

# Poly(ethylene oxide) 고분자 전해질의 온도, Li 염의 종류 및 가소제 첨가에 따른 전도도 특성

김종욱\*, 진봉수, 문성인, 구할본\*, 윤문수  
한국전기연구소 전기재료연구부 전지기술연구팀  
\*전남대학교 전기공학과

The Conductivity Properties of Poly(ethylene oxide) Polymer Electrolyte as a Function of Temperature, Kinds of Lithium Salt and Plasticizer Addition

J. U. Kim\*, B. S. Jin, S. I. Moon, H. B. Gu\*, M. S. Yun

Battery Technology Team, Korea Electrotechnology Research Institute  
\*Dept. of Electrical Eng., Chonnam National University

## Abstract

The purpose of this study is to research and develop solid polymer electrolyte(SPE) for Li secondary battery. This paper describes the effects of lithium salts, plasticizer addition and temperature dependence of conductivity of PEO electrolytes.

Polyethylene oxide(PEO) based polymer electrolyte films were prepared by solution casting an acetonitrile solution of preweighed PEO and Li salt. After solvent evaporation, the electrolyte films were vacuum-dried at 60°C for 48h, the thickness of the films were 90 ~ 110  $\mu\text{m}$ .

The conductivity properties of prepared PEO electrolytes are summarised as follows.

PEO electrolyte complexed with  $\text{LiClO}_4$  shows the better conductivity of the others. PEO- $\text{LiClO}_4$  electrolyte when  $\text{EO/Li}^+$  ratio is 8, showed the best conductivity. Optimum operating temperature of PEO electrolyte is 60°C.

By adding propylene carbonate and ethylene carbonate to PEO- $\text{LiClO}_4$  electrolyte, its conductivity was higher than PEO- $\text{LiClO}_4$  without those. Also PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> electrolyte remains stable up to 4.5V vs.  $\text{Li/Li}^+$ .

## 1. 서론

정밀 전자·전기 기기의 고성능화 소형화에 따라 전지도 고성능화 소형화 및 박막화가 요구되고 있다. 특히 유연성을 가진 박막 전지는 차세대 첨단제품인 smart card용 memory back-up 전지로 사용될 수 있을 뿐만아니라 고체 고분자전해질리튬전지(Lithium Polymer Battery: LPB)는 박막으로써 적층에 의한 고전압·대용량의 전지개발이 용

이하여 향후 전기자동차용 전원 및 전력 평준화용 전원으로 사용이 가능하다.

고체고분자전해질(solid polymer electrolyte : SPE)은 poly(ethylene oxide)[PEO] 또는 poly(propylene oxide) [PPO] 등과 같은 고분자에 녹아있는 염(salt)에 의해 형성된 이온전도체(ionic conductor)로 정의된다. 이온전도성고분자는 1973년 B. E. Fenton<sup>1)</sup>이 처음으로 발견하였으며 1975년 영국의 Wright<sup>2)</sup>가 PEO 고분자의 알카리금속염 복합체가 상온에서 이온전도도가  $10^{-7}$  S/cm를 나타낸다는 것을 발표한 이후에 Armand<sup>3)</sup> 등에 의해서 PEO based polymer electrolyte를 리튬전지에 이용하기 위한 전도도 및 전기화학적 특성 향상 연구가 수행되었다. 이런 고분자 전해질은 고에너지밀도 전지 뿐만 아니라 특별한 이온센서, 태양전지<sup>4)</sup>, 전기변색장치<sup>5)</sup> 및 전기화학적 장치<sup>6)</sup> 등에도 응용될 수 있어 현재까지 많이 연구해 오고 있는 분야이다<sup>7-9)</sup>.

본 연구에서는 고체고분자전해질 리튬2차전지 개발을 위하여 고분자전해질로 PEO에 각종 리튬염 및 가소제(propylene carbonate : PC, ethylene carbonate : EC) 등과 혼합하여 SPE를 제조하고 온도, Li염의 종류 및 혼합비에 따른 전도도 특성 및 electrochemical stability window 등을 파악한 다음 Li/SPE/TiS<sub>2</sub> test cell을 제작하여 방전특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 PEO Electrolyte Film의 제조

본 연구에서 사용된 고분자전해질은 고분자 PEO(MW: 5,000,000, Aldrich Co.)를 각종 리튬염( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  및  $\text{LiAsF}_6$ )과 8:1의 mol비로 혼합하여 acetonitrile에 용해시킨 후 casting하여 24시간 동안 상온에서

