

리튬 고분자 전지 기술의 최근 동향

김 형 진 · 정 재 식

1. 서 론

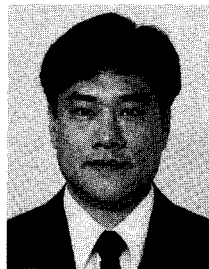
리튬 2차전지는 전자기기의 소형화에 따라 최근에 가장 각광받는 2차전지이다. 또한 전자기기 시장의 급격한 성장으로 그 수요 역시 크게 증가할 것으로 예상된다. 특히 3C라고 불리는 통신기기(communication), 컴퓨터(computer), 캠코더(camcorder)의 휴대특성 때문에 소형 2차전지의 개발은 가속화될 전망이다. 또한 미래시장으로 생각되는 것 중의 하나는 환경오염을 방지하기 위한 전기자동차 전원의 개발이다. 여기에는 여러 가지 다른 전망과 예상들이 나오고 있으며 예측하기 어려운 점들이 많으나 대체적으로 2차전지와 커패시터(capacitor)의 조합으로 그 가능성을 내다보고 있다.

현재 2차전지는 납 축전지, 니카드 전지(Ni-Cd), 니켈 수소전지(Ni-MH) 등이 있으나 소형 전자기기에서는 점차 리튬 2차전지로 바뀌고 있는 경향이다. 이는 다른 2차전지에 비하여 리튬 전지가 같은 용량을 기준으로 무게가 가볍다는 장점이 있기 때문이다. 리튬 전지는 리튬이온 전지(LIB), 리튬 고분자 전지(LPB) 등으로 구별하며 전지 작동 원리는 동일하나 사용되는 전극과 전해질이 다르다. 현재 휴대폰(cellular phone)과 휴대용 컴퓨터(portable computer) 등에 사용되는 리튬 2차전지의 대부분이 액체 전해질을 사용하는 리튬이온 전지이다. 리튬 고분자 전지는 고분자가 전해질의 역할을 하는 리튬 2차전지이며 전극에 따라 리튬이온 고분자 전지(LIPB)를 따로 구분하기도 한다. 리튬이온 고분자 전지의 전극 구성은 리튬이온 전지와 대동소이하고 전해질만 고분자 전해질을 사용한 것을 가리키며 리튬 고분자 전지는 리튬 금속을 음극재로 사용한 경우를 말한다. 구미에서는 리튬이온 고분자 전지를 플라스틱 리튬이온 전지(PLI)라고도 부른다(표 1).

표 1. 리튬 2차전지의 종류와 구성

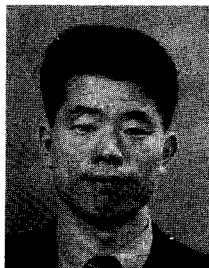
	리튬 이온 (LIB)	리튬 이온 폴리머 (LIPB, 혹은 PLI)	리튬 폴리머 (LPB)
음극	탄소전극 LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄	탄소전극 LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄	리튬금속 금속 산화물, 유기 황화합물
전해질	유기용액	고분자 전해질	고분자 전해질
평균전압	3.6 V	3.6 V	2.4~3 V
용도 및 개발 시기	3C 시장, 91년 Sony	PC, 휴대폰 97년 Ultralife	3C(?), 대용량 개발중

최근 들어 휴대형 전자기기의 경박단소(輕薄短小)화, 다기능화, 고성능화 추세에 따라 사용 전원도 같은 필요



김형진

1981 서울대학교 화학과(학사)
1983 한국과학기술원 화학과(석사)
1983~1986 럭키 중앙연구소 연구원
1987~1993 Univ. of Texas at Austin 화학과(박사)
1993~1995 Univ. of Wisconsin at Madison(Post Doc.)
1995~현재 LG화학기술원 Battery 연구센터 선임연구원



정재식

1979~1983 계명대 화학과(학사)
1985~1986 한국 전력공사 화학부 사원
1987~1989 경북대 대학원 화학과(석사)
1989~1996 LG 금속기술연구소 전지연구실 선임연구원
1996~현재 LG화학기술원 Battery 연구센터 선임연구원

Recent Trend of Lithium Polymer Battery Technology

LG화학기술원 Battery 연구센터(Hyeon Jin Kim and Jaesik Chung, Battery Research Center, LG Chemical Ltd., Research Park, 104-1 Moonji-dong, Yusong-gu, Taejon 305-380, Korea)

성이 요구되고 있으며 이는 전자기기의 설계시 전지의 위치 및 크기가 제한 요소로 작용하고 있어 형태가 다양하고 얇은 전지를 채용하여 설계의 자유도를 높일 수 있기 때문이다.¹ 이런 추세에 따라 리튬 고분자 전지의 연구와 개발이 활발히 이루어지고 있다. 본고에서는 이러한 장점들을 가진 리튬 고분자 전지를 중심으로 다른 리튬 전지와의 비교와 각 요소별로 연구된 결과들과 최근의 연구 동향을 알아보려고 한다.

