

## Polyacrylonitrile-Lithium염계 고분자 전해질의 전기화학적 특성

김형선, 백지홍, 조원일, 조병원, 윤경석, 전해수\*  
한국과학기술연구원 화공연구부, 고려대학교 화학공학과

### Electrochemical Characteristics of Polyacrylonitrile-Lithium Salt based Polymer Electrolyte

H.S. Kim, C.H. Paik, W.I. Cho, B.W. Cho, K.S. Yun, H.S. Jeon\*  
Div. of Chem. Eng., KIST, Dept. of Chem. Eng., Korea Univ.\*

#### 1. 서론

최근에 리튬이차전지, 화학센서, 전기발색표시소자, 연료전지등에 활용하기 위하여 높은 이온전도도를 갖는 고분자 전해질의 합성과 제반특성에 관한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다.<sup>(1,2)</sup> 고분자 전해질의 전기화학적 특성의 일차적인 목표는 상온에서  $10^{-3}$ S/cm 이상의 이온전도도를 갖는 것이다. 현재까지 이같은 목표에 부응될 수 있는 고분자 전해질은 polyacrylonitrile(PAN)을 matrix로 하여 ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC),  $\gamma$ -butyrolactone( $\gamma$ -BL)등의 휘발성이 낮은 비수용성 유기용매에 리튬염을 용해시켜 제조된 gel형태의 전해질이다. Feullide와 Perche등<sup>(3)</sup>에 의해 처음으로 소개된 gel형태의 고분자 전해질은 나중에 M.Watanabe<sup>(4)</sup>, K.Abraham<sup>(5)</sup>등에 의해 계속 연구되어 왔다. 고분자 전해질의 선두 주자인 poly(ethylene oxide)(PEO)에 비하여 PAN계 고분자 전해질은 여러가지 장점을 지니고 있다. K.Abraham은 상온에서 기계적 안정성이 우수하면서  $10^{-3}$ S/cm 이상의 PAN계 고분자 전해질을 제조하였다. 또한 PAN계 고분자 전해질은 PEO에 비하여 열적성질이 더 안정한 것으로 보고되고 있다<sup>(6)</sup>. 그러나 고분자 전해질은 유기용매 및 리튬염의 종류에 따라 전기화학적 특성 및 물리적 성질들이 상당한 영향을 받게 된다. 본 연구에서는 이같은 유기용매 및 LiAsF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>등의 리튬염에 따른 고분자 전해질의 이온전도도, 리튬전극과의 계면현상, 리튬의 전착-용해과정 및 전기화학적인 안정성 대하여 조사하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 PAN-Li염 전해질의 제조

본 실험에 사용된 PAN은 분자량이 150,000으로써 Polyscience사로 부터 구입되었으며 그외의 시약들은 Aldrich사로 부터 구입된 98%이상의 시약급이다. PAN과 리튬염들은 각각 잔류수분을 제거하기 위하여 진공조건에서 건조되었으며 EC, PC등의 유기용매는 molecular sieve 5A 등에 의해 정제되었다. 적당한

양의 리튬염과 유기용매를 완전히 용해시키고 이 용액에 일정량의 PAN을 첨가하여 수시간 동안 완전히 혼합한 후, 혼합물을 천천히 가열하여 120°C 까지 가열한다. 예열된 stainless steel(SS) 판에 가열된 용액을 붓고 scraper를 이용하여 약 0.1mm두께의 고분자전해질을 제조하였다. 이상의 모든 실험과정은 수분이 없는 argon분위기의 glove box(VAC Inc.)안에서 실시하였다.

## 2.2 고분자전해질의 전기화학적 측정

### 2.2.1 AC impedance 측정

고분자전해질의 이온전도도를 측정하기 위하여 일정한 크기로 전해질을 자른 다음 두개의 SS전극 사이에 삽입하였다. 고분자전해질과 리튬전극과의 상용성 및 계면현상을 조사하기 위하여 대칭적인 non blocking 리튬전극이 사용되었다. 이온전도도는 486 personal computer와 1260 Solartron frequency response analyzer와 연결된 1286 interface를 이용하였다. 주파수 범위는 65KHz에서 0.1Hz으로 하였으며 가해진 AC의 크기는 10mV로 하였다.

