

고분자 전해질의 최근 연구 동향

박 정 기 · 이 경 희

1. 서 론

전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업이 급속히 발전함에 따라 고성능, 고안전성 이차전지에 대한 수요는 점차 증가되어 왔고, 특히 정밀 전기·전자 제품의 경박 단소화 및 휴대화 추세에 따라 이 분야의 핵심 부품인 이차전지도 박막화·소형화가 요구되어지고 있다. 또한 대도시의 환경오염 문제를 해결키 위한 전기자동차의 실현을 위하여 이차전지의 고성능화 역시 중요한 문제가 되고 있다. 이와같은 요구에 부응하여 최근 가장 많은 각광을 받고 있는 고성능 차세대 첨단 신행 전지중의 하나가 리튬 고분자 이차전지이다(lithium polymer battery, 이하 LPB).¹⁻⁵

LPB를 구성하는 주요 구성 성분은 음극(anode), 고분자 전해질(polymer electrolyte), 양극(cathode)이며, 음극 활물질로는 리튬금속, 리튬/알루미늄 합금, 탄소 등이 사용되며, 양극 활물질로는 전이금속 산화물, 금속칼코겐 화합물, 전도성 고분자 등이 사용된다. 고분자 전해질을 사용한 LPB는 액체 전해질을 사용한 기존의 리튬 이온 전지(lithium ion battery, 이하 LIB)가 가지는 안전성의 문제, 제조비용의 고가, 대형 전지제조로의 어려움, 고용량화의 어려움 등의 문제점을 보완해 줄 수 있는 차세대 전지이다. 유연성을 갖는 박막의 LPB는 휴대전화, 노트북 PC, camcorder 등과 같은 휴대용 코드리스 전자 제품뿐만 아니라 차세대 신용사회의 첨단 제품인 smart card용 메모리 백업 전지로 사용될 수 있으며, 적층에 의한 고전압·대용량의 전지 개발이 용이하여 전기자동차용 전원으로도 응용이 가능하다. 이러한 추세에 발맞추어 외국 선진사들은 지난 20여년 동안 고분자 전해질에 대한 기초 연구를 바탕으로 가까운 장래에 박막형 LPB를 상용화할 것으로 예측된다.

본문에서는 LPB의 핵심 구성 재료인 고분자 전해질에 대한 정의, 분류, 전기화학적 특성 및 기술개발 동향을 개략적으로 서술하고자 하였다.

2. 본 론

2.1 고분자 전해질(Polymer Electrolyte)

1975년 Wright 등에 의해 poly(ethylene oxide) (PEO)/염의 이온 전도도가 발표되고,⁶ 1978년 Armand에 의해 이들 고분자/염의 리튬전지 및 전기화학장치에의 응용이 제안된 이후,⁷ 20여년동안 고분자 전



박정기

- 1974 서울대학교 화공과(학사)
- 1976 한국과학기술원 화공과(석사)
- 1986 Stanford University (이학박사)
- 1977 영남화학(주), 공정기사
- 1981 럭키(주), 기술개발부장
- 1982 한국기술개발(주), 책임심사역
- 1987 제철화학 중앙 연구소, 수석연구원
- 1987~ 현재 한국과학기술원 화공과 교수



이경희

- 1994 한양대학교 화공과(학사)
- 1996 한국과학기술원 화공과(석사)
- 1996~ 현재 한국과학기술원 화공과 박사과정

Trend in the Research and Development of the Polymer Electrolyte

한국과학기술원 화학공학과(Jung Ki Park and Hee Kyong Lee, Korea Advanced Institute of Science & Technology, 373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon 305-701, Korea)

해질에 관한 연구는 활발히 진행되고 있다.⁸⁻¹² 고분자 전해질은 극성기를 갖는 고분자(ex. PEO)와 염(비용매 고분자 전해질) 또는 고분자, 염, 및 비수계 유기용매(가스화된 고분자 전해질)로 구성되는 고체 또는 겔(gel) 상태의 물질로 상온에서 대략 $10^{-8} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 의 이온 전도도를 나타낸다. 이는 기존의 LIB에서 이용되는 액체 전해질에 비해, 박막의 전해질 필름으로 가공하기 쉽고, 유연하며, 화학적으로 안정한 특성을 나타내고 단위 무게당 에너지 밀도가 높기 때문에 기존의 액체 전해질을 대체할 수 있는 새로운 고분자 신소재로 주목받고 있다. LPB에 적용 가능한 고분자 전해질들은 기본적으로 다음과 같은 요구 특성을 만족해야 한다.

