

삼원 공중합체계 고분자 전해질의 전기적 특성과 이들을 이용한 Li/LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂ 전지의 충·방전 특성에 관한 연구

김동원

삼성종합기술원, 고분자 재료 Lab.

(1998년 2월 16일 접수)

Electrical Properties of Terpolymer-Based Polymer Electrolytes and Electrochemical Performance of Li/LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂ Cell

Dong-Won Kim

Polymer Materials Laboratory, Samsung Advanced Institute of Technology,

103-12, Moonji-Dong, Yusung-Gu, Daejeon 305-380, Korea

†e-mail : dwkim@sailgw.sail.samsung.co.kr

(Received February 16, 1998)

요약: 아크릴로니트릴-메틸 메타크릴레이트-스티렌 삼원 공중합체, 전해액, 무기 충전물로 구성되는 고분자 전해질을 제조하여, 이들의 전기화학적 특성을 조사하였다. 이들 고분자 전해질의 기계적, 전기적 특성은 삼원 공중합체의 조성에 크게 의존하는 것으로 관찰되었다. 고분자, 전해액, 실리카를 27 : 64 : 9의 중량비로 포함하는 고분자 전해질은 핸들링이 가능한 필름으로 얻어졌으며, 상온에서의 이온 전도도는 1.4×10^{-3} S/cm이었다. Li/SPE/LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂로 구성되는 단위 전지를 제작하여 충·방전 실험을 수행한 결과, 186 mAh/g의 높은 용량을 나타내었으며, 100회 싸이클 후 전지 용량은 156 mAh/g을 나타내어 초기 용량의 84%를 유지하였다.

ABSTRACT: The new polymer electrolytes composed of acrylonitrile-methyl methacrylate-styrene(AMS) terpolymer, 1 M LiClO₄-EC/PC and inorganic filler were prepared, and their electrochemical characteristics were investigated. Depending on the molar composition of terpolymers, these polymer electrolytes exhibit a wide range of mechanical and electrical properties. The ionic conductivity reaches 1.4×10^{-3} S/cm in the polymer electrolyte containing 27 wt% of AMS terpolymer, 64 wt% of LiClO₄-EC/PC and 9 wt% of silica at room temperature to give free standing films which exhibit good mechanical properties. The Li/SPE/LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂ solid-state cell employing AMS-based polymer electrolyte showed an initial capacity of 186 mAh/g in the voltage range of 3.0-4.2 V. The discharge capacity remained 156 mAh/g at 100th cycle, which was 84% of initial capacity.

Keywords: electrochemical property, lithium polymer battery, polymer electrolyte, terpolymer.

서 론

최근 들어 휴대폰, 컴퓨터, 캠코더 등 전자 기기의 고성능화, 소형화, 휴대화 추세와 함께 대도시의 환경 오염 문제를 해결하기 위한 전기 자동차의 실현을 위하여 고성능 이차전지의 개발에 전 세계적으로 관

심이 집중되어 있다. 이러한 수요를 충족시키기 위하여 여러 종류의 신형전지가 개발되고 있는데, 그 중 가장 많은 각광을 받고 있고 장래성이 높은 전지가 리튬 고분자 이차전지이다.

리튬 고분자 이차전지의 전해질 물질로 사용되는 고분자 전해질은 이온 전도체로서 전자 전도도는 무

시할 정도로 작고, 이로 인한 자기방전이 거의 없으며, 전극과 전해질간의 접착성이 우수하고, 큰 면적의 박막 도포가 가능한 특성을 갖고 있다.^{1,2} 지금까지 연구되어 온 대표적인 고분자에는 poly(ethylene oxide)(PEO), poly(propylene oxide)(PPO) 등이 있는데, 상온에서의 이온 전도도 향상을 위해 이들을 기본 단위로 포함하는 새로운 분자 구조의 그래프트 또는 블록 공중합체를 합성하여 고분자 전해질의 매트릭스로 사용하고자 하는 많은 시도가 있었다.³⁻⁵ 그러나 위의 고분자와 리튬 염을 이용하여 제조된 고분자 전해질의 경우 상온에서 얻을 수 있는 전도도가 10^{-4} S/cm 이하이며, 저온에서의 전도 특성이 만족하지 못한 실정이다. 위의 문제점을 해결하기 위해 많은 양의 액체 가소제를 고분자 매트릭스에 첨가하여 제조된 겔 형태의 고분자 전해질에 대한 연구가 최근 들어 활발히 진행되고 있다. 이들 가소화된 고분자 전해질의 매트릭스로 사용되어 온 대표적인 고분자에는 poly(acrylonitrile)(PAN),⁶⁻⁸ poly(vinylidene fluoride)(PVdF),^{9,10} poly(vinyl chloride)(PVC),^{11,12} poly(vinyl pyrrolidinone) (PVP),¹³ poly(vinyl sulfone)(PVS)¹⁴ 등이 있다. 그러나 위의 단독 중합체를 매트릭스로 사용한 고분자 전해질은 리튬 이차전지에서 다양하게 요구되는 전기적, 기계적 특성을 모두 충족시킬 수 없다. 따라서 고분자의 분자설계에 의한 다성분계 공중합체 또는 고분자 블렌드 시스템을 고분자 전해질의 매트릭스로 적용하고자 하는 시도가 꾸준히 진행되고 있는데,¹⁵⁻¹⁹ 이들 방법은 고분자 전해질의 이온 전도도, 기계적 물성, 전극과의 친화성 등과 같은 물리화학적 성질을 최적화할 수 있는 좋은 접근 방법이다.

