

고체전지용 Poly(ethylene oxide)계 고분자 전해질의 전기적 특성에 관한 연구

논문
12-4-9

A Study on the Electrical Properties of Poly(ethylene oxide) based Polymer Electrolytes for All-solid-state Battery

김종욱*, 구합본*, 박계춘**, 이경섭***, 박복기****

(Jong-Uk Kim*, Hal-Bon Gu*, Gye-Choon Park**, Kyung-Sub Lee***, Bok-Kee Park****)

Abstract

The purpose of this study is to research and develop PEO/PVDF electrolytes and LiMn₂O₄ composite cathode for all-solid state lithium rechargeable battery. We investigated electrochemical properties, AC impedance response and charge/discharge cycling of LiMn₂O₄/SPE/Li cells. By adding PVDF to PEO-LiClO₄-PC-EC electrolyte, its conductivity was higher than that of PEO-LiClO₄-PC-EC electrolyte. Also PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅ remains stable up to 4.4V vs Li/Li⁺. The conductivity of PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅ electrolyte was 5.2×10^{-3} S/cm at room temperature. The radius of semicircle associated with the interfacial resistance of LiMn₂O₄/SPE/Li cell increased very slowly during charge processing from 2.97V to 4.08V. And then the cell resistance was decreased after charge processing. The discharge capacity based on LiMn₂O₄ of 1st and 20th cycles was 144mAh/g and 118mAh/g. The LiMn₂O₄/SPE/Li cell was shown good properties.

Key Words(중요용어) : All-solid state battery(고체전지), Polymer electrolyte(고분자전해질), Conductivity(전도도), Interfacial resistance(계면저항), Charge/discharge(충방전)

1. 서 론

최근들어 video 캠코더, cellphone 등의 휴대용 전자기기의 소형화, 경량화 및 고성능화 추세에 따라 이들 전자기기의 전원으로 사용되는 전지도 에너지 밀도가 높은 고성능 2차 전지가 요구되고 있으며, 또한 환경오염 문제가 없는 무공해 전지 개발의 필요성과 중요성이 대두되고 있다. 특히 유연성을 가진 박막전지[1~2]는 차세대 첨단제품인 smart card용 memory back-up용 전지로

사용될 수 있을 뿐만 아니라[3~4], 적층에 의한 고전압, 대용량의 전지개발이 용이하여 향후 전기자동차용 전원 및 전력 표준화용 전원으로 개발이 가능하다[5~8].

본 연구에서는 고에너지 밀도를 갖는 고체 고분자 전해질 리튬전지에 응용가능한 고체 고분자 전해질을 개발하기 위하여 poly(ethylene oxide) [PEO]에 리튬염 (LiClO₄), poly(vinylidene fluoride) [PVDF] 및 가소제로 propylene carbonate(PC) 와 ethylene carbonate(EC) 등을 혼합, 고체 고분자 전해질을 제조하여 임피던스 특성, 이온전도도 및 전기화학적 안정성 등의 전기적 특성을 조사하고, LiMn₂O₄ composite 정극를 제조하고 LiMn₂O₄/SPE/Li cell의 충방전 특성을 조사하여 고분자 전해질의 고체 리튬 2차 전지로서의 응용 가능성에 대한 연구를 수행 하였다.

* : 전남대학교 전기공학과 및 RRC
(광주시 북구 용봉동 300, Fax : 062-530-0077
E-mail : hbgu@chonnam.chonnam.ac.kr)

** : 목포대학교 전기공학과
*** : 동신대학교 전기전자공학과
**** : 호원대학교 전기공학과

1999년 1월 16일 접수, 1999년 3월 25일 심사완료

2. 실험

2-1. 고분자 전해질 필름 제조 및 특성 측정

본 실험에서 사용된 고분자 전해질은 고분자 PEO(MW : 2,000,000, Aldrich Co.)를 acetonitrile(ACN)에 용해시킨 후 LiClO₄와 EO/Li⁺ 몰비를 8:1로 하고, PVDF 첨가량을 변화하여 혼합하고 가스제로 PC와 EC를 혼합하였다. 이 용액을 solvent casting하여 24시간 동안 상온에서 증발시키고 12시간 동안 50℃에서 건조하여 고분자 전해질 필름을 제조하였다. 제조된 필름의 두께는 약 200μm 이었다.