2. 리튬 전극과 리튬 고분자 전지

리튬 2차전지가 주목을 받고 있는 이유는 높은 에너지 밀도를 가지고 있기 때문인데 이는 리튬의 화학적, 물리적 성질에 기인한다. 리튬은 원자번호가 3번으로 금속 중에서 가장 낮은 환원 전위(-3.04 V vs SHE)를 가지며, 원자량(6.94 g/a.u.)이 가장 작기 때문에 이론적으로 가장 높은 에너지 밀도(3.86 Ah/g)를 가지고 있어 전극재료로 이상적이다. 실제 음극에 적용시 전극 수명을 고려하여 약 4배 정도를 사용한다고 가정하여도 흑연의 이론용량보다 약 2.5배 이상의 용량을 얻을 수 있게 된다(표 2).

리튬 1차전지의 경우 개발된지 20년 이상이 되어 현재 제반기술이 성숙단계에 있고 최근에는 IC 카드용 전원 등으로 사용하기 위해 고분자 전해질을 이용하여 박막형 1차전지를 개발하여 생산하고 있다.² 리튬 2차전지의 경우 초기에는 리튬 금속을 음극으로 하는 전지가 1989년 캐나다의 Moli Energy사에 의하여 실용화된 바 있으나 안전성에 문제가 있어 생산이 중단되었다. 이 시스템의 문제점은 충방전을 계속하면 음극에서 리튬이 침상 결정(dendrite)으로 성장하여 여러 가지 문제점을 일으키는 것이다.

이런 문제점들은 첫째, 침상 결정이 전지의 분리막을 뚫고 상대극인 양극과 접촉하여 내부 단락을 일으켜 발화의 위험성을 초래할 수 있고, 둘째, 성장된 침상 결정의 리튬이 방전 과정에서 중간부위가 떨어져 나가 음극과 전기적 접촉이 소멸되어 비활성 리튬을 생성할 수 있으며, 셋째는 침상 결정의 성장으로 리튬 전극의 표면적을 증가 시킴과 동시에 다공성 구조로 되어 전해액과의 반응량을 늘려서 화학적으로 활물질의 손실을 유발한다.

이와 같은 리튬 2차전지의 문제점을 개선하려는 시도가 두가지 방법으로 진행되었다. 첫번째 방법은 리튬 전극을 탄소 전극으로 대체하는 방법이고, 두번째 방법은 리튬 전극은 그대로 사용하고 액체 전해질을 고분자 고체 전해질로 대체하여 리튬 전극에서 침상 결정의 성장을 억제하여 안전성의 문제점을 개선하려는 방법이다. 이중 탄소 전극을 사용한 리튬이온 전지는 1991년 일본 Sony사가 상품화에 성공하여 현재 소형 2차전지의 주력 제품이

표 2. 음극재의 무게당, 부피당 이론용량

음극물질	무게당 용량 (mAh/g)	부피당 용량 (mAh/L)
C ₆ (Coke) (50% 사용시)	186	372
C ₆ (Graphite)	372	515
Li metal (25% 사용시)	965	837
Li metal (100% 사용시)	3861	2062

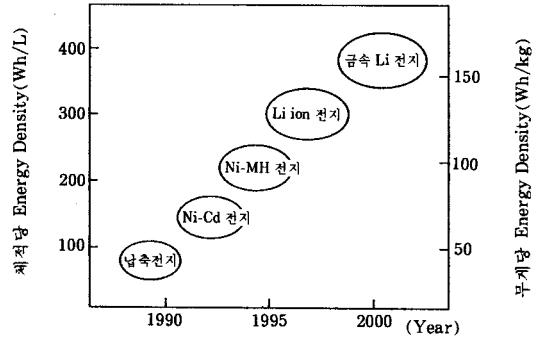


그림 1. 2차전지의 에너지 용량 변화 예상도.

되었고 고분자 전해질을 이용하는 것은 미국과 유럽을 중심으로 연구 개발되고 있다. 그림 1은 2차전지의 에너지 용량의 변화 예상도이다. 리튬이온 전지의 용량 증가 추세와 더불어 리튬 금속 전극이 2차전지에서 실용화된다면 리튬 전지는 21C 전지 시장에서 가장 큰 부분이 될 것이다.

