

## 상반전 기법으로 제조한 PVdF-HFP/(SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) 고분자 전해질을 채용한 리튬금속 고분자 2차전지의 충방전 특성

김진철\* · 김광만†

한국전자통신연구원 IT 부품융합연구소 IT-NT 그룹 이오닉스소자팀  
305-700 대전시 유성구 가정동 161  
\*강원대학교 BT 특성화학부 대학 생물소재공학 전공  
200-701 강원도 춘천시 효자2동 192-1  
(2007년 8월 22일 접수, 2007년 9월 4일 채택)

## Charge-Discharge Characteristics of Lithium Metal Polymer Battery Adopting PVdF-HFP/(SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) Polymer Electrolytes Prepared by Phase Inversion Technique

Jin-Chul Kim\* and Kwang Man Kim†

*Ionic Devices Team, IT-NT Group, IT Convergence & Components Lab., Electronics & Telecommunications Research Institute (ETRI),  
161 Gajung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-700, Korea*

*\*School of Biotechnology and Bioengineering, and Institute of Bioscience and Biotechnology,  
Kangwon National University, 192-1 Hyoja 2-dong, Chuncheon, Kangwon 200-701, Korea*

(Received 22 August 2007; accepted 4 September 2007)

### 요 약

용매 *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP)과 dimethyl acetamide(DMAc)를 각각 사용하고 물을 비용매로 사용하는 상반전 기법에 의해, 실리카(SiO<sub>2</sub>)와 티타니아(TiO<sub>2</sub>) 나노입자가 각각 충전된 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) 고분자 전해질을 제조하고, 이를 고용량 양극재료인 Li[Ni<sub>0.15</sub>Co<sub>0.10</sub>Li<sub>0.20</sub>Mn<sub>0.55</sub>]O<sub>2</sub>를 주성분으로 하는 양전극과 리튬금속 음전극 사이에 채용하는 리튬금속 고분자 2차전지를 제작하여 그 충방전 특성을 조사하였다. 고분자 전해질 제조에 사용한 용매에 상관없이 실리카 충전재의 함량이 40~50 wt%인 상반전막을 고분자 전해질로 적용하였을 때 가장 높은 방전용량(180 mAh/g)을 나타내었으며, 이 경우 대개 80 사이클까지 초기용량의 99% 정도의 지속성을 보이다가 그 이후 급격한 용량 감소를 보였다. 이 용량 감소는 상반전막이 보장하는 용량 유지능력이 더이상 발휘될 수 없는 상태로 고분자 전해질에 리튬 dendrite가 침적되었기 때문이라 생각된다.

**Abstract** – Silica- or titania-filled poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based polymer electrolytes were prepared by phase inversion technique using *N*-methyl-2-pyrrolidone and dimethyl acetamide as solvent and water as non-solvent. The polymer electrolytes were adopted to the lithium metal polymer battery using high-capacity cathode Li[Ni<sub>0.15</sub>Co<sub>0.10</sub>Li<sub>0.20</sub>Mn<sub>0.55</sub>]O<sub>2</sub> and lithium metal anode. After the repeated charge-discharge test for the cell, it was proved that the cell adopting the polymer electrolyte based on the phase-inversion membrane containing 40~50 wt% silica showed the highest discharge capacity (180 mAh/g) until 80th cycle and then abrupt capacity fade was just followed. The capacity fade might be due to the deposition of lithium dendrite on the polymer electrolyte, in which the capacity retention was no longer sustainable.

**Key words:** Lithium Rechargeable Battery, Polymer Electrolyte, Phase Inversion, Charge/Discharge, Filler Inclusion

### 1. 서 론

오늘날 모바일 정보통신 단말기, 즉 휴대용 전화기와 노트북 컴퓨터는 물론 차세대 유비쿼터스 사회의 주요 정보통신 기기인 DMB (digital multimedia broadcasting) 및 WiBro(wireless broadband

internet)의 단말기 등은 계속적으로 고용량, 고출력, 고안정성의 특성을 지닌 리튬계 2차전지를 요구하고 있다. 이러한 관점에서 불소계 고분자 공중합체인 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP)는 그 재료 자체가 가지는 탁월한 화학적 안정성과 우수한 가소성으로 인해 리튬계 2차전지의 고분자 전해질(polymer electrolyte) 재료 및 전극 제조시 사용되는 고분자 결합재(polymer binder) 재료로 각광을 받아왔다. 이러한 PVdF-HFP는 그 이후에도 리튬계 2차전지의 고분자 전해질 재료로 더욱 유용하게 활용될

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: kwang@etri.re.kr

\*이 논문은 KAIST 정인재 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

수 있도록 그 기계적 및 전기화학적 특성을 향상시키는 연구가 진행되었는데, 예를 들어 실리카( $\text{SiO}_2$ )[1]나 티타니아( $\text{TiO}_2$ )[2,3] 나노입자 등의 충전에 의해 기계적 강도 향상은 물론, 고분자 전해질 내부에서 리튬이온 전달특성의 향상이나 리튬전극과의 계면 안정성 향상 등의 효과를 기대할 수 있었다.

