

## 리튬고분자 이차전지의 전기적 전기화학적 특성

박수길·박종은·손원근\*·류부형\*\*·이주성\*\*\*

충북대학교 공업화학과·충남대학교 고분자공학과\*·동국대 산업안전공학과\*\*  
한양대학교 공업화학과\*\*\*

The new type polymer electrolyte composed of polyacrylonitrile(PAN) based polymer electrolyte contain  $\text{LiClO}_4\text{-EC/PC}$  and  $\text{LiPF}_6\text{-EC/PC}$  were developed for the weightless and long or life time of lithium polymer battery system with using polyaniline electrode. The gel type electrolytes were prepared by PAN at different lithium salts in the glove box. We prepared for polymer electrolyte with knife casting method. The minimum thickness of PAN gel electrolyte for the slim type is about  $<400\sim 500\mu\text{m}$ . These gel electrolytes showed good compatibility with lithium electrode. The test cell of Li/polymer electrolyte/Lithium cobalt oxide solid state cell which was prepared by different lithium salt was reaserched by electrochemical technique. Resistance of polymer electrolyte which consist of  $\text{LiClO}_4$  is more less than that of  $\text{LiPF}_6$  and cycle life is more longer than that of  $\text{LiPF}_6$ .

### 1. 서론

정보 산업화 사회에서 전자기기의 고성능화 및 소형화에 따라 안정적이고 장시간 에너지를 공급할수 있는 리튬이차전지 기술에 대한 연구가 활발히 진행중이다. 전극물질인 금속산화물, 금속칼코겐등이 주로 사용되고 있으며 최근에는 전도성 고분자를 전극물질로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행중이다. 리튬은 낮은 산화환원 ( $-3.05\text{V vs SHE}$ )을 갖고 있는 원자량이 ( $6.94\text{g}$ )작기 때문에 중량당 이론 에너지 밀도가  $3.86\text{Ah/g}$ 으로 매우 높기 때문에 전지의 음극물질로서 가장 매력적인 물질이다.

그러나 리튬금속은 물, 알콜등과 격렬하게 반응하여 수소와 열을 발생하고 이로 인하여 화재와 폭발의 위험성이 있기 때문에 안정성의 면에서 특히 주의 하여야 하고 반응성의 수소를 포함하지 않는 유기용매를 전해질로 사용하여야한다. 리튬이온전지 및 리튬고분자전지의 새로운 양극활물질로 사용하여 높은 용량을 얻기 위한 연구가 진행중이다.  $\text{LiCoO}_2$ 는 Layered structure를 가지며 이론용량은  $274\text{mAh/g}$ 이며 전력밀도는  $1070\text{Wh/g}$ 으로서 평균전압은  $3.9\text{V vs Li/Li}^+$ 이다. 이 물질은

SONY, TOSHIBA에서 리튬이온전지의 양극재료로 채택되어 상용화 되었다. 이 활물질의 장점은 전자에 의한 전도도가 크기 때문에 도전재인 carbon의 함량이 적어도 되고 충방전시 전위의 변화가 가장 완만하고 합성이 비교적 용이하며 층간구조를 가지므로 리튬이온의 확산이 쉽다. 따라서 전류밀도를 크게할수 있는 장점을 가지고 있다.

하지만 액체전해질을 이용한 리튬이차 전지는 가공의 면에서 많은 제한을 가지고 있으며 폭발의 위험성도 있다. 이러한 액체전해질을 사용한 전지의 단점을 극복하기 위해서 고분자물질을 전해질로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행중이며 대표적인 물질로는 PEO, PAN, PMMA등의 고분자와 액체가소제인 EC, PC등과 리튬염등을 액체전해질을 대신할 전해질로 사용하고 있다. 본연구에서는 리튬전이 금속산화물과 고분자 전해질 그리고 리튬으로 구성된 전지계를 구성하여 이에 대한 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 양극의 제조

양극으로 사용되는 결정성 LiCoO<sub>2</sub>는 Merck사의 제품을 이용하였다. 바인더로는 PVdF(polyvinylidene fluoride)를 상용하였고 도전제로는 Ketjen Black을 사용하여 85:10:5의 무게비율로 정량하여 넣고 충분히 교반한 후 이 상태의 slurry를 약 110°C로 가열한후 Al foil(50 $\mu$ m)위에 캐스팅한 후 직경 16mm의 크기로 제단하여 전극으로 사용하였다. 전극의 평균 두께는 120 $\mu$ m였고 사용된 활물질의 양은 0.03g정도였다.