본 연구에서는 전해액과의 친화성이 우수하고 상온에서 유기 용매에 쉽게 용해되는 다양한 조성의 삼원계 공중합체를 합성하여 이들과 액체 전해액을 이용한 고분자 전해질을 제조, 전기적 특성을 조사하였으며, 이들 고분자 전해질을 리튬 고분자 이차전지에 적용하여 전지용량 및 사이클 특성 등을 평가하였다.

실 험

고분자합성. 얻고자하는 삼원 공중합체의 조성에

상응하는 AN(acrylonitrile), MMA(methyl methacrylate), ST(styrene) 단량체를 정량하여 이차 증류수에 녹인 후, 여기에 sodium lauryl sulfate, potassium hydrogenphosphate, potassium persulfate를 첨가하였다. 이들 단량체, 개시제, 유화제가 완전히 혼합되면 이들 용액을 반응기에 주입한다. 반응물의 주입이 완료되면 교반기의 속도를 일정하게 고정시키고, 반응기와 냉각기의 온도는 각각 60, 10 °C로 유지시킨다. 6시간 반응을 진행시킨 후, 생성된 용액을 라텍스의 응집을 일으키는 $Al_2(SO_4)_3$ 수용액에 침전시켰다. 침전된 고분자를 여과지를 이용하여 여과하고, 다시 뜨거운 이차 증류수로 세척하여 미반응 단량체, 개시제, 유화제 등을 제거한 후, 위의 과정을 5번 반복하였다. 걸러진 생성물을 100 °C의 진공 오븐에서 24시간 이상 건조하면 최종적으로 흰색의 분말을 얻을 수 있다.

고분자 특성화. 삼원 공중합체의 조성을 분석하기 위하여 1H NMR 스펙트럼을 얻었다. 자기장의 주파수가 400 MHz인 DRX-400 NMR spectrometer를 사용하였으며, 분석하고자 하는 고분자를 chloroform- $d(CDCl_3)$ 용매에 녹여 16~64회 scanning 함으로써 NMR 스펙트럼을 얻었다. 합성된 삼원 공중합체의 평균 분자량 및 분자량 분포는 Waters CV-150 GPC 기기를 사용하여 측정하였다. 시료를 THF(tetrahydrofuran) 용매에 녹여 100 μ L 주입하였으며, 40 °C에서 분석하였다. 합성 고분자의 유리전이온도(T_g)는 Du Pont 2010 model의 열분석 기기를 이용하여 측정하였다. 이 때 시편은 알루미늄 crimp pan을 이용하여 만들었고, 헬륨 가스를 흘려 보내면서 10 °C/min의 속도로 승온시켜 DSC thermogram을 얻었다.

고분자 전해질의 제조. 합성한 공중합체와 유기용매 및 리튬염을 사용하여 고분자 전해질을 제조하였다. 깨끗한 플라스크에 THF와 고분자를 넣고 뚜껑을 닫은 후, 자석교반기로 회전시켜 주어 고분자를 완전히 녹인 후에, 여기에 미리 준비한 액체 전해액을 첨가하였다. 이 때 액체 전해액으로는 50 : 50 부피비의 ethylene carbonate(EC)/propylene carbonate(PC) 혼합물에 $LiClO_4$ 를 1 M의 농도로 녹여 제조된 용액을 사용하였다. 고분자, 액체 전해액, 공용매 등의 혼합이 완전히 이루어지면 점성이 높은 고분