중발시키고 48시간 동안 60°C에서 진공건조하여 제조하였다. 제조된 시편의 두께는 90 ~ 110 $\mu$ m 이었다. 또한 리튬염으로 LiClO<sub>4</sub>를 사용하여 EO/Li<sup>+</sup> 혼합비율 6, 8, 10, 14로 변화하여 혼합하고 가스제로서 PC와 EC를 첨가하여 상기와 동일한 조건으로 제조하였다. 이 고분자 전해질 필름을 다음의 전도도, 전기화학적 안정성 및 Li/SPE/TiS<sub>2</sub>의 방전 특성 등의 실험에 사용하였다. 본 실험은 Ar gas 분위기의 Dry box 내에서 수행하였다.

### 2.2 전도도 및 Electrochemical Stability Window 측정

제조된 PEO electrolyte film을 25°C, 45°C, 60°C 및 80°C의 온도로 30분간 유지후 2 $\mu$ A의 정전류를 인가하여 직경 0.5 mm 백금전극을 사용한 4 probe method에 의해 전도도를 측정하였다. PEO electrolyte film의 electrochemical stability window를 알아보기 위해 SUS전극을 작업전극으로 하고 Li 전극을 대전극 및 기준전극으로 하여 전극면적 1cm<sup>2</sup> (1cm x 1cm)의 cell을 구성하였다. 이 구성된 cell로 EG & G PARC의 potentiostat/galvanostat model 273을 사용하여 5.5V 까지 linear sweep voltammetry를 행하였다.

### 2.3 Li/SPE/TiS<sub>2</sub> Cell의 제조 및 방전특성 실험

정극활물질로 TiS<sub>2</sub> 분말에 acetylene black(A.B; Gulf Oil Co) 및 PEO(MW: 5,000,000)를 혼합하여 필름으로 제조하였다. 먼저 TiS<sub>2</sub>와 A.B을 mortar에서 균일하게 혼합한 다음 PEO를 첨가하여(TiS<sub>2</sub> : A.B : PEO = 47.1 : 11.0 : 41.9 wt%) acetonitrile로 녹인 후 solvent casting에 의해 평균 두께 94 $\mu$ m의 필름으로 제조하고 60°C에서 12시간 진공 건조시켰다. 제조된 TiS<sub>2</sub> 필름을 1cm<sup>2</sup>(1cm X 1cm)의 크기로 잘라 Al foil 집전극을 압착하여 정극으로 사용하였으며, 부극은 Cu foil 집전극에 Li이 코팅된 필름을 사용하였다. SPE로는 가스제가 첨가된 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>를 사용하여 Li/PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>/TiS<sub>2</sub> cell을 구성하고 양면을 slide glass로 압착한 후 60°C에서 0.05 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 방전을 행하였다. 제조된 cell의 단면은 그림 1과 같다.

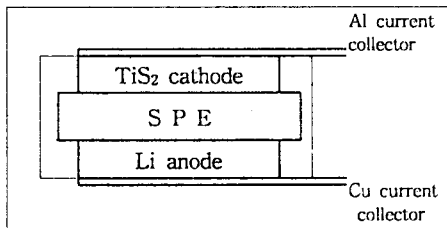


Fig. 1 Schematic diagram of Li/PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>/TiS<sub>2</sub> test cell

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전도도에 미치는 Li염의 종류, 몹비, 가스제 첨가 영향 및 온도 의존성

고분자 전해질의 전도도는

$$\sigma \text{ (S/cm)} = \frac{t}{Rb \cdot S} \quad (1)$$

t : thickness [cm]

S : area [cm<sup>2</sup>]

Rb : SPE resistance [Ω]

의 식으로 나타낼 수 있다. 4 probe method에 의해 구한 Rb 값을 식 (1)에 대입하여 제조된 각각의 PEO electrolyte film의 전도도  $\sigma$ 를 구하였다. 그림 2는 PEO와 각종 리튬염(LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 및 LiAsF<sub>6</sub>)으로 EO/Li<sup>+</sup>의 비율 8로 혼합한 PEO electrolyte film에 대한 전도도의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 온도에 따라 LiAsF<sub>6</sub>가 가장