그러나 단순히 나노입자를 충전하여 용액주조(solution-casting)된 PVdF-HFP 고분자막은 대개, 이 고분자에 대해 용해도가 우수한 용매인 *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP), acetone, 혹은 dimethyl acetamide(DMAc) 등을 사용하여 제조하기 때문에, 매우 치밀한 막 구조를 지니게 되어 고분자 전해질로 사용할 때 막 내부에서 리튬이온의 전달 특성을 크게 향상시키지 못할 수 있다. 그리고 실리카나 티타니아를 첨가하여 제조하는 경우에는 막 표면에 어느 정도의 기공성을 유지할 수는 있으나, 그 기공도는 매우 낮으며 따라서 전해액 함침도도 낮게 나타나는 경우가 많다. 따라서 막 내부 및 외부 모두에 충분한 기공성이 확보되도록 제조하는 상반전 기법을 고려할 수 있다.

특히 고분자 전해질 막 내부의 기공성 확보라는 측면에서 상반전 기법은 매우 유용한데, 고분자를 용매로 용해시킨 용액을 주조(casting)한 후 즉시 비용매조에 투입, 용매와 비용매의 순간적인 상호확산, 즉 용매 성분은 고분자 매트릭스 내에서 탈출하여 녹아나 오고 비용매는 고분자 내로 침투하여 매질을 고체화시키는 작용을 한다. 따라서 이 상반전 기법은 용매, 비용매, 고분자의 종류 등의 조건에 따라 원하는 고분자막의 기공도나 모폴로지를 제어할 수 있다는 특징을 갖는다. 리튬계 2차전지의 고분자 전해질로 사용되는 PVdF계 고분자막을 이러한 상반전 기법으로 제조하여 응용한 예도 다수 보고되어 있다[4-7]. 또한 PVdF-HFP에 실리카나 티타니아를 충전하고 이를 상반전 기법으로 제조하여 그 물리적 및 전기화학적 특성을 조사하여 리튬계 2차전지의 고분자 전해질로 그 사용 가능성을 고찰한 경우도 있다. 즉 상반전 기법을 이용한 나노입자 충전 PVdF-HFP 고분자 전해질은 사용하는 용매, 비용매 및 충전제에 따라서도 그 물리적 및 전기화학적 특성이 달라질 수 있는데, 비용매로 물을 사용하고 용매와 충전제로서 각각 (NMP/ $\text{TiO}_2$ )[8], (NMP/ $\text{SiO}_2$ )[9], (DMAc/ $\text{TiO}_2$ )[10], (DMAc/ $\text{SiO}_2$ )[11]을 사용하여 얻은 고분자 전해질의 특성이 이미 보고된 바 있다. 이 보고들에 의하면, 일반적으로 상반전막은 주조막에 비해 매우 다공성이 높게 나타나며 이로 인해 전해액의 함침도가 증가하고 고분자 전해질의 이온전도도 향상 등의 효과를 얻을 수 있다. 그러나 기공구조가 고분자 막 내부와 외부, 그리고 충전제의 표면성질에 따라서 전

해액의 함침도가 이온전도도의 향상으로 직접 연관되지 않는 경우도 있다.

본 연구에서는 상기와 같이 제조한 고분자 전해질을 직접 리튬금속 고분자 2차전지에 적용하여 고분자 전해질의 특성에 따른 충전 거동을 조사함으로써, 각 고분자 전해질의 실제 셀에의 적용 가능성을 알아보고자 한다.

## 2. 실험

본 연구에 사용된 PVdF-HFP는 Atofina Chemical Co.의 불소계 공중합체인 KynarFlex 2801(HFP 함량 12 mol%)이었고, 실리카는 disilazane으로 표면처리된 Cab-O-Sil TS-530(Cabot Co.), 티타니아는 Japan Titan Kogyo의 PC-101(anatase type, 평균입경 20 nm)이었다. 또한 용매로서는 Aldrich의 NMP와 DMAc를 그대로 사용하였으며, 비용매는 1차 증류수가 흐르는 수조의 물을 사용하였다. 기본적으로 PVdF-HFP: 용매의 혼합비율은 1:9 (w/w)로 조정하였다. 각 상반전막 및 비교를 위한 주조막의 제조방법, 물리적 및 전기화학적 특성은 문헌[8-11]을 참조할 수 있다. 결과적으로 나노입자 충전제의 함량을 변화시키면서 자기지지형(self-supporting) 고분자 막으로 제조 가능한 시료는 Table 1에 나타낸 44종(중복되는 2종 제외)의 상반전막과 주조막이었다. Table 1에 나타난 시료 코드에 있어서 D는 DMAc, N은 NMP, Sxx는 실리카 함량, Txx는 티타니아의 함량, C는 주조막, P는 상반전막을 의미한다.

리튬금속 고분자 2차전지의 양전극 제조에 있어서, 우선 양극 활물질로서는 단순연소법으로 합성한  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$  (문헌[12]에서  $x=0.2$ 에 해당하는 시료) 분말을 80 wt%, 도전제로서 카본블랙(Super P) 7 wt%, PVdF(KF#1300, Kureha) 13 wt%를 충분한 양의 용매 NMP와 혼합하여 알루미늄 포일 위에 균일 도포하고 100 °C 진공건조 후 125 °C로 유지되는 double roll press로 압착하여 충전밀도를 증가시킨 양극판을 사용하였다. 이 양극판을 2 cm×2 cm 크기로 재단하되, 알루미늄 탭과 부착하는 부분은 따로 확보하여 이를 알루미늄 리드와 초음파 용접하였다. 음극판은 Cu 포일의 양면에 리튬금속이 10 mm 두께로 코팅된 리튬금속(Sidra Co.)을 2 cm×2 cm 크기로 재단하고 탭 부분은 니켈 리드와 초음파 용접하여 사용하였다.

