

SiO₂가 유리섬유로 보강된 고분자 겔 전해질의 전기 화학적 특성에 미치는 영향

박호철 · 김상헌 · 전종한 · 김동원 · 고장면†

한밭대학교 응용화학공학과

(2000년 10월 26일 접수 : 2001년 2월 12일 채택)

SiO₂ Effect on the Electrochemical Properties of Polymeric Gel Electrolytes Reinforced with Glass Fiber Cloth

Ho Cheol Park, Sang Heon Kim, Jong Han Chun, Dong Won Kim and Jang Myoun Ko

Department of Chemical Technology, Hanbat National University, Dukyoung-dong, Yuseong-Gu, 350-719, Taejeon, Korea.

(Received October 26, 2000 : Accepted February 12, 2001)

초 록

유리섬유(glass fiber cloth, GFC)가 보강제로 사용된 고분자 겔 전해질(polymeric gel electrolytes, PGEs)에 SiO₂를 첨가하여 전해질의 전기 화학적 특성을 조사하였다. 가소제로는 Ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC), diethyl carbonate(DEC)를, 리튬염으로는 LiClO₄를, 고분자로는 polyacrylonitrile(PAN)과 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene)(P(VdF-co-HFP))을 사용하여 80~90 μm의 두께로 전해질을 제조하였다. 제조된 전해질은 모두 상온에서 10⁻³ S/cm의 이온 전도도를 나타내었고, 4.8V까지 안정하였다. 리튬금속을 사용하여 제조된 셀의 임피던스 결과에서는 시간이 지남에 따라 모든 전해질이 부동태 피막의 성장으로 계면저항이 증가했으나, SiO₂ 첨가비율에 따라 뚜렷한 차이는 보이지 않았다. LiCoO₂와 mesophase pitch-based carbon fiber(MCF)를 각각 양극과 음극으로 사용하여 제조된 셀의 임피던스에서는 SiO₂가 첨가되지 않은 셀의 음 저항이 충전, 방전이 진행되는 동안 많은 변화를 보였으며, SiO₂가 첨가된 셀의 저항은 거의 변화되지 않았고, 계면의 변화도 적었다. 또한 방전용량에서도 SiO₂가 20%가 첨가된 전해질이 0.2C의 방전속도에 132 mAh/g의 비 용량을 나타내었고, 2C의 방전속도에서 85%의 방전용량을 유지하였다.

Abstract : SiO₂ effect on the electrochemical properties of polymeric gel electrolytes(PGEs) reinforced with glass fiber cloth(GFC) was investigated. PGEs were composed of polyacrylonitrile(PAN), poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (P(VdF-co-HFP)), LiClO₄ and three kind of plasticizer(ethylene carbonate, diethyl carbonate, propylene carbonate). SiO₂ was added to PGEs in the weight fraction of 10, 20, 30% respectively. PGEs containing SiO₂ showed conductivity of over 10⁻³ S/cm at 23°C and electrochemical stability window to 4.8V. In the impedance spectra of the cells, which were constructed by lithium metals as electrodes, interfacial resistance increased due to growth of passivation layer during storage time and remarkable difference was not observed with content of SiO₂. In the impedance spectra of the lithium ion polymer batteries consisted of LiCoO₂ and mesophase pitch-based carbon fiber(MCF), ohmic cell resistance of SiO₂-free PGE was changed continuously with number of cycle, but those of SiO₂-dispersed PGEs were not. Discharge capacity of the PGE containing 20 wt% SiO₂ showed 132 mAh/g at 0.2C rate and 85% of discharge capacity was retained at 2C rate.

Key words : Lithium batteries, Polymeric gel electrolyte, Reinforcing material, Silica, Impedance spectroscopy

1. 서 론

리튬 이온 전지에 사용되는 고분자 전해질의 성능향상에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁶⁾ 전지의 성능향상을 위해 전해질이 가져야 할 중요한 특성으로는 상온에서의 높은 이온 전도도(> 10⁻³S/cm)와 충전, 방전시 리튬이온과 전해질 계면에서

안정한 부동태 피막이 형성되어 사이클이 진행될 때 높은 가역성을 보여야 한다는 것이다.

