

## Poly(acrylonitrile)-Li계 폴리머 전해질의 전기화학적 성질

김형선<sup>†</sup> · 조병원 · 윤경석 · 전해수\*

한국과학기술연구원 화공연구부  
\*고려대학교 공과대학 화학공학과  
(1996년 1월 12일 접수, 1996년 8월 22일 채택)

## Electrochemical Properties of Poly(acrylonitrile)-Li Based Polymer Electrolyte

Hyung-Sun Kim<sup>†</sup>, Byung-Won Cho, Kyung-Suk Yun and Hai-Soo Chun\*

Div. of Chem. Eng., KIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., Korea University, 1, Anam-dong, Sungbuk-ku, Seoul 136-701, Korea

(Received 12 January 1996; accepted 22 August 1996)

### 요 약

Polyacrylonitrile(PAN) 매트릭스에  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$  등의 리튬염과 ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC) 유기용매 등이 캡슐화된 폴리머 전해질의 전기화학적 특성을 조사하였다. 모든 조성의 폴리머 전해질의 이온 전도도는 상온에서  $10^{-1}$ ~ $10^{-4}$  S/cm 범위를 나타냈다. 리튬 전극과 폴리머 전해질간의 시간에 따른 계면 저항은 EC/PC의 유기용매비가 75 : 25일 때 가장 안정한 것으로 나타났다. 이 용매비에서  $\text{LiPF}_6$  리튬염을 갖는 폴리머 전해질의 이온 전도도 및 계면 저항은 시간에 따라 안정한 값을 보였다. 이 전해질은 4.3 V(vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )까지 전기화학적으로 안정하였고 따라서 리튬 폴리머 전지에 적용 가능한 것으로 나타났다. 폴리머 전해질들에서 리튬 이온의 확산계수는  $4 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/sec이며 교환 전류밀도는 시간에 따라 감소하는 것으로 나타났다.

**Abstract**—The electrochemical properties of polymer electrolyte encapsulated  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$  lithium salts and ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC) organic solvent in polyacrylonitrile(PAN) matrix were investigated. The ionic conductivity of polymer electrolyte of all the composition showed in the range  $10^{-1}$ ~ $10^{-4}$  S/cm at room temperature. The interfacial resistance between lithium electrode and polymer electrolyte with time was the most stable when EC/PC organic solvent ratio is 75 : 25. The ionic conductivity and interfacial resistance of polymer electrolyte containing lithium salt  $\text{LiPF}_6$  in this solvent ratio showed stable value with storage time. This electrolyte was electrochemically stable up to 4.3 V(vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), so that it could be apply to lithium polymer battery. The diffusion coefficient of lithium ion in polymer electrolytes was  $4 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/sec and the exchange current density decreased with time.

**Key words:** Lithium Battery, Polymer Electrolyte

### 1. 서 론

최근에 리튬 2차전지에 적용하기 위한 폴리머 전해질의 합성과 그 특성을 파악하기 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다[1-5]. 폴리머 전해질로 구성된 리튬 2차전지는 기존의 액체 전해질로 구성된 전지에 비하여 제조공정이 용이하며 값싸게 제조할 수 있고 크기라든지 모양을 마음대로 변형시킬 수 있다. 또한 단위무게당 에너지 밀도 및 동력 밀도가 훨씬 크다. 이러한 장점을 갖고 있는 폴리머 전해질은 상온에서 이온 전도도가  $10^{-1}$  S/cm 이상이어야 하며 리튬 폴리머 전지가 3 V 이상의 높은 전위에서 구동되는 관계로 인하여 전기화학적 안정성이 높아야 한다. 또한 기계적, 열적 안정성이 우수해야 하고 리튬 음극과 양극간에 화학적인 적합성(compatibility)이 있어야만 리튬 2차전지에 응용이 가능하다.

Armand 등[6]에 의해 처음으로 소개된 poly(ethylene oxide)[PEO]와 리튬염의 착체로 구성된 폴리머 전해질은 60 °C 이상의 고온에서는 높은 이온 전도도를 유지하나 상온에서는 이온 전도도가 낮기 때문에 근래에는 제3세대 폴리머 전해질로써 액체 전해질을 모체로 하는 젤(gel) 형태의 폴리머 전해질이 개발되고 있다. 쌍극자 모멘트를 갖는 poly(acrylonitrile)[PAN], poly(vinylidene fluoride)[PVDF], poly(methyl methacrylate)[PMMA] 등의 폴리머들을 이용한 젤 형태의 전해질은 유기용매에 용해된 리튬염이 폴리머 매트릭스내에 존재하는 형태로써 1975년에 Feuillade와 Perche[7]에 의해 처음으로 소개되었다. 이후에 Watanabe[8] 등은 PAN계 폴리머 전해질의 이온 전도도 특성은 PAN과 리튬염의 몰비보다는 유기용매와 리튬염의 몰비에 좌우되며 몰비가 2일 때 이온 전도도는 상온에서  $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$  S/cm를 갖는다고 보고한 바 있다. Abraham 등[9]은 유기용매와

리튬염의 물비를 증가시킴으로써 상온에서  $10^{-3}$  S/cm의 이온 전도도를 갖는 것을 얻는데 성공하였다. PAN계 폴리머 전해질에 이용되고 있는 유기용매들은 ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC),  $\gamma$ -butyrolactone( $\gamma$ -BL) 등인데 이것들은 PAN과 용해도 변수(solubility parameter)값이 유사하기 때문이다. 또한 끓는 점이  $240^{\circ}\text{C}$  이상으로 높고 에테르계의 유기용매에 비하여 전기화학적 안정성이 크기 때문에 리튬 2차전지에 많이 이용되고 있다.

리튬 2차전지에 주로 사용되는 리튬염들은  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  등의 음이온의 크기가 비교적 크고 격자 에너지값이 작은 것으로서 유기용매에 쉽게 용해될 수 있는 것들이다. 그러나 이러한 리튬염들은 이온 전도도, 열적 안정성, 음극과 양극에서의 전기화학적 안정성 등의 성질이 각기 다르며 특히 리튬 2차전지에 있어서 충방전 효율과 수명에 지대한 영향을 끼친다.

본 연구에서는 PAN을 matrix로 하여  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$  등의 리튬염과 EC, PC 등의 유기용매 혼합비에 따라 제조된 폴리머 전해질의 이온 전도도, 리튬 전극과의 계면 특성, 전위-전류 특성 등의 전기화학적 성질들을 파악하여 리튬 2차전지에 대한 적용 가능성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 폴리머 전해질의 제조

PAN계 폴리머 전해질에 사용된 PAN(밀도:  $1.21\text{ g/cm}^3$ , Polyscience)은 비정질상이며 평균 분자량은 150,000이다. 또한 사용된 리튬염들은  $\text{LiClO}_4$ (99%),  $\text{LiBF}_4$ (98%),  $\text{LiAsF}_6$ (98%),  $\text{LiPF}_6$ (98%) 등으로 Aldrich사에서 구입되었다.  $\text{LiClO}_4$  리튬염은 진공조건에서 열처리하여 수분을 제거하였으며 이외의 리튬염들은 전처리 없이 이용하였다. 젤 형태의 폴리머 전해질을 제조하기 위하여 molecular sieve  $5\text{ \AA}$ 로 수분이 제거된 EC(98%, Aldrich), PC(99%, Aldrich)가 일정하게 혼합된 용매에 대하여 일정량의 PAN과 리튬염을 첨가하여 장시간 혼합하였다. 완전히 균일한 혼합이 이루어진 후에  $120^{\circ}\text{C}$  까지 서서히 가열하여 녹인 다음 이를 예열된 SS(stainless steel)판에 붓고 doctor blade를 이용하여 두께  $100\text{ }\mu\text{m}$  내외의 폴리머 전해질을 제조하였다. 이상의 모든 실험은 수분이 없는 Ar가스로 충전된 glove box(model: 130-40.20.VAC)안에서 실시하였다.