상기의 상반전막 및 주조막을 고분자 전해질로 사용하는 리튬금속 고분자 2차전지의 제작을 위해서는 우선 상기 막들에 전해액을 충분히 함침시키는 과정이 필요하다. 따라서 비교 기준이 되는 다

Table 1. Sample membranes and their codes in this work

Solvent		NMP				DMAc			
Filler		$\text{SiO}_2$		$\text{TiO}_2$		$\text{SiO}_2$		$\text{TiO}_2$	
Method		Casting	Phase inversion	Casting	Phase inversion	Casting	Phase inversion	Casting	Phase inversion
Filler content (wt%)	0	N-00-C	N-00-P	N-00-C	N-00-P	C	C	C	C
	5	N-S05-C	N-S05-P	N-T05-C	N-T05-P	D-S05-C	D-S05-P	C	C
	10	N-S10-C	N-S10-P	N-T10-C	N-T10-P	D-S10-C	D-S10-P	C	C
	20	N-S20-C	N-S20-P	N-T20-C	N-T20-P	D-S20-C	D-S20-P	C	C
	30	N-S30-C	N-S30-P	N-T30-C	N-T30-P	D-S30-C	D-S30-P	D-T30-C	D-T30-P
	40	A	N-S40-P	N-T40-C	N-T40-P	A	D-S40-P	D-T40-C	D-T40-P
	50	A	N-S50-P	N-T50-C	N-T50-P	A	D-S50-P	D-T50-C	D-T50-P
	60	B	B	N-T60-C	N-T60-P	B	B	D-T60-C	D-T60-P

A: Weakly bounded particles and then easily scattered after drying

B: Impossible to make slurry due to over-dosing particles

C: Impossible to cast slurry due to very low viscosity

공성 polyethylene(PE) 격리막(separator)(Celgard Co.)과 상기 44종의 고분자막 시료를 초저습 조건(수분 농도가 0.1 ppm 이하)에서 전해액(1M  $\text{LiPF}_6$ /ethylene carbonate:dimethyl carbonate = 1:1 w/w, Merck)에 담그고 적어도 10시간 이상 방치하였다. 이렇게 조성한 고분자 전해질 막들을 2.5 cm×2.5 cm 크기의 여과지 중앙부에 [양극판||고분자 전해질막||음극판]의 차례로 겹치고 다시 여과지로 덮고 난 후 teflon tape으로 극판 조합체를 견실하게 묶고 이를 파우치 내에 삽입한 후 진공 밀봉하여 리튬금속 고분자 2차전지를 제작하였다. 2차전지의 초기 개방회로 전압(open circuit voltage)이 3.0 V 이상 되는 셀만을 선별하여 5시간 이상 경과시킨 후 충방전을 실시하였다(Toyo System Co.의 Toscat-3000 충방전기 사용).

기존의 리튬이온 2차전지와는 달리 양극 활물질 재료 자체의 특성상 초기 충전전압을 4.8 V까지 올려야 충분한 방전용량이 얻어진다는 사실[12]에 입각하여, 첫 번째 충방전은 0.5 C-rate의 정전류 조건으로 4.8 V까지 충전한 후 0.5 C-rate의 정전류 조건으로 2.0 V까지 방전하였다. 단 PE 격리막을 사용한 경우와 일부 시료의 경우에는 전기화학적 안정성을 고려하여 2.5~4.5 V 범위에서 충방전하였다. 그리고 두 번째 사이클 이후의 충방전은 모두 0.5 C-rate의 정전류 조건에서 2.5~4.5 V 범위에서 실시하였다. PE 격리막의 경우 첫 번째 충전을 4.5 V까지 한정 한 것은 실제 전지로 응용할 때의 고전압 과충전 방지라는 안전성 확보의 측면에서 실시하였으며, 상반전 막 고분자 전해질을 사용한 경우 두 번째 사이클 이후에 4.5 V로 충전을 제한 한 것은 문헌[8-11]의 데이터와 같이 4.5 V 이하에서 리튬 전극과의 전기화학적 안정성이 보장된다는 점을 참조한 것이다. 상기 모든 충방전은 고분자 전해질 단일 시료에 대해 각기 2개의 셀을 제작하여 시험하였으며, 각 셀의 충방전 측정을 진행하면서 방전용량이 급격히 저하되기 직전의 경우 1개의 셀을 해체하여 그 순간 고분자 전해질 막의 상태를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. PE 격리막을 사용한 경우

Fig. 1은 본 연구에서 비교 기준으로 고려하는, PE 격리막을 고분자 전해질 막 대신 사용한 경우의 5번째 사이클까지의 충방전 패턴과 50 사이클 이후 셀을 해체한 직후의 이미지를 나타낸 것이다. 첫 번째 사이클 이후 충방전 용량이 증가하는 것은, 초기 충전시 4.5 V에서 cut-off 하였기 때문에 양극 활물질  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$  자체의 특성상 초기 4.8 V 충전시에 해당하는 용량을 충분히 달성하지 못하고 계속되는 사이클에서 그 용량을 보충해 주기 때문이라 생각된다. 즉 비교를 위해 2.0~4.8 V 범위에서 충방전한 경우[12]를 보면 충전시 4.5 V 부근에서 긴 평탄영역이 나타나는데 반하여, 4.5 V까지 충전한 경우(Fig. 1(a)참조)에는 단순한 전압 상승 곡선으로만 나타난다. 이것은 양극 활물질  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 의 특성상 4.5 V 이상에서 나타나야 할,  $\text{Mn}^{4+}$ 의 산화상태 변화에 따른 영향[12]이 거의 반영되지 않은 때문이라 할 수 있다.