고분자 겔 전해질은 Feuillade 와 Perche에 의해 처음으로 알칼리 금속염과 비 수용성 유기용매의 혼합물을 가소제로써 고분자에 첨가시켜 제조한 이후로 주목받는 전해질 중 하나가 되었으며,⁷⁾ 가소제의 함량이 많을수록 고분자 사슬의 운동이 활발하고 낮은 유리전이온도(T_g)를 가져 상온에서 높은 이온전도도를 갖는다. 그러나 가소제의 함량이 많아질수록 기계적 물성은 떨

†E-mail: jmko@hanbat.ac.kr

어지게 되고, 시간이 지남에 따라 누액이 발생하기도 한다.⁸⁻¹⁰⁾ 이러한 누액의 발생은 전해질의 조성을 변화시키고, 리튬이온과의 반응성을 증가시켜 피막형성에 영향을 주며, 전해질의 체적을 감소시켜 전지성능을 저하시킨다.

본 연구에서는 리튬계면특성변화와 누액완화를 위해 비 표면적이 매우 큰 충전제 SiO₂를 첨가하였다.¹¹⁻¹⁶⁾ 고분자로써 PAN, PVdF를, 가소제와 염으로써 PC, EC, DEC, LiClO₄를 사용한 겔 전해질에 기계적 물성을 증가시키기 위하여 전기 화학적으로 안정하고, 기계적 강도가 강한 GFC를 보강제로 이용하였다.^{17,18)} SiO₂첨가는 고분자 중량을 기준으로 10, 20, 30%의 비율(wt%)로 이루어 졌으며, 시간변화에 따른 리튬금속 계면의 변화와 싸이클이 진행됨에 따른 전지의 계면 변화 및 싸이클 특성을 첨가비율에 따라 비교, 분석하였다.

2. 실험

2.1 전해질의 제조

겔상의 고분자 전해질을 제조하기 위하여 고분자는 PAN(Aldrich chemicals)과 P(VdF-co-HFP)(상품명: Kynar 2801)가 5:1의 중량조성비로 사용되었고, 가소제로는 2:1:1의 혼합비로 EC, PC, DEC가, 염으로는 LiClO₄가 사용되었다. Table 1에는 전해질의 조성비와 이온전도도 값을 나타내었다. 전해질의 제조과정은 먼저 가소제에 염을 혼합하여 용해시키고, SiO₂를 첨가하여 분산시킨다. 다음 고분자를 첨가하여 혼합하고, 진공에서 혼합 시 발생된 공기방울을 제거한 후 100~110°C의 열을 가해 점성유체를 얻었다. 이를 GFC가 놓여진 유리판 사이에 casting하여 최종적으로 80~90 μm의 겔상의 고분자 필름을 제조하였다.

2.2 전기 화학적 분석

전해질의 전기 화학적 전위 안정성을 확인하기 위하여 작업전극을 stainless steel로, 상대 및 기준전극을 리튬금속으로 셀을 구성하고 linear sweep voltammetry(LSV, EG&G 273A)방법으로 0V~5V의 전위까지 1 mV/s의 주사속도로 측정하였다. 이온 전도도 및 리튬계면분석을 위한 임피던스 측정실험에는 frequency response analyzer(FRA, Auto lab.)가 사용되었다. 이온전도도 측정에는 stainless steel전극으로 셀을 구성하고, 100 kHz~1 Hz의 주파수 범위에서 측정됐으며, 계면특성실험은 리튬금속을 작업전극과 상대 및 기준전극으로 사용하고 100 kHz~10 mHz의 주파수 범위에서 10 mV, 단일 싸인파로 경과시간에 따라 측정하였다. 또한 양극으로 LiCoO₂를, 음극으로는 MCF를 사용하여 리튬이온전지(3×4cm²)를 제조하고, charge/discharge tester(Toyo co.)를 이용하여 충전, 방전 실험과 싸이클에 따른 임피던스 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에는 전해질의 전기 화학적으로 안정한 전위한계를 확인하기 위하여 Li/전해질/SS을 이용하여 LSV를 통해 측정된

