

고분자 이차전지



최병윤

대전산업대학교 공업화학과
조교수



고장면

대전산업대학교 공업화학과

1. 서 론

전지는 미래 정보화 산업의 3대 핵심부품으로서 두뇌인 반도체, 눈인 액정표시소자(LCD)와 함께 심장에 비유될 정도로 중요성이 크게 부각되고 있다. 이는 3C라고 불리우는 통신기기(Communication), 컴퓨터(Computer), 캠코더(Camcorder) 등 21세기의 인류 생활과 밀접한 미래형 전자기기의 휴대화, 고성능화, 경박단소(輕薄短小)화를 위

해서 에너지원인 전지(battery)의 고성능화가 필수적이기 때문이다. 또한, 무공해 전기자동차의 전원 및 심야의 잉여전력을 저장하여 부하평준화(load leveling)를 실현하여 에너지 절약을 가능케 하는 전력저장용 전지로서도 그 중요성이 크게 인식되어, 선진국에서는 국가적 차원에서 다양한 형태로 전지제조 및 전지관련 주변 산업을 육성하고 있다.

전지는 크게 방전과정 시 산화반응이 일어나는 음극(anode), 환원반응이 일어나는 양극(cathode), 이온전도성을 부여하는 전해질, 전극간의 단락을 방지하는 분리막으로 구성된다. 전지의 분류에 있어서 일반적으로 전극의 산화/환원 반응의 가역성 여부에 따라 1차 및 2차 전지, 전해질의 상에 따라 고체 및 액체 전지, 외관의 형태에 따라 원통형, 각형, 박형, 코인형 등으로 분류할 수 있다. 현재 대표적인 2차 전지의 특징을 표1에 요약하였다. 이는 전극 및 전해질의 특성에 근거해 분류한 것으로 각각

의 독특한 특성을 가지고 있으며 고유한 영역을 확보하면서 발전하고 있다.

리튬금속을 음극, 염을 포함한 액체용매를 전해질로 사용한 리튬 이차전지는 방전과정에서 전해질에 용해된 리튬이온이 충전과정에서 리튬표면에 균일하게 석출되지 못하고 반복되는 충방전 과정에서 바늘형태로 성장하는 dendrite 현상으로 인해서 전지의 장수명화와 안전성 확보에 어려움이 있어 왔다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 그림 1에 나타낸 바와 같이 리튬금속 대신에 리튬이온을 다량 흡수할 수 있는 결정성 또는 비결정성 탄소를 음극, 리튬이온이 가역적으로 출입이 가능한 리튬금속산화물을 양극으로 구성하고, 여기에 액체전해질과 분리막을 사용한 것이 리튬이온전지(lithium ion battery, LIB)이며, 이미 휴대전화 등에 널리 사용되고 있다. LIB에서 액체전해질 대신 고분자 전해질이나 유기용매와 염을 고분자에 혼합한 하브리드(hybrid) 젤상(gel)의 전해질로 구성한 것이 리튬이

표 1. 2차 전지의 성능비교

특성/종류	Pb	Ni-Cd	Ni-MH	LIB ¹⁾	LIPB ²⁾
에너지 밀도(Wh/kg)	25	55	70	120	150
전압(V)	2.0	1.2	1.2	3.6	3.8
수명(회)	500	1000	800	1000	1000
자가방전(%/월)	6	15	25	5	5
환경문제	yes	yes	yes	yes	yes
안전성	middle	middle	middle	low	high

1) Li ion battery, 2) Li-ion polymer battery

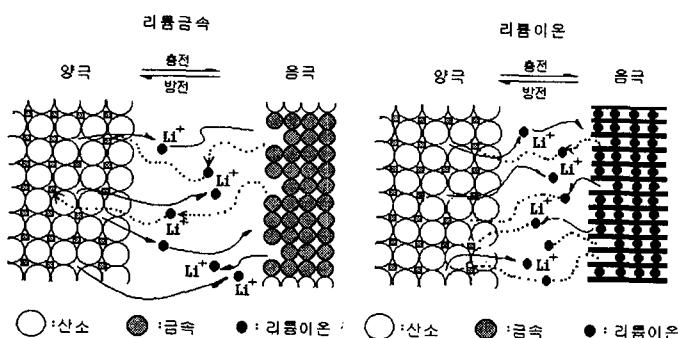


그림 1. 리튬전지와 리튬이온전지의 비교.