PE 격리막을 채용한 경우에 나타나는, 초기 사이클 경과에 따른 용량 증가 경향은 0.5 C-rate로 충방전할 때 대략 10번째 사이클 정도에서 최대치를 나타내는데(Fig. 2 참조) 그 값은 약 115 mAh/g 정도이다. 이 값은 양극 활물질  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 의 저속 충방전시 나타나는 방전용량 265 mAh/g[12]의 43% 정도밖에 못 미치는 값이며 전압 평탄성도 우수하지 않아 실제 전지로서의

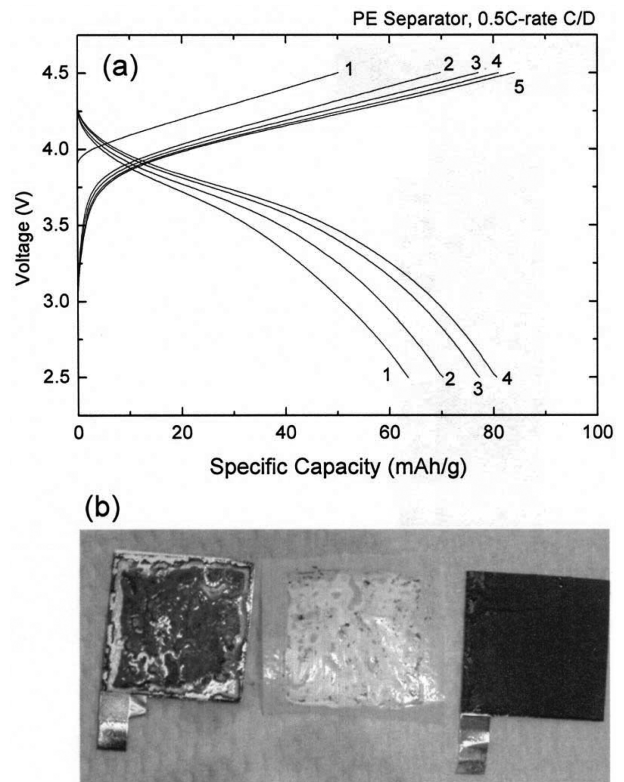


Fig. 1. (a) Charge-discharge profiles of lithium metal polymer battery adopting PE separator and (b) disintegration image of the cell after 50th cycle.

활용이 매우 불투명한 경우라 할 수 있다. 그리고 50번째 사이클 이후에는 리튬 dendrite의 생성 때문에 방전용량이 급격히 감소하는데, 50번째 사이클 후 셀을 해체하여 관찰한 결과(Fig. 1(b) 참조) 나타나는 PE 격리막의 극심한 훼손, 즉 PE 격리막 내부에 리튬 dendrite가 그대로 석출되어 존재하는 점과 리튬금속 전극의 리튬 성분이 불규칙하게 박리되어 있는 점과 일치한다.

#### 3-2. 용매 NMP를 사용한 경우

Fig. 2(a)에서와 같이, 실리카를 포함한 주조막을 채용한 경우, 기존의 PE 격리막을 채택한 경우보다 매우 낮은 초기 용량 및 사이클 경과에 따른 급격한 용량 저하를 보이지만, 실리카가 포함된 상반전막을 채택한 경우에는 비교적 높은 초기 용량을 보이며 상대적으로 사이클 특성도 우수함을 알 수 있다. 이것은 실리카가 포함된 상반전막이 주조막에 비해 다공성이 훨씬 뛰어나서(참고문헌 [9]의 모폴로지 참조) 전해액 흡수도가 거의 2배 이상 높아[9] 리튬이온의 전달 특성을 강화시켰기 때문이라 생각된다. 특히 실리카가 40~50 wt% 포함된 상반전막의 경우에 가장 큰 방전용량과 우수한 사이클 특성을 보임을 알 수 있다. 또한 Fig. 2(b) 및 (c)와 같이 80번째 사이클을 경과한 경우에도 상반전막에서 리튬 dendrite에 의한 훼손이 그다지 심각하지는 않고 단지 리튬 음극 표면에 불균일하게 약간의 리튬 dendrite가 생성되어 있음을 알 수 있다. 즉 PE 격리막을 채용한 경우 리튬 dendrite가 상당량 격리막 표면에 석출되어 있는 반면에(Fig. 1(b) 참조), 상반전막을 채용한 경우에는 사이클 경과 후에도 고분자막이 깨끗하게 유지되어 있는 점을 고려하면, 실리카가 충전된 상반전막의 내부에서 충분한 리튬이온