첫째, 이온 전도도가 높아야 한다. Propylene carbonate(PC), ethylene carbonate(EC), tetrahydrofuran(THF) 또는 2-methyltetrahydrofuran(2-MeTHF) 등의 유기용매와 리튬염으로 구성된 액체전해질은 상온에서 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ 의 이온 전도도를 나타낸다. 따라서 고분자 전해질을 사용한 LPB가 액체전해질을 전해질로 한 전지인 LIB의 성능에 상당하는 성능을 나타내기 위해서는 고분자 전해질의 박막 특성을 고려할 때 상온에서 10^{-3} S/cm 이상의 전도도를 나타내야 한다. 이와 더불어, 전지로의 실제적 응용면에서 저온(-20°C)에서의 이온 전도 특성이 크게 감소하지 않아야 한다.

둘째, 박막화된 고분자 전해질 필름의 기계적 물성이 필름을 취급(handling)하기에 용이한 수준을 지녀야 한다. 고분자 전해질은 액체 전해질에 비해 이온 전도도가 낮기 때문에 액체 전해질을 고분자 전해질로 대체할 경우에 발생하는 낮은 이온 전도도로부터 야기되는 IR drop을 상쇄시키기 위해서는($R=1/(\sigma \times A)$, R =저항, σ =이온 전도도, A =전해질 면적) 고분자 전해질 필름의 두께를 최소화시켜야 한다(약 $50 \mu\text{m}$ 이하). 고분자 전해질 필름의 두께를 최소화하면서 취급이 용이한 free standing 필름을 얻기 위해서는 고분자 전해질의 기계적 강도가 적절히 유지되도록 하여야 한다. 또한 LPB의 반복되는 충방전 동안 발생하는 전극의 형태학 변화에 기인한 힘이나 전극 적층시 가해지는 압력을 견디기 위해서도 적절한 기계적 물성이 요구된다.

셋째, 음극 및 양극과의 친화성이 있어야 한다. 음극 및 양극과의 친화성은 음극/고분자 전해질 및 양극/고분자 전해질 사이의 계면특성을 향상시켜 계면저항을 최소화시킬 수 있다.

넷째, 사용하는 전지 전압 범위내에서 산화·환원에 따른 열화없이 전기화학적으로 안정해야 한다. LPB의 경우 대부분 음극으로는 리튬 또는 탄소, 양극으로는 LiMn_2O_4 , LiNiO_2 및 LiCoO_2 등을 사용하게 되는데 이때 양극은 음극인 리튬에 대해 3~4.5 V의 전압 영역에서 전극 반응을 나타내므로 이러한 전압 영역에서 고분자 전해질은

분해없이 전기화학적으로 안정해야 한다.

2.2 고분자 전해질의 분류 및 전기화학적 특성

고분자 전해질은 크게 비용매 고분자 전해질(solvent-free polymer electrolyte)과 가스화된 고분자 전해질(plasticized polymer electrolyte)로 구분된다. 비용매 고분자 전해질은 극성기를 갖는 고분자와 염으로만 구성된 물질로써 고분자가 염과 착체를 형성하고, 고분자 사슬의 운동을 통해 이온을 이동시킨다.¹³⁻¹⁷ 이와는 달리 가스화된 고분자 전해질은 상당량의 가스체와 고분자, 염으로 구성된 물질로서 고분자는 고분자 전해질 필름의 지지체 역할을 담당하고, 가스체에 의해 염이 해리되고 이온이 이동되는 시스템이다.¹⁸⁻²² 본문에서는 이 두 고분자 전해질을 중심으로 하여 전기화학적 특성을 살펴보고자 한다.