표 2. 리튬 2차 전지의 종류와 구성

	리튬 이온 (LiIB)	리튬 이온 폴리머 (LiPB, 혹은 PLI)	리튬 폴리머 (LPB)
음극	탄소 전극	탄소 전극	리튬 금속
양극	LiCoO_2 , LiMn_2O_4	LiCoO_2 , LiMn_2O_4	금속 산화물, 유기 황화합물
전해질	유기용액	고분자 전해질	고분자 전해질
평균전압	3.6 V	3.6 V	2.4~3 V
용도 및 개발 시기	3C 시장, 91년 Sony	PC, 휴대폰 97년 Ultralife	3C(?), 대용량 개발 중

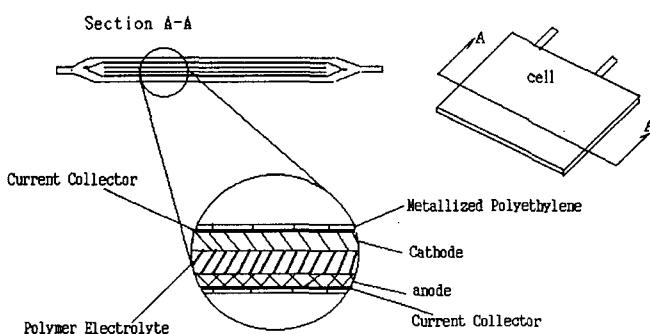


그림 2. 고분자 전해질의 장점을 활용하여 제조한 리튬고분자 전지의 예.

온고분자전지(lithium ion polymer battery, LiPB)이며, 금속리튬을 음극으로 사용한 리튬고분자전지

(lithium polymer battery, LPB)·와는 구별된다. 표2에 이들의 구성요소에 대해 간략히 요약하였

다. 리튬고분자 이차전지는 넓은 의미에서 LiPB와 LPB를 뜻한다.

액체를 전해질로 사용하는 LIB와 수명이 충분치 못한 LPB의 단점을 보완한 LiPB는 누액이 없고, 고분자 특유의 특성을 이용하여 그림 2와 같이 박형 등전지의 형태를 다양하게 제조할 수 있고, 기술의 개선에 따라 제조공정도 혁신적으로 단순화 시킬수 있으며, 전지의 안전성 확보 관점에서도 많은 장점이 있다.

본문에서는 LiPB를 구성하고 있는 고분자 전해질과 리튬고분자 전지의 제조방법에 대해 간략적으로 기술하고자 한다.

2. 본론

2-1. 고분자 전해질¹⁻³⁾

LiPB 제조에 적합한 고분자 전해질은 다음과 같은 특성을 가지고 있어야 한다. 1) 실제 적용 온도범위에서 유연하면서 높은 이온전도도를 나타내며, 2) 화학적 및 전기화학적으로 안정하고, 3) 리튬 이온의 운반율이 1에 근접하며, 4) 전극에 친화적이어야 한다. 이와 같은 특성을 만족하는 고분자 전해질을 개발하기 위한 연구는 고분자에 리튬염을 혼합한 순수 고체형 전해질(solid)과 이에 유기용매을 첨가한 하이브리드 젤형의 전해질로 나누어 진행되어 왔다. 이들의 장단점은 표3에 간략히 요약하였다.

