 및 충방전 특성을 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 고분자 전해질 제조

고분자 전해질에 사용된 PAN(밀도: 1.21 g/cm^3, Polyscience)은 비정질상이며 평균 분자량은 150,000이다. 사용된 LiPF6(98 %) 리튬염은 Aldrich사의 특급시약이고 전처리 없이 사용하였다. 젤 형태의 고분자 전해질을 제조하기 위하여 EC(Mitsubishi Chemical), PC(Mitsubishi Chemical), DMC(Mitsubishi Chemical)를 중량비로 EC:PC, EC:DMC 2:1로 혼합된 용매에 $LiPF_6$ 리튬염을 용해시키고 이를 PAN과 적정량을 혼합한 후 TiO_2를 분산시켰다. 그 다음 12시간 이상 동안 상온에서 300 rpm으로 교반시키고 120°C까지 서서히 가열하여 녹이고 이를 50°C로 예열된 유리판에 붓고 doctor blade를 이용하여 두께가 70~80 μm인 젤형 PAN 고분자 전해질을 제조하였다. 이상의 모든 실험은 dry room에서 실시하였다.

2.2. 기계 및 전기화학적 특성 실험

TiO_2가 분산된 EC + PC, EC + DMC의 혼합 가소제를 사용한 고분자 전해질의 기계적 특성을 알아보기 위하여 두께 75 μm, 폭 0.5 cm, 길이 6 cm인 고분자 전해질의 시편을 cross head 속도 25 mm/min으로 하여 INSTRON 4464(ASTM D882-95a)로 측정하였다.

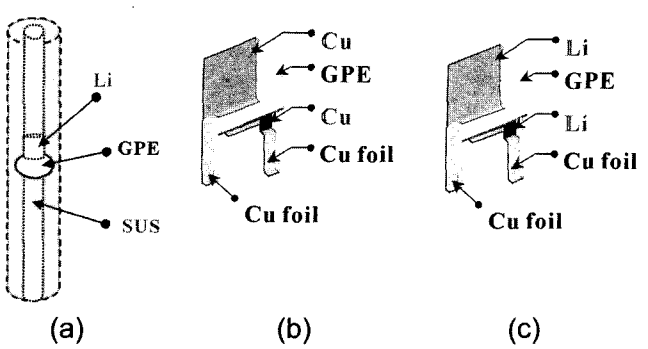

Fig. 1. Electrochemical property test cell for (a) stability window, (b)ionic conductivity as a function of temperature, (c) interfacial resistance and ionic conductivity as a function of day.

Fig. 1(a)와 같이 작업전극으로 stainless steel(SS) 전극, 상대 및 기준전극으로 리튬 전극을 사용하여 고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 측정하였다. Linear sweep voltammetry 방법으로 3~5 V(vs. Li^+/Li) 전위구간에서 실시하였으며 5 mV/s의 주사속도로 측정하였다.

고분자 전해질의 시간에 따른 이온전도도 측정을 위한 test cell은 전극으로 리튬 전극을 사용하여 Fig. 1(c)와 같이 구성하였고, 온도에 따른 이온전도도 측정은 구리 전극을 사용하여 Fig. 1(b)와 같이 test cell을 구성하여 AC impedance analyzer (Zahner IM6)를 사용하였다. 주파수 범위는 600 KHz~100 mHz 구간으로 하고 섭동전위는 5 mV로 하여 2-전극 system으로 impedance 특성을 측정하였다.

리튬계면특성 실험은 Fig. 1(c)와 같이 리튬금속을 작업전극과 상대 및 기준전극으로 사용하고 주파수 범위는 1 MHz~100 mHz로 하고 섭동전위는 5 mV로 하여 2-전극 system으로 AC impedance analyzer(Zahner IM6)를 사용하여 리튬전극과 고분자 전해질 간의 계면저항을 측정하였다.