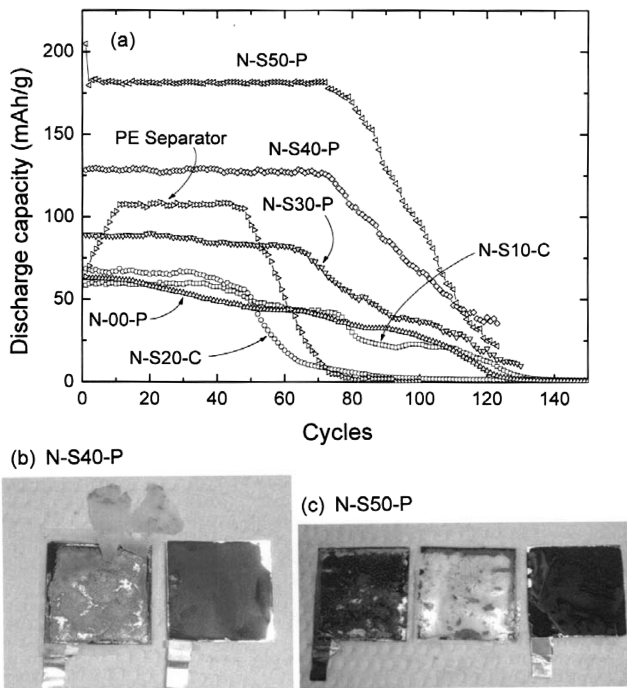


Fig. 2. (a) Cycle performances of lithium metal polymer battery adopting the polymer electrolytes filled with silica nanoparticle and using the solvent NMP, and (b) disintegration images of the cells of N-S40-P and (c) N-S50-P after 80th cycle.

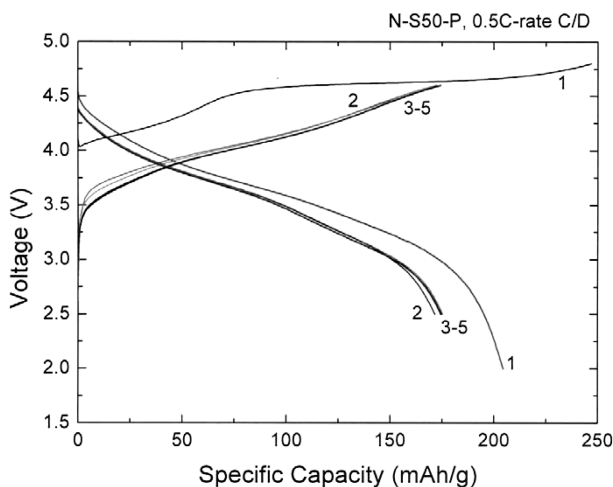


Fig. 3. Charge-discharge profiles of lithium metal polymer battery adopting N-S50-P polymer electrolyte.

의 효율적 이동을 보장하는 구조적 특성 혹은 이온수송 메커니즘이 존재함을 의미한다. 이에 관해서는 실리카가 첨가된 PVdF-HFP 고분자 전해질 내에서 전해액 흡수에 따른 이온전도도 향상에 대한 속도론적 고찰[13]을 참고할 수 있다.

특히 N-S50-P 상반전막을 채용한 전지의 초기 충방전 곡선을 보면(Fig. 3 참조), 두 번째 사이클 후 약 180 mAh/g의 최대 방전 용량을 유지하고 있는데, 이것은 PE 격리막을 채용한 경우보다 약 1.5배 높은 값이지만 이전 보고[12]에 나타난 값의 68%에 불과한 값이다. 그러나 이전 보고는 2.0~4.8 V 범위에서 매우 낮은 충방전 속도(약 0.1 C-rate 이하로 판단됨)로 측정된 값이며, 반면에 본 연구에서는 비교적 높은 충방전 속도(0.5 C-rate)에서 첫 사이클은

2.0~4.8 V, 두 번째 사이클 이후로는 2.5~4.5 V 범위에서 충방전을 실시한 결과이다. 또한 4.8V까지 충전하는 첫 번째 사이클의 충전 곡선상 4.5 V에서 나타나는 긴 평탄영역은 이전 보고[12]의 결과와 일치함을 알 수 있으나, 두 번째 사이클 이후에서는 4.5 V까지로 충전을 한정하였기 때문에 이 평탄영역은 더 이상 나타나지 않는다. 그리고 이 경우 0.5C-rate에서의 첫 번째 방전용량이 약 205 mAh/g(2.0~4.8 V 범위)으로서, 저속 충방전을 실시하여 얻은 값의 약 77%에 접근하고, 또한 두 번째 사이클 이후에 고속 충방전 및 좁은 전압범위(2.5~4.5 V)에서 얻은 값이 저속 충방전시(이전 보고[12]) 용량의 약 68%에 이르고 있음은 매우 고무적인 사실이라 할 수 있다. 또한 약 80 사이클까지 이러한 최대 방전용량을 유지하다가 감소하는 경향을 보이는 점 때문에, PE 격리막나 다른 구조막을 채택한 경우에 비해 상반전막이 우수한 사이클 특성을 보유하고 있다고 할 수 있다. 그러나 이러한 리튬금속 고분자 2차전지의 실용적인 면에서는 이보다 더욱 긴 수명의 사이클 특성을 얻기 위해 리튬음극 표면의 dendrite 제어를 더욱 효율적으로 할 수 있도록 고분자 전해질 막의 기공성을 고차 구조화시켜 제어하는 시도도 유효하리라 생각된다.