PEO 고분자 전해질의 이온 전도도는 스테인리스 스틸(SUS)전극을 사용한 blocking electrode cell을 구성한 후에 각각의 온도 25℃, 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃에서 30분간 유지후 측정하였다. Li 전극과의 계면 특성은 고분자 전해질로 PEO₈PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅로 Li 전극을 사용한 non-blocking electrode cell[9]을 구성하여 상온에서 cell 구성후 0h, 2h, 50h, 160h이 지난 후 시간에 따른 임피던스 변화를 측정하였다. 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement system이다. 교류 전압의 진폭은 50mVrms였고 주파수는 2MHz~50MHz로 변화시켰다.

고분자 전해질의 형태학을 알아보기 위해 Philips사의 PW-1830 X-ray 회절기를 사용하였다. X-ray는 Ni-filter로 단색화 시킨 CuKα(1.54050 Å)선이었으며 이때 전압은 40KV, 주사 속도는 4°/min 이었다.

PEO 고분자 전해질의 전위차를 알아 보기 위해 SUS 전극을 작업 전극으로 하고 Li 전극을 상대 전극 및 기준 전극으로 하여 전극 면적 4cm²(2cm×2cm)의 cell을 구성하였다. 이 구성된 cell로 EG & G PARC의 potentiostat/galvanostat model 273을 사용하여 5.5V 까지 1mV/sec로 linear sweep voltammetry를 행하였다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기의 dry box 내에서 행하였다.

2-2. Composite cathode의 제조 및 충방전 실험

Composite 정극의 활물질로 LiMn₂O₄(Seido Co.) 분말에 acetylene black(A.B. : Gulf Oil Co.) 및 PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅ 전해질을 혼합하여 필름으로 제조하였다. 먼저 LiMn₂O₄와 A.B을 mortar에서 균일하게 혼합한 다음 아세트 나이트릴에 용해된 고분자 전해질(solid polymer electrolyte, SPE)를 LiMn₂O₄ : A.B : SPE

= 50 : 10 : 40 wt%로 혼합한 후에 지름이 5mm인 Zirconia ball로써 균일하게 섞었다. 이 용액을 Al foil에 doctor blade casting하여 상온에서 48시간 동안 용매를 증발시켜 평균 두께 30 μm의 필름으로 제조하고 50℃에서 4시간 진공 건조시켰다. 제조된 LiMn₂O₄ composite 필름을 4cm²(2cm×2cm)의 크기로 잘라 압착하여 LiMn₂O₄/PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅/Li cell을 구성하고, 상온에서 0.1mA/cm²의 전류 밀도로 상한 전압을 4.3V로 하고 하한 전압을 3.0V로 하여 충방전 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

PEO-LiClO₄-PC-EC 전해질에 PVDF를 첨가하여 혼합한 고분자 전해질의 이온 전도의 온도 의존성을 그림 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 고분자 matrix로 PEO만을 사용한 PEO₈LiClO₄PC₅EC₅ 전해질보다는 PVDF를 혼합한 PEO₇PVDF₁LiClO₄PC₅EC₅ 전해질 필름이 상온에서 1.5×10⁻³S/cm으로 이온 전도도가 높게 나타났다. 또한 상온에서 PVDF의 혼합비를 증가 시킨 PEO₆PVDF₂LiClO₄PC₅EC₅ 전해질과 PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅ 전해질이 더 높은 이온 전도도를 나타냈다. 그러나, PEO 고분자의 녹는 점(66℃) 부근인 60℃에서는 PEO₇PVDF₁LiClO₄PC₅EC₅ 전해질과 PEO₈LiClO₄PC₅EC₅ 전해질의 이온 전도도가 비슷하였고 80℃에서는 PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅ 전해질과 PEO₈LiClO₄PC₅EC₅ 전해질의 이온 전도도가 비슷하였다. 이것은 유전율이 높은 PVDF가 첨가되어지므로써 고분자 전해질내의 이온 해리를 촉진한 결과로써 이온의 이동도가 증가하여 이온 전도도를 높인 것으로 판단된다. 또한 온도의 상승에 따라서 완만하게 이온 전도도가 증가 하였다. 육안으로 관찰한 PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅ 전해질의 투명성 및 점착 특성도 우수함을 확인하였다.