2.3. 충방전 실험

이상에서 제조한 고분자 전해질과 $LiCoO_2$ 양극 및 리튬 음극으로 하여 $LiCoO_2$/Gel polymer electrolyte/Li 형태로 고분자 전해질의 양면에 $LiCoO_2$와 리튬을 lamination한 후 aluminium plastic bag으로 vaccum sealing하여 전지를 조립하였으며 일정량의 EC:DMC:EMC(1 M $LiPF_6$)를 1:1:1의 비율로 전극을 wetting을 하였다. 각 cell의 충방전 실험은 정전류/정전압법을 사용하였으며 3.0~4.1 V의 전위영역에서 charge/discharge tester(MACCOR, 4000 GEN4)를 이용하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기계적 특성 실험

Fig. 2는 EC+PC, EC+DMC의 혼합 가소제를 사용한 고분자 전해질에 TiO_2 첨가에 따른 기계적 특성을 나타낸 그림이다. 각각의 혼합 가소제에 TiO_2가 첨가됨에 따라 연신은 대략 3배에서 약간씩 감소하였으나 EC+PC의 혼합 가소제를 사용한 고분자 전해질의 경우 TiO_2가 첨가됨에 따라 고분자 전해질이 견딜 수 있는 최대 하중이 2배에 가깝게 증가하였으며, EC+DMC의 혼합 가소제를 사용한 고분자 전해질의 경우는 약간 증가하였다. 이는 TiO_2의 분산효과에 의해 고분자 전해질의 기계적 강도가 향상되어 셀 조립시 용이함과 동시 리튬성장으로 인한

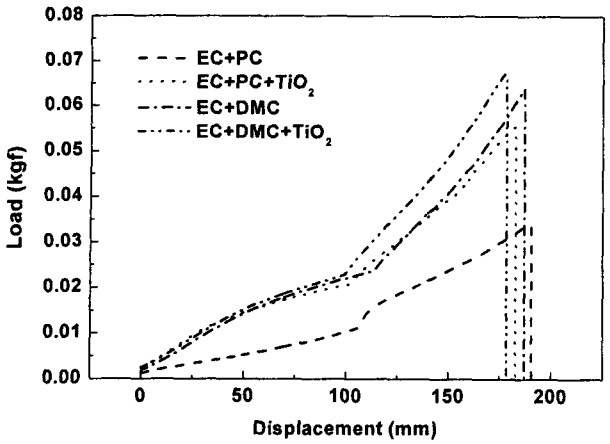

Fig. 2. Mechanical property of polymer electrolytes with different solvents.

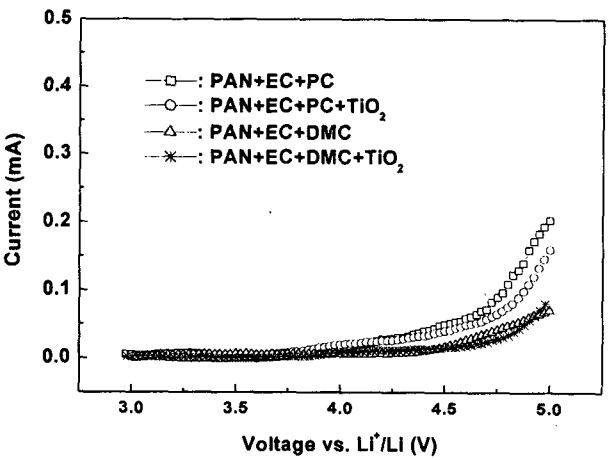

Fig. 3. Electrochemical stability window of PAN-based polymer electrolytes.

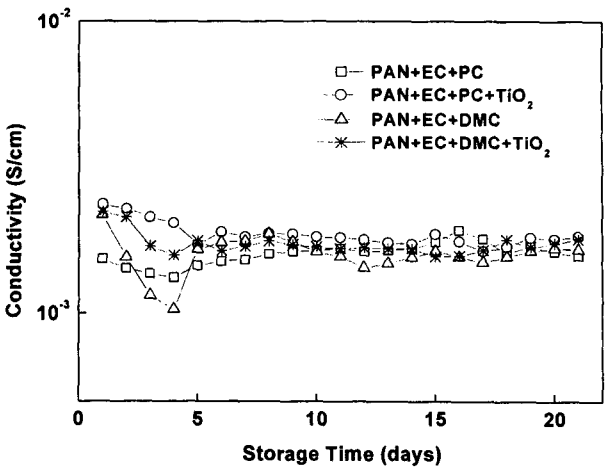

Fig. 4. Ionic conductivity of polymer electrolytes with a storage time.