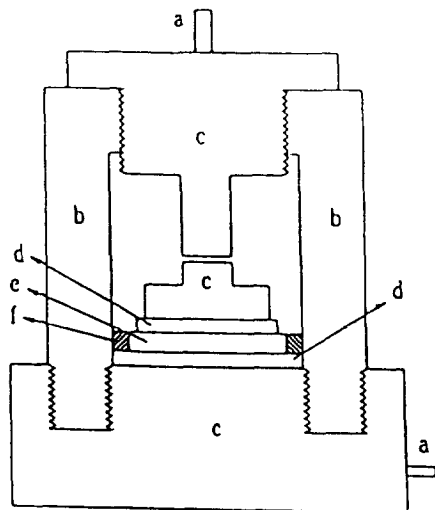


Fig. 1. Two-electrode experimental apparatus.

- |                |                        |
|----------------|------------------------|
| a: SS terminal | d: Electrode           |
| b: Teflon body | e: Polymer electrolyte |
| c: SS body     | f: Teflon ring         |

### 2-2. 실험장치

Fig. 1은 폴리머 전해질들의 이온 전도도를 비롯한 전기화학적 특성을 파악하기 위한 2 전극 실험장치이다. 실린더형의 이 장치는 위쪽 부분과 아래쪽 부분은 SS 재질로 되어 있으며 가운데 실린더 부분은 전기적인 절연 효과를 주기 위해 테프론 재질로 구성되어 있다. Fig. 2는 3 전극 실험장치를 나타낸 것으로서 전해질인 구성 및 재질은 2 전극 실험장치와 유사하나 기준 전극을 설치하기 위하여 실험장치 상단 부분에 홈을 추가로 만들어 연결하여 사용하였다.

### 2-3. 이온 전도도 측정

폴리머 전해질의 이온 전도도는 Fig. 1과 같은 장치를 이용하여 AC impedance법으로 측정하였다. AC impedance 측정은 SI 1286 Electrochemical Interface와 SI 1260 impedance/gain phase analyser (Schlumberger)를 IBM computer와 연결하여 이용하였다. 이때 섭동 전위(perturbation voltage)는  $10\text{ mV}$ 로 하였으며 주파수 범위는  $65\text{ kHz}$ - $0.1\text{ Hz}$ 로 설정하였다. 사용된 전극은 백금 전극, SS 전극 및 리튬 전극 등이다. 차폐(blocking) 전극인 백금, SS 전극과 nonblocking 전극인 리튬 전극을 이용하여 이온 전도도 측정뿐만 아니라 폴리머 전해질과 리튬 전극 사이에서의 계면 특성을 함께 AC impedance법으로 측정하였다.

### 2-4. 전위-전류 특성 측정

폴리머 전해질의 전기화학적 안정성 및 리튬의 전착-용해 과정을 파악하기 위하여 Fig. 2와 같은 장치를 이용하여  $-0.2$ - $4.5\text{ V}$ (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) 전위구간에서 실시하였다. 작업 전극으로는 SS 전극이, 기준 전극 및 상대 전극으로는 두께  $125\text{ }\mu\text{m}$ 의 리튬(순도 99.9%, Cyprus Foote Mineral) 전극이 사용되었다. PAR 173 Potentiostat/Galvanostat와 PAR 175 Universal Programmer를 이용하여  $5\text{ mV/sec}$ 의 주사속도로 전위를 변화시켰으며 기록은 X-Y recorder(type 3036, YEW)를 이용하였다. 또한 Fig. 1과 같은 장치를 이용하여 리튬 전극과 폴리머 전해질간의 분극 특성을 파악하여 이를 토대로 전기화학적 변수를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

PAN계 폴리머 전해질에 대한 명명과 성분, 조성, 사용된 EC/PC

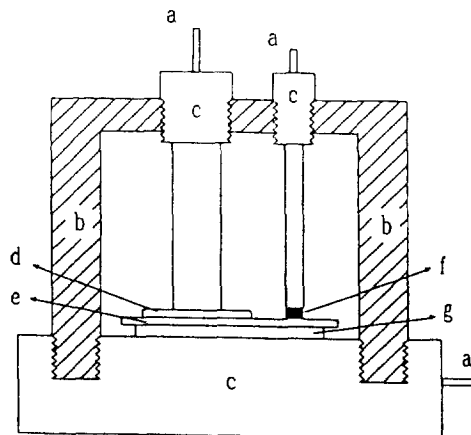


Fig. 2. Three-electrode experimental apparatus.

- |                      |                        |
|----------------------|------------------------|
| a: SS terminal       | e: Polymer electrolyte |
| b: Teflon body       | f: Reference electrode |
| c: SS body           | g: Counter electrode   |
| d: Working electrode |                        |

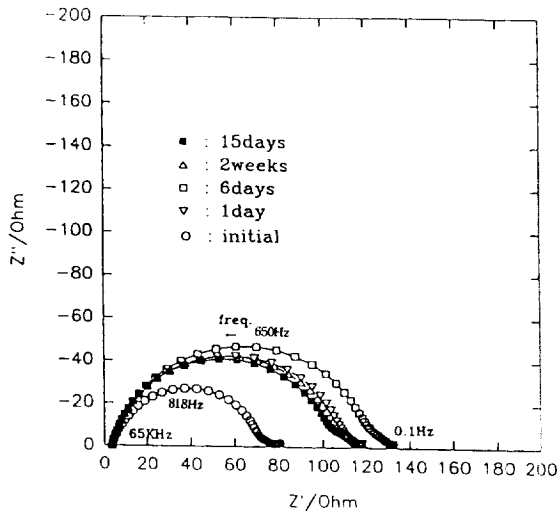


Fig. 3. AC impedance spectrum of Li/1C-PE/Li cell with storage time.