### 2.2 Solid polymer electrolyte

고분자 전해질은 PAN/EC/PC/LiClO<sub>4</sub>와 PAN/EC/PC/LiPF<sub>6</sub>로 구성되어있다. LiClO<sub>4</sub>와 LiPF<sub>6</sub>를 EC, PC혼합용매에 용해한 후 PAN을 첨가하며 용해시킨 후 120°C의 온도에서 1시간동안 교반한후 점성의 액체를 stainless기판위에 일정두께로 캐스팅한 후 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 건조 후 두께 약 250 $\mu$ m의 박막형의 투명하고 sticky한 특성을 갖는 고분자 전해질을 제조하였다. 각각 고분자 전해질의 무게분율은 LiClO<sub>4</sub>(9.7wt%)/PC(44.3wt%)/EC(33.3wt%)/PAN(12.6wt%)의 조성을 갖는 전해질을 제조하였고 LiPF<sub>6</sub>의 경우도 같은 방법과 조성으로 제조되었다.

### 2.3 Cell의 제작

양극 집전체로서는 Al foil(50 $\mu$ m) 음극집전체로서는 Cu foil(100 $\mu$ m)를 사용하였고 양극으로는 LiCoO<sub>2</sub> 그리고 고분자 전해질로는 (PAN)polyacrylonitrile을 바탕으로 한 호스트 고분자를 lithium foil사이에 넣고 전지를 제작하였다.

전이금속산화물 cathode/SPE/lithium로 구성된 전지를 CR2016의 전지 케이스에 조립하여 test를 실행하였다. 전지 구성도를 Fig. 1에 나타냈다.

이 모든 과정은 수분과 산소의 영향을 배제하기 위하여 Ar이 충전된 dry box에서 행하였다.

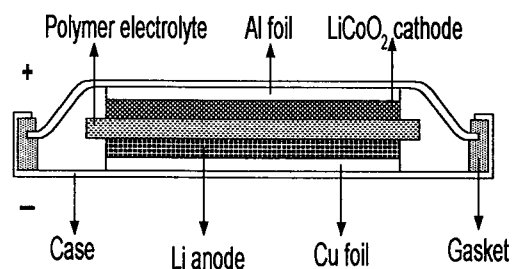


Fig. 1 Apparature of coin type cell.

## 2.4 충방전 시험

LiCoO<sub>2</sub>/SPE/Li전지의 충방전 특성은 정전류·정전압 충방전시험기(Toyo system)을 사용하여 3.0V~4.2V 전위 영역에서 정전류 충방전을 행했다.

## 3. 결과 및 고찰

### 임피던스 측정

SPE자체의 저항은 그림 2, 그림 3에 나타냈다. PAN을 전해질로 하여 이용한 전지의 임피던스 결과를 나타냈다. 측정한 결과 LiClO<sub>4</sub>를 리튬염으로 사용한 전해질의 저항이 LiPF<sub>6</sub>를 전해질로 사용한 전해질의 저항보다는 낮은 것을 알수 있었다. 이는 LiClO<sub>4</sub>가 리튬염을 사용한 전해질이 균일하게 분산되어서 고분자 전극과의 밀착성과 상용성이 LiPF<sub>6</sub>보다 뛰어나기 때문이라고 생각된다.

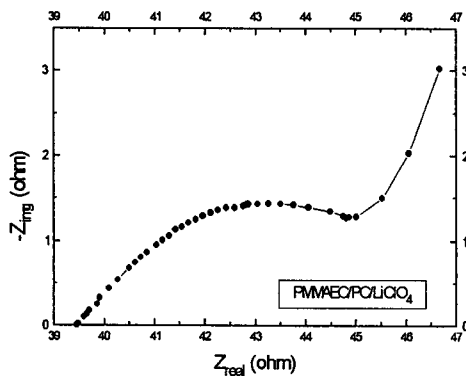


Fig. 2 Ac impedance spectra at OCV of the LiCoO<sub>2</sub>/(PAN/EC/PC/LiClO<sub>4</sub>)/Li cell

고분자 전해질의 저항은 전해질의 리튬염으로 LiClO<sub>4</sub>를 사용한 전해질의 경우가 LiPF<sub>6</sub>를 리튬염으로 사용한 전해질의 저항값 보다도 작은 것을 확인하였다. 이 들의 결과로 알수 있듯이 LiClO<sub>4</sub>를 사용한 전지

의 저항이 LiPF<sub>6</sub>를 사용한 전지의 저항보다도 작으므로 전지의 충방전 용량과 싸이클 수명에도 LiClO<sub>4</sub>를 사용한 전지의 성능이 더욱 우수할것으로 생각된다.