2.2.1 비용매 고분자 전해질(Solvent-free Polymer Electrolyte)

고분자 전해질 개발 초기단계(1980년대 초)에는 극성기를 갖는 고분자와 염으로만 구성된 비용매 고분자 전해질의 개발이 주를 이루었다. 일반적으로 비용매 고분자 전해질은 고체 용매로 작용하는 고분자와 그 고분자에 의해 해리된 리튬염으로 구성된다. 이들은 O이나 N과 같은 전자를 줄 수 있는 원소를 포함하고 있고, 이러한 원소들은 리튬이온과 배위결합을 함으로써 고분자-리튬염의 착체를 형성한다. 가장 널리 연구된 고분자 전해질은 80% 정도의 결정화도를 가지는 고분자량 PEO ($M_w=5 \times 10^6$)와 LiClO_4 와 같은 알칼리 금속 염의 착체이다.²³⁻²⁵ 이러한 고분자 전해질은 $(\text{PEO})_n\text{-LiX}$ 로 표시되며, 이때 n은 리튬염에 대한 ethylene oxide unit, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 의 몰비이다. 고분자와 리튬염의 착체는 고분자에서 전자를 줄 수 있는 원소와 리튬이온의 배위결합을 형성하는데 관여하는 용해에너지가 리튬염의 lattice 에너지보다 클 때 형성되게 되는데, LiSCN , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 LiBF_4 와 같은 리튬염이 PEO와 착체를 형성하는 대표적인 리튬염들이다. 일반적으로 $(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4$ 와 같은 PEO 착체는 상온에서 대략 10^{-8} S/cm 의 이온전도도를 나타내며 PEO의 녹는점인 65°C 이상의 온도에서만 10^{-5} S/cm 또는 그 이상의 이온 전도도를 보인다. 비용매 고분자 전해질 내에서의 양이온의 이동은 고분자 주사슬의 segmental 운동에 의해 무정형 영역에서 일어난다고 알려져 있다. 양이온의 이동은 고분자 segment의 움직임과 coupling되어 있으며, 고분자의 segmental 운동은 결정 영역에서 크게 제한되어 있으므로 결정성을 갖는 고분자 전해질의 이온 전도도는 일반적으로 매우 낮다. 비용매 고분자 전해질의 대표적인 예로는 PEO뿐만 아니라 poly(propylene oxide)(PPO), poly(ethylene imine)(PEI), polyethylene sulphide(PES), poly(vinyl acetate)(PVAc), poly(ethylene succinate)(PESc) 등이 있다.

표 1. 고분자 및 고분자 전해질의 특성

Polymer	Repeating unit	T_g (°C)	T_m (°C)	Typical polymer electrolyte	Conductivity(S/cm) at 25 °C
PEO	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	-60	64	$\text{PEO}_8\text{-LCO}_4$	$\sim 10^{-8}$
POO ^a	$-(\text{-CH}_2\text{O-})(\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-})-$	-66	13	$\text{POO}_{25}\text{-LCF}_3\text{SO}_3$	3×10^{-5}
PMG ₉ ^b	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C}-)- \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_3 \end{array} $	-50	amorphous	$\text{PMG}_9\text{-LiCF}_3\text{SO}_3$	1×10^{-5}
MEEP ^c	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{P}=\text{N}- \\ \quad \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array} $	-83	amorphous	$\text{MEEP}_4\text{-LiBF}_4$	2×10^{-5}

^a POO: poly(oxymethylene-oligo-oxyethylene), ^b PMG₉: poly(methoxy poly(ethylene glycol) methacrylates), ^c MEEP: poly[bis-(2-(2-methoxyethoxyethoxy)phosphazene)].

