

리튬-고분자 이차 전지용 고체 고분자 전해질

강영구 · 이창진

1. 서론

현재 휴대용 전자 기기에는 고에너지 밀도를 가지는 리튬이온 이차 전지가 주로 사용되어지고 있다. 하지만 리튬이온 전지는 누액, 폭발 위험성 등이 있어 이를 보호하기 위한 안전회로 장치가 필요한 것 등의 전지 설계가 복잡하여지는 단점이 있다. 앞으로의 휴대용 전자기기는 더욱 소형 및 박형으로 개발될 전망이어서 리튬이온 전지로는 이러한 요구 조건을 모두 만족시킬 수 없다. 최근에 상용화가 시작된 리튬-고분자 전지는 에너지 밀도를 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 전지의 안정성이 증대되며, 전해액의 누출을 방지할 수 있어 전지의 신뢰성이 향상되며, 전극/전해질 계면의 접착력이 향상되어 고율 충방전에 유리하고, 박형의 전지 제작이 용이하며, 어떠한 모양의 전지도 만들 수 있는 장점이 있어 휴대용 전자기기용 소형 리튬 이차 전지와 더불어 전기자동차용 등의 고용량 리튬 이차 전지 등에 응용이 기대되어 차세대 전지로 각광을 받고 있다.

리튬-고분자 전지에 사용되는 고체 고분자 전해질은 크게 두 종류로 대별될 수 있다. 첫째, O, N, S 등의 헤테로 원소를 함유하고 있는 고분자에 전해염을 첨가하여 해리된 염의 이온들이 고분자 내에서의 전기장의 영향으로 쉽게 이동하게 될 때 높은 전기전도도를 나타내는 본질형 고체 고분자 전해질 (Intrinsic Solid Polymer Electrolyte), 둘째, 고분자 필름 내에 비점이 높은 액체 전해질을 함침시키고 이를 전해질 염과 같이 고정화하여 전기전도도를 나

타내는 겔형 고체 고분자 전해질 (Gel-type Solid Polymer Electrolyte)로 구분되어 진다. 본질형 고체 고분자 전해질의 장점으로서는 화학적, 전기화학적 안정성이 높고, 특히 고용량의 리튬 금속 전극을 사용가능하다는 장점이 있으나 상온에서의 이온 전도도가 매우 낮아 고온 작동형 또는 박형의 리튬 전지로 개발하기 위한 연구가 진행 중이다. 반면, 겔형 고분자 전해질은 기존의 리튬 전지에 사용되는 액체 전해질을 다량 함유하고 있어, 본질적으로 리튬



강영구

1984 서강대학교 화학과 (학사)
1986 서강대학교 화학과 (석사)
1986~ 한국화학연구원 연구원
1991
1997 Texas A&M University (박사)
1997~ 한국화학연구원 선임 및
현재 책임연구원



이창진

1981 서울대학교 화학과 (학사)
1983 서울대학교 화학과 (석사)
1989 Univ. of Minnesota (박사)
1989~ Univ. of Texas at Austin
1991 박사후 연구원
1991~ 한국화학연구원 선임 및
현재 책임연구원

Polymer Electrolytes for Lithium-Polymer Batteries

한국화학연구원 화학소재부 (Yongku Kang and Changjin Lee, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107 Yuseong, Daejeon 305-600, Korea)
email:ykang@kriect.re.kr

이온 전도는 액체 전해질과 유사하여 전도도가 매우 높고, 전기화학적 및 화학적 특성이 기존의 액체 전해질과 유사하므로 쉽게 전지에 적용이 가능하다는 장점이 있다. 겔형 전해질을 사용한 리튬-고분자 전지는 일본 및 국내에서도 상용화 제품을 선보이고 있다. 그러나 기존의 액체 전해질이 가지고 있는 안정성 확보의 어려움을 그대로 가지고 있으며, 전지 제조상의 공정의 어려움도 극복되어야 할 것으로 사료된다.