결과이며, 4.8V까지 안정한 것으로 분석되었다. Figure 2는 시간의 경과에 따른 전해질의 임피던스 결과를 보여준다. 측정시간은 셀 제작 후 10일 동안 측정되었으며, 작은 저항값을 갖는 일련의 그림이 처음 측정된 결과이며, 크게 발전된 그림이 10일 경과 후 측정된 임피던스 결과이다. Figure 3에는 측정된 임피던스 결과를 등가회로 프로그램^{19,20)}을 이용하여 fitting(chi-square 5.5×10⁻⁴)한 결과이다. 그림을 살펴보면 고 주파수 영역에서 실수부(Z')축과의 교차점인 전해질의 bulk저항, R_{bulk}와 고 주파수에서 중간 주파수 영역의 크고, 일그러진 반원(depressed semicircle), 저 주파수 영역에서의 작은 반원을 볼 수 있다. 고 주파수에서 중간 주파수 영역까지 나타나는 크고, 일그러진 반원은 두 개의 반원이 겹쳐있으며, 리튬금속전극 위에서 전해질의 구성요소와 리튬과의 반응으로 생성되는 부동태 피막(passivation film)저항, R_{pf}와 축전용량, C_{pf}의 병렬조합에 의한 반원과 피막의 생성으로 Li/passivation film/전해질계면 사이에

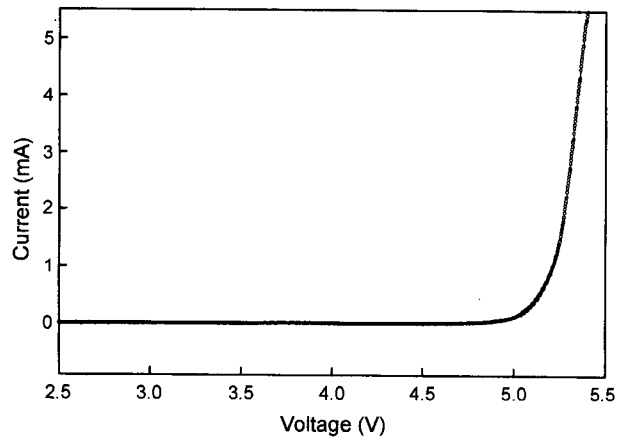


Fig. 1. Current-voltage response of stainless steel electrode in SiO₂-dispersed GFC/PGE.

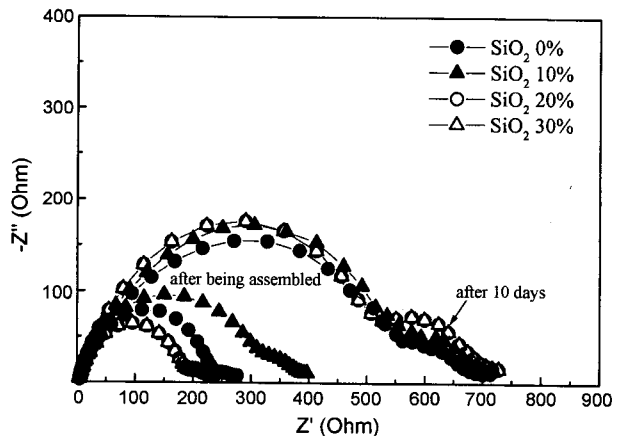


Fig. 2. Impedance spectra of SiO₂-dispersed GFC/PGEs. The electrode area is 1cm².

Table 1. Electrolyte composition and conductivities.

| sample | Composition (wt%) | | | | | | | Conductivity (S/cm at 23°C) |
|--------|-------------------|-----|----------|----|----|-----|--------------------|-----------------------------|
| | SiO ₂ | PAN | PVdF-HFP | EC | PC | DEC | LiClO ₄ | |
| 0% | 0 | | | | | | | 1.5 × 10 ⁻³ |
| 10% | 0.5 | | | | | | | 1.4 × 10 ⁻³ |
| 20% | 1.0 | 4 | 1 | 38 | 38 | 14 | 5 | 1.5 × 10 ⁻³ |
| 30% | 1.5 | | | | | | | 1.6 × 10 ⁻³ |

서 일어나는 전하 이동저항(charge transfer resistance), R_{ct} 와 전기 이중층 축전용량(double layer capacitance), C_{dl} 의 병렬조합에 의한 반원으로 구성된다. 10 Hz이하의 저 주파수 영역에서 나타나는 작은 반원은 확산에 의한 저항(diffusion resistance)을 나타낸다. 셀 제작 후 측정된 초기의 임피던스에서는 SiO_2 의 첨가량에 따른 일정한 경향성은 나타나지 않으며, SiO_2 가 10 wt% 첨가된 전해질이 가장 큰 값을 나타내었다. 그리고 모든 전해질에서 조성변화를 의미하는 시간경과에 따른 R_{bulk} 의 변화는 거의 없으며, R_p 와 R_{ct} 는 SiO_2 첨가량에 따라 서로 다른 속도로 커져 가지만 일정시간(7일) 이후의 임피던스에서는 첨가량에 따라 큰 차이는 보이지 않았다.