리튬 금속 전극에 관한 연구 결과를 보면 리튬의 침상 결정 성장은 충진시 리튬과 전해액의 계면 특성에 크게 의존한다.^{3,4} 즉 리튬 전극 표면에서 리튬의 반응성을 억제하는 부동태 피막(passive film)의 형성과 관계가 있으며, 이 부동태 피막은 다층구조가 아닌 치밀한 단층의 막이고 고체 전해질 성분을 가지는 안정한 물질(Li₂CO₃, LiF)이 좋다.⁵ 또한 리튬 침상 결정성장과 dead 리튬의 발생을 억제시키고 전지의 사용 수명을 향상시키기 위하여 리튬에 안정한 전해액의 선정,⁶ 리튬 표면에 안정한 부동태 피막을 형성하기 위한 첨가제 개발 등의 방법이 있다.⁷ 한편 박막 리튬 금속의 경우 전지 제작상 문제가 되는 것들은 tab을 부착하는 방식과 제조 공정이다. 리튬 금속의 유연성 때문에 현재 가장 얇은 리튬 금속은 30 μm의 박막(foil)으로 상용화되어 있으나 더 얇은 리튬을 만들기 위해 캐피터에서 사용되는 metallized PET film (Cu 혹은 Al) 등에 진공증착 등의 방법이 고려되고 있다.⁸

리튬 금속의 용량과 비교되는 음극재로 최근 Kanebo의 폴리아센(PAS), Fuji Film의 주석 산화물 등이 발표되었다. 폴리아센은 페놀 수지를 500-700 °C에서 가열 처리하여 얻는데, 기존의 탄소 전극보다 리튬 원자를 더

많이 저장할 수 있어(방전용량 850 mAh/g), 이론적으로는 LiCoO₂ 전극과의 조합으로 원통형(18650 Size)에 적용할 경우 용량 2,300 mAh, 에너지 밀도는 약 450 Wh/L를 얻을 수 있으며 현재는 소형 축전기의 전극으로 상용화되어 있다.⁹ 그러나 리튬 2차전지의 전극으로는 비가역용량 때문에 더 많은 연구가 필요하다. 또 주석 산화물은 리튬과의 반응으로 리튬-주석 합금 형태의 음극 재료로서 연구되고 있다.¹⁰⁻¹²

3. 리튬 전지의 작동과 고분자 재료

전지 작동이란 충방전시 양쪽 전극의 전위차에 따라 전지 외부 회로에서의 전자의 흐름과 전지 내부에서의 이온의 흐름이 동시에 일어나는 것이다. 리튬 전지의 경우, 충전시 외부에서 리튬 전극(혹은 탄소 전극) 쪽으로 전자가 들어가면 전해액 중의 리튬이온이 전자를 받아 환원되어 리튬 전극에 붙게 된다. 반대 전극(양극)에서는 전자가 외부회로로 흘러나가며 전극 활물질이 산화되고 리튬이온을 잃게 된다. 결국 외부의 전기에너지를 전지 내부에서 전기화학 반응을 통하여 화학에너지로 바꾼 셈이다. 이렇게 충전된 전지는 방전시 역반응으로 외부회로에 전기에너지를 공급하게 된다. 이와 같은 작동과정에서 전지 내부의 전기화학 반응은 전극 활물질의 고유 성질에 의해 좌우되며 이온 전달 과정과 더불어 전지의 성능에 영향을 미치게 된다. 이온 전달 과정에서 가장 큰 영향을 주는 것이 분리막과 전해질이며 따라서 적절한 고분자 재료의 사용과 그 성능 향상이 리튬 고분자 전지 개발의 핵심이라고 할 수 있다.

현재 2차전지 시장에서 가장 각광받고 있는 것은 리튬이온 전지이다. 여기서 사용되고 있는 고분자 재료는 전극의 결합제(binder)로 사용되는 불화 고분자(PTFE 혹은 PVdF 등)와 전극 사이에서 절연 역할을 하는 다공성 막(PP 혹은 PE)인 분리막이 있다. 또한 전해액은 비수용성 카보네이트(carbonate)계 용액을 사용하고 있는데 충방전시 전해액과 함께 분리막 공간을 움직이며 리튬이온을 전달하고 있다.

