

액체 및 고체고분자 전해질에서 카본 전극의 충방전 특성

김창식*, 이종민, 김형선, 백지흠, 김정택, 조원일, 조병원, 윤경석, 임종주*
한국과학기술연구원 화공연구부
동국대학교 화학공학과*

Charge/Discharge Characteristics of Carbon Electrodes in the Liquid Electrolyte and Solid Polymer Electrolyte

C.S. Kim*, J.M. Lee, H.S. Kim, C.H. Paik, J.T. Kim,
W.I. Cho, B.W. Cho, K.S. Yun, J.J. Lim*
Div. of Chem. Eng., KIST, Seoul, Korea
Dept. of Chem. Eng., Dong-Kuk University*, Seoul, Korea

1. 서 론

액체 전해질과 리튬 금속을 사용하는 리튬 이차 전지는 사용시 리튬금속의 수지상 석출이 형성되어 안전하지 못한 것으로 알려져 있다. 1980년대 초기에 이러한 안전 문제를 해결하기 위해 두가지 방법이 제안되었다. 하나는 리튬 금속 대신 매우 낮은 전압에서 리튬 이온이 삽입될 수 있는 리튬 이온 insertion 전극 (rocking chair battery)을 사용하는 것이고[1] 다른 하나는 리튬과 반응성이 적으며 건조한 상태에서도 안정되게 사용될 수 있고 수명을 향상시킬 수 있는 고체 고분자 전해질을 사용하는 것이다[2]. 리튬 이온은 카본 host로 intercalation 될 때 전해질 용액의 화학적인 성질에 의해서 현저히 영향을 받기 때문에, 카본/액체계와 복합카본/고체고분자 전해질 계는 서로 공통점과 차이점을 가지고 있다. 본 실험에서는 액체 전해질로 1M LiPF₆/EC-PC를, 고체고분자 전해질로 plasticized polyvinylidene flouride(PVdF)를 사용하여 흑연전극의 반전지 실험을 수행하였으며 이 실험을 통해 얻어진 충/방전 특성과 충방전효율을 비교하여 두 가지 다른 계에서의 공통점과 차이점을 분석해 보았다.

2. 실험

본 실험에서는 sfg6(Lonza)와 MCMB 6-28(osaka gas)의 흑연질 카본과 카본 섬유인 KCF 3000(Petoica)을 전극으로 사용하였으며, 전해질은 1M LiPF₆ in EC:PC(Mitsubishi)를 사용하였고 고체고분자로는 PVdF (Kynar 2801(Atochem))를 사용하였다. Li foil (Cyprus)과 함께 조립되어진 반전지 지들의 충/방전 특성은 16-channel battery tester(JEC model PSG 102)로 조사하였고 전기화학 특성 조사는 SI1260 Frequency Response Analyzer와 SI 1286을 이용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 sfg6의 반전지 실험으로써 전해질을 액체인 $\text{LiPF}_6/\text{EC-PC}$ 로 사용했을 때와 고체고분자 전해질인 PVdF로 사용했을 때의 첫번째 싸이클의 충/방전 곡선이다. 충/방전 곡선으로부터 리튬이 카본으로 intercalation될 때 액체 전해질계나 고체고분자 전해질 계에서 비슷한 모양을 보이고 있는 것을 알 수 있다. 이때 리튬이 카본으로 intercalation되는 반응이 느린 것을 알 수 있는데 이것은 그 반응이 속도결정단계이기 때문인 것으로 생각된다. Fig.1에서 리튬이 intercalation되는 충/방전 곡선의 평탄한 부분은 액체와 고체고분자 전해질 모두 +0.2V 이하에서 일어나는 것을 알 수 있다. 이것을 통하여 리튬의 intercalation 반응은 액체나 고체고분자 전해질 모두 큰 차이가 없는 것으로 보인다.