그림 2는 순수 PEO와 PEO₈LiClO₄PC₅EC₅ 전해질[10] 그리고 몰비를 변화시킨 PEO-PVDF-LiClO₄-PC-EC 전해질의 X-ray 분석 결과이다. PEO와 PVDF를 같은 몰비로 하여 EO/Li⁺의 비가 8에서 4까지는 필름 형성이 되었으나 EO/Li⁺비가 2인 경우에는 액상에 가까운 전해질이 얻어졌다. 대체적으로 EO/Li⁺비가 작아질수록 이온 전도도가 증가하여, EO/Li⁺비가 4인 경우 가장 높은 이온 전도도 값인 5.2×10⁻³S/cm을 보였다.

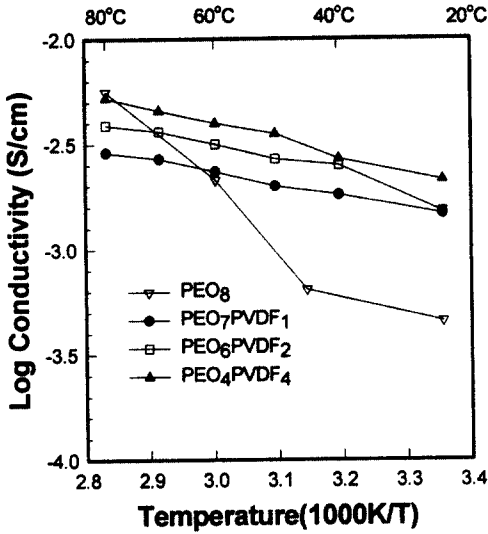


그림 1. PEO_xPVDF_yLiClO₄PC₅EC₅ 전해질의 PVDF 첨가량에 따른 이온 전도도.

Fig. 1. The effect of PVDF addition on the conductivity of PEO_xPVDF_yLiClO₄PC₅EC₅.

PEO₈LiClO₄PC₅EC₅ 전해질은 30° 부근에서 PEO-LiClO₄ complex에 의한 새로운 결정성 peak가 나타났다. 그러나, PVDF를 첨가한 PEO-PVDF-LiClO₄-PC-EC 전해질들에서는 PEO-LiClO₄ complex의 결정성 피크가 나타나지 않았다. 결국, PEO와 PVDF는 높은 혼화성을 가지며 PVDF가 PEO 고분자 전해질에 첨가되었을 때 우수한 혼화성과 PVDF의 높은 유전율로 인하여 PEO-LiClO₄ 결합력을 감소시켜 새로운 상인 PEO-LiClO₄ complex를 감소시켜주며 고분자 전해질내 이온의 해리를 촉진하여 상온에서도 우수한 이온 전도도를 나타냄을 확인할 수가 있었으며, 특히 PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅ 전해질이 상온형 고체 리튬 2차 전지용 고분자 전해질로써 사용이 가능하다고 판단되며 차후 실험은 PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅ 전해질을 선택하여 수행하였다.

전기 화학적 안정성을 측정하기 위하여 PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅ 고분자 전해질을 사용하여 (-)Li/SPE/SUS(+) cell을 구성한 후에 5.5V까지 전압을 1mV/sec의 scan rate로 상승시키면서 측정한 결과를 그림 3에 나타내었다. 그

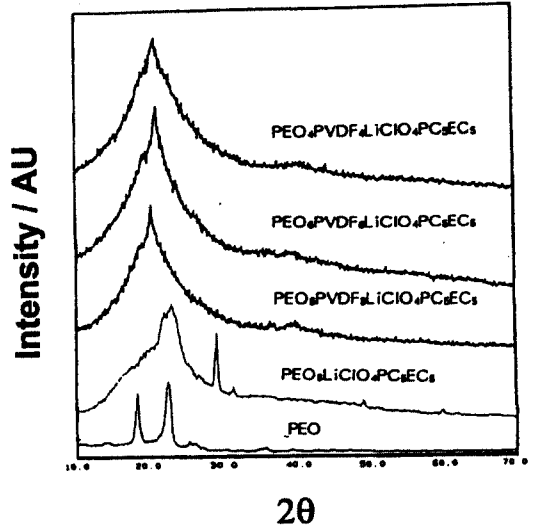


그림 2. 혼합 물비에 따른 PEO_xPVDF_yLiClO₄PC₅EC₅ 전해질의 XRD 패턴.