고체형 고분자 전해질의 개념은 고분자 주체에 염을 해리할 수 있도록 O, N 등의극성인 원소를 포함하면서 고분자 사슬의 운동이 가능하도록 T_g 가 가능한 낮은 고분자에 리튬염을 혼합하는 것이다. 대표적인 예가 poly(ethylene oxide) (PEO)계

표 3. 리튬 전지에 사용되는 전해질의 장단점 비교

Electrolyte Phase	Advantages	Disadvantages
Liquid	<ul style="list-style-type: none"> - High ionic conductivity - Established technology 	<ul style="list-style-type: none"> - Liquid Leakage - Use of expensive separator & metal can - Oxidation of electrolyte
Solid	<ul style="list-style-type: none"> - No leakage - Polymer processing 	<ul style="list-style-type: none"> - Low ionic conductivity - Difficult to purify
Hybrid	<ul style="list-style-type: none"> - High conductivity - Polymer processing - No leakage 	<ul style="list-style-type: none"> - Poor compatibility with electrode - Mechanical creep - Electrochemical stability

표 4. 고분자 및 고분자 전해질의 특성

Polymer	Repeat Unit	T _g (°C)	T _m (°C)	Typical polymer electrolyte	Conductivity S/cm at 25°C
PEO	-CH ₂ CH ₂ O-	-60	64	PEO ₈ -LiClO ₄	~10 ⁻³
*POO	-(-CH ₂ O-) _n (-CH ₂ CH ₂ O-)	-66	13	POO ₂₅ -LiCF ₃ SO ₃	3×10 ⁻⁵
**PMG ₉	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-}(\text{-CH}_2-\text{C}-)_{n-1}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_3$	-50	amorphous	PMG ₉ -LiCF ₃ SO ₃	1×10 ⁻⁵
***MEEP	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{P=N-} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	-83	amorphous	MEEP ₄ -LiBF ₄	2×10 ⁻⁵

*POO : poly(oxymethylene-oligo-oxyethylene)

**PMG₉ : poly(methoxy poly(ethylene glycol) methacrylates)

***MEEP : poly(bis-(2-(2-methoxyethoxyethoxy)phosphazene))

및 이의 유도체들이며, 높은 결정성 때문에 상온에서 이온전도도가 낮아 실제적으로 리튬고분자 전지에 용용되어 상용화된 예는 아직 없으나 80°C 이상의 높은 온도에서는 높은 이온전도도를 나타내기 때문에 전기자동차용 전지 등에 용용하려는 연구가 진행되고 있다. 표4에 고체형 고분자 전해질 제조에 사용되는 대표적인 고분자를 요약하였다.

최근에는 고체형 전해질의 이

온전도도를 향상시킨 젤형의 전해질에 관한 연구가 많이 보고되고 있다. 이들의 개념은 poly(acrylonitrile) (PAN), poly(vinylchloride) (PVC), poly(meta methyl acrylate) (PMMA) 등 극성 고분자에 유기용매와 염을 혼합하여 제조하는 것으로 거시적으로는 점탄성을 갖지만 미시적으로는 액체의 특성을 가지고 있어, 상온에서 10⁻³ S/cm 정도의 높은 이온전도도를

나타내며 4.5 V 까지 전기화학적으로도 안정하다^{4,5)}. 표 5, 6에 대표적인 젤상의 고분자 전해질을 요약했다. 젤상의 고분자 전해질은 유기용매를 포함하고 있으므로 전기화학적 특성 및 이온전도 특성 등은 유기용매의 점도, 유전상수 등에 크게 의존한다.

젤상의 고분자 전해질은 액상의 전해질에 버금가는 이온전도 특성을 나타내는 장점이 있는 반면 저분자 유기용매가 고분자에 혼합되므로 액상의 전해질이 가지고 있는 단점을 일부 포함하고 있다. 따라서, 전극에 특성에 적합하도록 고분자/유기용매/염의 구성요소 및 혼합비의 최적화가 요구된다.