Figure 4에는 0~40cycle까지 리튬이온전지의 임피던스 결과로 심하게 일그러진 반원을 갖는다. 이는 사이클이 진행되면서 전극표면에 여러 종의 복합필름계가 생성됨을 말한다. SiO_2 가 첨가되지 않은 전해질(a)은 사이클에 따라 계면의 구조적 변화를 가져오며, 셀 저항의 증가를 보인다. 반면 SiO_2 가 첨가된 전

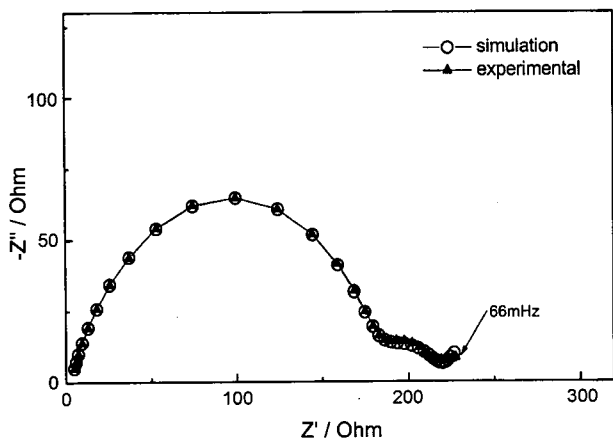


Fig. 3. Impedance spectra comparison of experimental polt with fitting data.

해질은 보다 적은 셀 저항을 가지며, SiO_2 가 10%첨가된 전해질(b)은 사이클이 진행됨에 따라 계면저항이 감소한다. 이러한 계면저항의 감소는 표면에서 반응하여 생성되는 고체상 피막과 전극간의 morphology change가 주된 요인으로 사려된다. 예컨대, 표면에 생성된 피막성분들(A, B)의 grain boundary에서의 이온 전도는 두상 전도(A→B: two phase conducting)로 빠르게 일어나며, 완전하게 밀집되지 못한, 또는 결함이 있는 상태에서 야기되는 전도는 삼상 전도(A→air→B: triple phase conducting)로 느리게 일어나게 된다. 따라서 고체상간의 계면저항의 감소는 다공도의 증가로 인한 밀집되고, 일정한 층(uniform layer)이 형성되었을 때 ion transfer시 저항이 작아지고, 유기 전해액과의 접촉도 줄여, 반응에 의한 필름성장을 억제한다. SiO_2 첨가량이 20%(c), 30%(d)인 전해질의 임피던스는 0~40cycle까지 큰 변화를 보이지 않아, 생성된 피막의 구조가 안정됨을 보였으며, 충 방전이 진행되는 동안 SiO_2 첨가량에 따라 셀에 형성되는 피막의 형태가 달라지는 것을 확인하였다. 이러한 리튬이온전지에서 사이클이 진행되는 동안 일어나는 계면의 변화는 시간경과에 따라 측정된, 주목할만한 계면의 차이를 보이지 않았던, 리튬금속에서의 임피던스 결과와는 다른 양상을 나타내었다.

Figure 5, 6에는 각각의 전해질로 구성된 리튬 이온 고분자 전지의 충전, 방전한 곡선과 방전속도에 따른 특성을 비교한 것이다. 4.1V까지 constant current(CC)를 가한 후 constant voltage로 전류값이 충전전류의 1/10이 될 때까지 충전하고, 방전은 CC모드로 하였다. Figure 5를 보면 0.2C의 방전속도에서 SiO_2 가 첨가된 전해질이 첨가되지 않은 전해질보다 나은 방전 특성을 나타내었다. 또한 임피던스 결과에서 계면의 변화에 따른 저항의 감소를 보인 10%의 SiO_2 가 첨가된 전해질(b)이 131 mAh/g을, 안정한 피막 형성을 보여준 20%첨가된 전해질(c)이 132 mAh/g을 방전하였으며, 20%첨가된 전해질(c)의 임피던스와 형태는 비슷하지만 계면저항이 보다 큰 30%첨가된 전해질(d)은 124 mAh/g의 용량을 나타내었다. Figure 6의 2C속도의 방전결과에서도 SiO_2 가 첨가된 전해질이 나은 속도특성을 보여

