

특 집

폴리머전지의 기술동향과 전망

김 동 원

한밭대학교 공업화학과

I. 머릿말

이차전지는 미래 정보화 산업의 3대 핵심 부품으로 반도체, 디스플레이와 함께 그 수요가 폭발적으로 증가하고 있다. 이는 21세기 인류의 생활과 밀접한 미래형 전자기기의 휴대화, 고성능화, 경박단소화를 위해서 에너지원인 이차전지가 필수적이기 때문이다. 전지의 분류에 있어 전극의 산화·환원 반응의 가역성 여부에 따라 일차 및 이차전지로 구분하며, 전해질에 따라 고체 및 액체 전지, 외관의 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형 등으로 분류할 수 있다. 현재 사용되고 있는 이차전지에는 납축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지, 리튬전지 등이 있는데, 소형 전자기기에서는 점차 리튬전지로 바뀌고 있는 경향이다. 현재 휴대용 기기에 사용되는 리튬이차전지의 대부분은 액체 전해질을 사용하는 리튬이온전지이다. 고체 또는 겔상의 고분자 전해질을 사용하는 리튬폴리머전지는 액체 전해질을 사용하는 리튬이온전지의 단점인 누액 가능성과 폭발 위험성을 제거한 것이 큰 장점이다. 또한 고분자 전해질을 사용하고 있어 다양한 형태의 전지 설계가 가능하고 메모리 효과도 없어 리튬이온전지의 뒤를 이을 차세대 전지로 각광받고 있다. 이런 추세에 따라 리튬폴리머전지의 재료 및 제조공정에 대한 연구와 개발이 활발히 이루어지고 있다. 특히 최근들어 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 휴대용 AV 기기의 상품이 계속해서 출시됨에 따라, 이들 기기 자체의 공간적인 제약 때문에 전지의 박형화 요구는 더욱 더 증대되고 있다.

폴리머전지란 전지의 주요 구성요소(음극, 전해질, 양극)에 고분자 재료를 사용한 전지를 말한다. 즉 전해질로 고분자 전해질을 사용한 고분자 전해질 전지와 전극 활물질로 전도성 고분자를 사용한 도전성 고분자 전지가 모두 이에 속한다. 앞서 언급한 바와 같이 전지에 대한 고기능화, 고신뢰화에 대한 강한 사회적 요청에 따라 폴리머 전지에 대한 기대가 점점 높아지고 있다. 본고에서는 전해질 또는 전극 활물질로 고분자 재료를 사용하는 폴리머 전지를 중심으로 기술동향과 전망에 대하여 간략히 소개하고자 한다.

II. 폴리머전지의 형태와 특징

폴리머전지는 앞서 언급한 바와 같이 전지의 구성요소에 고분자 재료를 사용한 이차전지를 지칭하며 크게 나누어 다음의 2종류가 있다.

① 전극에 전자 전도성 고분자를 사용하고, 전해질로 액체 전해액을 채운 전지 ② 전극에 금속 또는 무기재료를 채우고, 전해질로 고분자 전해질을 사용한 전지 ①의 폴리머전지는 가네보, 세이코에 의해 상품화되었으며, 최근에는 히다치-막셀, 유아사, 소니, 리코 등도 제품화를 추진하고 있다. ②의 폴리머전지는 전해질을 액체에서 고체로 대체하여 박형화가 가능하며, 리튬이온전지와 같은 용량을 지니면서 안전성을 크게 향상시킬 수 있다. 대표적인 개발 또는 생산업체로는 일본의 소니, 산요, 유아사 등과 국내의 삼성 SDI, LG 화학 등이 있다. 이차전지의 박형화

배경에는 휴대용 전자기기의 다기능화, 디자인의 다양화와 함께 휴대성의 요구가 강하게 작용했기 때문이다. 지금까지 휴대용 기기의 전원으로 사용되어 온 리튬이온전지는 박형화를 달성하기가 어려웠다. 그 이유는 전해질로 사용되는 유기 전해액의 누액을 방지하기 위하여 전지 포장재로 금속 캔을 사용하기 때문에 물리적으로 4 mm 이하로 두께를 낮추는 것이 불가능하기 때문이다. 그러나 전해액을 고분자 전해질로 대체하게 되면 누액 현상이 줄어들어, 외장재로 알루미늄 라미네이트를 사용하여 전지 두께를 낮추는 것이 가능하다. 위에 언급한 ①형 및 ②형 폴리머전지의 특징과 기술동향에 대해 아래에 소개하고자 한다.