Table 1. The name, content and composition of PAN-based polymer electrolytes

Sample name	Component	Composition(wt%)	EC/PC
1C-PE	PAN-LiClO <sub>4</sub> -EC-PC	12.8-9.8-38.7-38.7	50/50
2C-PE	PAN-LiClO <sub>4</sub> -EC-PC	12.8-9.6-58.2-19.4	75/25
3C-PE	PAN-LiClO <sub>4</sub> -EC	16.4-9.4-74.2	0/100
4C-PE	PAN-LiClO <sub>4</sub> -EC-PC	12.8-10.1-19.3-57.8	25/75
5C-PE	PAN-LiClO <sub>4</sub> -EC-PC	14.8-6.5-58.9-19.7	75/25
1A-PE	PAN-LiAsF <sub>6</sub> -EC-PC	12.6-11.5-56.9-19.0	75/25
1B-PE	PAN-LiBF <sub>4</sub> -EC-PC	13.4-5.9-60.6-20.1	75/25
1P-PE	PAN-LiPF <sub>6</sub> -EC-PC	12.3-9.3-58.9-19.6	75/25

용매비를 Table 1에 나타내었다.

### 3-1. 이온 전도도 및 계면 특성

#### 3-1-1. 용매 혼합비의 효과

Fig. 3은 리튬 전극을 이용하여 상온에서 1C-PE 전해질에 대한 이온 전도도 변화 및 계면 저항 등을 시간변화에 따라 개로전위 상태에서 측정한 결과이다. 고주파 영역(65 kHz)에서 Z'축과 만나는 점이 폴리머 전해질의 저항이며 반원의 크기는 리튬 전극과 폴리머 전해질간의 계면 저항을 나타내고 있는데 이온 전도도는 시간에 따라 변화가 없으나 계면에 형성된 피막의 상태에 의하여 계면 저항값은 상당한 변화를 나타내고 있다. 1C-PE 전해질의 이온 전도도를 셀 상수값( $0.005 \text{ cm}^{-1}$ )을 적용하여 계산한 결과,  $10^{-3} \text{ S/cm}$  값을 나타내었으며 계면 저항값은 초기에 약  $140 \Omega \text{ cm}^2$ 로 나타났으나 리튬 전극과 폴리머 전해질간의 화학반응으로 형성된 피막의 성장으로 인하여 6일 후에는  $260 \Omega \text{ cm}^2$ 로 증가하였으며 15일 후에는 다시  $220 \Omega \text{ cm}^2$ 로 감소하여 이후에는 정상상태값을 유지하였다. 계면 저항의 이같은 감소효과는 피막의 성장은 상대적으로 안정된 반면에 전극과 폴리머 전해질간의 접촉해 있는 표면적이 더 크게 활성화된 것으로 사료된다. 이같은 계면 저항은 가역적인 전하 전달저항[10] 혹은 고체 전해질 계면상이라 불리는 피막 저항[11] 등으로 해석되고 있다.

AC impedance 결과로부터 측정된 정전용량값은 다음식에 의하여 구할 수 있다.

$$C_i = \frac{1}{2\pi R_i f_{\max}} \quad (1)$$

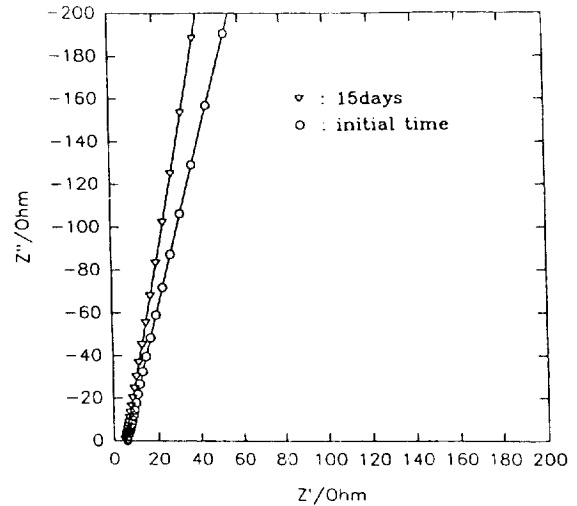


Fig. 4. AC impedance spectrum of Pt/1C-PE/Pt cell with storage time.

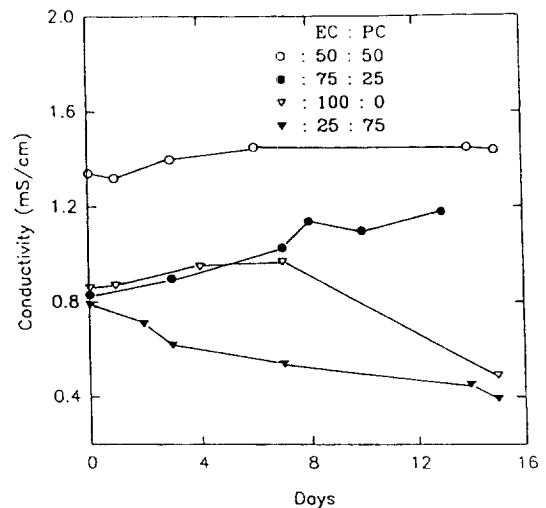


Fig. 5. Ionic conductivity of Li/PE/Li cell containing different solvent ratio with storage time.

계산된 정전용량값은  $0.9\text{--}1.0 \mu\text{F/cm}^2$ 로 나타나 Geronov 등[12]이 PC용액에서 리튬 전극에 대한 정전용량값과 유사함을 보였다. 피막에 대한 유전상수값을 약 5로 가정하면 계면층의 두께 L은 식 (2)[13]에 의하여 약  $50 \text{ \AA}$ 로 나타났다.

$$L = \frac{\epsilon A}{C_i \pi \times 3.6 \times 10^{12}} \quad (2)$$

Fig. 4는 1C-PE 전해질에 대한 이온 전도도 측정을 차폐 전극인 백금 전극을 이용하여 측정한 것이다. 고주파 영역에서 저항값은 시간에 따라 거의 변화를 나타내지 않고 있으며 Z'축과 만나는 각도는 초기에  $73^\circ$ 에서 15일 후에는  $78^\circ$ 로 증가하는 것으로 미루어 전해질과 전극간의 계면에서의 지연 시간 분포는 시간에 따라 좁아지는 것으로 나타났다. 지연 시간의 분포는 계면에서의 균일성과 관련되어 진다고 볼 때 시간이 경과할수록 계면에서의 균일성은 향상되는 것을 알 수 있으며 이같은 효과는 백금 전극 표면에서의 리튬 이온의 흡착, 혹은 피막형성에 기인되는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 용매의 비율에 따른 PAN-LiClO<sub>4</sub>계 폴리머 전해질들의 이온 전도도를 리튬 전극을 이용하여 시간에 따라 측정한 것을 나타내

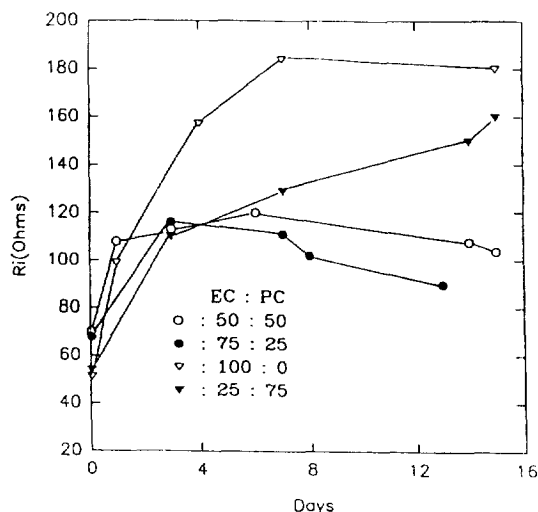


Fig. 6. Interfacial resistance of Li/PE/Li cell containing different solvent ratio with storage time.