자 용액이 만들어지는데, 이 용액을 유지위에 부은 후 doctor blade를 이용하여 캐스팅하였다. 이를 3 시간동안 상온에서 방치하여 건조하면 THF 공용매가 완전히 제거된 두께 80~200 μm 의 필름을 얻을 수 있다. 제조된 고분자 전해질에 기계적 강도를 부여하기 위해 미세한 분말의 세라믹 필러를 첨가하였다. 사용된 필러는 실리카, 알루미나, 리튬 알루미네이트 등이었으며, 첨가되는 필러의 함량은 전체 고분자 전해질 중량에 대해서 0~20 중량% 범위로 하였고, 전해질 제조시 필러가 투입되는 시기는 전해액이 혼합된 후로 하였다.

전기화학적 특성분석. 위에서 제조한 고분자 전해질을 두 개의 스테인레스(stainless steel, SS) 전극(크기: $2 \times 2 \text{ cm}^2$)에 sandwich시킨다. 이 시편들의 이온 전도도는 Zahner Elektrik사의 IM6를 사용하여 A.C.Impedance를 얻음으로써 구하였다. 고분자 전해질의 전기화학적 안정성 범위를 측정하기 위하여 선형주사전위(linear sweep voltammetry) 실험을 하였다. 작업 전극으로는 스테인레스 전극을, 기준 전극과 상대 전극으로는 리튬 전극을 사용하여 IM6 기기를 이용하여 일정한 속도로 전압을 인가하여 전류를 측정하였다.

리튬 고분자전지 제조 및 성능 평가. 리튬금속, 고분자 전해질 및 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ 계 복합정극을 이용하여 $\text{Li}/\text{SPE}/\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ cell을 제조하였다. 이 cell의 부극으로 사용된 재료는 FMC(Foote Mineral Company)사에서 구입한 리튬 foil(두께: 50 μm)을 전류 집전체인 copper(두께: 25 μm)에 laminate시켜 사용하였다. 정극의 활물질로 사용된 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ 분말은 Sumitomo사에서 구입하였다. 복합정극은 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ 활물질, 도전재, 고분자 전해질로 구성되며, aluminium 전류 집전체에 도포하여 압착한 후 사용하였다. 고분자 전해질을 정극 위에 도포한 후, 고분자 전해질 위에 Li 부극을 올려놓고 laminating 한 후, 알루미늄 블루백으로 진공포장하여 $\text{Li}/\text{SPE}/\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ cell을 제조하였다. $\text{Li}/\text{SPE}/\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ cell의 충·방전 실험은 Toyo사의 충·방전기(Model명: TOSCAT-3000U)를 사용하여 상온에서 3.0~4.2 V의 전압 범위에서 0.1 mA/cm^2 의 일정한 전류 밀도로 수행하였다.

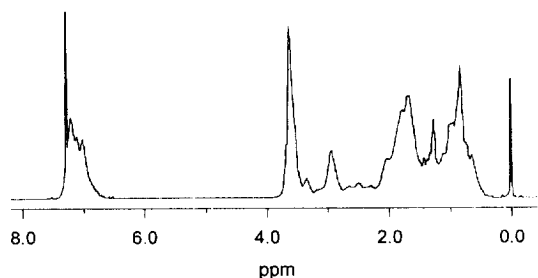


Figure 1. ^1H NMR spectrum of AMS terpolymer in CDCl_3 at 25 $^\circ\text{C}$.