1. 전자 전도성 고분자를 이용하는 폴리머전지

리튬이차전지의 전극 활물질로 금속, 전이금속 산화물, 유화물 등이 연구되어 왔다. 이들 금속 또는 무기재료와는 별도로 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리아센, 폴리사이오펜 등의 전도성 고분자 물질이 전극 재료로서 연구되고 있다. 이들 연구의 발단은 노벨 화학상을 수상한 바 있는 펜실베니아 대학의 MacDiarmid 교수의 폴리아세틸렌의 높은 도전성과 전기화학적 활성에 관한 연구이다. 이 후 다양한 고분자 재료의 도전성, 산화·환원 특성, 응용성 등이 검토되고, 그 결과로 이차전지용 전극 재료로의 적용이 연구되어져 왔다. 전극 활물질로서 전도성 고분자의 사용은 도핑·탈도핑 반응을 이용하고 있는데, n형 전도성 고분자는 음극 활물질로, p형 전도성 고분자는 양극 활물질로 사용하는 것이 가능하다. 특히 전

도성 고분자 재료 중 폴리아세틸렌이나 폴리사이오펜은 n형, p형 도핑이 모두 가능하여 이론적으로 음극 또는 양극으로 적용되는 것이 가능하다. 전도성 고분자를 전극 활물질로 사용하면 하나의 재료로서 전자 전도성과 전기 용량을 모두 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나, <표 1>에 주어진 바와 같이^[1], 전도성 고분자의 경우 도핑율을 고려하면 비용량(specific capacity)이 금속산화물 등의 무기 재료에 비하여 낮아 실용화를 위해서는 많은 노력이 필요한 상황이다. 그러나 유연성, 환경친화성, 안전성, 형상의 자유도 등 고분자 재료만이 지닐 수 있는 고유한 장점을 살릴 수 있다면, 무기 재료와는 다른 의미에서의 우수한 이차전지의 개발도 기대된다. 특히 메모리 백업 전원과 같이 용량이 작고, 높은 신뢰성이 요구되는 용도로 이미 리튬-폴리아센 이차전지가 실용화되어 시판되고 있다. 현재 백업 전원으로 사용되고 있는 전기이중층 콘덴서에 비하여 고용량이며(같은 크기로 비교하면 2~3배의 용량을 가짐), 카드뮴, 수은 등의 중금속을 함유하지 않고, 작동시에 발열이 없기 때문에 안전성이 높은 것이 특징이다. 현재 이들은 소형, 고용량, 고신뢰성을 특징으로 포켓벨, 휴대전화 등의 메모리 백업 전지로서 시장을 확대하고 있다. 또한 1987년 Bridgestone과 Seiko 전자부품에 의해 폴리아닐린을 전극으로 사용한 리튬이차전지가 상품화된 바 있다. 이 밖에도 폴리아세틸렌이 전극 재료로 연구되고 있다. 최근에는 무기 재료를 유기 재료와 복합화함으로써 양자의 장점을 살릴 수 있는 연구도 꾸준히 진행되고 있는데, 대표적인 예가 MnO₂와 폴리피롤의 복합화 연구이다. 이 경

<표 1> 전도성 고분자를 이용한 폴리머전지의 에너지 밀도

활 물질	도핑율	비용량		기전력(V)	에너지밀도	
		Ah/kg	Ah/l		Wh/kg	Wh/l
폴리피롤	0.33	90	136	3.0	271	408
폴리아닐린	0.50	95	143	3.7	352	529
폴리파라페닐렌	0.16	47	66	3.2	150	211

우 전도성 고분자는 도전재로서의 역할 뿐만 아니라 활물질로서 작용한다. 예를 들어, 이산화망간 양극에 도전재로 탄소 대신 폴리피롤을 사용하게 되면 비용량이 72mAh/g에서 93mAh/g으로 증가하게 된다. 이는 이산화망간과 폴리피롤의 복합작용으로 이산화망간의 이용을 자체가 향상된 것과, 폴리피롤이 활물질로서의 역할을 한 종합 효과에 의한 것이다. 또한 분자내에 disulfide 결합을 가진 유황계 유기화합물인 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole(DMcT)이 이론적으로 고용량(362mAh/g)을 나타내어 주목받고 있으며, 황 화합물의 특성 향상을 위해 폴리아닐린과의 복합화가 시도되고 있다. DMcT-폴리아닐린 복합체에 있어서, 폴리아닐린은 DMcT의 산화·환원 반응을 가속시키는 촉매, 양극에 전도성을 부여하는 도전재 및 양극 활물질로서 기능을 담당한다. DMcT-폴리아닐린 복합체의 이론용량은 224mAh/g이지만 지금까지 185mAh/g을 초과하는 높은 용량이 얻어지고 있으며, 복합체 양극 내에서 전극 활물질이 매우 높은 효율로 이용되고 있음이 밝혀졌다. 방전 전압은 3.4V이고 에너지밀도는 630 Wh/kg을 얻었다.