젤 전해질에 포함되는 유기용매는 전극전위의 범위에서 화학적 및 전기화학적으로 안정해야 하다. 유기용매는 carbonate계, ether계, ester계 등이 있으며, 유전상수, 점도, 비점, 어는점 등을 종합적으로 고려하여 2성분 또는 3성분계가 사용된다^{6,7)}. 표7에 젤상의 고분자 전해질 제조에 사용되는 유기용매를 정리하였다. 특히 고분자 전해질의 단점인 0°C 이하의 저온에서 이온전도도가 급격히 감소하는 특성을 개선하기 위하여 어는점이 낮은 유기용매가 포함되기도 한다. 또한 유기용매의 조성을 결정하기 위해서는 음극인 탄소전극과의 친화성도 고려하여 한다. 이는 유기용매가 탄소전극에 리튬과 함께 동반 삽입되거나 환원분해되어 가스 등의 부생성물을 발생시키어 탄소전극 내부 구조를 변화하거나 탄소층이 박리화되기 떨어져 나오기 때문이다. 초기의 충방전시에 탄소전극과 전해질의 계면에 있어서 전해액은 극히 일부가 분해되기 때문에 전극계면 상에 막을 형성하고 그 막이 보

표 5. 리튬고분자 전지에 사용되는 각종 젤상 고분자 전해질의 일반적인 장단점

Polymers	Advantages	Disadvantages
Poly(ethylene oxide)	- High conductivity - No easy handling	- Poor mechanical Property
Poly(acrylonitrile)	- High conductivity	- Poor mechanical property
Poly(vinylchloride)	- Good mechanical property	- Chemical instability
Poly(meta methyl acrylate)	- Good mechanical property	- Stifness - Poor interface property
Poly(vinylidene fluoride)	- High conductivity - Good mechanical property	- High cost

표 6. 대표적인 고분자 젤의 조성과 이온전도도

Electrolytes	Conductivity at 20 °C (S/cm)
21° PAN-38EC/33PC-8LiAsF ₆	2.1 × 10 ⁻³
37 PVdF-30EC/30PC-3 LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1.5 × 10 ⁻³
17 PVC-24EC/14PC/12Trigyme-3LiClO ₄	1.1 × 10 ⁻³
37 PVC-30PC/30SL-3LiAsF ₆	1.5 × 10 ⁻⁴
24 PAN-38EC/33PC-5 LiPF ₆	1.7 × 10 ⁻³
21 PAN-40EC/35PC-3LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1.5 × 10 ⁻³

* Mol percent

EC: ethylene carbonate, PC: propylene carbonate, PAN: poly(acrylonitrile), PVdF: poly(vinylidene fluoride), PVC: poly(vinyl chloride), SL: Sulfolane

표 7. 고분자 젤 전해질 제조에 사용되는 유기용매의 물리적 특성값 (25°C)

Solvent	MW	m.p.(°C)	b.p.(°C)	Viscosity (c poise)	Relative dielectric constant (20°C)	d(g/cm ³)	Donor number	Acceptor number
PC	102.3	-49.2	241.7	2.53	64.9	1.20	15.1	18.3
EC	88.1	36.2	248.0	1.90 (40°C)	89.6 (40°C)	1.32 (40°C)	16.4	
DMC	90.1	2~4	90.3	0.63	3.1	1.10	15.1	
EMC	104.1	-55.0	107.0	0.68		1.00		
DEC	118.1	-43.0	126.0	0.75	2.8	0.97		
γ-BL	86.1	-42.0	206.0	1.75	39.1	1.10	15.9	
SL	120.2	28.9	287.3	9.87 (30°C)	42.5 (30°C)	1.30 (30°C)	14.8	19.3
DMSO	78.1	18.4	189.0	1.99	46.5	1.10	29.8	19.3

호박으로 작용하여 용매의 과분해를 억제하는 것으로 알려져 있다. 따라서 가역적인 리튬의 이동을 위해서 리튬이온만 탄소안으로 통과시키고 유기용매의 통과를 막기 위하여 탄소전극 표면에 보호막을 형성하여야 하다. 이러한 보호막은 ethylene carbonate(EC) 등의 고리형 카보네이트와 diethylene carbonate(DEC) 등의 선형 카보네이트를 혼합하여 제조하는 경우에 좋은 결과가 얻어지는 경우가 많다.

LIPB 전지의 장수명화를 위해 탄소표면에 형성되는 피막의 특성 및 이의 제어가 중요한 연구 과제가 되고 있다.