고 있다. EC와 PC의 비가 50:50인 1C-PE 전해질의 이온 전도도는  $1.4 \times 10^{-3}$  S/cm ( $1.4$  mS/cm)로써 시간에 관계없이 지속적으로 안정된 값을 보였다. EC/PC의 비가 75:25인 2C-PE 전해질은 시간에 따라 지속적인 증가를 나타내면서 약  $1.2 \times 10^{-3}$  S/cm의 값을 나타냈다. 순수한 EC만을 가소제로 사용한 3C-PE 전해질은 초기에는 2C-PE 폴리머 전해질의 이온 전도도와 유사하였으나 시간이 경과함에 따라 지속적인 감소 경향을 보였다. 이것은 EC의 용점이  $40^\circ\text{C}$  부근인 점을 감안하면 3C-PE 전해질에서는 EC가 상온에서 부분적으로 결정화되기 때문인 것으로 사료된다. EC/PC의 비가 25:75인 4C-PE 전해질의 이온 전도도는 가장 낮은 값을 보였으며 시간에 따라 지속적인 감소 경향을 보였다. 이같은 원인은 PC가 리튬 전극과의 반응으로 인하여 폴리머 전해질의 부분적인 용매의 소모 때문인 것으로 사료된다. 이 효과는 폴리머 전해질의 이온 전도도 뿐만 아니라 리튬 전극상에 피막을 형성시켜 전지의 사이클 성능을 감소시키는 결정적인 원인이 될 수도 있다.

Fig. 6은 용매 비율 영향에 따른 PAN-LiClO<sub>4</sub>계 전해질에 대한 계면 저항을 리튬 전극을 이용하여 시간에 따라 측정된 것을 나타내고 있다. 1C-PE, 2C-PE 전해질의 경우 초기 3일간은  $220 \Omega\text{cm}^2$ 까지 급격히 증가하나 그 이후에는  $200 \Omega\text{cm}^2$  값을 유지하면서 안정화되었다. 3C-PE 전해질은 초기값은 1C-PE, 2C-PE의 경우와 비슷하나 이후 지속적으로 증가하여  $360 \Omega\text{cm}^2$  값을 유지하면서 안정화되었다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 리튬과 EC 용매 반응에 의한 영향보다는 EC의 부분적인 결정화에 의한 저항 효과가 나타난 것으로 사료된다. Watanabe 등[8]은 PAN 폴리머내에서 EC는 결정화되지 않는 것으로 보고하였으나 실제로 순수하게 EC만 가소제로 사용할 경우 폴리머 전해질의 유연성은 PC가 혼합된 것에 비해서 많이 감소함을 관찰할 수 있었다. 4C-PE 전해질은 시간에 따라 지속적인 계면 저항 증가 현상을 보였다.

이상의 결과를 종합하여 보면 PAN계 폴리머 전해질의 이온 전도도와 계면 저항은 서로 밀접하게 관련되어 있음을 알 수 있다. 즉 시간에 따른 이온 전도도값의 감소는 리튬 전극간의 계면저항 증가를 초래하는 것으로 나타났다. 이는 폴리머 전해질과 리튬 전극간의 반응이 분명히 나타나고 있음을 제시하고 있는 것이다. 또한 PAN-LiClO<sub>4</sub>계 폴리머 전해질들에 대한 용매 효과를 이온 전도도와 계면 저항 측면에서 볼 때 EC/PC의 비가 75:25인 2C-PE 전해질이 리튬 전극에 응용할 수 있는 적합한 용매 혼합비로 나타났다. 그러나 Li-

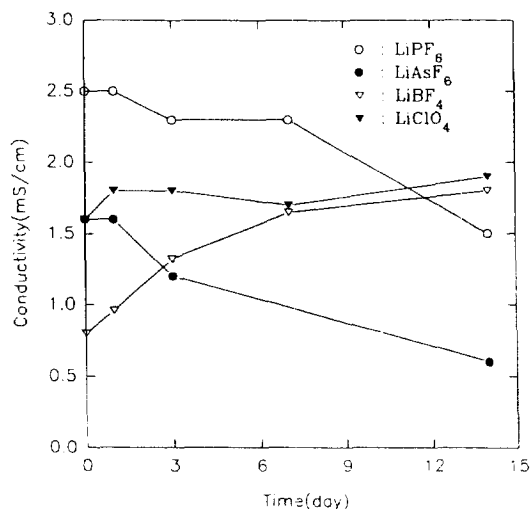


Fig. 7. Ionic conductivity of SS/PE/SS cell containing different lithium salts with storage time.

ClO<sub>4</sub> 리튬염의 경우에 이와 같은 유기용매에서는 적은 농도일지라도 폭발의 위험성이 내포되어 있기 때문에 리튬 2차전지로 이용하기에는 부적합하다. 따라서 LiClO<sub>4</sub> 리튬염과 비슷한 격자 에너지를 갖는 리튬염들이 많이 사용되고 있는데 대표적인 것으로는 LiSbF<sub>6</sub>, LiTaF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiNbF<sub>6</sub>, LiPF<sub>6</sub> 등의 무기 음이온을 갖는 리튬염과 LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 등의 유기 음이온을 갖는 리튬염을 들 수 있다.

### 3-1-2. 리튬염의 효과

Fig. 7은 EC/PC의 비율 75:25로 고정하고 LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub> 등의 리튬염을 갖는 PAN계 폴리머 전해질들의 시간에 따른 이온 전도도를 차폐 전극인 SS 전극을 이용하여 측정된 결과이다. LiPF<sub>6</sub> 리튬염을 갖는 1P-PE 전해질은 초기에는  $2.5 \times 10^{-3}$  S/cm에서 2주 후에는  $1.5 \times 10^{-3}$  S/cm로 약간 감소하는 경향을 보였다. LiAsF<sub>6</sub> 리튬염을 갖는 1A-PE의 경우에도 초기값에서부터 감소하는 경향을 보였으나 LiBF<sub>4</sub>를 이용한 1B-PE 전해질은 시간이 경과함에 따라 증가하는 경향을 나타내며 2주 후에는  $1.6 \times 10^{-3}$  S/cm의 값을 보였다. LiClO<sub>4</sub> 리튬염을 포함하고 있는 5C-PE 전해질은 시간에 관계없이 비교적 안정된 값인  $1.8 \times 10^{-3}$  S/cm 값을 유지하였다.