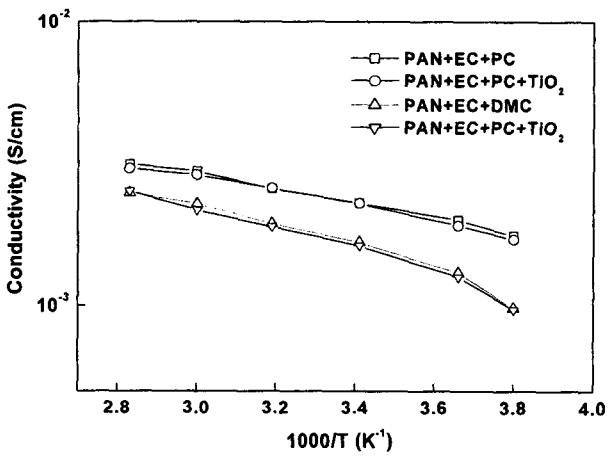

Fig. 5. Ionic conductivity of polymer electrolyte as a function of temperature.

전지의 단락에 대한 안정성에 기여할 것으로 기대된다.

3.2. 전기화학적 안정창 영역 측정

Fig. 3은 각각의 고분자 전해질의 전기화학적 안정창을 나타낸 그림이다. 고분자 전해질이 리튬이차전지에 상용되기 위해서는 전지의 충방전 과정에서 산화, 환원 반응에 의해 열화되지 않고 전기화학적으로 안정해야 한다. Fig. 3에서 보면, EC+PC와 EC+DMC의 혼합 가소제를 사용한 전해질은 TiO_2의 첨가 유무에 관계없이 모든 전해질이 대체로 4.5 V(vs. Li^+/Li) 정도까지 안정하였으며 4.5 V(vs. Li^+/Li) 이상에서는 약간씩 전류가 증가하기 시작함을 볼 수 있었다. 또한 각각의 고분자 전해질에 TiO_2가 첨가됨에 따라 미세한 차이지만 더욱 높은 전기화학적 안정성을 나타내었는데 이는 TiO_2 첨가로 인해 유기용매 뿐 아니라 불순물이나 물분자를 효과적으로 잡고 있어 전극에서의 산화반응이 감소하는 것으로 판단된다.

3.3. 이온전도도 측정

Fig. 4는 시간의 경과에 따른 전해질의 이온전도도 결과를 나타낸 그림이다. EC에 높은 유전율을 가진 PC와 낮은 점도를 가진 DMC를 사용한 각각의 고분자 전해질은 TiO_2의 첨가 유무에 관계없이 10^{-3} S/cm 이상의 이온전도도를 나타내었다. 그러나 EC+PC의 혼합 가소제를 사용한 고분자 전해질이 EC+DMC의 혼합 가소제를 사용한 고분자 전해질 보다 높은 이온전도도를 보였으며, 위의 고분자 전해질에 TiO_2를 분산시킴에 따라 각각의 고분자 전해질 모두 이온전도도가 증가함을 나타내었다. 이는 고분자 전해질의 이온전도도가 이온의 이동도 보다는 해리된 리튬 이온의 농도에 더 크게 영향을 받고 있다는 것을 보여준다. 이는 고분자 매트릭스 내에서 리튬 이온의 이동이 전체적으로 방해를 받기 때문에 일반적인 유기 용매에 비해 그 움직임이 느려, 이동도 자체의 차이가 크게 기여하지 못하기 때문이며, 또한 TiO_2의 무기충진제가 고분자 전해질에 고르게 분산됨에 따라 전해액을 효과적으로 보유함과 동시에 이온의 이동 경로를 제공해 주기 때문일 것으로 판단된다.

Fig. 5는 EC+PC와 EC+DMC의 혼합 가소제를 사용한 고분자 전해질에 TiO_2 첨가에 따른 이온전도도의 온도의 영향을 나타낸 그림이다. 모든 조성에서의 이온전도도가 온도가 낮아짐에 따라서 감소하는 것을 볼 수 있었으며 EC+PC 혼합 가소제에 비하여 EC+DMC의 혼합 가소제를 사용한 고분자 전해질의 이

온전도도가 급격하게 감소함을 볼 수 있었는데 이러한 저온에서의 급격한 이온전도도의 감소는 PC에 비하여 높은 DMC의 melting Point(3°C)에 기인하여 가소제가 쉽게 결정화된다고 할 수 있겠다. 또한 TiO가 첨가된 고분자 전해질이 첨가되지 않은 고분자 전해질에 비해 온도에 따른 이온전도도의 변화의 차이가 거의 없어 TiO_2가 첨가에 따른 이온전도도의 감소없이 전해질의 기계적 강도와 취급의 용이성을 향상시킴을 알 수 있다.