고분자 전해질 제조에 사용되는 염은 고분자의 주체의 구조와 열을 가하는지 등의 가공 조건에 따라 알맞게 선택하여야 한다.

대체적으로 LiClO₄, LiPF₆, LiAsF₆, Li(CF₃SO₂)₂N이 사용될 수 있으며, 표8에 이들의 전기화학적으로 안정한 전위영역을 정리하였다. 이중 LiAsF₆는 비소의 독성에 의하여 사용의 제한을 받고, LiPF₆는 열안정성이 떨어지며 가격이 비싸며, 액체전해질에서 LiClO₄는 산소가 있어 안정성이 떨어지나 고분자에서는 사용이 가능하다.

표 8. 고분자 젤 전해질에 사용되는 리튬염의 산화전위

Salts	Breakdown voltage/Li
LiClO ₄ ,	4.6
	4.4
Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N	4.1
LiCF ₃ SO ₃	3.9
LiAsF ₆	3.8
LiPF ₆	3.4
LiBF ₆	

2-2. 리튬고분자 전지의 해외 기술개발 동향⁸⁻¹¹⁾

미국의 Bell Communications Research, Inc. (이하 Bellcore)에서는 부극으로써 탄소를 정극으로써 LiMn₂O₄를 고분자 전해질로는 vinylidene fluoride 와 hexafluoropropylene을 공중합체에 비수계 유기용매로써 EC 및 DMC와 LiPF₆염을 첨가한 bi-cell 구조의 LIPB를 개발하였다. 상용화 측면에서는 미국의 Ultralife사가 노트북 전원으로서 상용화를 LIPB를 발표한 이후 HET(High Energy technology), 슈빌라, 다이안 등에서 이미 시장에 진입해 있다. 또한, Valence Technology, Duracell, Varta, Matsushita, Toshiba, Powerdex Division of Gould, General Motors사 등도 Bellcore 기술을 응용하여 LIPB의 상용화를 위해 연구개발에 몰두하고 있는 것으로 알려지고 있다.

일본의 대표적인 전자 회사인 Sony는 1990년에 LIB의 상품화에 성공 91년에 양산화하고, 92년에 캠코더에 채용하는 등 LIB의 상업화에 선두를 달리고 있다. 이러한 LIB의 상업화 성공에 힘입어 PAN에 근거한 겔 전해질을 이용한 LIPB 개발에도 주력을 다하고 있다.

캐나다의 Hydro-Quebec사는 고분자 전해질로 유기용매를 포함하지 않는 EO 공중합체 /LiClO₄ 시스템을 이용하여 전기 자동차용 리튬전지 개발에 주력하는 것으로 알려지고 있다.

국내에서는 LIPB 개발을 위해 정부주도의 컨소시엄 형태로 사업추진을 진행하고 있으나 아직 연구성과가 발표된 예는 거의 없다. 업체 및 연구소가 개별적으로 연구를 진행하고 있으나 전지

기술의 노하우와 산업체간의 기업비밀을 감안하면 실제적인 연구결과의 교류는 어려운 실정이다.

2-3. 리튬고분자 전지의 제조

LIPB의 제조방법은 LIB의 제조기술과 비슷한 면이 있으나 고분자 전해질의 특성에 따라 전극제조 및 전지 조립공정이 크게 의존할 것으로 보인다. 전지제조를 위해서는 아래의 사항이 중점적으로 고려되어야 할 것이다. 1개의 LIPB를 제조하기 위해서는 모든 조건이 만족될 때만 가능하며, 실제로 양산하기 위해서는 저작업 공간과 공정의 정밀성이 요구된다.

(1) 전극활물질의 제조 기술: 탄소제조 및 리튬산화물 제조와 입자의 크기의 균일도 조절, 대량생산 공정 기술개발.

(2) 고분자 전해질제조 기술: 고분자 주쇄합성 및 선정, 고분자 /유기용매/염의 구성비 결정, 고분자 박막제조 또는 전극에 코팅 기술.