결과 및 고찰

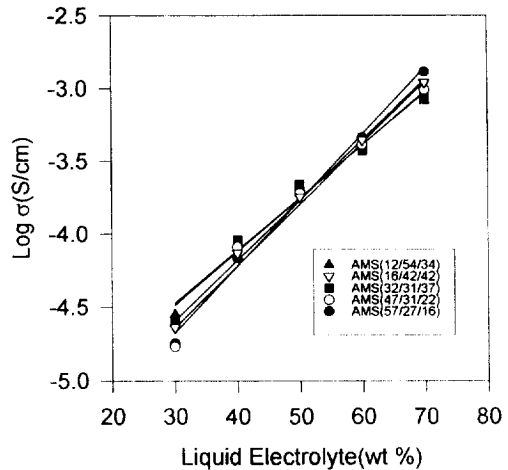
삼원 공중합체의 조성을 조사하기 위하여 ^1H NMR 스펙트럼을 분석하였는데, 대표적인 AMS 삼원 공중합체의 ^1H NMR 스펙트럼을 Fig. 1에 실었다. AMS 삼원 공중합체에서 PAN, PMMA, PS의 α -methyl, methylene, methine 특성 피크들은 서로 중첩이 되는 관계로 각각의 특성 피크를 완전히 분리할 수 없다. 그러나 완전 분리가 가능한 PS의 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 피크 및 PMMA 결사슬에 위치한 methoxy peak ($-\text{OCH}_3$)를 이용하여 각 단량체의 구성비를 계산할 수 있다. 먼저 PS의 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 피크(7.00~7.19 ppm)의 intensity 값에 3/5을 곱하여 PS의 methylene, methine peak의 intensity를 계산한다. 또한 PMMA methoxy 피크(3.33~3.59 ppm)의 intensity 값에 5/3를 곱하여 PMMA의 methylene 및 α -methyl peak의 intensity를 구한다. 0.83~2.93 ppm에 걸쳐 나타나는 전체 피크의 intensity로부터 이들 값을 빼면 PAN에 해당하는 methine 및 methylene 피크의 intensity를 구할 수 있으며, 이로부터 각 단량체의 조성을 계산할 수 있다. Fig. 1로부터 구한 공중합체의 조성비는 AN : MMA : ST 물비가 57 : 27 : 16이었다. 합성된 모든 삼원 공중합체에 대하여 동일한 방법으로 각 단량체의 조성을 구하였는데, 그 결과가 Table 1에 실려있다. 아울러 각 삼원 공중합체에 대해서 GPC를 이용하여 측정한 평균 분자량이 Table 1에 함께 실려있는데, 합성된 고분자의 수평균 분자량은 1179000~2400000, 중량평균 분자량은 2454000~4055000 범위로 매우 높은 것으로 확인되었다. 이는 에멀전 중합시 사용된 개시제의 농도가

Table 1. Molar Composition and Molecular Weight of Terpolymers Synthesized

polymer	molar composition (AN:MMA:ST)	MW		T_g (°C)
		M_n	M_w	
AMS(12/54/34)	12 : 54 : 34	1346000	2924000	105.0
AMS(16/44/42)	17 : 42 : 42	1289000	2887000	103.6
AMS(32/31/37)	32 : 31 : 37	1179000	2454000	102.1
AMS(47/31/22)	47 : 31 : 22	2021000	3416000	103.8
AMS(57/27/16)	57 : 27 : 16	2400000	4055000	108.1

낮기 때문인 것으로, 중합시 개시제 농도에 따른 삼원 공중합체의 분자량 확인 결과, 개시제의 농도가 높아질수록 분자량은 낮아지는 것으로 확인되었다. 삼원 공중합체의 조성에 따른 DSC 결과를 Table 1에 함께 정리하였다. 전체적으로 삼원 공중합체의 유리전이온도(T_g)는 PAN, PMMA, PS 고분자들의 유리전이온도(PAN : 97 °C, PMMA : 110 °C, PS : 100 °C)의 평균값에 해당하는 102~108 °C 범위에서 발견되었고, 그 값이 고분자 조성에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 관찰되었다.

전해액 함량에 따른 A.C.Impedance 스펙트럼으로부터 각 고분자 전해질의 이온 전도도를 구하였다. 서로 다른 조성을 갖는 AMS 삼원 공중합체를 매트릭스로, 1 M LiClO₄ in EC/PC를 전해액으로 하여 제조한 고분자 전해질의 전해액 함량에 따른 이온 전도도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 전해액의 함량이 낮은 경우에는 PS의 함량이 높은 매트릭스를 사용하여 제조된 고분자 전해질의 이온 전도도가 높았지만, 전해액의 함량이 60%를 초과하게 되면 이온 전도도 값은 PS 함량이 높아질수록 낮게 나타났다. 이는 styrene 단위가 전해액과 친화성이 적어 전해액 함량이 높은 영역에서는 PS의 함량이 높아질수록 전해액을 고분자 매트릭스 내부에 효과적으로 잡아주지 못하고 고분자 매트릭스 외부로 전해액이 상분리되어 빠져나가기 때문이다. PS와 PAN의 함량이 낮고, PMMA의 함량이 상대적으로 높은 경우에는, 전해액의 도입으로 인해 기계적 물성이 저하됨을 관찰할 수 있었다. 따라서 삼원 공중합체에서 각 단량체의 조성을 최적화함이 요구되는데, 이온 전도도, 기계적 물성, 전해액과의 상용성 등을 종합적으로 고려한 삼원 공중합체의 최적 조성은 AN 40 mol% 이상, MMA 30 mol% 이하, styrene 10 mol% 이상을


Figure 2. Ionic conductivities of AMS based polymer electrolytes as a function of liquid electrolyte content.