고분자 고체 전해질을 리튬 이차전지에 적용하기 위한 기본적인 요건을 요약하면,

① 이온전도도 : 상온에서 전도도가 최소 10^{-3} S/cm 이상이며 저온 (-10°C 이하)에서도 10^{-4} S/cm 이상의 전도도를 가져 전지의 고율 충방전 시에도 IR 전압 강하를 최소화할 수 있을 것,

② 전기화학적 및 화학적 안정성 : 양극과 음극의 전극 반응 영역에서도 전해질의 전기화학적 분해가 없이 안정할 것. 4.5 V 이상의 전위창 (electro-chemical window)을 가지며, 전극과 화학적 반응을 하지 않을 것,

③ 상용성 : 전극 물질과 화학적 및 전기화학적으로 상용성이 있을 것,

④ 열적 안정성 : 열적 안정성이 우수할 것,

⑤ 기계적 물성 : 기계적 물성이 전지 제조 공정에 적합한 정도의 기계적 물성을 가질 것 등을 들 수 있다.

본 고에서는 리튬 이차 전지용 고분자 전해질의 연구 개발 방향과 최신 연구 개발 동향을 요약 정리하였다.

2. 본질형 고분자 전해질 (Intrinsic Solid Polymer Electrolyte)

1960년대 중반 폴리에틸렌옥사이드 (poly(ethylene oxide), PEO)와 같은 고분자는 칼륨염과 같은 알칼리 금속 염들과 안정한 착화합물을 형성하는 것이 알려지고 1973년에는 이 착화합물이 고체 상태임에도 불구하고 용액 중에서도 마찬가지로 이온을 이동시키는 능력을 갖는다는 사실이 밝혀지면서 고분자의 이온 전도성에 대한 연구가 시작되었다.¹ 고분자 내에 존재하는 극성분자 (예 O, N, S)는 알칼리 금속 양이온에 배위 결합하여 착체를 형성할 수 있기 때문에 이 고분자 내에서 알칼리 금속의 염은 용매가 없이도 용해되어 안정한 이온 상태로 존재

하게 된다. 또한 이러한 이온은 해리된 상태로 고분자 속을 이동할 수 있게 된다. 전하의 이동은 곧 전기 전도성으로 나타나게 되는데 전하 이동체의 성질과 관련하여 이를 이온 전도성이라고 한다. 이러한 고분자/염의 복합체는 고체 상태에서도 이온의 이동이 가능하기 때문에 전해질과 같은 역할을 할 수 있다.

2.1 PEO계 본질형 고체 고분자 전해질의 특성 및 이온 전도거동

PEO는 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ 의 구조를 가지며 에틸렌 옥사이드를 개환중합하여 만든 선형 고분자로서 규칙적인 분자배열로 인해 70~80%의 높은 결정화도를 갖는다. 이러한 결정상의 용점 (T_m)은 65°C 이고 비정질상의 유리전이온도 (T_g)는 약 -60°C 로 알려져 있다. PEO의 T_g 값이 비슷한 구조를 가지는 폴리에틸렌의 T_g (-100°C)보다 높은 이유는 C-O결합의 회전에너지 장벽은 6.3 kJ인데 비해 C-C결합은 12.6 kJ이고 분자간의 쌍극자-쌍극자 상호작용이 크기 때문이다.² PEO와 같은 부분적인 결정구조를 갖는 물질의 이온전도는 비정질상에서 이루어지기 때문에 가능한 기계적인 안정성을 가지면서 비정질상이 많이 포함되어 있는 것이 바람직하다.

보통 리튬염은 **그림 1**과 같이 고분자내에서 착체 (complex)를 형성하는데 이때 분자사슬 내의 산소나 질소 혹은 황 등의 원자들이 리튬염을 용매화 (solvation)시킬 수 있는 전자 주개 작용기 (electron donor group)로 작용한다. PEO의 경우 전자주개 특성 (electron pair donacity)은 약 20정도로 일반적인 음이온을 용매화하기에는 부족하다.³ 따라서 ClO_4^- , CF_3SO_3^- 같은 격자 에너지 값이 작으며 크고 비편재화된 음이온을 가진 리튬염이 사용