Fig. 4는 NMP 용매와 티타니아 나노입자 충전재를 사용한 리튬금속 고분자 2차전지의 방전 특성으로서, 구조막을 채택한 경우(Fig. 4에 나타나지 않음)에는 충방전 초기부터 급격한 용량 열화가 나타났으며, 상반전막을 채용한 경우에는 사이클 성능은 약간 개선되었으나 매우 낮은 방전용량을 나타내기 때문에 실용적 응용이 어려울 것으로 판단된다. 기본적으로 본 연구에 사용된 실리카는 무정형 나노입자이고 티타니아는 anatase 나노결정상을 갖는 입자로서, 두 입자 모두 전기화학적 활성을 크게 지니지는 않지만, 외부 전장에 대한 분극성은 그 고유의 dipole 특성 때문에 티타니아가 높은 편[14]이어서 매질 내 이온응집을 감소시킬 수 있다[15]. 그리고 상반전 고분자 전해질의 전기화학적 성질을 고려하면, 상기 실리카를 적용한 경우[9]와 비교하여 티타니아를 적용한 경우[8]가 전해액 함침량과 이온전도도가 더욱 높았으며 리튬 전극과의 계면저항은 더욱 낮은 것으로 나타났다. 그러나 리튬이온이 실제로 전극 사이를 이동하는 전지계에 적용한 결과로는(Fig. 2(a)와 Fig. 4를 비교하면), 티타니아를 충전한 경우의 방전용량이 더욱 낮

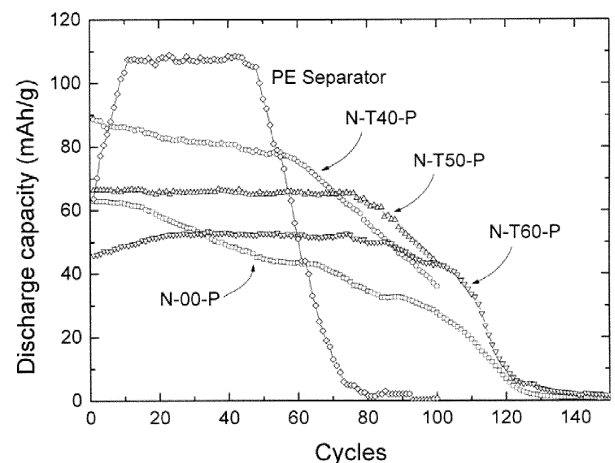


Fig. 4. Cycle performances of lithium metal polymer battery adopting the polymer electrolytes filled with titania nanoparticle and using the solvent NMP.

게 나타난다. 전지의 기본구조인 [양전극||고분자 전해질||음전극]의 관점에서 보아 고분자 전해질 내부의 이온 이동은 이온전도도로 고려할 수 있고, [고분자 전해질||음전극]은 리튬전극과의 계면저항으로 고려할 수 있으므로, 남은 부분은 [양전극||고분자 전해질]의 계면에 관한 문제가 된다. 즉 이것은 실리카보다 티타니아가 충전된 경우 고분자 전해질과 양전극의 계면에서 리튬이온의 이동에 대한 저해요인이 있음을 의미한다. 양전극과 접해 있는 상반전 고분자 전해질 표면의 티타니아가 양전극 표면에서 어떤 저항층을 형성할 수 있다는 것이다. 이와 관련하여 양극 전위가 낮아짐에 따라 고분자 전해질과 양전극과의 계면저항이 증가하는 경향이 있다는 사실 [16]과 티타니아가 가지고 있는 분극 전위가 어떤 상관관계를 가지고 있을 것으로 추측할 수 있다. 이에 관해서는 추후 더욱 세심한 실험과 고찰이 이루어질 것이다.

### 3-3. 용매 DMAc를 사용한 경우

DMAc는 PVdF계 고분자 재료에 대해 용해성이 우수한 시약으로서, 전지 제조과정 중 PVdF계 고분자 결착제의 용해나 습식법으로 PVdF계 고분자 전해질을 제조할 때, NMP와 함께 자주 사용되는 용매이다. 특히 PVdF계 고분자에 대해 NMP보다 용해도가 약간 높은 점(상온 점도: NMP 1.67 cP, DMAc 0.92 cP) 때문에, 습식법으로 고분자 막을 형성시킬 때 NMP를 사용하는 경우보다 고분자 사슬의 재배열에 대한 확률이 낮다는 특징이 있다. 따라서 DMAc를 사용하였을 때 형성된 고분자막의 결정화도가 NMP를 사용한 경우보다 낮을 수 있다[10]. 이렇게 DMAc 용매를 사용하여 제조한, 결정성이 약간 낮은 조건의 실리카 충전 주조막 및 상반전 막을 리튬금속 고분자 2차전지의 고분자 전해질로 적용하였을 때의 방전 특성을 Fig. 5(a)에 나타내었다.

Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이, 실리카를 충전한 주조막을 고분자 전해질로 적용하였을 때보다 상반전막을 적용하였을 때 방전용량

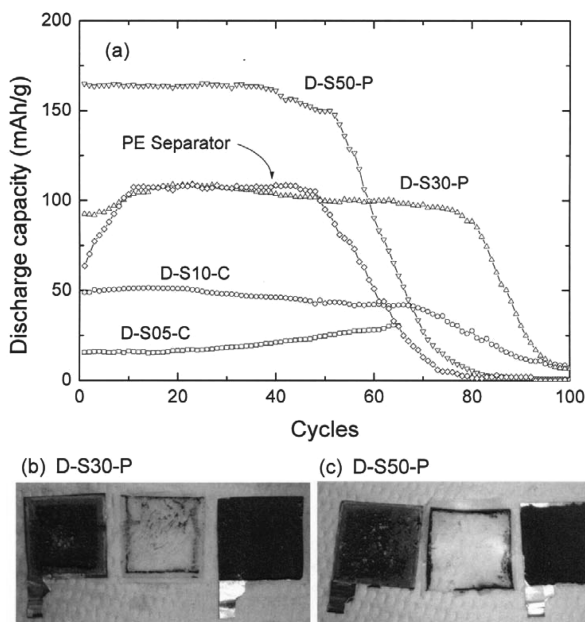


Fig. 5. (a) Cycle performances of lithium metal polymer battery adopting the polymer electrolytes filled with silica nanoparticle and using the solvent DMAc, and (b) disintegration images of the cells of D-S30-P and (c) D-S50-P after 60th cycle.