유지시키는 것이 바람직할 것으로 판단되었다. 앞으로 평가하게 될 고분자 전해질의 모든 전기화학적 특성은 위의 조건을 만족하는 AMS(57/27/16) 고분자를 사용하여 제조한 고분자 전해질에 초점을 맞추어 진행되었다. 상기 시스템에서 70%의 액체 전해액을 함유하는 고분자 전해질의 이온 전도도는 1.3×10^{-3} S/cm이었고, 상온에서 flexible하고 핸들링이 가능한 필름으로 얻어졌다.

위에서 제조한 고분자 전해질의 dimensional stability 향상을 위하여 필러로 미세한 세라믹 분말을 5~20 wt% 첨가하였다. 사용된 무기 충전물은 실리카(SiO₂), 알루미늄(Al₂O₃), 리튬 알루미늄에이트(LiAlO₂)이었고, 이들 함량에 따른 이온 전도도의 변화가 Fig. 3에 나타나 있다. 외형적으로 볼때 알루미늄이나 리튬 알루미늄에이트를 필러로 사용한 경우에는 무기 충전물들이 전해액을 효과적으로 고정(encapsulation)시키지 못하여 여분의 전해액이 외부로 스며나오는 현상이 관찰되었다. 한편 실리카를 고분자 전해질의 무기 충전물로 사용한 경우에는 누액 현상도 관찰되지 않았고, 다른 세라믹 분말을 필러로 사용한 경우보다 높은 전도도를 나타내었다. 본 연구에 사용된 실리카 입자는 hexamethyldisilazane으로 화학 처리한 제품으로, 이 처리에 의해 표면의 수산화기를 trimethylsilyl기로 치환시켜 유기용매에 대한 흡수 능력(adsorption capability)이 뛰어난 것으로

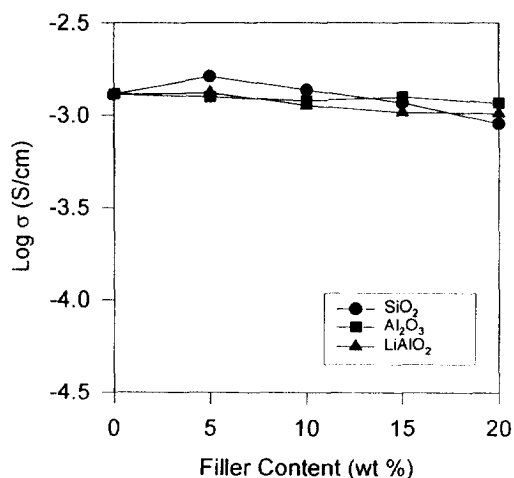


Figure 3. Ionic conductivities with filler content for the AMS(57/27/16) based polymer electrolytes containing 70 wt% liquid electrolyte.

알려져 있다. 따라서 이렇게 표면 처리된 실리카 입자들이 고분자 단독으로는 고정시켜 주지 못하는 여분의(excess) 전해액을 고분자 전해질 필름내에 효과적으로 잡아주고 있기 때문에 다른 충전물들에 비해 높은 이온 전도도를 나타내는 것으로 판단되었다. 반면 알루미늄이나 또는 리튬 알루미늄에이트 무기 물질은 전해액과의 interaction이 없어 고분자 전해질 필름의 기계적 물성 향상 이외에는 이온 전도도에 기여를 하고 있지 못하는 것이다. Fig. 3의 실리카 함량에 따른 이온 전도도의 변화를 관찰해보면 특정 실리카 함량에서 이온 전도도가 최대값을 보임을 알 수 있다. 초기에 실리카 함량의 증가에 따른 이온 전도도의 증가는 위에서 언급한 바와 같이 고분자 내부에 함침되어 있는 액체 전해액이 실리카 물질에 의해 고분자 전해질내에 효과적으로 encapsulation되어 이온의 이동 경로를 제공해 주고 있기 때문이다. 그러나 실리카의 함량이 5%를 초과하게 되면 첨가되는 실리카는 전해액 고정보다는 오히려 고분자 전해질 전체의 rigidity를 증가시켜 이온의 이동을 방해하여 이온 전도도의 감소를 초래하게 된다. 이 때 필러의 증가에 따른 이온 전도도의 감소가 알루미늄이나 리튬 알루미늄에이트의 경우에는 관찰되지 않고 실리카에서만 관찰되는 원인은, 실리카 입자가 전해액과 물리적 상호작용을 함에 따라 이온 및 용매의 흐름이 실리카 입자에 의해 억제되기 때문이다. 본 실험에서 실리카