최근에 리튬 전지에서 새로운 고분자 재료의 응용 중의 하나는 휴대폰이나 휴대용 컴퓨터 등의 주전원으로 사용이 예상되는 리튬 고분자 2차전지의 실용화이다.¹³ 전지를 박형화하여 두께를 얇게 하려는 것은 전자기기의 휴대 특성에 따라 전지 자체의 경량화와 함께 전지 개발에 있어서 큰 과제이며, 리튬이온 전지에서도 원통형에서 각형으로 디자인하는 추세이다. 그러나 전극과 분리막인 절연재를 감아서 조립하고 액체 전해질을 사용하는 리튬이온 전지에서는 박형으로 넓은 면적의 디자인에는 한계가 있다.

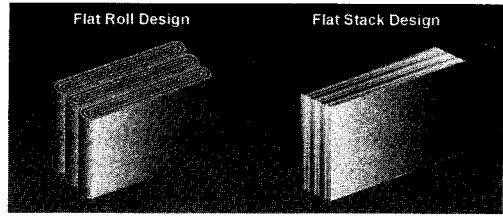


그림 2. 리튬 고분자 전지의 flat design.

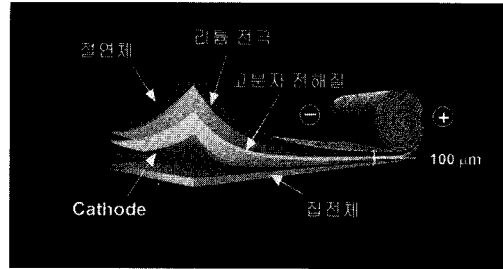


그림 3. 리튬 고분자 전지의 jelly-roll.

이와 같은 문제들을 고분자 전해질의 적용으로 해결할 수 있다. 고분자 전해질을 분리막과 리튬이온 전극의 조성에 적용하여 디자인하면 전체적인 셀(cell)은 박막의 플라스틱 필름이 되며 이 필름들을 층층이 쌓아 적당한 면적의 전지를 제작할 수 있다. 리튬 금속에도 고분자 전해질을 적용하여 박막의 대면적 설계가 가능하다. 그림 2는 두 전극과 그 사이의 분리막을 가압, 열처리 방법으로 lamination한 후, 층층이 쌓거나(flat stack design), 접어서(flat roll design) 조립하는 디자인을 보여주고 있다. 규격화된 리튬이온 전지와는 달리 다양한 모양으로 제조가 가능하므로 전자기기의 설계와 적용이 자유롭게 된다. 그림 3은 리튬 고분자 전지 원통형 셀의 jelly-roll 구조이며 고분자 전해질(15-30 μm)을 리튬 전극(25-50 μm)과 양극(20-100 μm) 사이에 두고 적당한 너비로 구성한다. 고분자 전해질은 두 전극 사이에서 리튬이온의 수송, 분리막, 결합제 등의 역할을 수행하게 된다.

이와 같이 리튬 고분자 전지는 전극 재료 개발, 전해질 재료 개발 및 제조 공정 개발 등 다양하게 연구되고 있다. 현재 고체 고분자 전해질과 리튬 금속의 응용으로 연구가 가장 활발히 진행되고 있는 곳은 Hydro-Quebec(PEO계/Li imide, >60 °C 작동)과¹⁴ Tardiran(PEO/LiI)이며 국내외의 여러 전지 생산업체에서도 젤형 고분자 전해질을 중심으로 연구가 이루어지고 있다.

4. 전극재

리튬 전극의 상대 전극으로 개발되고 있는 전극재의 개

표 3. 리튬 고분자 전지에 응용되는 전극재

	전극재	비고
Moli Energy(Canada)	MoS ₂	액체 전해질
Tadiran(Israel)	LiMn ₂ O ₄	리튬 1차전지 기술 보유
3M/Hydro-Quebec	V ₆ O ₁₃ /(SRS) _n	전기자동차 전원용
Valence(US)	V ₆ O ₁₃	PEO계 전해질
PolyPlus(US)	S/(SRS) _n	고온작동(>60 °C)
Moltech(US)	(S _x RS _y) _n	Organopolysulfide

발도 중요하다(표 3). 가장 많이 연구된 전극재료는 리튬을 intercalation할 수 있는 금속 산화물들이며 최근에는 황을 비롯한 유기 황화합물계를 이용한 전극이 활발히 연구되고 있다. 또한 용량은 적으나 전도성 고분자가 응용되고 있다.