Fig. 2. XRD patterns of PEO_xPVDF_yLiClO₄PC₅EC₅ as a function of EO/Li⁺ ratio.

림에서 보듯이 4.4V 부근에서 미소 전류의 증가 현상을 보인후에 5V 이상에서부터 전류가 급증하는 것을 알 수 있었으며, 5V 이상에서 장시간 유지시 SPE가 갈색으로 변색된다. 이것은 열화현상이 일어남을 시사하는 것으로 생각된다. 또한 측정 전류에서 X축에 수직인 성분을 연장하여 교차점으로부터 얻어진 SPE의 분해전압은 5V 이상이다. 이러한 결과는 본 실험에서 제조한 PEO/PVDF 고분자 전해질이 4.4V까지는 전기 화학적으로 안정하며 고전압의 Li 2차전지에 사용이 가능하다고 판단된다.

그림 4는 상온에서 Li/PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅/Li cell의 시간 경과에 따른 임피던스 변화를 개로전압(open circuit voltage : OCV) 상태에서 측정한 결과이다. 고주파 영역인 30kHz에서 real 임피던스 축과 만나는 점이 PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅ 전해질 필름의 저항(3.7Ω)이며 반원의 크기는 리튬 전극과 고분자 전해질간의 계면에서의 저항 성분을 나타낸다. 그림에서 보듯이 cell 구성 후 측정된 cell 저항은 60Ω 정도였으며 고분자 전해질과 Li 전극과의 계면 저항이 고분자 전해질의 저항보다 상대적으로 크며 이러한 저항 증가는 바로

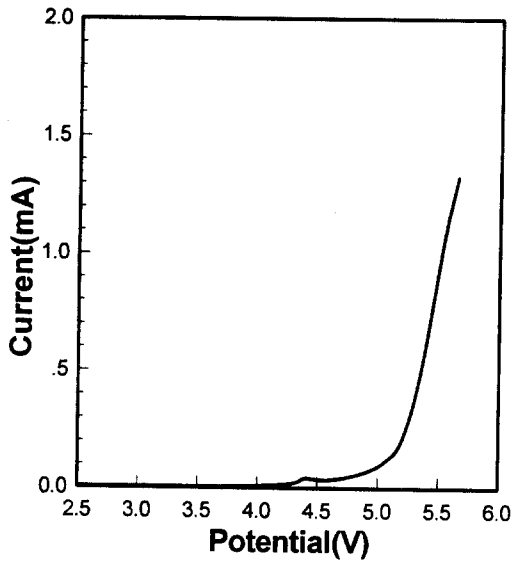


그림 3. Li/PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅/SUS cell의 전기화학적 안정성.

Fig. 3. Linear sweep voltammogram of Li/PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅/SUS cell at 25°C.

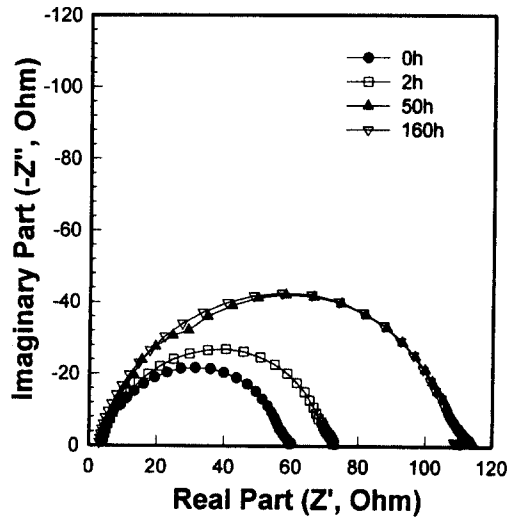


그림 4. Li/PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅/Li cell의 시간 경과에 따른 임피던스 스펙트럼.

Fig. 4. Impedance spectra of Li/PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅/Li cell as a function of the time at 25°C.