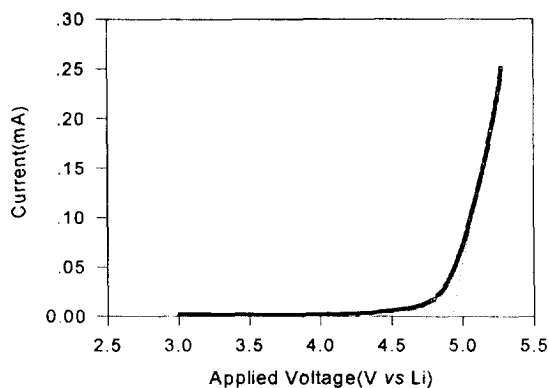


Figure 4. Electrochemical stability window measured by the response of sweep voltammetry of a stainless steel electrode in AMS(57/27/16)-70-10(scan rate = 1 mV/s).

함량이 20 중량%를 초과하게 되면 이온 전도도가 급격히 감소할 뿐 아니라, 접착력과 필름 특성이 열화되어 이차전지 제조시 전극/전해질 계면 특성에 영향을 줄 것으로 판단되었다.

상온에서 (-)Li | AMS(57/27/16)-70-10 | SS(+) cell(AMS(57/27/16)-70-10에서 70은 고분자 전해질내에서 액체 전해액의 중량%, 10은 전해 중량(고분자+액체 전해액) 대비 실리카의 중량%를 나타냄)에 1 mV/sec의 속도로 전압을 인가한 결과 Fig. 4와 같은 전압-전류 곡선을 얻었다. 전압이 증가함에 따라 전류가 급격히 증가하는 지점을 분해전압(decomposition voltage)이라 하는데, 측정된 전류 곡선에서 연장하여 X축과 교차하는 지점의 전압을 얻어 분해 전압을 구하였다. 이 시스템에 대해서 얻어진 분해 전압은 약 4.9 V이었다.

LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂계 복합 정극, 리튬 부극 및 AMS계 고분자 전해질로 구성되는 Li/SPE/LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂ cell(유효면적: 2×2 cm²)을 제작하여, 상온에서 0.1 mA/cm²의 전류밀도로 하한 전압을 3.0 V로 상한 전압을 4.2 V로 하여 충·방전시켰을 때의 시간에 따른 전압 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 이 때 전류밀도 0.1 mA/cm²를 충·방전율로 환산하면 약 0.11 C rate에 해당하는 값이다. Li/SPE/LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂ cell의 충·방전 그래프에서 평균 전압은 충전시 3.81 V, 방전시 3.65 V를 나타내고 있다. 방전이 진행됨에 따라 말기(3.4 V 이하)에 나타나는 급격한 전압

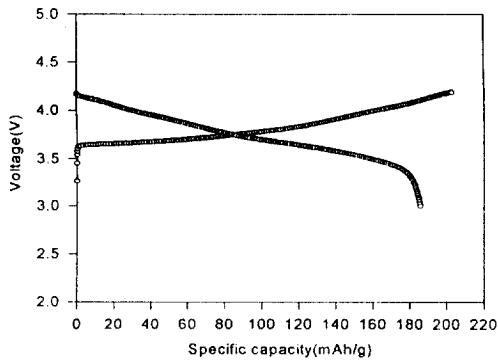


Figure 5. Initial charge/discharge curves for Li/SPE/LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂ cell with a current density of 0.1 mA/cm².

강하의 원인은 정극 활물질로 사용된 LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂ 내부의 리튬 이온 삽입량의 증가에 의한 기전력의 강하와 함께 양 전극 표면에서 전해질의 분극 현상으로 인해 내부 저항이 증가하기 때문이다. 첫번째 사이클에서 LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂ 활물질 중량당 용량(specific capacity)은 충전시 203 mAh/g, 방전시 186 mAh/g으로 계산되었다. 이는 91.6%의 coulombic efficiency에 해당하는 값으로 기존에 Li/1 M LiBF₄, EC, PC, DMC(1 : 1 : 2)/LiNi_xCo_{1-x}O₂ cell에서 보고되고 있는 84.3~90.1%에 비해 높은 값이다.²⁰ 이러한 결과는 위의 AMS계 고분자 전해질을 사용한 Li/SPE/LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂ cell의 비가역적 용량이 상대적으로 적고, 초기 사이클 특성이 우수함을 입증해주는 결과이다. 또한 cell의 초기 방전용량은 과거에 LiCoO₂나 LiMn₂O₄를 정극 활물질로 사용한 리튬 고분자 전지에서 보이는 cell의 용량(120~136 mAh/g)을 크게 상회하는 값으로,^{17,21} 위의 AMS계 고분자 전해질 및 LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂계 복합 정극시스템을 이용한 리튬 고분자 전지에서 높은 에너지밀도를 얻을 수 있음을 암시해 주는 결과이다.