Fig. 8은 위에서 언급한 전해질에 대하여 리튬 전극을 이용하여 시간에 따른 이온 전도도를 측정된 것으로써 1P-PE의 경우  $2.3 \times 10^{-3}$  S/cm의 이온 전도도값을 지속적으로 유지하고 있었으며, 1B-PE 전해질은 다소 높은 값에서 시간에 따른 변화가 심하게 나타나고 있다. 5C-PE 전해질의 경우 약  $3.4 \times 10^{-3}$  S/cm 값을 유지하고 있는데 이 값은 LiClO<sub>4</sub>의 함량이 더 포함되어 있는 2C-PE 전해질과 같은 조건에서의 이온 전도도를 비교해 볼 때 약간 높은 수치를 나타내고 있다. 이같은 이유는 LiClO<sub>4</sub>의 격자 에너지가 723 kJ/mol로써 다른 리튬염에 비하여 비교적 높아서 리튬염의 농도가 증가할 경우 이온 쌍을 형성하고자 하는 경향이 커지기 때문에 이같은 결과가 나온 것으로 사료된다. LiBF<sub>4</sub>의 격자 에너지는 699 kJ/mol이며 LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>의 격자 에너지도 이와 비슷한 범주에 속한다. 일반적으로 폴리머 전해질의 형성은 리튬염의 격자 에너지와 양이온의 용매화 에너지에 의해 좌우된다. PAN과 EC, PC 등에 의한 리튬 이온의 용매화의 정도는 미시적인 현상규명의 어려움으로 인하여 현재로서는 분명하지 않다. 젤 형태의 PAN계 폴리머 전해질이 높은 이온 전도도 특성을 나타내는 것으로 보아 이온 전달 메카니즘은 액체 전해질과 크게 다르지 않을 것으로 보인다. 그러나 미시적인 관점에서 보면 리튬 이

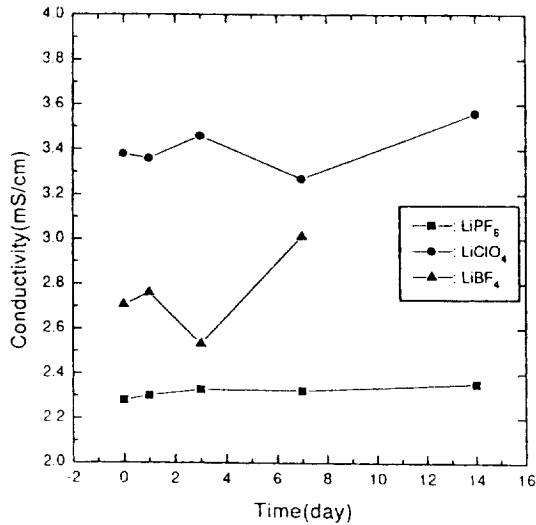


Fig. 8. Ionic conductivity of Li/PE/Li cell containing different lithium salts with storage time.

온은 우선적으로 유전상수가 큰 EC와 PC 분자에 의해 용매화되지만 유전상수가 6.5인 순수한 PAN에 의해서 용매화되는 양의 정도를 용매가 첨가된 상태에서 EC와 PC와 직접적으로 비교할 수는 없다. 즉 PAN의 극성집단의 이동도는 유전상수에 기여하게 되고 따라서 이온의 용매화는 상당히 큰 비중을 차지할 것으로 사료된다. 겔 형태의 폴리머 전해질에 대한 복잡한 이온 전달 기구를 보다 명확하게 규명하기 위해서는 PAN, EC, PC 혼합물에 대한 유전상수의 측정과 NMR 등과 같은 분광학적인 분석을 통하여 PAN-리튬 이온과 EC/PC-리튬 이온간의 상호작용에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 사료된다. Fig. 9는 리튬 전극을 이용하여 리튬염에 따른 폴리머 전해질과 리튬 전극과의 계면 저항을 시간에 따라 측정한 결과이다. 1P-PE 전해질과 5C-PE 전해질은  $250 \Omega \text{cm}^2$ ,  $300 \Omega \text{cm}^2$  정도로 각각 안정된 값을 유지하고 있는 반면에 1A-PE의 경우는 이보다 다소 높은 값인  $600 \Omega \text{cm}^2$ 를 유지하였다. 1B-PE 전해질은 초기에는  $50 \Omega \text{cm}^2$ 으로 가장 낮았으나 시간에 따라 지속적으로 증가하는 경향을 보이며  $900 \Omega \text{cm}^2$ 까지 증가하였다. 따라서 LiBF<sub>4</sub> 리튬염은 사이클 효율면에서 리튬 2차전지에 부적합한 것으로 사료된다. Tobishima 등 [14]은 EC와 tetrahydrofuran(THF) 혼합용매에서 LiAsF<sub>6</sub>와 LiClO<sub>4</sub>보다는 LiBF<sub>4</sub>가 리튬 반전지 실험에서 사이클 효율이 떨어지는 것으로 보고한 바 있다. LiAsF<sub>6</sub>의 경우는 열적인 안정성을 비롯하여 사이클 효율도 높은 것으로 알려진 리튬염 중의 하나지만 환경적인 요인으로 인하여 사용이 제한되고 있다. LiPF<sub>6</sub>의 열적인 안정성은 LiAsF<sub>6</sub>에 비하여 다소 떨어지고 특히 수분에 민감하지만 전기화학적인 안정성은 다른 리튬염들에 비하여 높은 편이고 환경에 무해하다.

Fig. 10은 리튬염의 종류에 따른 폴리머 전해질과 리튬 전극간의 정전용량을 측정하는 것으로서 리튬염의 종류와 시간에 큰 영향을 받지 않고 약  $1.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  값을 유지하는 것으로 나타났다. 리튬은 리튬염이 녹아있는 많은 유기용매와 접촉하고 있을 때 열역학적으로 상당히 불안정하다. 대부분의 경우에 있어서 리튬 금속의 전착-용해과정의 율속단계는 피막을 지나가는 양이온의 이동단계가 되고 있다. 따라서 이 피막의 성질은 리튬 2차전지에 있어서 성능을 좌우하는 중요한 변수가 되며 사이클 효율을 증가시키기 위해서는 피막들은 리튬 이온을 전달하는 좋은 전도체 성질을 가져야 하며 특히 전해질에 안정해야 한다는 것이다. LiClO<sub>4</sub>가 용해되어 있는 용액을 리튬 금속과 접촉하여 LiCl 피막을 형성하는 것으로 알려져 있으며 [15] Kanamura 등 [16]은 THF 용액에 용해되어 있는 LiAsF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub> 등의 리

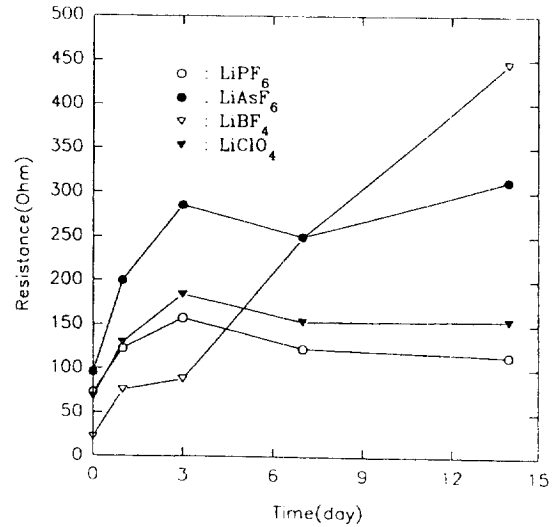


Fig. 9. Interfacial resistance of Li/PE/Li cell containing different lithium salts with storage time.