4.1 금속 산화물

금속 산화물은 결정 구조를 갖는 무기화합물로서 다양한 층상 구조를 가지고 있다. 보통 리튬 금속과 비교하여 환원 전위가 높아 전극재로 사용되고 있다. 환원 전위의 차이에 따라 3 V급과 4 V급으로 나뉘어지는데 리튬이온 전지의 경우 LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂ 등이 사용되며 이들은 모두 4 V 급이다. 탄소 전극을 사용하는 리튬이온 전지와는 달리 리튬 금속을 음극재로 사용하는 리튬 고분자 전지에서는 양극재에 리튬을 포함하고 있지 않아도 상관이 없으며 따라서 다양한 금속 산화물을 적용할 수 있다.

현재 개발 중인 금속 산화물로는 LiMn₂O₄ 등의 망간계, 바나듐계(V₆O₁₃, VO₂, V₂O₅)가¹⁵⁻¹⁷ 있으며 최근 연구 결과들에 의하면 비정형의 망간계 화합물¹⁸ 등이 리튬 금속과의 조합으로 큰 용량을 나타내며 리튬 고분자 전지의 가능성을 보여주고 있다. 이스라엘의 Tadiran에서는 리튬 1차전지 기술을 바탕으로 리튬 금속과 LiMn₂O₄을 사용한 리튬 액체 2차전지를 개발하였으나 고분자 전해질을 사용한 것은 연구단계이다. 또한 Valence도 V₆O₁₃을 사용한 리튬 고분자 전지를 개발하였으나 상용화되지 않고 있다.

4.2 황 화합물

최근 유기 황 화합물의 리튬 전지에의 응용이 활발히 연구되고 있다. 황이 포함된 유기화합물 중 R-SH와 같이 thiol기를 갖는 것들을 이용하는데 이 thiol은 쉽게 산화되어 RS-SR과 같은 다이설파이드(disulfide)를 만든다. 이 유기황 화합물들은 금속 산화물에 비하여 화학적으로 안정하고 경제적이며 환경적으로 영향이 적다.

대표적으로 N. Oyama 등은 DMcT(dimercapto thiadiazole)와 폴리아닐린의 복합전극을 개발하였다.^{19,20} DMcT를 양극재로 사용한 전극은 많이 소개되었으나 상온에서는 산화환원 반응이 느려 문제가 되었다. 그러나 폴리아닐린의 전도성을 이용하여 전극 내에서의 전자 전달 속도를 증가시키고 단량체인 thiolate와의 착체 형성

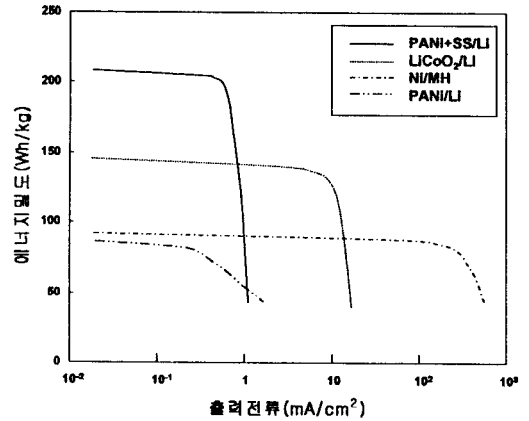


그림 4. 리튬 고분자 전극재의 출력전류와 에너지 밀도(Journal of the Institute of Electronics, Information and Communication Engineers, 78(3), 257(1995)).

으로 안정한 전극을 구성하였다. DMcT는 이론용량이 375 mAh/g으로 LiCoO₂(140), LiMn₂O₄(130), LiNiO₂(180)에 비해 상대적으로 크지만 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자와 같이 복합전극을 구성하여야 하기 때문에 전극 기준의 무게당 용량은 약 180 mAh/g 정도이다. 또한 단위 면적당 출력 전류의 한계가 금속 산화물보다 낮아 이를 극복하기 위하여 폴리피롤 등과 같은 전도성 고분자를 첨가하기도 한다(그림 4).

황 화합물(organosulfur)을 이용하는 연구도 활발히 진행되고 있다. 이중 황(S₈)은 이론용량 1675 mAh/g인 물질로 고온용 Na/Sulfur 전지(현재 대용량의 load leveling 용으로 Field Test 중)에서²¹ 그 성능이 입증되었다. 황과 리튬의 조합을 응용한 전지로는 PolyPlus 등이 있으며, 최근 Moltech Corporation은 황화합물을 이용한 리튬 고분자 전지를 개발하였다.²² 그러나 대부분 전극 활물질이나 전극 조성은 밝히지 않고 있다.