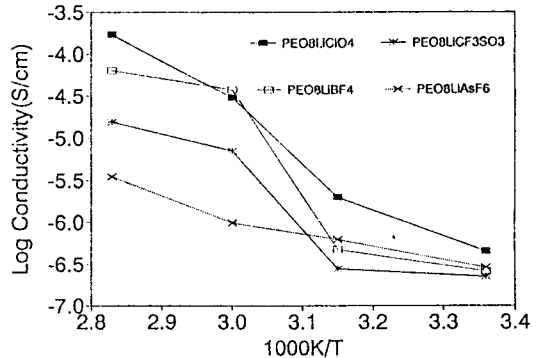


Fig. 2 Temperature dependence of conductivity of PEO complexed with various Li salt

낮은 변화 폭을 보이나 전도도가 낮았으며, 리튬염으로는 LiClO<sub>4</sub>가 상온 및 고온에서 높은 전도도를 보였다. 60°C에서의 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> 전해질의 전도도는 2.97 x 10<sup>-5</sup>이었다. SPE의 이온 전도는 고분자 중의 segment motion과 고분자와 Li<sup>+</sup> 간의 상호작용이 영향을 미친다<sup>4)</sup>. 결국 높은 전도도를 갖기 위하여는 Li염이 고분자와 착체를 형성하여 SPE의 결정화를 일으키지 않아야 한다. 리튬염으로 LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 및 LiAsF<sub>6</sub>를 사용한 SPE보다 LiClO<sub>4</sub>를 사용한 고분자 전해질의 결정상이 적게 존재하였다. 결국, PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> film이 타 리튬염으로 착체 형성된 PEO에 비해 상대적으로 무정형 부분이 보다 더 많기 때문에 Li<sup>+</sup> 이온의 이동도가 활발해짐으로써 높은 전도도를 보이는 것으로 설명할 수 있다. PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> film의 경우 상대적으로 광학적 투명성이 높았고 기계적강도는 낮아 morphology에 근거한 설명과 일치한다.

그림 3은 리튬염으로 LiClO<sub>4</sub>를 사용하여 각종 혼합 몹비의 온도에 따른 전도도를 나타내었다. 대체로 EO/Li<sup>+</sup>의 비가 8 까지는 Li 염의 양이 증가할수록 전도도가 상승하였

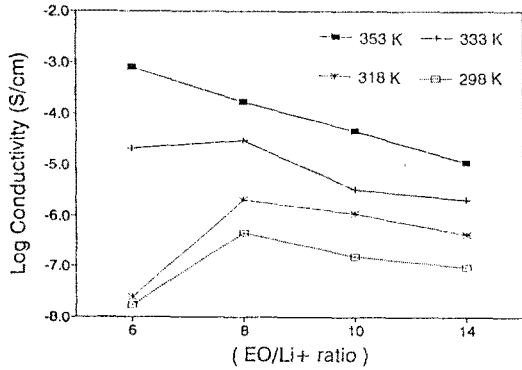
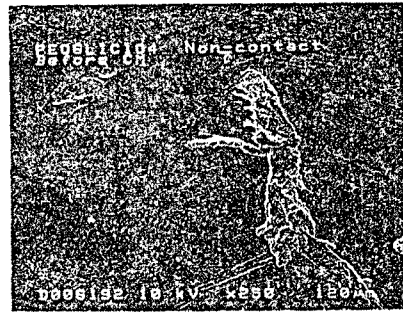
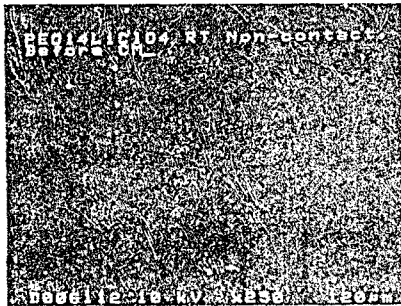


Fig. 3 Variation of conductivity of PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> as a function of Li salt concentration

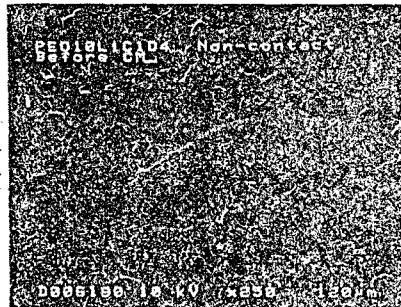


(d)