(3) 전극제조를 위한 코팅물질 제조 기술: 전극물질/고분자/유기용매/염의 배합비의 최적화.

(4) 전극제조 기술: 전극의 균일성, 고밀도화, 집전체와의 접착성.(5) 전지설계 기술: 전지의 종류의 다양화.

(6) 부식방지 기술: 집전체, 금속 및 용기의 장수명화.

(7) 고분자재료 기술: 가스켓, 포장용기의 밀폐화.

(8) 금속가공 기술: 집전체, 용기 가공기술.

(9) 전자, 회로 기술: 전자보호회로 관련기술.

(10) 안정성 확보 기술.

(11) 성능평가 기술: 자체기준설정 확립

(12) 양산설비제조 기술 및 응용 기술.

(13) 환경평가 기술: 부산물의 폐기 및 유해물 관련 재활용 기술

전지의 설계 개념은 그림 3 및 4에 나타낸 바와 같이 크게 flat roll, flat stack, jelly roll 형으로 분류할 수 있지만 고분자 전해질의 전극과의 접착에 의한 계면저항 및 고분자 필름의 기계적 물성에 크게 의존한다^[2]. 대표적인 적층형은 그림5에 개략적으로 나

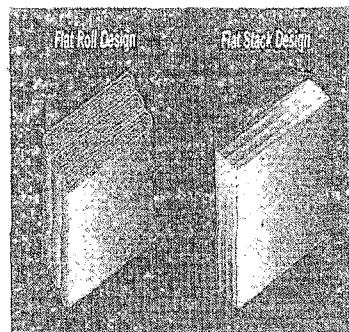


그림 3. 리튬 폴리머 전지의 Flat Design.

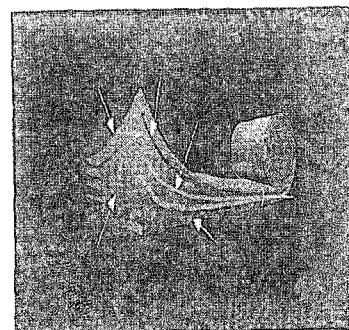


그림 4. 리튬 폴리머 전지의 Jelly-Roll

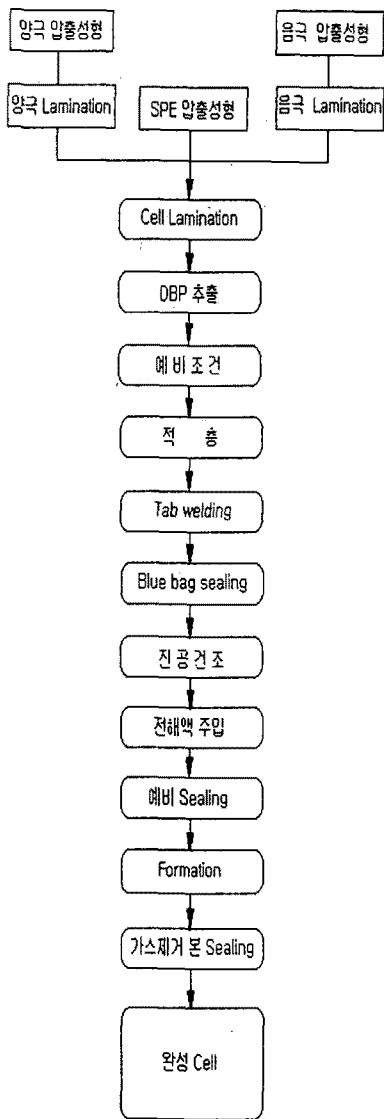


그림 5. PVdF공중합체를 이용한
LIPB의 제조공정도

타낸 바와 같은 미국 Bellcore에서 발표한 PVdF 공중합체를 이용한 것을 들 수 있는데 이는 제조공정상 유기용매의 치환 등 대량생산을 위해서는 제조 공정의

개선의 여지가 많다. 이외에 PEO, PVC, PMMA, PAN 등의 극성 고분자에 PC, EC 등의 유기용매를 가소화시킨 것도 여전히 고분자 특유의 점탄성을 유지하면서 필름상으로 제조하면 액체에 버금가는 10^{-3} S/cm 이온 전도도를 나타내므로 고분자/가소제/염/첨가제의 최적 혼합비 조절 등으로 성능의 개선여지가 많다.