### 2.2.2 Cyclic Voltammetry 측정

고분자전해질의 전기화학적 안정성 및 SS전극상에서의 리튬의 전착-용해과정을 조사하기 위하여 SS/polymer electrolyte/Li cell 에서 cyclic voltammetry(CV) 방법을 이용하였다. 이 실험을 위하여 PAR 173 potentiostat/galvanostat 와 175 universal programmer가 사용되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 이온전도도 및 계면저항

Fig.1과 2는 시간변화에 따른 AC impedance spectrum을 나타낸 것으로 높은 주파수에서 고분자전해질들의 저항이 나타나고 있다. 이 저항값으로부터 cell constant값을 적용하여 이온전도도값을 계산할 수 있다. PAN-LiAsF<sub>6</sub>-EC-PC 고분자전해질의 경우에 초기의 이온전도도값은 1.3x10<sup>-3</sup>S/cm 이었으며 46일 후에는 1.1x10<sup>-3</sup>S/cm로 나타났다. PAN-LiBF<sub>4</sub>-EC-PC의 경우, 초기에 9.1x10<sup>-4</sup>S/cm이었으나 2주 후에는 1.8x10<sup>-3</sup>S/cm 로써 약간의 증가가 있었다. 따라서 PAN계 고분자 전해질은 고분자사슬내에 포함된 유기용매의 감소로 인한 저항의 증가는 없으며 PAN-LiBF<sub>4</sub>계의 경우에는 시간에 따라 고분자사슬운동이 점차적으로 증가함에 따라 이온전도도의 값이 상승된 것으로 사료된다. Fig.3과 4는 시간에 따른 고분자전해질과 리튬전극간의 계면저항을 나타낸것이다. PAN-LiAsF<sub>6</sub>계의 경우, 초기에는 200.Ωcm<sup>2</sup> 이며 46일 후에는 약 840.Ωcm<sup>2</sup>의 값을 나타내고 있다.

PAN-LiBF<sub>4</sub>계의 경우에 초기에는 120Ωcm<sup>2</sup> 이나 지속적으로 증가하여 2주후에는 1400Ωcm<sup>2</sup> 으로 증가되었다. 이같은 계면저항의 차이는 리튬전극과 고분자 전해질간에 형성된 부동태막이 리튬염에 따라 다르기 때문에 나타나는 것으로 사료된다. 리튬전극이 고분자전해질에 대하여 가역적인 전극으로 작용되고 있으며 따라서 계면저항은 리튬전극과 고분자전해질간의 전하전달저항으로 해석 된다.<sup>(2)</sup>

### 3.2 리튬의 전착-용해과정 및 전기화학적 안정성

Fig.5는 SS/PAN-LiAsF<sub>6</sub>-EC-PC/Li cell에서의 CV 결과를 나타낸 것이다. 이때 나타난 open-circuit voltage(OCV)는 3.0V 이었다. OCV로 부터 처음에 cathodic 방향으로 5mV/sec 로 주사한 결과, 1.5V에서 첫번째 peak가 발생하는데 이것은 불순물의 분해반응으로 알려져 있으나 cycling을 계속할 수록 일정한 값에 도달하는 것으로 보아 리튬이온이 SS전극상에 전착되기 전에 일정한 두께의 부동태막을 형성하는 것으로 사료된다. -0.18V 에서 SS전극상에 리튬이온이 전착되기 시작하며 역으로 주사한 결과, 0.28V에서 전착된 리튬이 산화된다. 이 과정은 대단히 빠르며 가역적이다. 4.2V에서 고분자전해질이 분해됨을 나타내고 있다. Fig.6은 PAN-LiBF<sub>4</sub>-EC-PC전해질의 CV결과를 나타낸것으로 분해되는 전위는 처음의 cycle에서는 4.4V로 나타났으나 cycling에 따라 4.1V로 감소하였고 분해 속도도 약간 다르게 나타났다. 리튬염에 따른 분해전위의 차이는 리튬염이 갖고 있는 격자에너지값과 관계되나 이것은 간접적으로 고분자와의 상호작용에 따라 달라질 수 있다. M.Watanabe<sup>(4)</sup>에 의하면 PAN과 리튬염 간의 complex형성이 가능한 것으로 보고하고 있으며 최근의 infrared 측정에서도 PAN사슬의 극성부분인 C≡N과 리튬이온 간의 상호작용이 있는것으로 확인되고 있다.<sup>(7)</sup> 이온전도도 전달기구면에서 F.Croce<sup>(8)</sup>는 EC/PC분자에 의한 리튬이온의 용매화에 의해 주로 이루어지고 있으나 PAN의 역할도 정량적으로 밝히지 못했지만 무시할 수 없는 것으로 보고하였다. 리튬이온과 고분자간의 상호작용에 대한 해석은 고분자 전해질의 이온전도도 현상규명에만 국한되는 것이 아니고 상기의 실험결과로 부터 전기화학적인 안정성, 즉 분해전위 및 분해속도에도 관련될 것으로 사료된다.