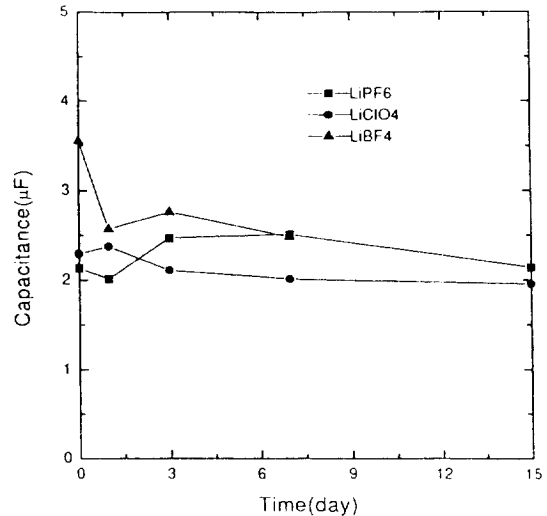


Fig. 10. Interfacial capacitance of Li/PE/Li cell containing different lithium salt with storage time.

튬염들은 리튬 금속과 반응하여 LiF 피막을 형성하며 PC를 용매로 사용한 경우에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 형성도 되나 LiF, LiCl의 형성이 주반응이 되는 것으로 설명하였다. Aurbach 등 [17]은 순수한 PC 용액에서 LiPF<sub>6</sub> 리튬염이 LiBF<sub>4</sub>보다 계면 저항이 큰 것으로 보고하였으나 EC와 PC가 혼합된 용매에서 LiPF<sub>6</sub>가 LiBF<sub>4</sub>보다 계면 저항이 작게 나타난 것으로 미루어 리튬염뿐만 아니라 EC 용매 역시 피막 성질에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

### 3-2. 전착-용해특성 및 전기화학적 안정성

PAN계 폴리머 전해질의 SS 전극상에서 리튬의 전착-용해 과정 및 전기화학적 안정성을 알아보기 위하여 순환 전위-전류법을 이용하였다. 작업 전극으로는 SS 전극, 상대 전극 및 기준 전극으로는 리튬 전극을 이용하여 5 mV/sec로 주사하였다. Fig. 11은 1A-PE, 1B-PE, 1P-PE, 5C-PE 전해질에 대한 전위-전류특성 곡선을 각각 나타낸 것이다. 처음에 조절되었을 때 셀 전압은 약 3.0 V 내외로 측정되었다. 전위구간은 OCP로부터 처음에 음(-)의 방향으로 -0.2 V까지 주사한 다음 방향을 바꾸어 4.5 V까지 실행한 결과, 약 1.5 V

부근에서 불순물의 분해반응이 발생하는 것 이외에도 0.8 V 부근에서 또 다른 반응이 관측되었다. 이것은 SS 전극상에 리튬이 전착되기 전에 SS 표면에 피막을 형성하는 반응으로 추측된다. 피막을 형성시키는데 소모된 전하량은 1A-PE의 경우에  $35 \text{ mC/cm}^2$ , 1P-PE는  $24 \text{ mC/cm}^2$ , 5C-PE는  $21 \text{ mC/cm}^2$ 의 순서로 나타났으며 1B-PE는  $72 \text{ mC/cm}^2$ 로 가장 많은 전하량을 나타냈다.

리튬염의 종류에 관계없이 리튬의 전착은  $-0.18 \text{ V}$ 에서 시작되어 1A-PE, 1P-PE의 경우는 각각 최대  $1.5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $1.25 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류가 발생하였으며 5C-PE는  $1.0 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류가 발생하였다. 1B-PE의 경우는 앞에서 언급한 바와 같이 두껍게 형성된 피막으로 인하여 가장 작은  $0.7 \text{ mA/cm}^2$  전류가 발생하였다. Meitav 등[18]은 1 M의  $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$  용액에서 SS 전극상에 전착되는 리튬의 전류 효율은 약 80-95 % 정도로 보고하였다. SS 전극상에 리튬의 용해과정은 전착과정에 비하여 전체적으로 나타난 전류는 작았다. 이것은 피막내에 전기적으로 고립되어 있는 리튬 금속이 용해되지 못했기 때문인데 실제로 이같은 리튬 금속이 전기적으로 지지 금속과 연결될 경우에는 전류가 갑자기 증가하는 현상을 간혹 나타낸 경우도 있었다. 리튬의 전착-용해과정은 사이클이 진행됨에 따라 감소되고 있지만 그 과정 자체는 상당히 빠르고 가역적인 것으로 나타났다.

4 V 이상의 높은 전위를 갖는 양극의 출현으로 인하여 이에 반응할 수 있는 전해질은 이와 같은 전위구간에서 우선적으로 열역학적으로 혹은 동력학적으로 안정해야 한다. 전해질을 구성하는 요소가 용매와 리튬염인 점을 감안하면 이들 각각 성분에 대한 전기화학적 안정성은 폴리머 전해질에 대한 안정성 여부와 직결된다고 할 수 있겠다. 일반적으로 EC, PC 등의 에스테르계 용매들은 에테르계에 비하여 높은 결합에너지를 갖고 있어서 양극산화에 대한 저항력이 크다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 1A-PE 전해질의 경우에 분해전위는 약 4.4 V로 나타났으며 1B-PE 전해질은 첫 사이클에서는 4.5 V까지 안정하였으나 두 번째 사이클에서는 4.1 V까지 감소하였으며 세 번째 사이클에서는 분해속도도 증가하였다. 네 번째 사이클 이후에는 감소 추세를 나타내면서 안정화되었다. 5C-PE 전해질은 사이클 수에 관계없이 4.5 V까지 가장 큰 안정감을 보였다. 1P-PE 경우는 첫 사이클에서는 4.5 V까지 안정하였으며 두 번째 사이클에서는 4.3 V까지 감소하였으나 이후 사이클이 계속될수록 분해전위가 증가하

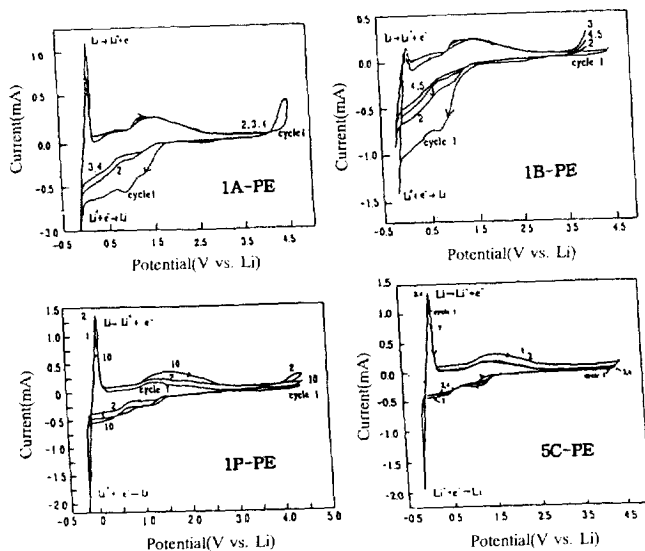


Fig. 11. Cyclic voltammogram of Li/SS in PE cell containing different lithium salts at room temperature (electrode area:  $2 \text{ cm}^2$ ).