3.4. 계면저항 측정

Fig. 6은 각각의 고분자 전해질과 리튬금속 간의 계면저항의 시간에 따른 변화를 나타낸 그림이다. EC+PC의 혼합 가소제를 사용한 고분자의 경우 초기의 계면저항이 가장 작았으며, 시간에 따른 저항의 증가량도 EC+DMC의 혼합 가소제를 사용한 고분자 전해질에 비해 적었으며 또한 일정시간 이후에는 어느 정도의 일정한 값을 유지하였는데 이는 계면에서의 반응이 일정시간이 지나면서 포화에 이른 것으로 보인다. 반면에 EC+DMC에서는 초기에서 부터 일정 기간 이후에도 계면저항이 계속 증가하였으며 이러한 계면저항 증가 차이는 PC와 DMC의 리튬금속에 대한 반응성의 차이에 의한 것으로 PC에 비해 DMC의 반응성이 다소 크기 때문에 리튬금속과 고분자 전해질 계면에서 부동태 피막 형성을 촉진시키는 것이라 사료된다. 또한

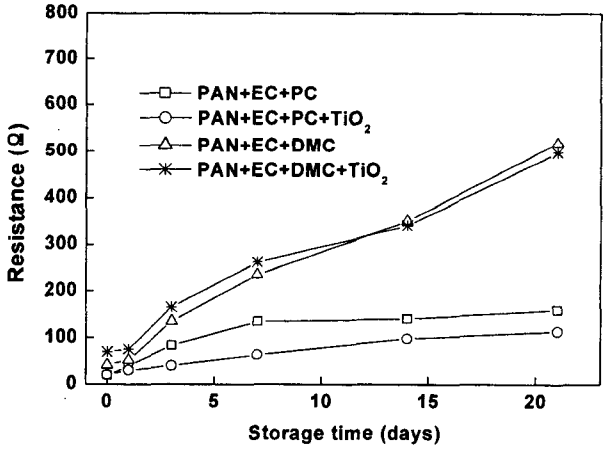

Fig. 6. Interfacial resistance of polymer electrolytes with a storage time.

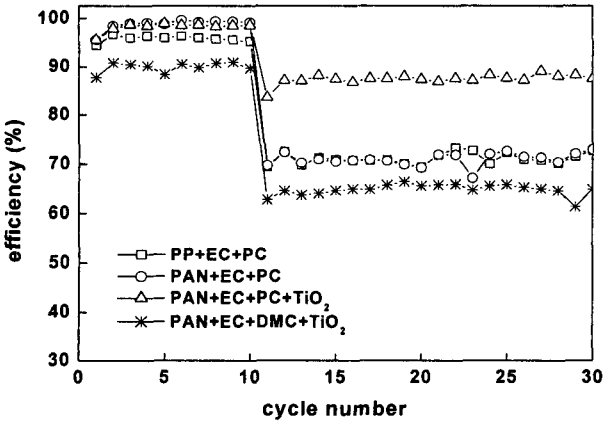

Fig. 7. Cycling efficiency of Li/$LiCoO_2$ cell with different polymer electrolytes.

EC+PC 혼합 가소제와 TiO_2가 혼합된 고분자 전해질과 리튬금속과의 계면저항이 가장 적었는데 이는 TiO_2가 고분자 매트릭스에 고르게 분산되어 모세관 현상에 의해 유기용매를 효과적으로 보유함으로서 리튬금속과의 반응을 줄일 수 있어 가장 안정된 계면저항을 나타낼 수 있었을 것으로 사료된다. 따라서 큰 저항은 전지구성시 전지의 내부저항을 증가시키게 되므로 이로 인하여 용량이나 cycle 특성을 감소시킬 수 있으므로 EC+DMC 혼합 가소제보다 EC+PC 혼합 가소제를 사용하고 이에 TiO_2가 혼합된 고분자 전해질이 리튬금속전지에 적합할 것으로 보인다.