위에서 언급한 바와 같이 고분자량 선형 PEO의 경우 상온에서의 높은 결정성으로 인해 낮은 이온전도 특성을 나타내게 되어 LPB로의 응용에 한계를 가지게 되었으며 따라서 1980년대 중반부터 고분자 전해질내의 결정화 영역을 최소화 시키는 연구가 활발히 진행되었다.²⁶⁻³⁰ 고분자 사슬의 규칙성은 고분자의 결정화를 유도하므로 이러한 규칙성을 파괴하여 무정형 고분자를 얻기 위해 i) PEO와 같은 결정성 고분자에 공단량체를 도입하거나 (linear copolymer), ii) poly(methyl methacrylate) (PMMA) 또는 polysiloxane과 같은 고분자에 PEO를 그래프트시키거나 (branched or comb-shaped polymer), iii) 가교제를 도입하여 가교시킴으로써 (network polymer) 새로운 구조를 갖는 무정형 고분자들을 개발하게 되었다. 이러한 개념에서 개발된 대표적인 고분자로는 ethylene oxide(EO) 단위와 공단량체를 공중합시킨 random 및 block copolymer와 EO단위를 측쇄에 그래프트시킨 polyphosphazene, poly(oligooxyethylene) methacrylate, siloxane-polyether grafted polymer, poly(vinyl alkyl ether) 등의 comb-shaped polymer와 가교된 3차원 구조를 갖는 polyether based polyurethane network 등이 있다.

표 1은 PEO와 PEO의 결정성을 감소시키기 위해 여러 가지 방법으로 설계된 대표적인 고분자들의 화학적 구조, 열적 전이온도 및 이온 전도도를 나타내고 있다. 표 1에 나타난 바와 같이, 순수한 PEO로부터 제조된 고분자 전해질의 경우 상온에서 10^{-8} S/cm의 이온 전도도를 나타내는 반면 결정성이 감소된 고분자 전해질들은 상온에서 10^{-5} S/cm의 높은 이온 전도도를 보이고 있다. 그러나 10^{-5} S/cm의 상온 이온 전도도값은 순수한 PEO로부터 제조된 고분자 전해질의 경우보다 그 값이 크게 향상되긴 하였으나 아직까지도 LPB로의 응용을 위해서는 충분한 이온 전도도값이 되지 못한다.

2.2.2 가소화된 고분자 전해질 (Plasticized Polymer Electrolyte)

최근에 와서는 값싸고 쉽게 제조할 수 있으며, 상온에서 이온전도도가 높은 가소화된 고분자 전해질이 개발되기 시작하였다.³¹⁻³⁵ 이들 고분자 전해질은 고분자 매트릭스에 비수계 유기용매와 염을 적절히 혼합한 것으로써 상온에서 10^{-3} S/cm의 높은 이온 전도도를 나타낼 수 있다. 이 경우에 있어서 실제적인 이온전도의 매개체는 유기용매가 담당하며 사용된 고분자 매트릭스는 전해질의 지지체 역할을 수행한다. 이러한 가소화된 고분자 전해질의 대표적인 예로 지지체 역할을 하는 PAN, PVC, PMMA 등과 같은 고분자에 카보네이트 계열의 비수계 유기용매 및 염을 첨가한 전해질을 들 수 있다. 한편, 유기용매가 고분자 전해질의 가소제로 사용되기 위해서는 저점도, 높은 유전상수, 낮은 증기압, 전기화학적 안정성, 리튬과의 반응성이 적음 등 액체 전해질에서 기본적으로 요구되는 특성이외에 가소제와 고분자 매트릭스와의 상용성이 적절히 유지되는 새로운 요구조건이 만족되어야 한다. 가소화된 고분자 전해질에 자주 사용되는 용매들과 이들의 물리적 특성값들을 표 2에 나타내었다. 한편, 표 2에서 열거한 유기용매 및 고분자를 사용하여 설계된 전형적인 가소화된 고분자 전해질의 이온전도 특성 및 기계적 물성을 표 3에 나타내었다.

표 3에서도 알 수 있듯이 이러한 가소화된 고분자 전해질들은 상온에서 10^{-3} S/cm의 우수한 이온 전도도를 나타내고 있으며 기계적 물성이 적절히 유지될 수 있어 상업화에 가장 가까운 전해질이라 할 수 있다. 한편, 앞에서 언급하였던 다양한 고분자 전해질을 재료의 발전과정 관점에서 정리하여 그림 1에 나타내었다.