2. 고분자 전해질을 사용하는 폴리머전지

리튬이온전지에서는 전해질로 액체 전해액을 사용하며, 이와 함께 리튬 이온이 저항없이 이동

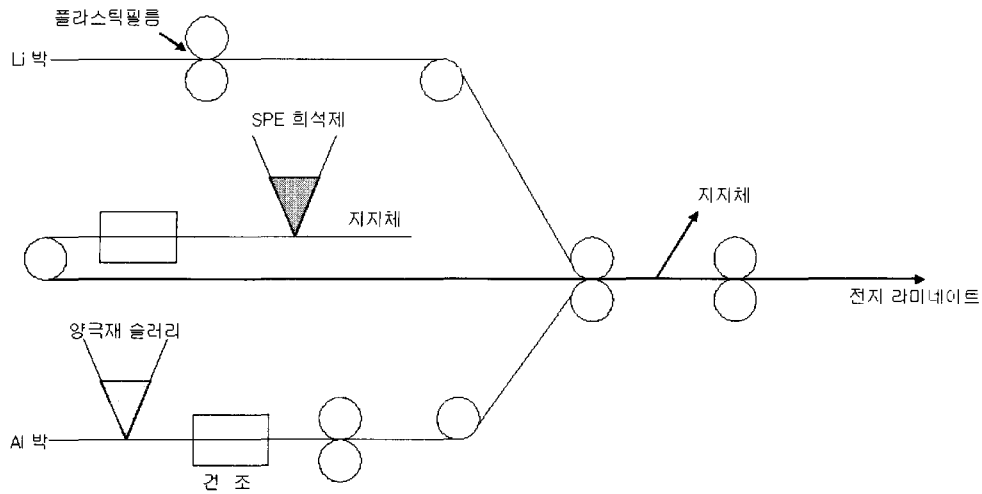
할 수 있도록 다수의 미세한 관통 구멍이 존재하는 20~30 μm의 폴리올레핀 막을 세퍼레이터로 사용한다. 액체 전해질을 사용하는 관계로 리튬이온전지는 일반적으로 금속 캔에 포장되어 있다. 액체 전해질을 고분자 전해질로 대체하게 되면 외장재로 금속 캔을 사용할 필요가 없기 때문에, 박형화, 경량화, 형상의 자유도 등을 달성하기가 수월하다. 고분자 전해질은 크게 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte)과 겔 고분자 전해질(gel polymer electrolyte)로 분류할 수 있다<표 2>.

1) 고체 고분자 전해질

1973년 P.V.Wright에 의해 고분자 물질이 이온을 전달할 수 있다는 사실이 발견되고, M. B.Armand 의해 이들 물질이 전지를 비롯한 electronic devices에 적용될 수 있다고 제창된 이래, 지금까지 고체 고분자 전해질에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 고체 고분자 전해질은 고분자와 염으로 구성되어 있으며, 지금까지 주로 고분자의 분자설계 및 합성에 초점이 맞추어 연구가 진행되어 왔다. 고체 고분자 전해질로 사용되는 고분자는 유리전이온도가 낮아 상온에서도 고분자 사슬의 움직임이 활발하고, 염을 해리할 수 있는 산소(O), 질소(N), 황(S) 등의 극성 원소를 포함해야 하며, 무정형 구조를 가져야 한다. 주로 poly(ethylene oxide) (PEO), poly

<표 2> 리튬이차전지용 고분자 전해질

	고체 고분자 전해질	겔 고분자 전해질
구성성분	고분자+염 고분자 : PEO, PPO, PEI 등 염 : LiClO ₄ , LiBF ₄ , LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ 등	고분자+유기용매+염 고분자 : PVdF, PAN, PEO 등 유기용매 : EC, PC, DMC, DME 등 염 : LiPF ₆ , LiBF ₄ , LiClO ₄ 등
상온전도도	10 ⁻⁴ S/cm 이하	10 ⁻³ S/cm 이상
제조방법	solution casting	다공막 침적, hot-melting in-situ crosslinking, solution casting
장 점	누액문제 없음	높은 이온전도도
단 점	낮은 이온전도도 (고온작동)	기계적 물성이 취약함



〈그림 1〉 Hydro-Quebec/3M 전지의 제조공정도

(propylene oxide) (PPO), polyphosphazene, polysiloxane 등의 유도체에 대한 연구가 진행되어 왔는데, 그 중에서도 PEO를 기본 골격으로 하는 고분자에 대한 연구가 가장 활발하다. 유기 전해액을 첨가하지 않은 고체 고분자 전해질을 이용한 전 고상전지(all solid state battery)는 다음과 같은 장점이 있다.