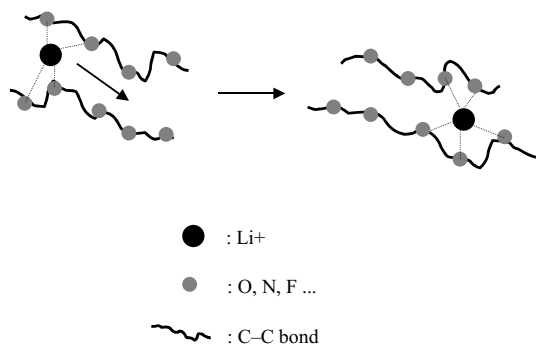


그림 1. Complex of lithium salt with polymer matrix.

된다.

고분자 내에서의 이온 전도도 (σ)는 일반적으로 1가의 양이온과 음이온으로 된 염을 함유한 경우 아래 식과 같이 나타내어진다.

$$\sigma = \sum n_i e \mu_i \quad (1)$$

여기서 n_i 는 i 종의 이온의 수, e 는 전하량, μ_i 는 i 종 이온의 이동도를 나타낸다.

식 (1)에서 나타나는 바와 같이 고분자 전해질의 이온 전도성을 증가시키기 위해서는 해리되어 있는 이온의 수를 늘리는 것과 해리된 이온이 자유로이 움직일 수 있도록 하는 것이 중요함을 알 수 있다.

분자 내에서의 이온의 이동은 고분자 사슬의 국지적 운동도와 밀접한 관계가 있다. 따라서 해리된 이온이 자유로이 움직이도록 하기 위해서는 고분자 사슬의 분절 운동 (segmental motion)이 큰 고분자를 사용하는 것이 좋다. 이온은 고분자의 극성기와의 상호 작용을 통해 용해된 상태에 있으며, 고분자 사슬의 부분 운동에 따라 이온이 연속적으로 상호 작용의 상대 (극성기)를 바꾸어가면서 이동하게 되는 것으로 생각된다 (그림 2). 즉, 고분자의 T_g 이상에서는 C-C 및 C-O 결합의 크랭크축 비틀림 운동 (crank-shaft torsional motion)과 같은 분절운동이 지배적일 것이며, 이러한 고분자의 분절운동은 고분자와 양이온과의 공유 결합을 깨거나 만들게 되어 자유부피 (free volume)를 제공하게 된다. 이러한 자유부피를 통하여 전기장 내에서 이온들이 움직이게 된다.

이온 전도도는 고분자의 사슬 분절 운동에 의해 영향을 받게 되며, 나아가서는 고분자의 점탄성 거동과도 밀접한 관계가 있다. 고분자 전해질에 있어서 이온 전도도와 온도의 상호 관계는 고분자 사슬의 온도에 따른 거동과 이에 따른 이온의 이동 방식을 설명하는 여러가지 이론들이 알려져 있다.

고분자 전해질의 이온전도도의 온도에 의존 특성을 고분자의 분절 운동 (segmental motion)의 관

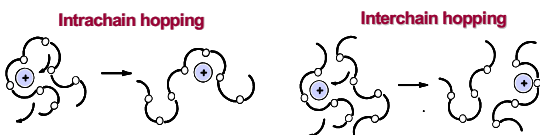


그림 2. Representation of ion transport in polymer electrolytes.

점에서 설명할 것이 일반적인 접근 방법이다. 실제의 고분자 전해질에서 자유부피이론에 입각한 이온 전달현상을 T_g 근처에서 이온 이동과정과 완화 (relaxation)의 온도 의존성은 Williams-Landel-Ferry (WLF)식에 의해 설명될 수 있다.⁴

$$\log \frac{\sigma(T)}{\sigma(T_g)} = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2(T - T_g)} \quad (2)$$

여기서 T 는 측정온도, T_g 는 고분자의 유리 전이 온도, $\sigma(T)$, $\sigma(T_g)$ 는 온도 T 및 T_g 에서의 이온 전도도, C_1 , C_2 는 WLF 계수이다.