2.2.3 고분자 전해질/전극의 계면특성

1980년대 초반부터 시작된 고분자 전해질에 관한 연구는 그 대부분이 고분자 전해질의 이온전도 특성을 향상시

표 2. 25 °C에서의 유기용매의 물리적 특성값

Solvent	MW	m.p. (°C)	b.p. (°C)	Viscosity (c, poise)	Relative			
					dielectric constant (20 °C)	<i>d</i> (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

키는 방향으로 이루어졌으며 그 결과 현재에는 상온에서 10⁻³ S/cm의 우수한 이온 전도도를 나타내는 고분자 전해질을 개발하는 수준에 이르렀다. 그러나 고분자 전해질의 이온 전도도 증가에 따른 전해질내의 벌크저항의 감소는 상대적으로 전극과 고분자 전해질 사이의 계면저항의 중요성을 부각시켰다.³⁶⁻⁴⁰ 예를 들면 상온 이온 전도도가 10⁻³ S/cm인 고분자 전해질을 사용하여 셀을 만들 경우 고분자 전해질의 벌크저항값은 약 5 Ω에 이르는 반면 고분자 전해질과 전극 사이의 계면저항값은 50 Ω정도의 값을 나타낸다(2×2 cm 셀 기준). 이러한 결과는 전지 제조시 전지의 내부저항을 최소화시키기 위해서는 벌크저항뿐만 아니라 고분자 전해질/전극 사이의 계면저항을 감소시키는 것이 필수적이라는 사실을 의미한다.

표 4는 비용대 고분자 전해질을 대표하는 시스템인 PEO₈-LiCF₃SO₃ 및 가소화된 고분자 전해질을 대표하는 PAN/EC·PC/LiClO₄ 시스템에 관한 벌크저항값과 계면저항값을 비교한 것이다.

표 3. 가소화된 고분자 전해질의 이온 전도 특성 및 기계적 물성

Polymer	Structure	Polymer electrolyte (mol%)	Conductivity (S/cm) at 25 °C	Dimensional stability
Polyacrylonitrile (PAN)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	PAN/EC-PC/LiAsF ₆ 21/38-33/8	2 × 10 ⁻³	free standing
Poly(vinyl chloride) (PVC)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	PVC/EC-PC/LiClO ₄ 21/40-34/5	1 × 10 ⁻³	free standing
Poly(methyl-methacrylate) (PMMA)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	PMMA/EC-PC/LiClO ₄ 30/46.5-19/14.5	9 × 10 ⁻⁴	free standing
Poly(vinylidene fluoride-co-hexa fluoro propylene) P(VdF-co-HFP)	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-\text{co}-(-\text{CF}_2-\text{CF})- \end{array}$	P(VdF-co-HFP)/EC-PC/ LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ 20/65/15 (wt%)	2 × 10 ⁻³	free standing

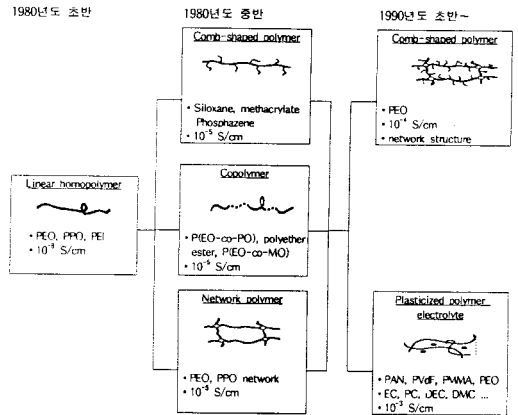


그림 1. 고분자 전해질 재료의 발전 과정.

표 4에서 나타난 바와 같이 비용대 고분자 전해질인 PEO₈-LiCF₃SO₃의 경우 벌크저항과 계면저항값 모두 가소화된 고분자 전해질인 PAN/EC·PC/LiClO₄ 시스템보다 큰 값을 나타낸다. 따라서 앞에서 말한 벌크저항뿐만 아니라 계면저항의 관점에서 가소화된 고분자 전해질이 LPB로의 응용을 위한 유력한 고분자 전해질이라 할 수 있다. 한편, 표 4에서도 알 수 있듯이 계면저항값의 중요성은 상대적으로 벌크저항이 적은 가소화된 고분자 전해질 시스템에서 나타난다. 따라서 가소화된 고분자 전해질을 실제 LPB로 응용할 경우 고분자 전해질과 전극 사이의 계면저항값을 최소화시키는 것이 요구되어진다.