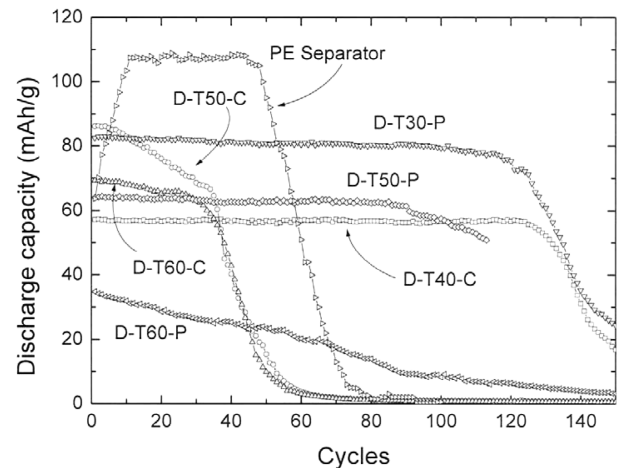


Fig. 6. Cycle performances of lithium metal polymer battery adopting the polymer electrolytes filled with titania nanoparticle and using the solvent DMAc.

이 훨씬 높게 나타난다(D-S50-P의 경우 최대 방전용량 165 mAh/g). 이 값은 Fig. 2(a)에 나타난 N-S50-P의 경우에 얻은 180 mAh/g의 92%에 해당하는 값으로, 용매로 사용한 NMP와 DMAc의 PVdF-HFP에 대한 용해도 차이가 그대로 방전용량의 차이로 반영된 것이라 할 수 있다. 즉 NMP를 사용한 경우와 비교하여, DMAc를 사용한 경우에 형성된 상반전 고분자 막의 저결정화도로 인한 기공 구조 변화(참고문헌[9]와 [11]의 모폴로지를 비교하면, DMAc를 사용한 경우의 표면 기공도가 약간 높은 것으로 보인다)가 실제로 고분자 전해질로 적용되었을 때 리튬이온의 이동 효율을 약간 저하시켜 이렇게 약간 낮은 방전용량으로 귀결된 것이라 할 수 있다. 그리고 사이클 특성에서는 NMP를 사용한 경우와 별반 차이가 없는 것으로 보아 저결정화도로 인한 결정구조 변화가 사이클 특성에는 거의 무관하게 작용한다고 생각된다. 그리고 60번째 사이클을 경과한 후 셀을 해체하여 살펴 본 고분자 전해질의 상태(Fig. 5(b)와 (c) 참조)도 막 중앙부에는 리튬 dendrite의 형성이 그다지 두드러지지 않고 다만 전류가 집중되는 edge 부분에 리튬 dendrite가 약간씩 형성되어 있는 점으로 보아, 안정된 충방전 상태가 이루어지고 있다가 점차 막 외곽부터 서서히 리튬 dendrite에 의한 침식이 일어나고 있음을 추측할 수 있다.

Fig. 6은 DMAc 용매와 티타니아 충전재를 사용하여 제조한 주조막 및 상반전막을 고분자 전해질로 적용한 경우의 특성이다. PE 격리막을 사용한 경우에 비해 방전용량은 초기에 낮으나 사이클 수명은 약 120 사이클 정도까지 유지되고 있다. 사이클 수명의 측면에서는 본 연구에서 시험한 상반전막 중에서 가장 우수한 결과를 보이고 있지만, 측정된 용량이 매우 낮아 실용적 가치는 그리 높지 않다. 용매로 NMP를 사용한 경우(Fig. 4 참조)와 비교해 보아도 사이클 성능 외에는 크게 차이가 없음을 알 수 있다.

## 4. 결 론

이상의 고찰을 통하여 NMP와 DMAc 용매를 각각 사용하여 제조한, 실리카나 티타니아가 충전된 상반전막을 고분자 전해질로 적용하였을 때 나타나는 리튬금속 고분자 2차전지의 충방전 특성에 대하여 보고하였다. 방전용량의 측면에서는 사용한 용매에 상관없

이 실리카 충전재의 함량이 40~50 wt%인 경우가 가장 우수한 결과를 보였는데, 이 경우 대개 80 사이클까지 초기용량의 99% 정도의 지속성을 보이다가 그 이후 급격한 용량감소를 보였다. 또한 사이클 특성의 측면에서는 NMP 용매와 티타니아 충전재를 사용한 상반전막을 적용한 경우에 120 사이클까지 유지되는 우수성을 보였으나 이것도 그 이후 급격한 용량저하를 보였다. 이 급격한 용량저하는 상반전막의 기공성이 보장해 주는 용량 유지능력이 지속적인 리튬 dendrite의 침식 때문에 그 한계를 드러낸 결과라 생각된다. 이상의 분석은 비록 대략적으로 이루어졌지만, 앞으로 더욱 정확한 고찰을 위해서는 상반전막의 제조과정상 균일한 제조조건을 적용하여 균일한 기공구조를 확립하고 이에 따라 전해액 함침성, 실리카 충전재의 역할, 기타 전기화학적 특성 등의 체계적 데이터와 상기 충방전 특성과의 상관관계를 정확히 규명할 필요가 있어야 할 것이다.