LIPB의 안전성을 향상시키기 위한 방법은 아직 거의 알려진 바 없지만 전지의 구성재료 및 전지의 형태에 크게 의존할 것이다. LIB에서 고안된 방법들, 가령 PTC 관련 재료의 응용, 전해액에서 발생한 인화성 가스 배출을 위한 안전구 설치, 가열시 분리막의 기공이 용융되어 이온전도를 차단시키는 것 등이 용융될 수 있을 것이다.

3. 결론

21세기 정보화 사회에 부응하는 초소형 노트북 컴퓨터 등 미래형 전자기기의 출현에 맞추어 전지의 형태 및 용량을 다양하게 제조할 수 있어 많은 장점을 지닌 리튬고분자전지의 응용 가능성은 무한한 것으로 전망된다. 전세계적으로 리튬고분자전지의 상용화는 초보적인 단계에 있어 이분야를 집중적으로 연구한다면 전지 선진국을 따라갈 수 있을 것이다. 리튬고분자전지가 상용화되기 위해서는 전지를 구성하는 재료의 성능 향상, 전극제조 기술 개발, 양극/고분자 전해질, 음극/고분자 전해질, 전극 구성요소 사이의 계면 저항을 최소화시키며, 고분자 전해질의 특성

전지를 제조할 수 있는 공정에 적합하게 경제적으로 전극 및 개발이 관건이 된다.

참고문헌

1. M. Alamgir and K.M. Abraham, "Room temperature polymer electrolyte", Lithium Batteries, ed. by G. Pistoia, Elsevier, Industrial Chemistry Library, Vol. 5, Chap. 3, pp 93, Amsterdam-Landom-New York-Tokyo(1994).
2. L.A. Dominey, "Current state of the art on lithium battery electrolyte", Lithium Batteries, ed. by G. Pistoia, Elsevier, Industrial Chemistry Library, Vol. 5, Chap. 4, pp 137, Amsterdam-Landom-New York-Tokyo(1994).
3. 고장면, "리튬이온고분자 전지의 재료 및 연구동향", 고분자 과학과기술 제9권2호, pp104, (1998).
4. M. Watanabe, K. Nagaoka and I. Shinohara, "Ionic conductivity of hybrid films composed of polyacrylonitrile, ethylene carbonate and LiClO₄", J. of Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed. 21, 939(1983).
5. F. Croce, F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G.B. Appetecchi and B. Scroati, "Synthesis and characterization of highly conducting gel electrolytes", Electrochimica Acta, 39, 2187(1994).
6. 주재백, "제1회 리튬 이차전지

- 세미나 자료집-리튬2차 전지
용 전해질의 특성”, ed. by 김
광범, 최영민, 정인조, 신현철,
재료계면공학연구센터, 한국과
학기술원(1997).
7. Y. Matusuda, “Organic
electrolytes of rechargeable
lithium batteries”, Electro-
chemistry in Transition ed.
by O. J. Murphy, S.
Srinivasan and B.E
- .Conway, pp 641, Plenum
Press, New York and
London, 1992.
8. Nikkei Electronics Asia, 32,
3(1998).
9. 박정기, “고분자 전해질의 최
근 연구동향”, 고분자과학과기
술 제9권2호, pp125, (1998).
10. 문성인 “중기거점 기술개발
연구기획보고서-차세대 소형
전지 기술개발연구기획” pp
- 9, 통상산업부(1996).
11. S. Megahed, “Recent trend
on Li-ion battery”, J. of
Power Sources, 51, 79(1994).
12. 김형진, 정제식, “리튬 고분
자 전지 기술의 최근 동향”,
고분자과학과기술 제9권2호,
pp111, (1998).

< 송준태 이사 >