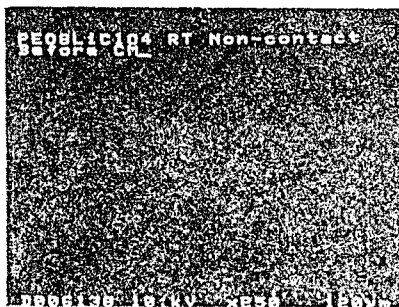
Photo. 1 Comparison of morphology of PEO electrolytes complexed with different amounts of LiClO<sub>4</sub>



(a)



(b)



(c)

- (a) PEO<sub>14</sub>LiClO<sub>4</sub>    (b) PEO<sub>10</sub>LiClO<sub>4</sub>
- (c) PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>    (d) PEO<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>

으나 그 이상인 EO/Li<sup>+</sup>의 비가 6인 경우에는 전도도가 오히려 낮아졌다.

사진 1은 각종 몰비에 따른 SPE의 표면조직을 SEM에 의해 관찰한 결과이다. 리튬염의 양이 많아질수록 무정형 부분이 많이 존재하였으며 표면상의 작은 결정들은 순수 PEO 또는 소량의 리튬염과 착체를 형성한 결정들로 판단된다. 혼합 몰비 8:1인 SPE가 무정형상이 가장 많았으며 사진 1-(d)에서와 같이 EO/Li<sup>+</sup>의 비가 6인 경우 PEO와 착체를 형성하는 리튬 염양을 초과한 것들에 의해 SPE에 균열이 발생됨으로써 상온에서는 PEO와 리튬염들 간의 상호작용의 감소로 인해 전도도가 낮게 되는 것으로 사료된다. 결국 그림 2에서 보듯이 PEO와 LiClO<sub>4</sub>의 경우 최적 혼합 몰비는 8:1로 판단된다.

그림 4는 PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>에 가소제로서 PC와 EC를 사용한 전도도 특성 곡선이다. 가소제를 첨가함으로써 PEO의 결정성을 낮출뿐만 아니라 전해질의 해리를 촉진하여 상온에서도 전도도가 대폭 향상된 것으로 판단된다. PEO에 대해 EC만을 사용한 것 보다는 EC와 PC를 혼합 사용한 경우 (PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>)가 보다 높은(10<sup>-3</sup> S/cm order) 이온 전도성을 보였다.

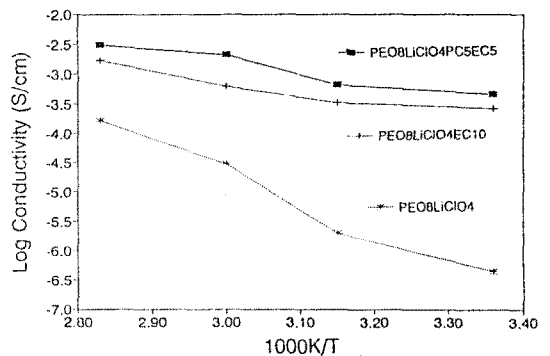


Fig. 4 Effect of plasticizer addition on the conductivity of PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> between 25°C and 80°C

### 3.2 Electrochemical Stability Window

제조된 PEO electrolyte film을 고전압의 리튬 2차전지에 사용하기 위하여는 4.3V까지의 전압에서 전지의 산화, 환원반응에 의해 열화되지 않고 전기화학적으로 안정성이 있어야 한다. 이러한 전기화학적 안정성을 측정하기 위하여 5.5V까지 전압을 1mV/sec의 scan rate로 상승시키면서 전류를 측정할 결과 그림 5에서 보듯이 4.5V부터 전류가 급증하는 것을 알 수 있다. 5V 이상에서 장시간 유지한 SPE는 갈색으로 변색되어 있어 열화되었음을 확인하였다. 이는 본 실험에서 제조한 PEO electrolyte film이 4.5V까지는 전기화학적으로 안정하며 고전압의 Li 2차전지에 사용이 가능하다고 판단된다. 또한 4.5V가 SPE의 분해전압으로 사료된다.