4.3 전도성 고분자(Conductive Polymer)

전도성 고분자는 그 구조에서 이중결합의 conjugation 때문에 산화환원 반응에 따라 리튬이온 등과 전기화학적으로 결합할 수 있으며 그 이온과의 결합력에 따른 전위 차로 전극의 활물질로 응용이 연구되었다.²³ 전극의 활물질로 사용되는 고분자는 음이온 또는 양이온으로 도핑된 고분자이며, 가역적으로 이온이 도핑되어야 하며, 필름화가 용이하고 높은 전기전도성을 가지고 있어야 한다. 전극 재료의 후보로는 폴리아세틸렌, 폴리아닐린(PANi), 폴리피롤(PPY), 폴리파라페닐렌(PPP), 폴리페닐렌비닐렌(PPV), 폴리티오펜 등이며 이중 폴리아닐린은 리튬-알루미늄 합금 전극과의 조합으로 PC, 휴대전화 등의 memory back-up 용으로 상용화되었다(일본, Bridgestone PR2016, 3 V급 Coin형, Li-Al/LiBF₄-PC-DME / PANi).

최근 폴리티오펜의 한 응용으로 연구된 고분자 전지는

유기염(organic salt)과 폴리아크릴로나이트릴(PAN)로 이루어진 겔 형태의 고분자 전해질로 이루어져 있다.^{24,25} 양극에는 DFPT(polydifluorophenyl thiophene), 음극에는 TFPT(polytrifluorophenyl thiophene)를 사용하였으며, 약 11.5mAh/g의 용량과 150 cycle의 성능을 보여준다. 리튬염을 사용한 전지에 비하여 약 1/5의 용량에 지나지 않지만 모든 구성이 고분자로 되어 있어 유연한 박막이며 환경에 미치는 영향이 적다.

전도성 고분자의 경우에는 용량이 금속 산화물이나 황 화합물보다 적지만 박막화에 적당하기 때문에 저전류 memory back-up용으로 계속 연구되고 있다. 특히 금속 산화물(V_2O_5 , $LiMn_2O_4$ 등)과의 복합전극을 구성하여 용량증가와 더불어 충방전 성능이 향상된 연구 결과들이 발표되고 있다. 이와 같이 리튬 고분자 전지에서는 다양한 형태의 전극을 응용하고 있으며 무게 용량면에서 장점을 최대한 살리기 위한 전극 재료 연구가 활발히 진행되고 있다.

5. 고분자 전해질

리튬 고분자 전지의 성능에 가장 큰 영향을 주는 것은 고분자 전해질이다. 리튬의 높은 반응성 때문에 전해질과의 반응으로 생성되는 막(passivation layer)은 리튬 금속을 사용한 1차전지에서는 자가방전(self discharge)을 막는 중요한 역할을 한다. 그러나 반복적으로 충방전을 하게 되는 리튬 2차전지에서는 전해질의 성질에 따라 안정한 막이 형성되지 못하거나 리튬 침상 결정의 형성으로 전지 성능뿐만 아니라 안전에도 큰 영향을 미치게 된다. 그러나 고분자 전해질을 사용하게 되면 리튬 침상 결정 형성을 억제할 수 있다. 실제로 0.5 mA/cm^2 이하의 낮은 충방전 전류 밀도에서는 리튬 침상 결정이 형성되지 않는다는 연구 결과도 보고되었다.²⁶

5.1 리튬 고분자 전지

1970년대 후반 M. B. Armand가 폴리에틸렌옥사이드/알칼리 염의 이온 전도도를 발견하고 리튬 전지에 적용을 제한한 이래 응용연구가 많이 진행되었다. PEO 고분자에 리튬염을 녹여서 만든 전해질에서 리튬이온의 이동은 PEO분자의 세그먼트 움직임에 의해 이동하게 된다.²⁷ 이런 고분자 전해질에 이용하는 고분자는 아래와 같은 구조상의 특성을 가져야 한다.

1. 이온 배위 기능을 갖는 극성기가 존재하고 그 분포가 균일해야 한다.
2. 전지의 작동온도 구간에서는 무정형의 구조를 가져야 한다.
3. 고분자 사슬의 유연성이 좋아야 한다.