2.3 고분자 전해질의 해외 기술개발 동향

미국의 Bell Communications Research, Inc. (이하 Bellcore)에서는 부극으로써 탄소를, 정극으로써 LiMn₂O₄를 고분자 전해질로는 vinylidene fluoride와 hexafluoropropylene을 공단량체로 사용한 공중합체에 비수계 유기

표 4. PEO₈-LiCF₃SO₃ 및 PAN/EC-PC/LiClO₄계에 관한 벌크저항값과 계면저항값

	벌크저항(Ω)	계면저항(Ω)
PEO ₈ -LiCF ₃ SO ₃	6000	2000
PAN/EC-PC/LiClO ₄	5	50

(2×2 cm셀 기준)

용매로써 EC 및 DMC와 LiPF₆염을 첨가한 bi-cell 구조의 LPB를 개발하였다. Bellcore에서 개발한 고분자 전해질은 상온에서 10⁻³S/cm 이상의 이온 전도도를 나타내고 전기화학적, 화학적 안정성이 우수하며 전지에 응용시 전지 특성 역시 우수하다고 보고되어지고 있다. 현재는 Valence Technology, Ultralife, Duracell, Varta, Matsushita, Toshiba, Powerdex Division of Gould, General Motors사들이 Bellcore 기술을 도입한 상태이고 이들 회사들은 LPB의 상업화를 위해 Bellcore 기술의 개선에 총력을 기울이고 있다.

미국의 Valence Tech.에서는 리튬염, 바나듐 옥사이드 복합정극 및 radiation cross linked 고분자 전해질을 이용한 LPB를 개발하였다. 고분자 전해질은 acrylic 계열의 단량체에 비수계 유기용매인 PC 및 2-MeTHF 및 염을 첨가하여 in-situ radiation을 통해 얻었다. 이 시스템의 경우 이온 전도도는 상온에서 10⁻³S/cm로 우수하게 나타났으며 양극 위에 전해질을 직접 도포함으로써 고분자 전해질과 양극 사이의 계면 접착력을 향상시켜 계면저항이 감소된 전지를 제조하였다. 이 전지는 고출방전 특성이 우수하였으나, 리튬 부극을 사용하였기 때문에 전지수명이 짧게(250 cycles) 나타나는 단점으로 인하여 상용화에 어려움을 겪고 있다. 따라서 현재의 Valence사는 Bellcore기술을 도입 LPB의 상업화에 노력하고 있다.

미국의 EIC lab.에서는 고분자 전해질로 poly[bis-((methoxy ethoxy)ethoxy)phosphazene] (MEEP)/LiN(CF₃SO₂)₂ 비용매 고분자 전해질계 및 우수한 이온 전도도를 갖는 가소화된 고분자 전해질의 시초라 할 수 있는 PAN을 기초로 한 고분자 전해질인 PAN/EC, PC/LiClO₄의 가소화된 고분자 전해질 시스템을 개발하였으며 이들은 각각 상온에서 7×10⁻⁵S/cm, 2×10⁻³S/cm의 전도도를 나타내었다. 현재는 PAN을 기초로 한 고분자 전해질을 사용하여 전지를 제작, 충방전 특성, 용량, 고출방전 특성 등의 전지 특성을 평가하고 있다.

캐나다의 Hydro-Quebec사는 고분자 전해질로 유기용매를 포함하지 않는 EO 공중합체/LiClO₄ 시스템을 개발하였으며 이들의 상온 이온 전도도는 3×10⁻⁵S/cm로써 EV용 고분자 전해질로의 응용에 주력하고 있다.

일본의 Yuasa는 부극으로 리튬금속 정극으로는 이산화 망간 및 PEO 계열의 고분자 전해질로 구성된 LPB를 개발중이다. Yuasa사가 개발하고자 하는 제품은 크기가 가로 세로 22.3×29.3 mm로 작고 두께가 0.3 mm

로 얇지만 30 mA 정도의 용량을 확보할 수 있어 주차권이나 스키장의 리프트권 등에 이용할 수 있다고 알려져 있다. 한편 Yuasa는 LPB를 앞으로 새 주력사업으로 정하고 21세기 주주의원으로 육성할 방침이다.