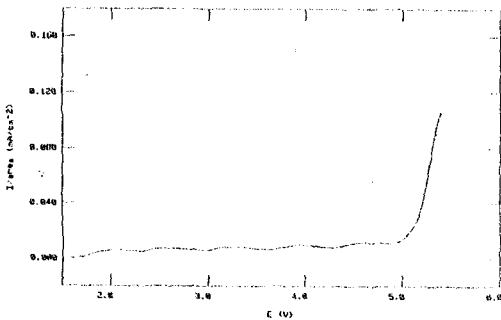


Fig. 5 Linear sweep voltammogram of  $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5$  at  $60^\circ\text{C}$  (scan rate : 1mA/sec)

### 3.3 Li/SPE/TiS<sub>2</sub> Cell의 방전특성

TiS<sub>2</sub>에 리튬이 intercalation된  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ 의 이론적으로 가능한 충방전 범위는  $\Delta x = 1(0 \leq x \leq 1)$ 이다. 이론비용량은 다음 식 (2)와 같다.

$$26.8 \times 10^3 (\text{mAh/F.W.}) \times \frac{\text{F.W.}}{112.03\text{g}} = 239.22 \text{ mAh/g} \quad (2)$$

고분자 전해질로  $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{PC}_5\text{EC}_5$ 를 사용한 Li/SPE/TiS<sub>2</sub> test cell의 open circuit voltage는 2.72V 이었다. 이

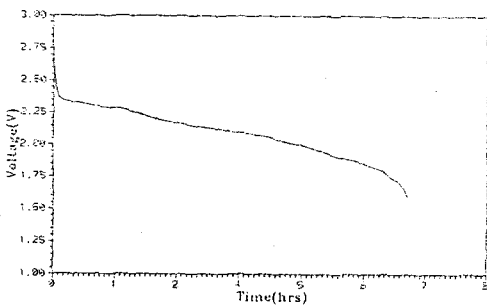


Fig. 6 Galvanostatic discharge curve of Li/PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>PC<sub>5</sub>EC<sub>5</sub>/TiS<sub>2</sub> test cell (current density : 0.05mA/cm<sup>2</sup>)

cell을 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 1.5V까지 방전시킨 결과를 그림 6에 나타내었다. TiS<sub>2</sub>의 1차 방전용량은 121.43 mAh/g 이었으며 이용율은 50.7% 이었다.

### 4. 결론

본 실험에서 제조된 poly(ethylene oxide) 고분자 전해질의 온도, Li염의 종류, 혼합 용비 및 가스제 첨가에 따른 전도도 특성과 정극활물질로 TiS<sub>2</sub>을 사용한 Li/SPE/TiS<sub>2</sub> test cell의 방전특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1) PEO 고분자 전해질에 대하여 리튬 염으로는 LiClO<sub>4</sub>가 높은 전도도를 보이며 혼합 용비는 EO/Li'의 비가 8일 때 최적으로 나타났다. PEO electrolyte film의 사용최적 온도는 60°C 이다.
- 2) PEO 고분자 전해질에 가소제로써 PC와 EC를 첨가함으로써 첨가하지 않은 SPE에 비해 상온에서 10<sup>2</sup> S/cm 정도의 전도도 향상을 시킬 수 있었으며 상온에서 전도도가 10<sup>-4</sup> S/cm 정도로 높았다.
- 3) 제조된 고분자 전해질은 4.5V까지의 전기화학적 안정성을 가진다.
- 4) Li/SPE/TiS<sub>2</sub> test cell은 60°C에서 TiS<sub>2</sub>의 활물질의 초기 방전용량이 121.43mAh/g 이었으며 이용율은 50.7%에 해당하였다.

### Reference

1. B. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright, *Polymer*, 14, 589, 1973
2. P. V. Wright, *Brit. Polymer J.*, 7, 319, 1975
3. M. B. Armand, J. M. Chabagno and M. J. Duclot, 2nd Int. Meeting on Solid Electrolytes, St. Andrew, Scotland p. 20, 1978
4. 土田, 小林, 高分子固体電解質 Ion傳導와 舉動表面, Vol. 27, No. 3, 1989
5. S. Passerini and B. Scrosati, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 117, No. 10, 3297, 1990
6. M. B. Armand, J. M. Chabagno and M. J. Duclot, In *Fast Ion Transport in solid*, Eds. P. Vashita, J. N. Mundy and G. K. Shenoy (North Holland, Amsterdam, p. 131, 1979)
7. J. R. Owen, in : *Solid state batteries* eds. C.A.C. Sequeira and A. Hooper, NATO ASI series(Nijhoff, The Hague, The Netherlands, p. 413, 1985)
8. T. A. Skotheim and O. Inganäs, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2116, 1985
9. J. M. North et.al, Int. Meeting on Li Batteries, Rome, Abstract No. 32, 1982