여 열 번째 사이클에서는 첫 번째 사이클과 같이 4.5 V까지 안정감을 보였다. 리튬염에 따른 분해전위의 차이는 Ciemiecki 등[19]에 의하면  $\text{LiClO}_4 > \text{LiAsF}_6, \text{LiPF}_6, \text{LiBF}_4 > \text{LiCF}_3\text{SO}_3 > \text{LiAlCl}_4$  순으로 전기화학적 안정성이 큰 것으로 보고한 바 있으며 Tarascon 등[20]은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극에 대하여 같은 리튬염일지라도 사용된 용매에 따라 분해전위는 달라지는 것으로 보고하였다.

PAN계 폴리머 전해질의 경우, 리튬염의 격자 에너지 차이에 의해 1차적으로 분해전위가 결정되나 PAN과 리튬염과의 상호작용, 리튬염과 유기용매와의 상호작용, 사용된 전극종류와의 반응여부에 따라 이 분해전위는 상당히 영향을 받는 것으로 사료된다.

### 3-3. 분극 특성

폴리머 전해질과 리튬 전극 계면에서의 전기화학적 반응에 대한 변수를 측정하기 위하여 Li/PE/Li 대칭형 셀에 대하여 주사속도에 따른 리튬 용해반응의 분극실험을 실시하였다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 1A-PE 전해질은  $1 \text{ mV/sec}$  주사속도에서 측정된 peak 전류

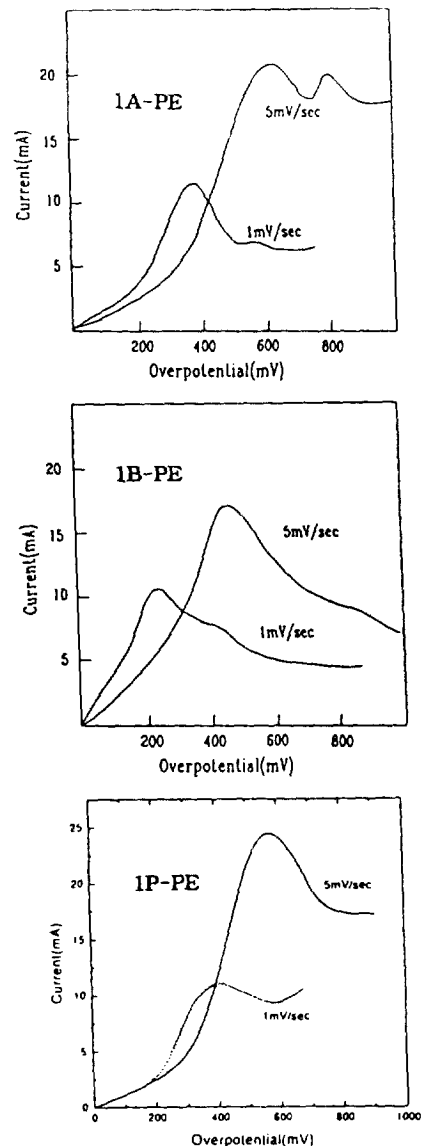


Fig. 12. Linear polarization curves of Li/PE/Li cell containing different lithium salts at room temperature (electrode area:  $2 \text{ cm}^2$ ).

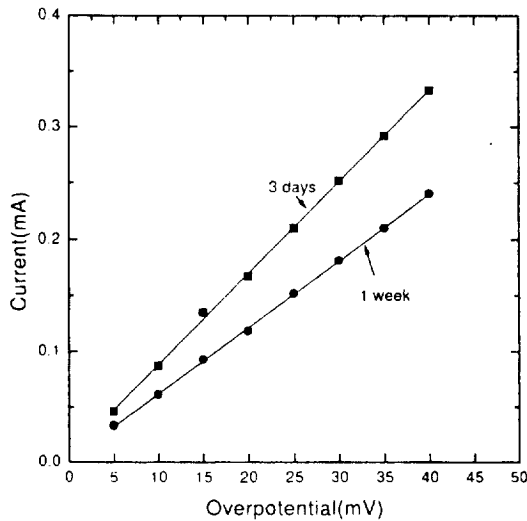


Fig. 13. Micropolarization plot of Li/1P-PE/Li cell at room temperature (electrode area:  $2 \text{ cm}^2$ ).

밀도는  $5.85 \text{ mA/cm}^2$ 로 나타났으며  $5 \text{ mV/sec}$ 에서는  $10.3 \text{ mA/cm}^2$ 로 나타났다. 1B-PE의 경우에는 주사속도에 따른 peak 전류밀도는 각각  $5.30 \text{ mA/cm}^2$ ,  $8.5 \text{ mA/cm}^2$ 로 나타났으며 1P-PE 전해질에 대해서는 각각  $5.49 \text{ mA/cm}^2$ ,  $12.5 \text{ mA/cm}^2$ 로 나타났다. 주사속도에 따른 peak 전류밀도는 주사속도의 제곱근에 근사치를 보이면서 비례하고 있으며 따라서 고분자 전해질에서 리튬의 용해과정은 리튬 이온의 확산과정에 의해 지배되는 것으로 나타났다.

한편 선형 Tafel 구간에서의 peak 전류밀도는 식 (3)과 같이 된다 [21].

$$i_p = (3.01 \times 10^5 \times n \alpha^{1/2} D_0^{1/2} C_0) \times v^{1/2} \quad (3)$$

분극곡선으로부터 Tafel 기울기는  $(1 - \alpha)nF/2.3RT$ 로 나타나게 되고 이 관계에서 이동계수  $\alpha$ 가 산출되면 식 (3)으로부터 폴리머 전해질에서의 리튬 이온의 확산계수를 구할 수 있다. Table 2에 각각의 폴리머 전해질에 대한 확산계수 및 이동계수값을 나타내었다.

1P-PE 전해질에서 리튬 용해반응의 속도론적 파라미터를 구하기 위해서 미세 분극실험을 행하였다.  $50 \text{ mV}$  이하의 과전압(overpotential)에서는 Butler-Volmer 식은 식 (4)와 같이 간단히 Ohm's 관계 식으로 전개된다.

$$i = i_0 (-nF\eta/RT) \quad (4)$$

따라서 Fig. 13의 기울기로부터 교환 전류밀도  $i_0$ 를 구하게 되면 시간에 따라  $100 \mu\text{A/cm}^2$ 에서  $75 \mu\text{A/cm}^2$ 으로 감소함을 알 수 있다. 또한 식 (5)에 의하여 반응속도 상수  $k^0$ 를 구하면 교환 전류밀도가 감소함에 따라  $1.03 \times 10^{-6} \text{ cm/sec}$ 에서  $7.77 \times 10^{-7} \text{ cm/sec}$ 로 나타났다.