일본의 대표적인 전지 회사인 Sony는 1990년에 LIB의 상품화에 성공 91년에 양산화하고, 92년에 캠코더에 채용하는 등 LIB의 상업화에 선두를 달리고 있다. 이러한 LIB의 상업화 성공에 힘입어 LPB 개발에도 주력을 다하고 있다.

2.4 LPB용 고분자 전해질의 개발방향

고분자 전해질에 관한 연구는 1980년 초반부터 20여년간 상당히 활발히 진행되어져 왔으며 현재는 고분자 전해질의 LPB로의 응용 및 상업화를 위한 연구가 진행되고 있다. 이러한 시점에서 LPB용 고분자 전해질의 개발 방향은 크게 재료개발의 관점과 공정기술 개발 및 개선의 관점으로 나뉘어 생각해 볼 수 있다. 재료개발의 관점에서 고분자 전해질의 개발방향을 생각해보면, 첫째, 전극과의 점착력 및 친화성이 우수하여 고분자 전해질과 전극 사이의 계면저항을 최소화시키는 고분자 재료를 개발하여야 한다. 앞서서도 언급하였듯이 지금까지의 연구는 우수한 이온 전도도를 나타내는 고분자 재료를 개발하는데 그 초점이 맞춰졌다. 그러나 전지의 성능을 결정하는 전지 내부의 총 저항은 고분자 전해질의 벌크저항과 고분자 전해질과 전극 사이의 계면에서의 계면저항값에 의해 결정되어지므로 현 단계보다 향상된 전지 특성을 갖는 LPB를 개발하기 위해서는 계면 특성이 향상된 고분자 전해질을 설계하는 것이 급선무라 할 것이다. 둘째, 고분자 전해질 내에서의 양이온 수율을 증가시키는 것이다.⁴¹ 고분자 전해질의 이온 전도도란 고분자 전해질내에서 전도에 참여하고 있는 모든 이온들에 의해 나타내어진 값이다. 그러나 실제 LPB를 device에 응용할 경우에는 리튬이온에 의한 이온전도 특성만이 중요하게 된다. 따라서 현재 0.3~0.6범위에서 나타나는 고분자 전해질의 양이온 수율값을 가능한 한 1에 가까운 값으로 증가시키는 것이 필요하다.

한편, 공정기술 측면에서 볼 때, LPB를 구성하는 주요 구성성분인 부극, 정극, 고분자 전해질을 박막화하는 기술, 박막화된 각 재료들을 lamination하는 기술, lamination된 각 단위 셀들을 적층하는 기술들에 대한 보다 경제적이면서도 효율적인 새로운 방법들이 요구된다.

3. 결 론

이온 전도도가 높고 이들의 저온 특성이 우수하며, 취급이 용이하며 전극과의 점착성이 우수한 동시에 전기화학적으로 안정하고 전극과 안정한 계면을 형성할 수 있는

고분자 전해질을 개발하는 것이 LPB개발의 핵심 기술이라 할 수 있다. 이는 고분자 전해질에 대한 근본적이고 체계적인 이해를 바탕으로 고분자 전해질의 매트릭스가 될 고분자의 구조를 설계하고 고분자의 구조가 이온전도 특성, 기계적 물성, 전극과의 계면현상 및 충방전 특성에 미치는 영향을 종합적으로 분석함으로써 가능하리라 생각된다.