- ① 음극에 리튬금속을 사용할 수 있어 에너지 밀도를 높일 수 있다.
- ② 누액염려가 없다
- ③ 다양한 모양과 디자인을 갖는 전지 제조가 가능하다.
- ④ 초박막 전지 제조가 가능하다.
- ⑤ 전지온도가 상승하여도 가연성 가스의 분출이 없다.

이와 같은 특징에도 불구하고 아직까지 고체 고분자 전해질을 적용하여 상온에서 구동할 수 있는 리튬폴리머전지는 상용화 된 예가 없는데, 그 이유는 상온에서 액체 전해질에 비해 고체 고분자 전해질의 이온 전도도가 낮고, 전극과의 계면 특성이 떨어지기 때문이다. 이들은 주로 전기 자동차나 야간 전력축적용 전원으로, 고온에서 작동이 가능한 대형이차전지로 연구가 착수되어 미국, 유럽, 일본을 중심으로 국가프로젝트로 진행되고 있다. 대표적인 예로, 캐나다의 Hydro-

〈표 3〉 고체 고분자 전해질을 적용한 Hydro-Quebec사의 리튬폴리머전지

평가항목	단전지	조전지
평균전압 (V)	2.55	20.40
용량 (Ah)	119	119
전력 (Wh)	303	2,425
중량 에너지밀도 (Wh/kg)	205	155
체적 에너지밀도 (Wh/l)	333	220
출력밀도 (W/kg)	420	315

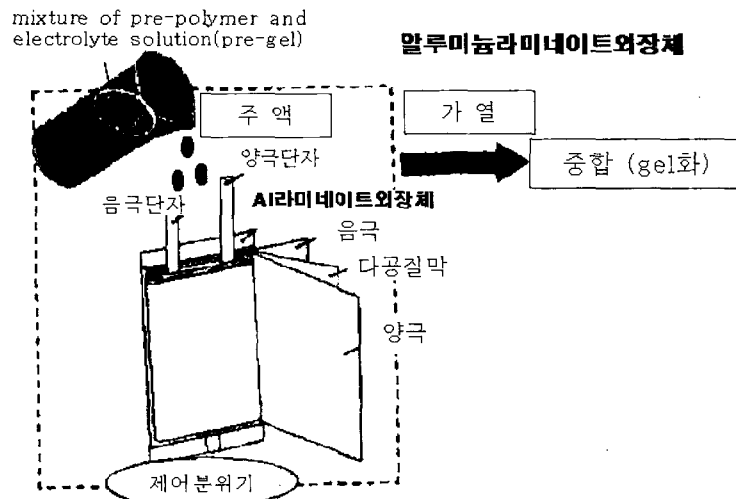
Quebec사가 바나듐계 양극과 리튬 금속을 음극으로 하는 리튬금속폴리머전지를 60°C 온도 환경 하에서 사용하는 UPS 및 전기자동차용으로 연구개발을 진행하고 있으며, 2kWh급 모듈로써 양호한 성능을 얻은 바 있다. 전지의 구성과 제조 공정을 〈그림 1〉에 나타내었으며, 개발된 시제품의 특성을 〈표 3〉에 실었다.

2) 겔 고분자 전해질

겔 고분자 전해질은 고분자, 유기용매, 염으로 구성되는 시스템으로, 고체 고분자 내에 유기 전해액을 스며들게 한 것이다. 이들은 외형상으로는 고체 필름상태이지만, 분자 레벨에서는 고분자내 스며든 전해액에 의해 이온 전도도 값이