$$i_0 = nFk^0 C_0 \quad (5)$$

Fauteux 등[22]은  $100^\circ\text{C}$ 에서  $\text{PEO}_6\text{LiClO}_4$  폴리머 전해질에서 리튬 전극에 대한 초기의 교환 전류밀도는  $12 \text{ mA/cm}^2$ 에서 200시간 후에는  $50 \mu\text{A/cm}^2$  이하로 낮아지는 것으로 보고한 바 있고, 또한 Morita 등[23]은 poly(ethylene glycol dimethyl ether)를 용매로 사용한 poly(ether methacrylate)계 전해질에서 최대  $84 \mu\text{A/cm}^2$ 의 전류밀도를 나타낸 것으로 보고한 값들과 거의 유사한 값을 나타내었다. 리튬 전극에 대한 높은 사이클 효율은 거의 이같은 교환 전류밀도 부근에서

Table 2. Coefficients of Li/PE/Li cell obtained by linear polarization method at room temperature

Sample	$i_p(\text{mA/cm}^2)$	$D_0(\text{cm}^2/\text{sec})$	$\alpha$
1A-PE	5.85	$4.7 \times 10^{-7}$	0.79
1B-PE	5.30	$4.2 \times 10^{-7}$	0.72
1P-PE	5.49	$4.9 \times 10^{-7}$	0.66

일어날 것으로 기대되며 따라서 리튬 폴리머 전해질에 있어서 사이클 성능은 교환 전류밀도값에 크게 영향을 받을 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

EC/PC 유기용매 혼합비에 따른 폴리머 전해질의 이온 전도도 및 계면 저항은 75:25의 비율일 때 가장 우수한 것으로 나타났다. 이같은 용매 혼합비에서  $\text{LiClO}_4$  리튬염을 사용한 전해질의 이온 전도도는 상온에서  $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이며 리튬 전극과의 계면 저항은 15일 경과 후에는  $200 \Omega\text{cm}^2$ 으로 안정화되었다. 또한 리튬염으로는  $\text{LiPF}_6$ 가 안전성 및 환경적 측면에서 적합하며 용매 혼합비가 75:25인 상태에서 나타난 이온 전도도는 시간에 관계없이 약  $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 로 나타났고 계면 저항은 약  $250 \Omega\text{cm}^2$ 이었다.  $\text{LiBF}_4$  리튬염을 이용한 폴리머 전해질은 지속적인 계면 저항 증가로 인하여 리튬 2차전지로는 부적합한 것으로 나타났다. SS 전극상에서의 리튬의 전착-용해 과정의 정도는 사이클수에 따라 감소하였지만 그 과정 자체는 대단히 빠르고 가역적인 것으로 나타났다. 리튬염에 따른 폴리머 전해질의 전기화학적 안정성은  $\text{LiClO}_4$ 는  $4.5 \text{ V}$  이상이며  $\text{LiAsF}_6$ 는  $4.4 \text{ V}$ ,  $\text{LiPF}_6$ 는  $4.3 \text{ V}$ 로 나타났으나 사이클수에 따라 분해전위 및 분해속도가 약간씩 변화하였다. 폴리머 전해질에서의 리튬 이온의 확산계수는 리튬염의 종류에 관계없이 약  $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 나타났다. 교환 전류밀도는 시간에 따라 감소하였으며 1주일 후에는  $75 \mu\text{A/cm}^2$ 으로 나타났다.

## 사용기호

$C_i$	: interfacial capacitance [ $\text{F/cm}^2$ ]
$R_i$	: interfacial resistance [ $\Omega\text{cm}^2$ ]
$f_{\text{max}}$	: maximum frequency
$A$	: surface area [ $\text{cm}^2$ ]
$L$	: thickness [ $\text{\AA}$ ]
$i_p$	: peak current density [ $\text{A/cm}^2$ ]
$n$	: number of electrons taking part in the overall reaction
$D_0$	: diffusion coefficient of lithium ion in polymer electrolyte [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]
$C_0$	: bulk concentration of lithium ion in polymer electrolyte [ $\text{mol/cm}^3$ ]
$i_0$	: exchange current density [ $\text{A/cm}^2$ ]
$F$	: Faraday constant [ $96500 \text{ C/equiv.}$ ]
$R$	: gas constant [ $8.3143 \text{ J/mol K}$ ]
$T$	: temperature [ $\text{K}$ ]
$k^0$	: rate constant [ $\text{cm/sec}$ ]
PE	: polymer electrolyte

## 그리스 문자

$\epsilon$	: dielectric constant
$\eta$	: overpotential [ $\text{V}$ ]

$\alpha$  : transfer coefficient

## 참고문헌

1. Abraham, K. M. and Alamgir, M.: *Chem. Mater.*, **3**, 339(1991).
2. Croce, F., Gerace, F., Dautzemberg, G., Passerini, S., Appetecchi, G. B. and Scrosati, B.: *Electrochimica Acta*, **39**, 2187(1994).
3. Armand, M.: *Solid State Ionics*, **9&10**, 745(1983).
4. Kumar, B., Weissman, P. T. and Marsh, R. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 320(1993).
5. Kim, H. S., Cho, B. W., Kim, J. T., Yun, K. S. and Chun, H. S.: *J. Power Sources*, accepted(Feb., 1996).
6. Armand, M. B., Chabagano, J. M. and Duclot, M.: Second International Meeting on Solid Electrolyte, Scotland(1978).
7. Feuillade, G. and Perche, Ph.: *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 63 (1975).
8. Watanabe, M., Kanbe, M., Nagaoka, K. and Shinoraha, I.: *J. Polym., Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **21**, 939(1983).
9. Abraham, K. M. and Alamgir, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1657 (1990).
10. Nagasubramanian, G., Attia, A. I. and Halpert, G.: *J. Appl. Electrochem.*, **24**, 298(1994).
11. Hong, H., Liquan, C., Xuejie, H. and Rongjian, X.: *Electrochim. Acta*, **37**, 1671(1992).
12. Geronov, Y., Schwager, F. and Muller, R. H.: Proceedings of the Workshop on Lithium Non-aqueous Battery Electrochemistry, Princeton, New Jersey, **80-87**, 1980.
13. Peled, E. and Straze, H.: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1030(1977).
14. Tobishima, S. and Okada, T.: *Electrochim. Acta*, **30**, 1715(1985).
15. Froment, M., Garrean, M., Thevenin, J. and Warin, D.: *J. Microscopie Spectr. Electron.*, **3**, 111(1979).
16. Kanamura, K., Tamura, H., Shiraishi, S. and Takehara, Z.: *Denki Kagaku*, **61**, 1377(1993).
17. Aurbach, D., Weissman, I., Zaban, A. and Chusid, O.: *Electrochimica Acta*, **39**, 51(1994).
18. Meitav, A. and Peled, E.: *J. Electroanal. Chem.*, **134**, 49(1982).
19. Ciemiecki, K. T. and Auburn, J. J.: Electrochemical Society Proceedings, **pv84-1**, 363(1984).
20. Tarascon, J. M. and Guyomard, D.: *Solid State Ionics*, **69**, 293 (1994).
21. Gileadi, E.: "Electrode Kinetics", VCH Publishers Inc., New York, NY(1993).
22. Fauteux, D.: *Electrochimica Acta*, **38**, 1199(1993).
23. Morita, M., Fukumasa, T., Motoda, M., Tsutsumi, H. and Matsuda, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3401(1990).