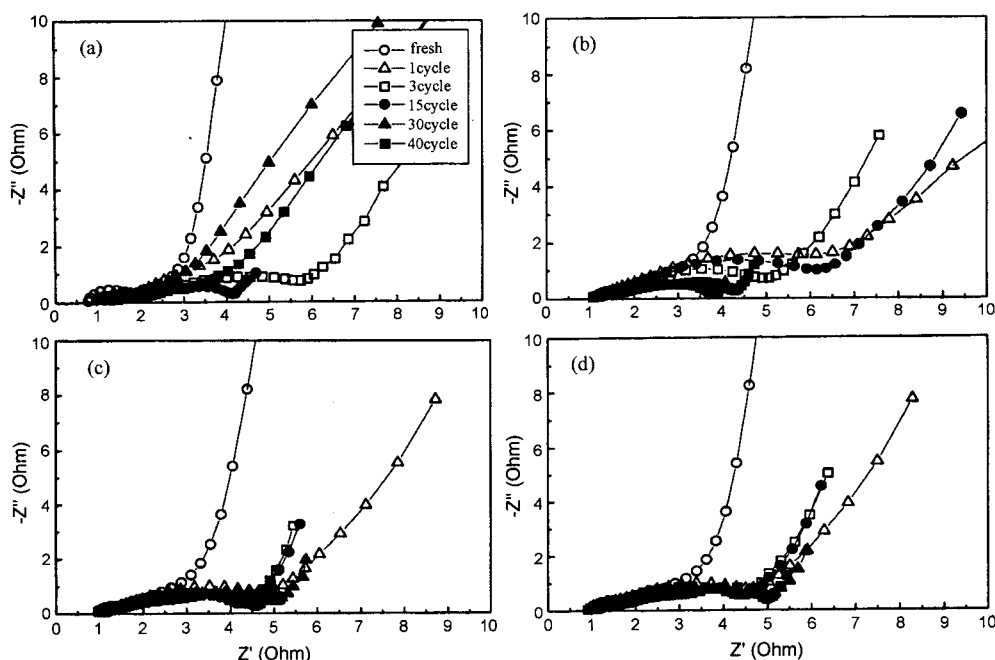


Fig. 4. Impedance spectra of Li-ion polymer batteries at different cycles(a. SiO_2 -free, b. SiO_2 10wt%, c. SiO_2 20%, d. SiO_2 30%).

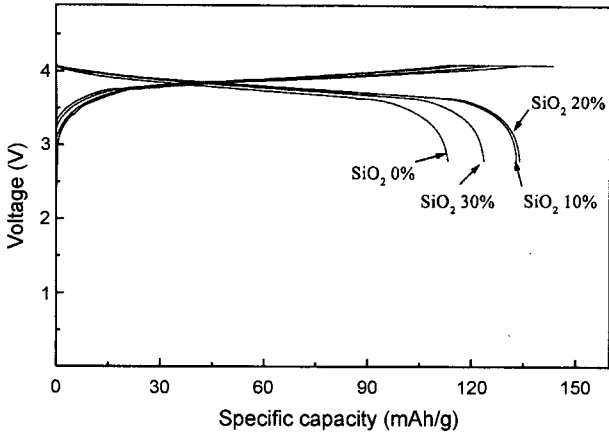


Fig. 5. Charge/discharge profiles of Li-ion polymer batteries at 0.2C rate.

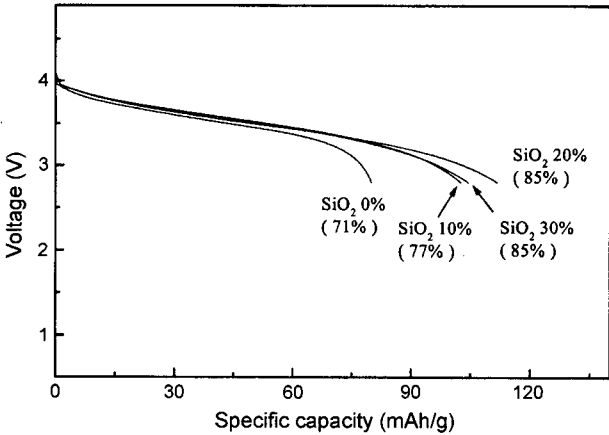


Fig. 6. Discharge profiles of Li-ion polymer batteries at 2C rate.