Fig.2는 Fig.1과 같은 계의 충방전효율을 비교한 것이다. 액체 전해질을 사용한 반전지의 충방전효율은 90~95%를 나타내는 반면에 고체고분자 전해질을 사용한 경우의 충방전효율은 78~80%를 나타내었다. 액체 전해질계와 고체고분자 전해질 계에서의 가장 큰 차이는 전극과 전해질 사이의 계면으로써 이러한 결과가 나온 것은 전해질 자체의 이온전도도 차이에 의한 영향도 있겠지만 무엇보다 계면 저항의 차이인 것으로 생각된다. 전극과 전해질 사이에서의 접촉이 좋지 않을 경우 계면 저항이 증가하는데 특히 고체고분자 전해질은 액체 전해질에 비해 접촉이 좋지 않으므로 Li^+ 의 intercalation과 deintercalation이 제대로 이루어지지 않아 계면 저항이 증가하여 충방전 효율이 감소되고 이것이 곧 수명 단축의 원인으로 이어지는 것으로 생각된다.

고체고분자 전해질에서 나타나는 높은 계면저항을 줄이기 위해 반전지 조립 방법을 달리 했다. 위에서 실험한 고체고분자 전해질의 반전지는 전해질과 sfg6 전극을 따로 준비해 전해질 위에 전극을 올려놓은 후 기계적인 힘으로 가압한 sandwich 형태의 반전지였다. 이러한 조립 방법에 의해서는 접촉이 좋지 않아 접촉 면적이 줄어들어 계면 저항이 증가했다. 따라서 계면 저항을 줄이기 위해 전극과 전해질과의 접촉 면적을 늘려야만 하는데 접촉 면적을 늘리기 위해서는 고체고분자 전해질의 상이 액상일 때 조립을 해야 한다. 이것을 위해 고체고분자 전해질이 녹아서 액체 상태로 있을 때 바로 sfg6 전극 위에 laminating시켜 접촉 면적을 크게 했다. Fig.3은 sandwich 형태로 조립한 반전지와 laminating 시킨 반전지의 충방전효율을 비교한 것이다. 그림에서 보듯이 sandwich형태로 조립한 반전지의 충방전효율은 78~80%를 나타내는 반면에 laminating시켜 접촉 면적을 늘린 반전지의 충방전효율은 액체 전해질과 비슷한 90~95%를 나타내었다. 이를 통해 볼 때 액체 전해질과 고체고분자 전해질은 전해질로서 크게 차이가 나지 않고 서로 비슷하다고 볼 수 있다.

Fig.4는 위의 결과를 근거로 입자크기가 $6\mu\text{m}$ 정도인 sfg6, MCMB 6-28, KCF3000 세가지 종류의 카본을 고체고분자 전해질을 사용하여 반전지를 조립하여 첫번째 싸이클의 충방전 곡선을 그린 것이다. Fig.1의 액체 전해질을 이용한 sfg6 반전지의 충방전 곡선과 비교해 보았을 때 Fig.4의 카본전극들은 +0.8V에서 일어나는 비가역적인 부반응인 평탄부위가 짧거나 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 보통 액체 전해질을 사용한 카본전극에서는 비가역적인 부반응인 평탄부위가

+0.8V에서 일어나는데 이는 리튬 이온이 PC용매에 의해 용해되어 리튬 이온이 intercalation될 때 PC 용매가 cointercalation되기 때문에 나타나는 것으로 알려져 있다. 그러나 고체고분자 전해질의 경우는 리튬 이온이 PC용매 뿐만 아니라 고분자 사슬의 작용기에 의해서도 용해되므로 PC용매가 cointercalation되는 정도가 적은 것으로 추정된다. 또한 고체고분자 전해질의 건조된 정도에 따라서도 차이가 나는데 위의 MCMB 6-28은 전해질을 제조한 후 고분자 전해질이 건조되기 전에 조립을 하여 PC용매에 의한 평탄부위가 나타났지만 건조한 상태에서 조립한 sfg6와 KCF는 평탄부위가 거의 나타나지 않았다.

4. 결 론

리튬이 카본으로 intercalation되는 반응은 액체 전해질 계와 고체고분자 전해질 계 사이에 기본적인 몇 가지 차이가 있기는 하지만 큰 차이는 없는 것으로 생각된다. 액체 전해질의 경우는 전해질의 화학적인 성질이 반전지의 행동들을 지배했고 고체고분자 전해질의 경우는 표면 접촉과 점도 등의 물리적인 성질이 리튬이 카본으로 intercalation되는데 영향을 미치는 주된 요인으로 나타났다. 표면 접촉의 차이는 계면 저항의 차이로 나타나는데 액체 전해질은 카본전극에 충분히 접촉되므로 저항이 작은 반면에 고체고분자 전해질은 제조 기술에 따라 접촉면적이 크게 차이가 나는 것을 알 수 있다. 또한 점도의 차이에 의해 PC용매가 cointercalation되는 부반응이 결정되어진다.