WLF관계식의 변형으로 볼 수 있는 또 하나의 식으로 VTF (Vogel-Tamman-Fulcher)식이 있다.⁵⁻⁷

$$\sigma(T) = AT^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_a}{R(T - T_0)}\right) \quad (3)$$

여기서 A 는 VTF 상수로 전도에 관여하는 charge carrier 수, R 은 기체상수, E_a 는 pseudo activation energy에 해당하며 T_0 는 고분자 사슬의 분절 운동이 완전히 사라지는 온도로 보통 $T_0 = T_g - 50$ 의 관계식을 가진다.

이러한 이론들은 이온들이 고분자의 분절이 semi-random 운동에 의해 이동하는 것으로 가정하는 것이다. 따라서 고분자 전해질에서 이온 전도도는 온도와 점도 등에 상당한 영향을 받는다는 것을 알 수 있으며 T_g 이상에서 고분자의 분자사슬의 열운동은 완화와 전달과정에 기여한다는 것을 보여주고 있다.

2.2 PEO계 고분자 전해질의 이온 전도도 향상 연구

선형의 PEO계 고분자 전해질은 높은 결정성으로 인하여 상온에서의 전도도가 10^{-8} S/cm로 매우 낮아 리튬 이차 전지에 적용하기 어렵다. 지난 20년 동안 PEO의 결정성을 낮추어 전도도를 향상하려는 여러 가지 방법들이 연구되고 있다.

그 예로 ① 결정성이 없는 고분자와 블렌드하는 방법, ② 가소제를 첨가하여 고분자 주사슬의 유연성을 증가시키는 방법,⁸ ③ 비정질의 고분자의 주사슬에 저분자량의 ethylene oxide 결합지를 결합하여 결정화도를 낮추어 이온 전도도를 증가시키는 방법,^{9,10} ④ 망상 구조를 가지는 고분자에 분자량이

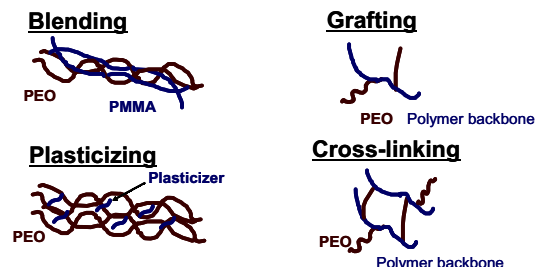


그림 3. Typical methods for the suppression of PEO crystallinity.

낮은 PEO를 고정화시켜 전도도를 향상시키는 방법 등이¹¹ 보고되었다. 최근의 연구 결과 상온 전도도가 10^{-4} S/cm 이상인 연구 결과도 보고되고 있어 향후 실용화 연구가 활발히 진행될 것으로 기대된다.

2.2.1 블렌드

선형의 PEO 결정화를 억제하는 방법으로서 비정질의 다른 고분자를 블렌드하는 방법이 제안되었다. 비정질의 고분자와 블렌드함으로써 PEO의 분자간에 작용하는 상호작용을 약하게 하여 PEO의 결정성을 감소시킬 수 있다. Z. Florjanczy 등은 PEO에 PMMA를 블렌드하여 상온 전도도가 8×10^{-5} S/cm까지 개선한 것으로 보고하였다.¹²

2.2.2 저분자량의 PEO를 곁가지 (side chain)로 그래프트

PEO 사슬의 결정화를 억제하기 위하여 저분자량의 PEO의 곁가지를 각종 고분자 골격에 그래프트 (graft)화하는 것이 보고되었다. 이들의 고분자는 일반적으로는 빗살형 (comb-like) 고분자로 알려져 있으며, 이들은 물론 대부분이 상온에서 보다 높은 전도도를 갖게 하기 위하여 되도록이면 비결정성이 커지도록 구조 설계된 것이 특징이다. 그러나 경우에 따라서는 전도도보다는 가공성이나 기계적 강도 등이 더욱 중요한 특성으로 요구되어 이에 맞는 구조 설계 및 합성이 필요하기도 하다.