### References

1. Scrosati, B. et al.: *Electrochim. Acta*, **39**, 255(1994).
2. Nagasuramanian, G. et al.: *J. Applied Electrochemistry*, **24**, 298(1994).
3. Feullide, G. and Perche, Ph.: *ibid*, **5**, 63(1975).
4. Watanabe, M. et al.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edit*, **21**, 939(1983).
5. Abraham, K.M. et al.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1657(1990).
6. Huang Hong. et al.: *Electrochim. Acta*, **37**, 1671(1992).
7. Abraham, K.M.: unpublished results.
8. Croce, F. et al.: *Chem. Mater.*, **5**, 1268(1993).

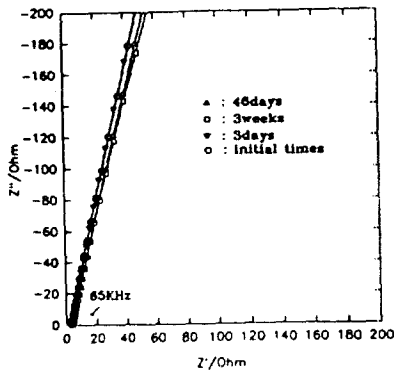


Fig. 1. AC impedance spectrum of SS/PAN-LiAsF<sub>6</sub>-EC/PC/SS cell at different times.(10mV, 65KHz/0.1Hz, room temp.).

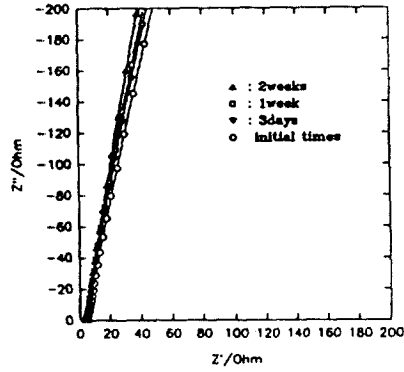


Fig. 2. AC impedance spectrum of SS/PAN-LiBF<sub>4</sub>-EC/PC/SS cell at different times.(10mV, 65KHz/0.1Hz, room temperature).

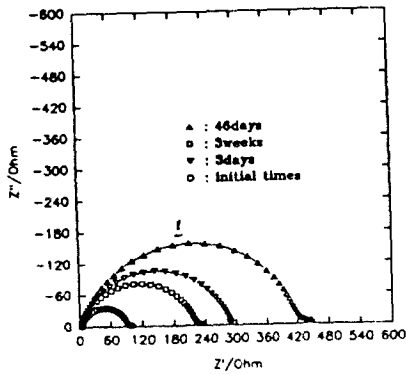


Fig. 3. AC impedance spectrum of Li/PAN-LiAsF<sub>6</sub>-EC/PC/Li cell at different times.(10mV, 65KHz/0.1Hz, room temp.).

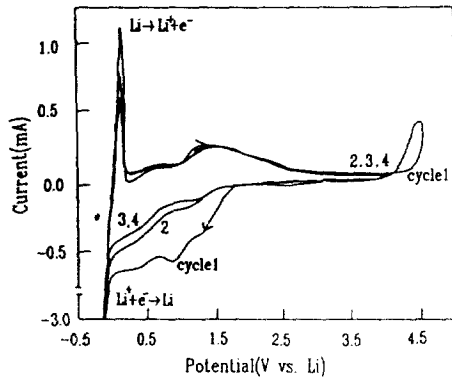


Fig. 5. Cyclic voltammetry of SS/PAN-LiAsF<sub>6</sub>-EC/PC/Li cell at room temperature.

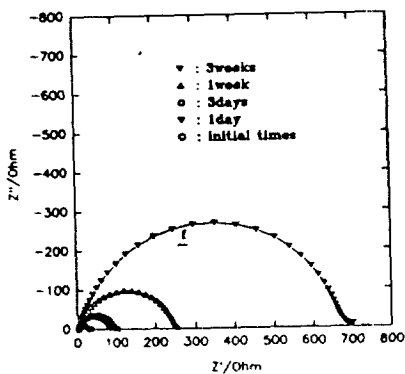


Fig. 4. AC impedance spectrum of Li/PAN-LiBF<sub>4</sub>-EC/PC/Li cell at different times.(10mV, 65KHz/0.1Hz, room temp.).

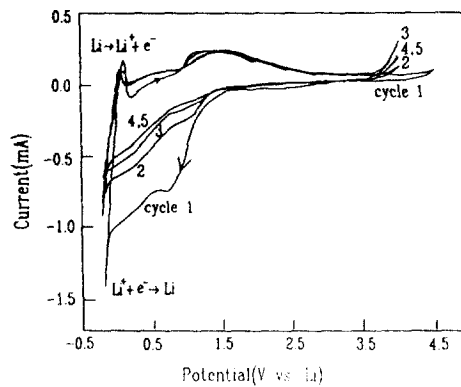


Fig. 6. Cyclic voltammetry of SS/PAN-LiBF<sub>4</sub>-EC/PC/Li cell at room temperature.