전해질로 액체를 사용하지 않는 고체 고분자 전해질로

는 PEO,²⁸ 폴리포스파젠(polyphosphazene)²⁹ 등이 가장 활발히 연구되었다. PEO의 경우, 고온에서의 이온 전도도는 10^{-3} S/cm 정도로서 Valence, 3M/Hydro-Quebec 등에서 개발 중에 있으며 고온 작동에는 문제가 없어 전기가동차용 전원으로 응용이 유망시되고 있다. 그러나 상온에서는 고체 고분자 전해질의 경우 이온 전도도가 10^{-5} 이하의 수준이며 이를 향상시키기 위해 액체 전해액을 함침시킨 겔형의 전해질이 개발되기 시작하였다. 겔형의 고분자 전해질은 가소제와 전해염(Li salt)이 고분자 내에 존재하며, 응용되고 있는 고분자로는 PVdF, PAN, 폴리메타아크릴레이트(PMMA) 등이 대표적이다.³⁰

전지에서 이온 전도도는 전지의 성능과 직결되는데, 특히 금속 충방전 특성과 깊은 관계가 있다. 즉 리튬 전지에서는 전해질의 이온 전도도가 알칼리 수용액(KOH)을 사용하는 Ni-Cd, Ni-MH 전지에 비해 10~100배 정도 낮기 때문에 금속 충방전 성능이 많이 떨어진다. 전해질의 이온 전도도는 사용하는 분리막과 전해질, 전해염의 화학적 구조로 정해지며 물리적으로 이온 전도를 올리기 위해서는 전극간 거리를 짧게 해야 한다. 리튬이온 전지의 경우에는 최대한 얇은 분리막을 사용하여 전극간 거리를 줄이고 있다. 고분자 전해질의 경우에는 전해질 막의 두께를 얇게 하면 이온 전도도는 증가되지만 기계적 강도가 약해져 내부단락의 원인이 된다. 따라서 기계적 강도를 올리기 위해서는 일반적으로 분자량이 큰 고분자를 이용해야 하는데, 이 경우 고분자의 세그먼트 움직임이 감소되어 이온 전도도가 떨어지게 된다. 이러한 상반되는 특성을 동시에 향상시키기 위하여 저분자량의 고분자를 이용하여 이온 전도도를 올리고, 열경화, UV 혹은 e-beam을 이용한 경화방법 등으로 분자간에 가교시킴으로서 기계적 강도를 향상시키는 연구가 많이 진행되었다.^{31,32} 이외에도 다른 고분자와의 블렌딩을 통한 성능 향상, 무기 산화물(alumina, MgO, silica 등)을 고분자 전해질에 혼합하는 등 다양한 재료의 복합화(composite)의 방향으로 개발되고 있다.^{33,34}

5.2 리튬이온 고분자 전지

최근 Mitsubishi 전자에서 Ultralife의 리튬이온 고분자 전지(혹은 PLI)를 장착한 휴대용 컴퓨터(PC)를 시판하기 시작하였다.³⁵ 이것은 리튬이온 전지의 응용으로서 다공성 고분자 전해질을 사용한 리튬 전지이다. 리튬이온 전지에서 사용되는 다공성 분리막(PP 혹은 PE)을 PVdF-HFP 공중합체로 대체하였으며 완전한 고체형 고분자 전해질은 아니지만 리튬이온 전지에서의 안전성 문제를 크게 개선하였다고 생각된다. Bellcore에 의해 개발된 기술을 기초로 한 이 고분자 전지의 고분자 전해질은 전해액을 함유한 분리막의 개념으로 제조 공정과 전지 설계로서 리튬이온 전지의 적용을 가능하게 한 것이다.

5.3 고분자 전해질로서 기본적으로 요구되는 조건

리튬 고분자 전지의 고분자 전해질이 전지 내에서 분리막과 전해질의 역할을 하기 위한 필요 조건들은 다음과 같다.

1. 이온 전도도 : 상온에서 $>10^{-3}$ S/cm(실제 경우, $>10^{-4}$, 컴퓨터의 경우 내부 온도가 10 °C 정도 상승)
2. 전기화학적 안정도 : 작동 전압내에서 안정
3. 적합도 : 전극물질, 전해염 등과의 반응성(특히 리튬 금속인 경우)
4. 열 안정도 : 200 °C까지 안정
5. 기계적 강도 : 15~30 μ m의 두께의 박막으로 전극 사이에서 분리막의 역할, 연구 개발 단계에서 공정 개발 단계, 양산 단계로 갈수록 중요(특히 원통형 구조의 경우)

이외에 기본적으로 물질 자체의 경제성을 고려하여야 함은 물론이다. 이와 같이 고분자 전해질은 리튬이온 고분자 전지뿐만 아니라 리튬 고분자 전지에의 응용 연구도 진행되고 있으며 특히 겔형태의 고분자 전해질의 적용으로 다양한 형태의 상용화가 예상된다.