$10^{-3}S/cm$ 이상이므로, 고체 고분자 전해질이 갖는 가공성 및 안전성과 액체 전해질의 높은 이온 전도 특성을 모두 지니고 있어 리튬이온형 고분자 전해질로서 상품성이 높아 주목받고 있다. 겔 고분자 전해질의 매트릭스 고분자로 사용되는 대표적인 고분자에는 폴리비닐리덴플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile, PAN), 폴리아크릴레이트 (polyacrylate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide, PEO) 등이 있으며, 각 시스템의 특징, 제조방법, 개발업체 등에 대해서는 이전 문헌에 자세히 소개되었으니 참고 바란다^[2]. 겔 고분자 전해질은 다시 물리가교형과 화학가교형으로 나눌 수 있다. 현재 물리가교형 겔 분자 전해질에서는 poly(vinylidene fluoride-hexafluoro propylene) 공중합체를 이용한 겔 전해질이 실용화에 가까운 상황에 있다. 최근 일본 소니사에서 개발하여 시판되고 있는 리튬이온 폴리머전지는 물리가교형 겔 고분자 전해질의 취약한 기계적 물성을 극복하기 위하여, 폴리올레핀계 세퍼레이터를 지지체로 사용하여 세퍼레이터 또는 전극에 겔 고분자 전해질을 매우 얇게 코팅하여 제조한 것이다. 이와 같이 제조된 리튬이온폴리머전지는 외관상 각형 리튬이온과 동일

한 구조를 갖고 있으며 물리적 겔화를 목적으로 사용되는 고분자에는 PEO, PAN, PVdF, PMMA 등이 있다. 한편, 화학가교 겔 전해질은 화학결합으로 짜여진 망상구조(network)를 형성하고 있기 때문에 Van der Waals force 등의 물리적인 결합으로 가교된 물리가교 겔 고분자 전해질과 비교하여 가열이나 시간경과로 겔 구조가 변화하기 어렵다는 특징이 있다. 화학가교 겔 고분자 전해질을 이용하여 폴리머전지를 생산하는 대표적인 업체로는 일본의 산요가 있다. 산요에서는, 리튬이온전지에 사용 가능한 전해액에 고분자 전구체인 prepolymer를 용해시켜, 이것을 전지내에 함침시킨 후, 열중합을 가하여, 전지 내부의 전해질을 완전히 균일한 겔상으로 하는 것이 가능한 화학가교형 겔 고분자 전해질 및 제조 프로세스를 개발하였다^[3]. 제조 프로세스의 개념도를 <그림 2>에 나타내었다. 이 기술에 의해 개발된 폴리머전지의 기본 성능은 각형 리튬이온전지와 동등한 수준이므로 각종 휴대 기기에 적용 가능하다. 또한 이 전지에서는, 외장재로 알루미늄 라미네이트 필름을 사용하지만, 전해질은 전극 내부까지 완전히 겔화되어 있기 때문에, 전지에 구멍을 열어놓은 상태에서 가압하여도 누액이 발생하지 않는다.



<그림 2> 산요 리튬이온폴리머전지의 전지내 중합 프로세스

III. 폴리머전지의 전망과 과제

앞서 언급한 바와 같이 리튬폴리머전지는 고분자 물질을 전극 또는 전해질로 사용함으로써 전지 형상을 자유롭게 할 수 있다는 점, 박형화, 경량화가 가능하다는 점, 안전성 향상을 통한 보호회로를 제거할 수 있다는 등의 장점을 갖고 있다. 특히 휴대전화, 노트북 컴퓨터, PDA 등과 같은 전자기기의 소형, 박형화는 피할 수 없는 필연적 추세이므로 폴리머 전지에 대한 수요는 더욱 증대될 것이다. 이와함께 두께 1mm 이하의 paper 전지를 이용한 전자기기의 시장도 형성될 것으로 보여진다. 그러나 성장 저해 요인으로는 에너지 밀도가 아직까지는 리튬이온전지에 비해 열세라는 점이다. 특히 시장 확대를 위해서는 체적 에너지 밀도의 향상이 무엇보다도 중요하다. 현재의 리튬이온전지에서 사용하고 있는 전극재료(예를 들면 흑연탄소, 코발트산 리튬)만을 고집한다면, 차별화할 수 있는 고 에너지 밀도를 기대하기는 어렵다. 그러나 음극으로 리튬 금속을 도입하거나, 양극으로 니켈계 활물질이나 유황계 재료를 적용한 제품의 개발이 이루어진다면, 에너지 밀도는 비약적으로 향상될 것이다. 현재 리튬이온전지에서 음극으로 리튬 금속을 적용하지 못하는 이유는 충·방전을 반복하면서 덴드라이트가 생겨 효율을 저하시킬 뿐 아니라, 세퍼레이터를 뚫고 양극과 단락하여 치명적인 사고로 이어질 수 있기 때문이다. 그러나 고체 또는 겔 고분자 전해질을 적용하는 경우에는 위에서 언급한 문제를 크게 줄일 수 있어 에너지 밀도의 향상이 기대된다. 실제로 Hydro-Quebec사에서 고체 고분자 전해질을 적용한 경우, 리튬 음극의 사용으로도 600회의 싸이클을 달성하였으며, 각종 안전 실험에서도 전혀 문제가 없는 것으로 평가되었다. 한편 리튬이온전지에서는 양극 활물질로 LiCoO_2 를 대신하여 40%의 용량을 향상시킬 수 있는 LiNiO_2 를 채용하려는 노력이 계속되고 있으나, LiNiO_2 는 가열될 경우 LiCoO_2 보다 낮은 온도에서 산소를 방출하기 시작하여 안전성에 문