참 고 문 헌

- G. Pistoia, "Lithium Batteries", Elsevier, London, 1994.
- C. D. S. Tuck, "Modern Battery Technology", Ellis Horwood, England, 1991.
- J. R. MacCallum and C. A. Vincent, "Polymer Electrolyte Reviews", Vols 1. and 2, Elsevier, London, 1987, 1989.
- R. Koksang, I. I. Olsen, and D. Shackle, *Solid State Ionics*, **69**, 320 (1994).
- M. Gauthier, A. Belanger, P. Bouchard, B. Kapfer, S. Ricard, G. Vassort, M. Armand, J. Y. Sanchez, and L. Krause, *J. Power Sources*, **54**, 163 (1995).
- P. V. Wright, *Br. Polymer J.*, **7**, 319 (1975).
- M. B. Armand, J. M. Chabagno, and M. Duclot, *Second International Meeting on Solid Electrolytes*, St. Andrews, Scotland, Sept. 20-22, 1978.
- D. W. Kim, B. K. Ryoo, J. K. Park, K. S. Maeng, and T. S. Hwang, *Polymer Journal*, **24**, 509 (1992).
- K. H. Lee, J. K. Park, and H. D. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **34**, 1427 (1996).
- C. H. Kim, H. T. Kim, J. K. Park, S. I. Moon, and M. S. Yoon, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **34**, 2709 (1996).
- M. Armand, *Solid State Ionics*, **9&10**, 745 (1983).
- K. Such, J. R. Stevens, W. Wiczorek, M. Siekierski, and Z. Florjanczyk, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **32**, 2221 (1994).
- R. Dupon, B. L. Papke, M. A. Ratner, D. H. Whitmore, and D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6247 (1982).
- J. E. Weston and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **2**, 347 (1981).
- K. Shigehara, N. Kobayashi, and E. Tsuchida, *Solid State Ionics*, **14**, 85 (1984).
- D. G. H. Ballard, P. Cheshire, T. S. Mann, and J. E. Przeworski, *Macromolecules*, **23**, 1256 (1990).
- D. J. Bannister, G. R. Davies, I. M. Ward, and J. E. McIntyre, *Polymer*, **25**, 1600 (1984).
- M. Watanabe, M. Kanba, K. Nagaoka, and I. Shinohara, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 939 (1983).
- K. M. Abraham and M. Almgir, *J. Power Sources*, **43-44**, 195 (1993).
- G. B. Appetecchi, F. Croce, and B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **40**, 991 (1995).
- C. H. Kim, H. T. Kim, and J. K. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1773 (1996).
- H. J. Rhoo, H. T. Kim, J. K. Park, and T. S. Hwang, *Electrochim. Acta*, **42**, 1571 (1997).
- C. A. Vincent, *Prog. Solid St. Chem.*, **17**, 145 (1987).
- A. Patrick, M. Glasse, R. Latham, and R. Linford, *Solid State Ionics*, **18&19**, 1063 (1986).
- R. Huq and G. C. Farrington, *Solid State Ionics*, **28-30**, 990 (1988).
- D. W. Kim, J. S. Song, and J. K. Park, *Electrochim. Acta*, **40**, 1697 (1995).
- K. Motogami, M. Kono, S. Mori, M. Watanabe, and N. Ogata, *Electrochim. Acta*, **37**, 1725 (1992).
- S. E. Bell and D. J. Bannister, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 165 (1986).
- M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, and N. Ogata, *Polymer J.*, **18**, 809 (1986).
- F. Yan, P. Dejaradin, Y. Frere, and P. Gramain, *Makromol. Chem.*, **191**, 1197 (1990).
- O. Bohnke, G. Frand, M. Rezaei, C. Rousselot, and C. Truche, *Solid State Ionics*, **66**, 105 (1993).
- E. Cazzanelli, G. Mariotto, G. B. Appetecchi, F. Croce, and B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **40**, 2379 (1995).
- M. Almgir and K. M. Abraham, *J. Power Sources*, **54**, 40 (1995).
- Z. Jiang, B. Carroll, and K. M. Abraham, *Electrochim. Acta*, **42**, 2667 (1997).
- A. Lewandowski and I. Mjchrzak, *Electrochim. Acta*, **42**, 267 (1997).
- D. Fauteux, *Electrochim. Acta*, **38**, 1199 (1993).
- M. Hiratani, K. Miyauchi, and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **28-30**, 1431 (1988).
- S. Surampudi, D. H. Shen, C. K. Huang, S. R. Narayanan, A. Attia, G. Halpert, and E. Peled, *J. Power Sources*, **43-44**, 21 (1993).
- F. Bonino, B. Scrosati, A. Selvaggi, J. Evans, and C. A. Vincent, *J. Power Sources*, **18**, 75 (1986).
- I. I. Olsen, J. Barker, and R. Koksang, *Solid State Ionics*, **83**, 125 (1996).
- D. Fauteux, A. Massucco, M. Mclin, M. V. Buren, and J. Shi, *Electrochim. Acta*, **40**, 2185 (1995).