### 참고문헌

- Kim, K. M., Ryu, K. S., Kang, S.-G., Chang, S. H. and Chung, I. J., "The Effect of Silica Addition on the Properties of Poly((vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene)-Based Polymer Electrolytes," *Macromol. Chem. Phys.*, **202**(6), 866-872(2001).
- Kim, K. M., Park, N.-G., Ryu, K. S. and Chang, S. H., "Characterization of Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-Based Polymer Electrolyte Filled with TiO<sub>2</sub> Nanoparticles," *Polymer*, **43**(14), 3951-3957(2002).
- Kim, K. M., Ko, J. M., Park, N.-G., Ryu, K. S. and Chang, S. H., "Characterization of Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-Based Polymer Electrolyte Filled with Rutile TiO<sub>2</sub> Nanoparticles," *Solid State Ionics*, **161**(1-2), 121-131(2003).
- Saito, Y., Kataoka, H. and Stephan, A. M., "Investigation of the Conduction Mechanism of Lithium Gel Polymer Electrolytes Based on Electrical Conductivity and Diffusion Coefficient Using NMR," *Macromolecules*, **34**(20), 6955-6958(2001).
- Saito, Y., Kataoka, H., Sakai, T. and Deki, S., "Conduction Properties of Lithium Gel Electrolytes Investigated by Impedance Spectroscopy and Pulsed-Field Gradient NMR with Electric Field," *Electrochim. Acta*, **46**(10-11), 1747-1751(2001).
- Saito, Y., Kataoka, H., Quartarone, E. and Mustarelli, P., "Carrier Migration Mechanism of Physically Cross-Linked Polymer Gel Electrolytes Based on PVDF Membranes," *J. Phys. Chem. B*, **106**(29), 7200-7204(2002).
- Huang, H. and Wunder, S.L., "Ionic Conductivity of Microporous PVDF-HFP/PS Polymer Blends," *J. Electrochem. Soc.*, **148**(3), A279-A283(2001).
- Kim, K. M., Park, N.-G., Ryu, K. S. and Chang, S. H., "Characteristics of PVdF-HFP/TiO<sub>2</sub> Composite Membrane Electrolytes Prepared by Phase Inversion and Conventional Casting Methods," *Electrochim. Acta*, **51**(26), 5636-5644(2006).
- Kim, K. M., Park, N.-G., Ryu, K. S. and Chang, S. H., "Physical and Electrochemical Characterizations of Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)/SiO<sub>2</sub>-Based Polymer Electrolytes Prepared by the Phase-Inversion Technique," *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**(1), 140-148(2006).
- Kim, K. M., Kim, J.-C. and Ryu, K. S., "Characteristics of PVdF-HFP/TiO<sub>2</sub> Composite Electrolytes Prepared by a Phase Inversion Technique Using Dimethyl Acetamide Solvent and Water Non-Solvent," *Macromol. Mater. Eng.*, **291**(12), 1495-1502(2006).
- Kim, K. M., Kim, J.-C. and Ryu, K. S., "Physical and Electrochemical Properties of PVdF-HFP/SiO<sub>2</sub>-Based Polymer Electrolytes Prepared Using Dimethyl Acetamide Solvent and Water Non-Solvent," *Macromol. Chem. Phys.*, **208**(8), 887-895(2007).
- Hong, Y. S., Park, Y. J., Ryu, K. S., Chang, S. H. and Shin, Y.-J., "Structural and Electrochemical Properties of (1-x)Li[Ni<sub>0.20</sub>Li<sub>0.20</sub>Mn<sub>0.60</sub>]O<sub>2</sub>-xLi[Co<sub>0.50</sub>Li<sub>0.167</sub>Mn<sub>0.333</sub>]O<sub>2</sub> for Lithium Secondary Batteries," *J. Power Sources*, **147**(1-2), 214-219(2005).
- Caillon-Caravanier, M., Claude-Montigny, B., Lemordant, D. and Bossier, G., "Absorption Ability and Kinetics of a Liquid Electrolyte in PVDF-HFP Copolymer Containing or Not SiO<sub>2</sub>," *J. Power Sources*, **107**(1), 125-132(2002).
- Kumar, B., Scanlon, L. G. and Spry, R. J., "On the Origin of Conductivity Enhancement in Polymer-Ceramic Composite Electrolytes," *J. Power Sources*, **96**(2), 337-342(2001).
- Best, A. S., Ferry, A., MacFarlane, D. R. and Forsyth, M., "Conductivity in Amorphous Polyether Nanocomposite Materials," *Solid State Ionics*, **126**(3-4), 269-276(1999).
- Watanabe, M., Endo, T., Nishimoto, A., Miura, K. and Yanagida, M., "High Ionic Conductivity and Electrode Interface Properties of Polymer Electrolytes Based on High Molecular Weight Branched Polyether," *J. Power Sources*, **81-82**, 786-789(1999).