6. 결 론

리튬 고분자 전지는 크게 보아 두 가지 분야의 방향으로 진행되고 있다. 첫째는 박막화를 통한 대면적의 전지 설계에 적합한 전지 분야이다. 이것은 현재 시장이 구성되어 있지 않지만 전자 카드 등과 같은 분야에 2차전지가 응용된다면 적용 가능할 것으로 생각된다. 둘째는 대용량의 전지 분야이다. 전기 자동차 전원용이나 대용량 load leveling용 전원 등이다.³⁶ 또한 리튬이온 전지와 같이 3C 시장의 접근도 가능하다. 이는 고분자 전해질의 적용으로 성공한 리튬이온 고분자 전지가 증명하고 있다. 그러나 리튬 고분자 전지의 실용화를 위해서는 리튬 전극의 안전성을 향상시킬 수 있는 고분자 전해질의 개발, 리튬 금속의 용량을 최대화할 수 있는 고용량 양극재의 개발, 그리고 적절한 전지 설계 등을 통한 성능 향상 등이 필수적이다.

참 고 문 헌

1. T. Osaka and T. Momma, *Electronic Parts and Materials*, No. 11, 40 (1997).
2. K. Ashida, *Electronic Parts and Materials*, No. 11, 45 (1997).
3. D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein, and O. Abramson, *J. Power Sources*, **54**, 76 (1995).

4. Z. Takehara, K. Kanamura, I. Tamura, and S. Shirashi, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 340 (1995).
5. T. Kang, H. J. Shon, Y. C. Change, K. J. Kwon, and S. I. Jo, *Metals and Materials*, **3**(3), 166 (1997).
6. K. M. Abraham and Salorhon, The Electrochemical Society, Pennington NJ, PV 91-3, 235 (1991).
7. T. Hirai, I. Yoshimatsu, and J. I. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2300 (1994).
8. N. Marincic, A. Belanger, L. Christensen, and T. Shiota, *14th Int. Seminar on Primary and Secondary Batteries*, Mar. 10-13 (1997).
9. *ITE Battery Newsletters*, No. 6, 42 (1997).
10. Y. Idota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, and T. Miyasaki, *Science*, **276**, 1395 (1997).
11. I. A. Courtney and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2045 (1997).
12. T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, and D. M. Schleich, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1 (1998).
13. *Nikkei Electronics*, 18, Sep. 22 (1997).
14. S. L. Wilkinson, *Chemical & Engineering News*, 18, Oct. 13 (1997).
15. N. Katagiri, T. Fujii, and T. Ohsawa, *Prog. in Batteries and Battery Mater.*, **14**, 145 (1995).
16. A. Davies, R. J. Hobson, M. J. Hudson, W. J. Macklin, and R. J. Neat, *J. Mater. Chem.*, **6**(1), 49 (1996).
17. C. Tsang and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L143 (1996).
18. J. Kim and A. Manthiram, *Nature*, **390**, 265 (1997).
19. N. Oyama, T. Tatsuma, T. Sato, and T. Sotomura, *Nature*, **373**, 598 (1995).
20. N. Oyama, J. M. Pope, and T. Sotomura, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L47 (1997).
21. *ITE Battery Newsletter*, No. 4, 62 (1997).
22. J. Broadhead and T. Skotheim, *14th Int. Seminar on Primary and Secondary Batteries*, Mar. 10-13 (1997).
23. P. Novak, K. Muller, K. S. V. Santhanam, and O. Hassett., *Chem. Rev.*, **97**, 207 (1997).
24. Y. Gofer, H. Sarker, J. G. Killian, T. O. Poehler, and P. C. Searson, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(11), 1582 (1997).
25. H. Sarker, Y. Gofer, J. G. Killian, T. O. Poehler, and P. C. Searson, *Synthetic Metals*, **88**, 179 (1997).
26. T. Osaka, T. Homma, T. Momma, and H. Yarimizu, *J. Electroanal. Chem.*, **421**, 153 (1997).
27. F. M. Gray, *Polymer Electrolytes*, p. 16, The Royal Society of Chemistry, 1997.
28. K. M. Abraham and Z. Jiang, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L136 (1997).
29. L. Gao and D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1174 (1997).
30. Matsushita, JP 8329983 (1996).
31. Showa Denko, JP 8295713 (1996).
32. Valence, USP 5720780 (1998).
33. F. Leroux, G. Goward, W. P. Power, and L. F. Nazar, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3886 (1997).
34. Matsushita, EP 766329 A1 (1997).
35. *Nikkei Electronics Asia*, 32, Feb. (1998).
36. *Advanced Battery Technology*, **34**, 1 (1998).