Li 계면에서의 passivation layer의 성장에 따른 cell 저항 증가로 판단된다. cell 구성 후 2시간 경과 시 계면 저항이 68Ω으로 크게 증가하였으며, 50시간 경과 후는 101Ω으로 크게 증가하였다. 그러나, cell 구성 후 160시간 경과시는 104Ω으로 증가폭이 둔화되었다. 즉, Li 전극과 접촉시 cell 저항은 수 10시간 동안에 크게 증가하였으며 Li 전극과 고분자 전해질 계면에서 성장하는 passivation layer의 형성에 기인하는 것으로 생각되며 50시간 후에 안정화되었다.

고분자 전해질로 PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅와 LiMn₂O₄ composite cathode를 사용하여 구성된 LiMn₂O₄/SPE/Li cell의 개로전압은 2.97V이었다. 이 cell을 상온에서 0.1mA/cm²의 전류밀도로 상한 전압은 4.3V로, 하한 전압은 3.0V로 첫 번째 충방전 시킨 결과를 그림 5에 나타내었다. 초기 충전 전압이 급격히 증가하다가 3.9V 영역에서부터 완만한 직선을 보이며 충전 말기인 4.2V 부근에서 크게 증가하였다. LiMn₂O₄ 활물질당 1차 충전 용량은 144mAh/g이었으며 이론 비용량에 대한 이용률은 98%로 비교적 높았다. 또한 1차 방전 용량도 133mAh/g이었으며 충방전

효율은 92%이었다.

그림 6은 LiMn₂O₄ composite를 사용한 LiMn₂O₄/PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅/Li cell의 상온에서 1차 충전시 임피던스 스펙트럼의 변화를 측정된 결과이다. LiMn₂O₄/SPE/Li cell은 60kHz에서 1Hz까지 큰 반경을 갖는 고주파부의 반원과 1Hz에서 50mHz까지의 저주파부의 영역에서의 경사를 보이는 직선이 존재하였으며 초기 cell저항은 94Ω이었다. 충전 초기 전압인 3.9V에서는 110Ω로 증가한 이후 1차 전압 평탄영역 후 전압인 4.08V에서 118Ω로 다소 증가되었다. 그러나 충전 말기 전압인 4.16V에서는 cell 저항이 90Ω으로 크게 감소하는 경향을 보였다.

또한 충전 후반부 전압인 4.08V와 4.16V에서 고주파부의 반원이 분리되어졌다. 결국, 충전시 LiMn₂O₄ composite 전극에서 Li⁺ 이온이 deintercalation 초기에는 저항이 증가하다가 Li⁺ 이온의 deintercalation되어진 양이 크게 된 충전 말기에서는 cell 저항이 감소됨을 알 수 있었다.

그림 7과 8은 LiMn₂O₄/PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅/Li cell의 상온에서 상한 전압을 4.3V로, 하한 전압을 3.0V로, 전류밀도를 0.1 및

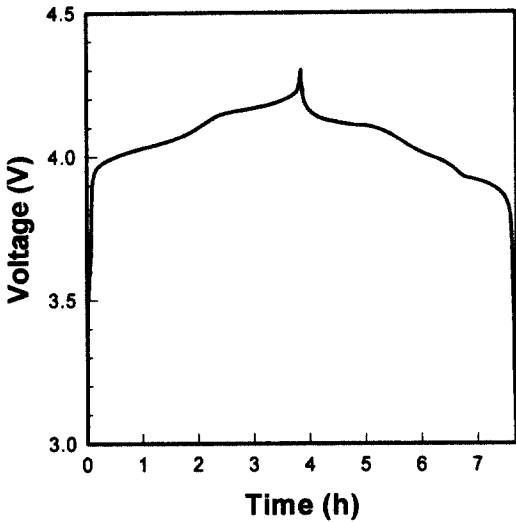


그림 5. $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{PEO}_4\text{PVDF}_4\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5/\text{Li}$ cell의 충방전 곡선.
 Fig. 5. Charge/discharge characteristics of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{PEO}_4\text{PVDF}_4\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5/\text{Li}$ cell at 25°C ($0.1\text{mA}/\text{cm}^2$).