위의 Li/SPE/LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂ cell을 동일한 조건으로 100회 충·방전 실험을 반복하여 얻은 결과로부터 사이클 횟수에 따른 Ah 효율 및 방전 용량을 구하여 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 사이클에 따른 Ah 효율을 관찰해보면, 초기에는 낮은 효율을 보이다가 4번째 사이클 이후부터 97% 이상 유지하였고, 이 값은 사이클을 반복함에 따라 약간씩 증가하

는 것으로 나타났다. 이는 충·방전 사이클이 진행되면서 Li/SPE/LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂ cell이 활성화되어 전지 성능이 안정화되기 때문인 것으로 생각되었다. 또한 Fig. 6으로부터 충·방전 사이클을 반복함에 따라 cell의 용량이 서서히 감소함을 관찰할 수 있다. 이러한 용량 감소의 원인은 다음과 같이 여러 가지 관점에서 지적할 수 있다. 용량 감소의 첫번째 원인으로 리튬 이온을 받아들일 수 있는 LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂ 격자 자체의 구조적 변화로, 이는 액체 전해액을 사용하는 리튬 이온전지에서도 일반적으로 관찰되는 현상이다. 두번째로 지적할 수 있는 원인은 사이클을 반복함에 따라 발생하는 정극 활물질의 팽창/수축의 부피 변화로 인해 활물질/고분자 전해질/도전재료간의 계면 접촉이 열화되기 때문이다. 산화·환원 반응을 반복하면서 리튬 이온이 LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂ 격자 내부로 삽입/탈리됨에 따라 활물질의 부피변화가 초래될 수 있고, 이는 복합 정극을 구성하는 각 구성 성분간의 접촉을 열화시켜 결과적으로는 각 입자간의 전기적인 고립을 초래하여 전하 이동 저항을 증가시킬 수 있다. 이러한 계면 접촉의 열화에 의한 전지 용량의 감소는 intercalation 정극을 사용하는 리튬 고분자 이차 전지에서 일반적으로 관찰되는 현상으로 알려져있다.^{22,23} 세번째로 생각할 수 있는 용량 감소의 원인은 리튬 anode의 passivation 현상으로 인해 리튬의 활성이 충·방전 사이클이 진행됨에 따라 감소하기 때문이다. 유기 용매를 전해액으로 사용하는 경우에는, 전해액과 리튬 전극의 반응에 의해 리튬 전극 표면에 부동태 피막(passivation layer)이 형성되어 리튬의 rechargeability가 급격히 감소하여 capacity의 감소를 초래할 수 있다.²⁴ Fig. 6에서 100번째 사이클에서 얻어진 cell의 방전 용량은 156 mAh/g으로 초기 용량(186 mAh/g)의 84%를 유지하여 비교적 만족할 만한 사이클 특성을 보였다.

향후 보다 우수한 사이클 특성을 나타내는 리튬 고분자 이차전지를 개발하기 위해서는 복합정극의 구성 성분인 활물질/도전재/고분자 전해질 조성과 고분자 전해질에 사용되는 매트릭스 고분자의 분자 설계 및 전해액에 대한 체계적인 연구가 선행되어야 할 것으로 생각되었으며, 이들 연구를 통해 높은 에너지 밀도와 우수한 사이클 특성을 나타내는 리튬 고분자 이차전지를 제조할 수 있을 것으로 기대되었다.

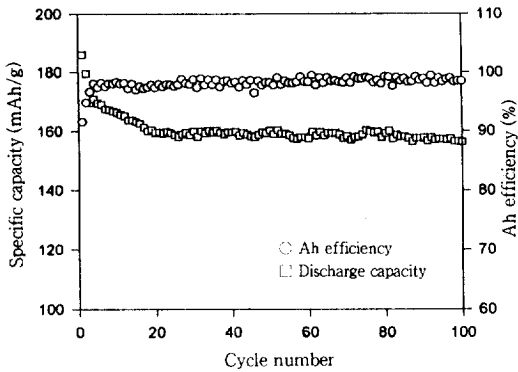


Figure 6. Ah efficiency and discharge capacity of the Li/SPE/LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂ cell as a function of cycle number at 0.1 mA/cm².