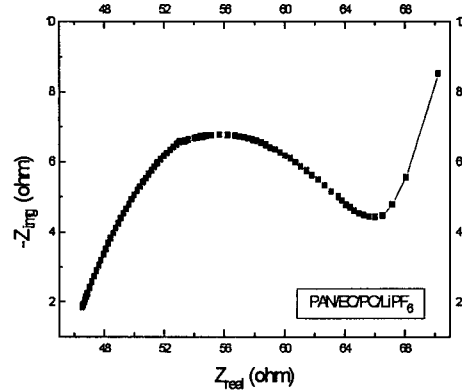


Fig. 3 Ac impedance spectra at OCV of the LiCoO<sub>2</sub>/(PAN/EC/PC/LiPF<sub>6</sub>)/Li cell

Table 1. Impedance results

	Rs	Rp	R <sub>F</sub> (Rs-Rp)
PAN/EC/PC/LiPF <sub>6</sub>	46Ω	69Ω	23Ω
PAN/EC/PC/LiClO <sub>4</sub>	39.4Ω	47.4Ω	8Ω

임피던스에 대한 결과를 표 1에 나타냈다.

Rs : 고분자 전해질의 저항

R<sub>F</sub> : 전하전달 저항

결과와 같이 LiClO<sub>4</sub>의 Rs 의값은 약 7Ω정도 작았고 R<sub>F</sub>의값은 15Ω정도가 작은 것을 확인할수 있었고 LiPF<sub>6</sub>의 경우는 작은 것을 알수 있고 Rp의 경우는 18Ω정도 LiClO<sub>4</sub>보다 큰 것을 확인하였다.

LiClO<sub>4</sub>를 리튬염으로 사용한 전지의 싸이클수명이 LiPF<sub>6</sub>를 사용한 전지보다도 더 길었으며 이는 위에서 설명과 잘일치함을 알수 있었다.

이는 전지의 전압이  $\text{LiPF}_6$ 를 사용한 리튬염의 경우가 일반적으로 오래 나타남을 알 수 있고  $\text{LiClO}_4$ 는 사이클 성능이  $\text{LiPF}_6$ 보다는 높은 것으로 나타났다.  $\text{LiClO}_4$ 의 경우 사이클의 반복 동안에 전지의 내부저항의 증가로 인해서 전지의 전압이 감소하였다.

#### 4. 결론

고분자 전해질은 PAN에 각각의 리튬염 즉  $\text{LiClO}_4$ 와  $\text{LiPF}_6$ 를 사용했을 때  $\text{LiClO}_4$ 를 리튬염으로 사용했을 때 전해질 자체의 저항이  $\text{LiPF}_6$ 보다는 작고 고분자 전극과 고분자 전해질과의 상용성이 좋으므로 인해서 전지의 사이클수명에 영향을 주는 것을 알 수 있었고 실제 충방전 결과  $\text{LiClO}_4$ 를 리튬염으로 사용한 전지의 사이클성능이  $\text{LiPF}_6$ 를 사용한 것보다는 더 안정되고 긴 수명을 유지하는 것을 알 수 있었다. 또한  $\text{LiClO}_4$ 를 리튬염으로 사용한 전지의 사이클성능이  $\text{LiPF}_6$ 보다 증가함을 알 수 있었다.

이는  $\text{LiPF}_6$ 의 리튬염이 충방전을 반복하게 됨에 따라 전지의 내부저항의 증가로 인하여 발생하는 것이라고 생각도니다.

#### 감사의 글

본 연구는 정보통신 연구과제 대학기초연구지원사업(과제번호:U96-156)에 의해 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

#### 참고문헌

- 1) F. Coowar et al. J. Power Sources 179-186(1996)
- 2) L. Yang et al., Solid State Ionic, 40/41, 616 (1990)
- 3) D. Peramunage, D. M. Pasquariello and K. M. Abraham, J. Electrochem. Soc. 142, 1789(1995)

- 4) M. Hiratani, K. Miyauchi, T. Kudo, Solid State Ionics, 28-30, 1431 (1988)
- 5) I. D. Raistric, Solid State Ionics, 18/19, 40 (1984)
- 6) J. Mizusaki, K. Arai, K. Fueki, Solid State Ionics, 11, 203 (1983)
- 7) K. Kiukkola, C. Wagner, J. Electrochem. Soc., 104, 308, 379 (1957)
- 8) C. Wagner, Proc. CITCE 7th, p. 361 (1955)
- 9) J. Mizusaki, K. Fueki, Rev. Chim. Minerale, 17, 356 (1980)
- 10) J. Mizusaki, K. Fueki, T. Mukaibo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 694 (1978)