5. 참고문헌

1. M. Armand in "Materials for Advanced Batteries" D.W. Murphy, J.Broadhead and B.C.H. Steele(Eds), Plenum Press. New York (1980).
2. M. Armand, J.M. Chabagno et M.J. Duclot, "Fast ion transport in solids". P. Vashista, J.M. Mundy et G.K. Shenoy(Eds), North Holland, New York, p. 131 (1979).
3. A.S. Gozdz, C. Schmutz, J.M. Tarascon, U.S. Patent 5,296,318 (1993).
4. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid (Youngman), Y. Carmeli, M. Babai and H. Yamin, *J. Electrochemical Soc.*, **141**, 603 (1994).

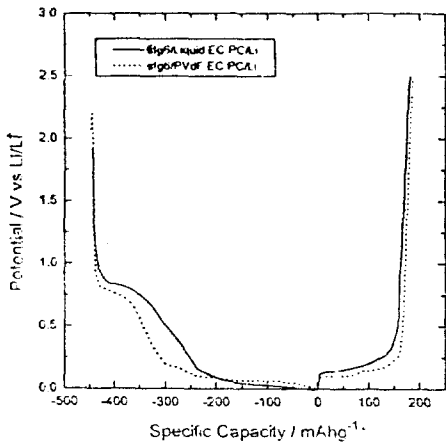


Fig 1. Charge/Discharge vs specific capacity characteristics curve of sfg6 half cell using liquid electrolyte and solid polymer electrolyte

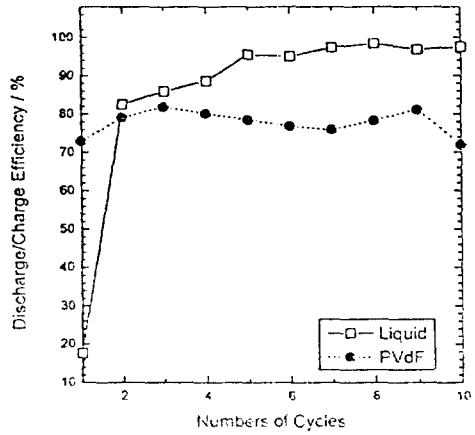


Fig 2. Efficiency vs numbers of cycles curve of sfg6 half cell using liquid electrolyte and solid polymer electrolyte

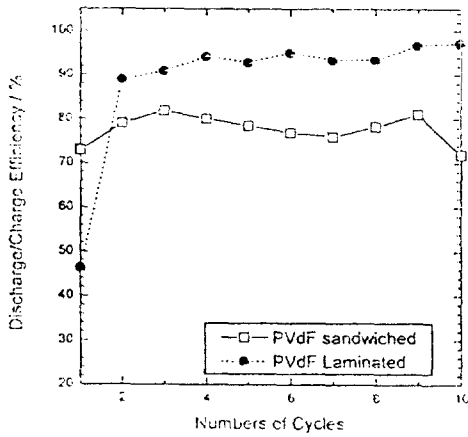


Fig 3. Efficiency vs numbers of cycles curve of sfg6 half cell using sandwiched and laminated solid polymer electrolytes.

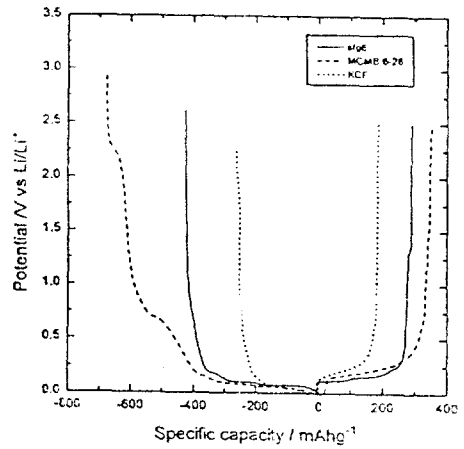


Fig.4. Charge/Discharge vs capacity characteristic curves of half cell of sfg6, MCMB 6-28, KCF using PVdF solid polymer electrolyte