결론

리튬 고분자 이차전지용 고분자 전해질의 매트릭스로 사용하고자 PAN, PMMA, PS로 구성되는 랜덤 삼원 공중합체를 합성하여 이들의 기본 특성을 분석하였다. 다양한 조성의 삼원 공중합체와 전해액으로 구성되는 고분자 전해질을 제조하여 이온 전도도, 기계적 물성, 전해액과의 상용성 등을 고려한 최적 고분자 조성을 구하였다. AMS 삼원 공중합체, 액체 전해액, 실리카로 구성된 고분자 전해질의 이온 전도도는 상온에서 1.4×10^{-3} S/cm를 보였고, 4.9 V까지 전기화학적으로 안정하였으며, 핸들링이 가능한 필름으로 얻어졌다. Li/SPE/LiNi_{0.83}Co_{0.17}O₂로 구성되는 cell을 제작하여 0.1 mA/cm²의 전류밀도로 정전류 충·방전 실험을 수행한 결과, 초기 방전 용량은 186 mAh/g이었고, 충·방전 효율도 98% 이상의 값을 보였으며, 100회 사이클 후 전지 용량은 156 mAh/g으로 초기 용량의 84%를 유지하였다.

참고문헌

1. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, Eds., "Polymer Electrolyte Reviews", vols. 1 and 2, Elsevier Applied Science, London, 1987 and 1989.
2. J. S. Tonge and D. F. Shriver, in "Polymers for Electronic Application", J. H. Lai, Ed., chap. 5. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1989.
3. P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. Austin, and H. R.

- Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6854 (1984).
4. M. Watanabe, K. Sauni, N. Ogata, T. Kobayashi, and Z. Othaki, *J. Appl. Phys.*, **57**, 123 (1985).
5. D. W. Kim, J. K. Park, and M. S. Gong, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **33**, 1323 (1995).
6. M. Watanabe, M. Kanba, K. Nagaoka, and I. Shinohara, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 939 (1983).
7. F. Croce, F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G. B. Appetecchi, and B. Scrosati, *Electrochimica Acta*, **39**, 2187 (1994).
8. D. Peramunage, D. M. Pasquariello, and K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1789 (1995).
9. K. Tsunemi, H. Ohno, and E. Tsuchida, *Electrochimica Acta*, **28**, 591 (1983).
10. K. Tsunemi, H. Ohno, and E. Tsuchida, *Electrochimica Acta*, **28**, 833 (1983).
11. M. Alamgir and K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L96 (1993).
12. S. Passerini, J. M. Rosolen, and B. Scrosati, *J. Power Source*, **45**, 333 (1993).
13. K. M. Abraham and M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1657 (1990).
14. H. S. Choe, J. Giacciai, M. Alamgir, and K. M. Abraham, *Electrochimica Acta*, **40**, 2289 (1995).
15. A. S. Gozdz, J. M. Tarascon, O. S. Gebizlioglu, C. N. Schmutz, P. C. Warren, and F. K. Shokoohi, *PV 94-28, The Electrochemical Society Proceedings Series*, p. 400, Pennington, NJ (1995).
16. D. W. Kim, J. K. Park, J. S. Bae, and S. I. Pyun, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **34**, 2127 (1996).
17. D. W. Kim and Y. K. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1958 (1998).
18. D. W. Kim, Y. R. Kim, Y. K. Sun, B. K. Oh, B. S. Jin, and S. I. Moon, *Polymer(Korea)*, **21**, 861 (1997).
19. D. W. Kim, Y. R. Kim, J. K. Park, and S. I. Moon, *Solid State Ionics*, **106**, 329 (1998).
20. W. Li and J. C. Currie, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2773 (1997).
21. H. S. Kim, B. W. Cho, J. T. Kim, K. S. Yun, and H. S. Chun, *J. Power Source*, **62**, 21 (1996).
22. R. Koksang, I. I. Olsen, P. E. Tonder, N. Kundsén, and D. Fauteux, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 310 (1991).
23. J. Lipkowski and P. N. Ross, Eds., "Electrochemistry of Novel Materials", VCH Publishers, Inc., New York, 1994.
24. D. W. Kim and Y. K. Sun, *Solid State Ionics*, submitted (1998).