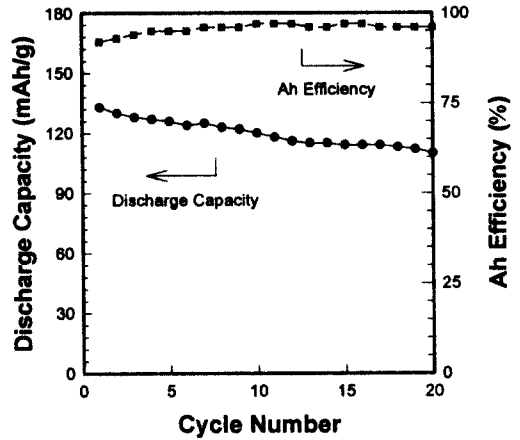


그림 7. $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 전류밀도 충방전에 따른 LiMn_2O_4 의 방전용량과 효율.
 Fig. 7. Specific capacity and Ah efficiency of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{PEO}_4\text{PVDF}_4\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5/\text{Li}$ cell with current density of $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$.

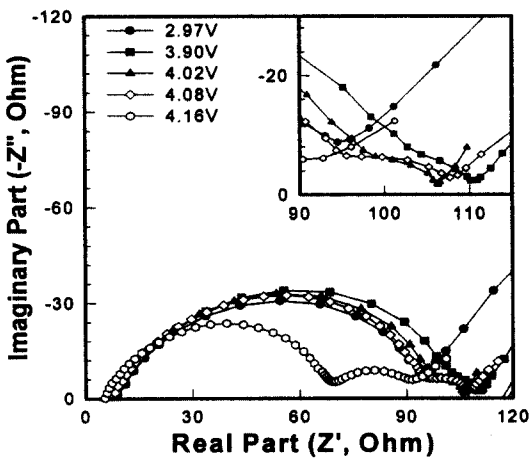


그림 6. $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{PEO}_4\text{PVDF}_4\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5/\text{Li}$ cell의 1차 충전시 임피던스 변화.
 Fig. 6. Impedance spectra of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{PEO}_4\text{PVDF}_4\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5/\text{Li}$ cell during charge process.

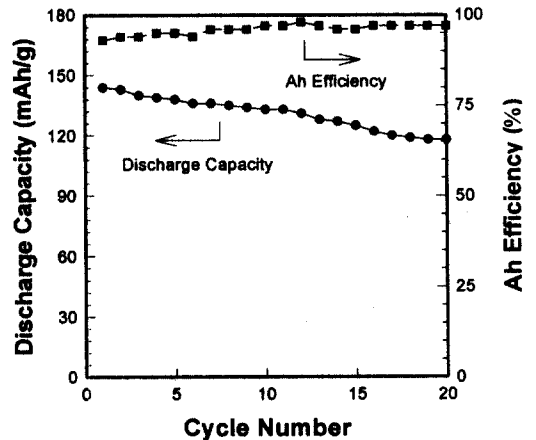


그림 8. $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 전류밀도 충방전에 따른 LiMn_2O_4 의 방전용량과 효율.
 Fig. 8. Specific capacity and Ah efficiency of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{PEO}_4\text{PVDF}_4\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5/\text{Li}$ cell with current density of $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$.

0.05mA/cm²로 각각 충방전시 얻어진 방전 용량과 충방전 효율을 나타낸 것이다. 전류밀도를 0.1mA/cm² 및 0.05mA/cm² 로 충방전시 충방전 cycle이 진행될수록 점차적으로 방전용량이 감소하다가 15번째 cycle 이후 안정화 되었다. 0.1mA/cm²로 충방전시 첫 번째 방전용량은 133mAh/g이었고 20번째 방전용량은 110mAh/g이었다. 0.05mA/cm²의 전류밀도로 충방전시는 1차 방전용량이 144mAh/g으로 이론용량의 98%로 우수한 특성을 보였으며 20번째 방전용량은 118mAh/g으로 양호한 특성을 보였다. 이러한 결과들은 본 연구에서 제조한 PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅ 전해질과 LiMn₂O₄ composite 전극이 4V급 고체 리튬 2차 전지에 활용 가능함을 확인하였으며 향후 고분자 전해질과 전극 계면특성 향상과 전극 성분에 따른 최적화 연구가 필요하리라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서 제조한 PEO/PVDF blend 고분자 전해질의 혼합물비에 따른 이온 전도도, 전기화학적 안정성, 임피던스 특성 및 LiMn₂O₄ composite cathode의 충방전 특성을 요약하면 다음과 같다.