주었으며, SiO₂가 20%와 30%가 첨가된 전해질이 0.2C 방전용량의 85%를 유지하였다.

4. 결 론

SiO₂를 유리섬유가 보강된 전해질에 첨가하여 그 전기 화학적 특성을 분석하였다. 사용된 전해질은 전기 화학적으로 4.8V 까지 안정하였다. 리튬금속을 이용하여 시간변화에 따라 측정된 임피던스 실험에서는 SiO₂의 첨가비율에 따라 계면의 큰 차이는 보이지 않았지만, 각각의 전해질로 구성된 리튬이온전지의 임피던스에서는 사이클이 진행되는 동안 계면이 변화되는 것을 확인할 수 있었으며, SiO₂의 첨가량에 따라 차이를 나타내었다. 또한 SiO₂가 첨가된 전해질의 셀 저항이 첨가되지 않은 전해질

보다 적었으며, 이러한 결과들은 리튬이온전지의 성능에서도 차이를 보였고, 이와 같은 차이를 명확히 설명하기 위해서는 리튬 금속에서와는 달리 충 방전이 진행됨에 따른 리튬이온전지의 계면 생성 및 변화에 보다 많은 분석이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 국립 한밭대학교 교내학술연구 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. M. Yoshizawa, E. Marwanta and H. Ohno, *Polymer*, **41**, 26, 9049 (2000).
2. S. Panero and B. Scrosati, *J. Power Sources*, **90**, (1), 13(2000).
3. Zhaoyin Wen, Takahito Itoh, Motoka Ikeda, Nobuyuki Hirata, Masataka Kubo and Osamu Yamamoto, *J. Power Sources*, **90**, (1), 20 (2000).
4. Giovanni Battista Appetecchi, Fausto Croce, Paola Romagnoli, Bruno Scrosati, Udo Heider and Ruediger Oesten, *Electrochem. Communications*, **1-2**, 83(1999).
5. V. de Zea Bermudez, L. Alcacer, J. L. Acosta and E. Morales, *Solid State Ionics*, **116**, 3-4, 197(1999).
6. Z. Jiang, B. Carroll and K. M. Abraham, *Electrochimica Acta*, **42**, 17, 2667(1997).
7. G. Feuillade and P. H. Perche, *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 63(1975).
8. E. Tsuchida, H. Ohno, K. Tsunemi, *Electrochim Acta* **28**, 591(1983).
9. G. Nagasubramanian, A.I. Attia, G. Halpert, *J. Appl. Electrochem.*, **24**, 298(1994).
10. W. Gorecki, R. Andreani, M. Abraham, C. Berthier, *Solid State Ionics*, **18-19**, 295(1986).
11. J. R. MacCallum and S. Seth, *European Polymer Journal*, **36**, 11, 2337(2000).
12. H. J. Walls, Jian Zhou, Jeffrey A. Yerian, Peter S. Fedkiw, Saad A. Khan, Micah K. Stowe and Gregory L. Baker, *J. Power Sources*, **89**, (2), 156(2000).
13. Jiang Fan, Srinivasa R. Raghavan, Xi-Yun Yu, Saad A. Khan, Peter S. Fedkiw, Jun Hou and Gregory L. Baker, *Solid State Ionics*, **111**, 1-2, 117(1998).
14. S. Rajendran and T. Uma, *Materials Letters*, **45**, 3-4, 191(2000).
15. Binod Kumar and Lawrence G. Scanlon, *Solid State Ionics*, **124**, 3-4, 239(1999).
16. K. M. Nairn, A. S. Best, P. J. Newman, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Solid State Ionics*, **121**, 1-4, 115(1999).
17. W. Krawiec, L. G. Scanlon Jr., J. P. Fellner, R. A. Vaia, S. Vasudevan and E. P. Giannelis, *J. Power Sources*, **54**, 2, 310(1995).
18. H. C. Park, J. H. Chun, S. H. Kim, J. M. Ko, S. I. Jo, H. J. Sohn, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **3**, 2, 100(2000).
19. H. C. Park, Jong Han Chun, Sang Hern Kim, Jang Myoun Ko, Soo Ik Jo, Jae Sik Chung, H. J. Sohn, *J. Power Sources* **92**, 272(2001).
20. B. A. Boukamp, *Solid State Ionics*, **20**, 32(1986).
21. B. A. Boukamp, *Solid State Ionics*, **18-19**, 136(1986).