제가 있기 때문에 지금까지 실용화되지 못하고 있다. 그러나 안전성이 높은 폴리머전지에서는 이 재료를 사용할 수 있는 가능성이 충분히 있다고 기대된다. 이 외에도 초고용량 양극 활물질인 황 화합물을 양극 재료로 도입함으로써 에너지 밀도의 비약적인 향상을 가져다 줄 수 있다. 실제로 Polyplus의 유기 디설파이드 전지 및 Moltech의 카본설파이드 전지에서는 음극으로 리튬 금속을 사용하여 고 에너지 밀도와 수백회 이상의 싸이클을 달성하였다고 보고한 바 있다. 가격적인 측면에서, 리튬폴리머전지는 시제품이 출하된 1999년 당시 개당 4,500엔이었다. 제품으로서 시장에 나온 시점에서의 평균 가격은 개당 1,400엔이었다. 현재의 시장 평균은 개당 650엔 전후로서 시장 진입시의 반 정도까지 낮아졌다. 그러나 수요가 꾸준히 증가하여 월 백만개를 넘는 생산 단계에 이르면 현재의 리튬이온전지와 같은 정도까지 저가격화 될 것으로 보여진다. 이와함께 전지의 전체 가격에서 많은 비율을 차지하는 보호회로, 안전장치의 간략화 내지는 제거가 가능하며 제조원가를 큰 폭으로 낮출 수 있으며, 니켈계나 유황계의 양극, 리튬 음극의 도입이 실현된다면 한층 더 가격이 낮아질 것으로 예측된다.

IV. 맺음말

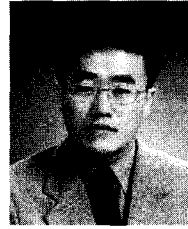
지금까지 미래 정보통신 기기의 주요 에너지원으로 주목받고 있는 폴리머 전지의 특성 및 개발 동향에 대하여 살펴보았다. 현재 리튬폴리머전지는 휴대전화기, PDA 등을 중심으로 시장은 확대되고 있으며, 앞으로는 소량 다품종으로 박형화, 경량화를 요구하는 전자기기용 전원으로 수요가 더욱 확대될 것으로 전망된다. 그러나 리튬폴리머전지가 현재 시판되고 있는 리튬이온전지의 시장을 대체해 나가기 위해서는 아직까지도 해결해야 할 많은 과제가 주어져 있으며, 이들을 해결해가기 위한 다방면에서의 연구개발 노력이 요구된다. 이와 같은 꾸준한 연구개발의 결과로,

리튬폴리머전지는 리튬이온전지의 뒤를 이어 가까운 장래에 시장을 주도하는 전지가 될 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] N.Oyama, Advanced Technologies for Polymer Battery, CMC, p39, 1998.
- [2] 김동원, 박정기, 리튬이온폴리머전지의 개발 동향 및 전망, 전자공학회지, 27권, 8호, p 803-814, 2000.
- [3] S.Narukawa and I.Nakane, Development of Lithium Polymer Batteries with Gel Polymer Electrolytes, Abstract of 10th International Meeting on Lithium Batteries, Como, Italy, Abs. No 38, June 1, 2000.

저 자 소 개



金 東 元

1990년 2월 한국과학기술원 화학공학과 학사, 1992년 2월 한국과학기술원 화학공학과 석사, 1996년 2월 한국과학기술원 화학공학과 박사, 1996년 3월~2000년 1월 : 삼성종합기술원 선임연구원, 2000년 2월~현재 : 한밭대학교 공업화학부 조교수, <주관심 분야 : 전기화학 변환소자(이차전지, 슈퍼캐퍼시터, 태양전지, 연료전지) 기능성 고분자 재료>