1. 고분자 matrix로 PEO만을 사용한 PEO₈LiClO₄PC₅EC₅ 전해질보다는 PVDF를 혼합한 PEO₇PVDF₁LiClO₄PC₅EC₅ 전해질 필름이 상온에서 1.48×10⁻³S/cm으로 이온 전도도가 높게 나타났으며 PEO와 PVDF의 혼합물비를 같게한 PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅ 전해질이 상온 및 고온에서도 10⁻³ S/cm이상의 높은 이온 전도도를 나타냈다.
2. PEO/PVDF blend 고분자 전해질이 4.4V까지는 전기 화학적으로 안정하며 고전압의 Li 2차전지에 사용이 가능하다고 판단된다.
3. 고분자 전해질이 Li 전극과 접촉시 cell 저항은 수 10시간 동안에 크게 증가하였으며 Li 전극과 고분자 전해질 계면에서 성장하는 passivation layer의 형성에 기인하는 것으로 생각되며 50시간 후에 안정화되었다.
4. LiMn₂O₄/PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅/Li cell 충전시 초기에는 저항이 증가하다가 Li⁺이온의 deintercalation되어진 양이 크게 증가한 충전 말기에서는 cell 저항이 감소하였다.
5. LiMn₂O₄ composite 정극은 1차 방전용량이

144mAh/g으로 이론용량의 98%로 우수한 특성을 보였으며 20번째 방전용량은 118mAh/g으로 양호한 특성을 보였다. PEO₄PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅ 전해질과 LiMn₂O₄ composite 전극이 4V급 고체 리튬 2차 전지에 활용 가능함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학공동연구소 주관으로 수행되었음 (과제번호 : 95-79).

참 고 문 헌

1. J. R. MacCallum and C. A. Vincent : Polymer Electrolyte Reviews I, Elsevier Applied Science, New York, pp. 1-15, 1987.
2. K. Murata and K. Takeuch, "Development of Solid Polymer Electrolyte and Its Applications", Yuasa-Jiho, No. 71, pp. 4-12, 1991.
3. T. Takahashi, "古體 Ionics", 應用 物理, 49卷 1, 10號., pp. 956-974, 1980.
4. K. M. Abraham and M. Alamgir, "Ambient Temperature Rechargeable Polymer electrolyte Batteries", J. Power Source, Vol. 43-44, pp. 195-208, 1993.
5. K. M. Abraham, "Directions in Secondary Lithium Battery Research and Development", Electrochimica Acta, vol. 38, No. 9, pp. 1233-1248, 1993.
6. K. West, Y. Saide, J. Barker, B. Zach Christiansen, I. I. Olsen, R. Pynenburg, S. Skaarup, R. Koksang, "Comparison of LiV₃O₈ Cathode Materials Prepared by High Temperature and Gel Synthesis", The Electrochemical Society Proceedings, Vol. 94-28, pp. 286-296, 1994.
7. J. U. Kim, B. S. Jin, S. I. Moon, H. B. Gu and M. S. Yun, Proceeding of summer symposium on the Korea Institute of Electrical Engineers, Vol. C, pp. 1229-1232, 1994.
8. M. Watanabe, K. Sanui and N. Ogata, "Ionic Conductivity and Mobility in

- Network Polymers from Poly(propylene oxide) containing Lithium Perchlorate”, J. Appl. Phys., Vol. 57, pp. 123-128, 1985.
9. J. R. MacCallum and C. A. Vincent : Polymer Electrolyte Reviews I, Elsevier Applied Science, New York, pp. 225-226, 1987.
 10. 김종욱, 문성인, 진봉수, 구할본, 윤문수, “이온 전도성 Poly(ethylene oxide) 고분자 전해질의 전도 특성”, 전기전자재료학회논문지, Vol. 8, pp. 487-494, 1995.
 11. Jong-Uk Kim, In-Seong Jeong, Ju-Seung Kim, Gye-Choon Park, Katsumi Yoshino and Hal-Bon Gu, “Electrochemical Properties and Application of PEO/PVDF Electrolytes for All-solid State Lithium Rechargeable Battery”, Proceedings of International Solar Energy Society Solar World Congress, Vol. 3, pp. 51-59, 1997.
 12. 김종욱, 박계춘, 구할본, “리튬 고체전지용 LiMn_2O_4 Composite Cathode의 충방전 특성”, 대한전기학회 하계 학술대회논문집, Vol. D, pp. 1511-1513, 1998.