3.5. 충방전 실험

Fig. 7은 1~10 cycle은 C/3, 10 cycle 이상은 1C의 방전속도에 따른 EC+PC 혼합가소제와 EC+DMC 혼합가소제에 TiO_2가 첨가된 고분자를 사용한 리튬금속전지의 싸이클 특성을 나타낸 그림이다. C/3와 1C의 방전속도 모두 EC+PC의 혼합 가소제의 고분자 전해질이 EC+DMC혼합 가소제의 고분자 전해질보다 우수한 충방전 효율을 나타내었으며 또한 EC+PC 혼합 가소제에 TiO_2를 혼합한 고분자 전해질이 C/3 방전속도에서 98% 이상 1C에서 90%에 가까운 충방전 효율을 나타내었다. 이는 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 PC가 DMC보다 리튬금속과의 반응성이 적어 DMC에 비해 안정된 부동태 피막을 형성하고 또한 TiO_2가 고분자 전해질에 고르게 분산되어 액체전해질의 함유능을 증가시켜 리튬금속과 반응 및 리튬금속과 액체전해질과의 반응으로 감소되는 유기용매의 양을 어느 정도 줄일 수 있었으며, 또한 고분자 전해질의 기계적 물성의 향상으로 양극과 음극 사이에서의 단락현상을 막는데 기인한 것으로 사료된다.

4. 결 론

EC+PC 혼합 가소제를 사용한 고분자 전해질이 EC+DMC 혼합 가소제를 사용한 고분자 전해질보다 리튬금속과의 계면저항 증가량이 적었으며 이는 PC가 DMC보다 리튬금속과의 반응성이 적기 때문이며 따라서 EC+PC 혼합 가소제를 사용한 고분자 전해질이 리튬금속전지에 적합할 것이다. 또한 TiO_2를 EC+PC 혼합가소제를 사용한 고분자 전해질에 고르게 분산시킴으로써 고분자 전해질의 기계적 성질 및 이온전도도를 향상시킬 수 있었으며 TiO_2가 고분자 전해질 내에서 모세관 역할을 하여 유기용매 함유능을 증가시켜 리튬금속과의 반응성 및 리튬금속과의 반응으로 인한 유기용매의 감소현상 현상을 줄일 수 있어 1C 방전속도에서 90%의 충방전 효율을 나타내었다.

참고문헌

1. C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. chabagno and P. Rigaud, *Solid State Ionics*, **11**, 91(1983).
2. R. G. Bruce and F. Krok, *Solid State Ionics*, **36**, 171(1989).
3. K. M. Tarascon, A. S. Gozdz, C. Schhmutz, F. Shokoohi, PP. Warren, *Solid State Ionics*, **86-88**, 49(1996).
4. F. Croce, S. Passerini and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1658(1990).
5. A. selvaggi, F. Croce and B. Scrosati, *J. Power Sources*, **32**, 386 (1990).
6. S. Izuchi, S. Ochiai, K. Takeuchi, *J. Power Source*, **68**, 37(1997).
7. S. Sekhon, *Solid State Ionics*, **136-137**, 1201(2000).
8. P. Periasamy, *J. Power Source*, **88**, 269(2000).

9. Appetecchi, *Electrochem. Commun.*, **3**, 281(2001).
10. Kono, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1521(1998).
11. S. B. Brummer, V. R. Koch, in: D. W. Murphy, J. Broadhead, B. C. H. Steel (Eds.), Materials for Advacned Batteries, Plenum, New York, 123(1980).
12. M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. Duclot, in: P. Vashista, J.N. Mundy, G.K. Shenoy (Eds.), Fast Ion Transport in Solids, Elsevier, Amsterdam, 131(1979).
13. F. Croce, F. Gerace, G. Dautzenberg, S. Passerini, G. B. Appetecchi, B. Scrosati, *Electrochem. Acta*, **39** 2187(1994)
14. H. Y. Sung, Y. Y. Wang, C. C. Wan, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1207(1998)
15. T. Tatsuma, M. Taguchi, and N. Oyama, *Electrochimica Acta*, **46**, 1201(2001).
16. S. Megahed and B. Scrosati, *J. Power Sources*, **51**, 79(1994).
17. M. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1105(1994).
18. Y Matsuda, M. Morita and F. Tachihara, *Bull. Chemical Soc. of Japan*, **59**, 1967(1986).
19. J. Fan and P. S. Fedkiw, F. *Electrochem, Soc.*, **144**, 399(1997).