빗살형 고분자 전해질의 대표적인 예로 MEEP로 알려진 poly[bis(methoxyethoxyethoxy) phosphazene] 이다. 이 전해질은 polyphosphazene 주쇄에 PEO를 곁가지로 그래프트한 것이다. 주 골격인 polyphosphazene은 T_g 가 -70°C 로 매우 낮고, 유연성이 높기 때문에, 이온 전도도의 향상이 기대된다. 이 전해질의 이온 전도도는 실온에서 약 8×10^{-5} S/cm이다.^{13,16} 비슷한 방법으로 polysilox-

표 1. Comb-like PEO Solid Polymer Electrolytes

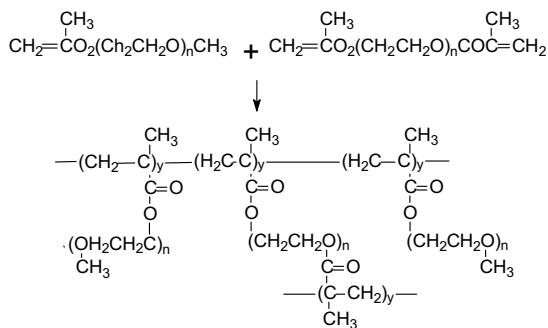
Polymer Structure	x	Salt	[Li]/[EO]	σ (S/cm)	T (°K)	참고 문헌
	2	LiCF ₃ SO ₃	0.125	10^{-4}	312	13
	7	LiClO ₄	0.04	7×10^{-5}	298	14
	7	LiClO ₄	0.04	7×10^{-5}	298	14
	7	LiClO ₄	0.04	3×10^{-5}	298	15

ane 주쇄에 PEO가 그래프트된 고분자 전해질은 상온에서 전도도가 약 10^{-4} S/cm인 것으로 보고되었다.^{14,17} 표 1에 빗살형 고체 고분자 전해질의 구조와 이온 전도도를 요약하여 나타내었다. 이러한 고분자 전해질의 이온 전도도는 30°C 에서 최고 약 10^{-4} S/cm인 우수한 결과를 얻었다. 그러나 이와 같은 빗살형 고체 고분자 전해질은 T_g 를 낮추므로 전도도는 향상할 수 있었으나 기계적 강도가 매우 취약하여진다는 단점을 지니고 있다.

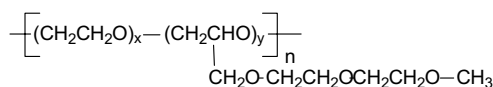
2.2.3 가교

앞에서 설명한 빗살형 고분자 전해질의 단점인 기계적 물성을 개량하고 전도도는 향상시키려는 방법으로 고분자를 가교하여 그물망 형상의 고분자 전해질을 제조하는 것이다. 기계적 강도를 유지하며 전도도 향상을 위하여서는 가교도를 조절할 필요가 있다. 즉, 가교도가 너무 낮을 경우 기계적 물성을 유지하지 못하게 되며, 너무 높을 경우 필름의 유연성을 떨어뜨려 오히려 전도도를 감소시키는 효과를 가지게 된다. 가교하는 방법으로 일반적인 열경화 및 광경화 방법이 사용된다. P. V. Wright들은 PEG 400 또는 PEG 600을 가교하여 실온에서의 이온 전도도가 약 3×10^{-5} S/cm으로 보고하였다.¹⁸ 또한 PEO 주쇄에 ethylene oxide를 가질 뿐 아니라 측쇄에도 ethylene oxide가지며 고분자 주쇄가 가교구조 (Scheme 1)를 가져 전도도 향상 및 기계적 물성이 향상된 전해질을 보고하였다.¹⁹

Watanabe 등은 Scheme 2와 같은 기본 구조인 3관능 pre-polymer를 가교하여, 실온에서 약 10^{-5} S/cm의 전도도가 얻어지는 것을 보고하였다.²⁰



scheme 1



scheme 2

이와 같이 가교하는 방법은 이온 전도성뿐만 아니라, 기계적 물성, 열적 안정성이 향상되기 때문에, 실용적으로는 중요한 방법이다.

2.2.4 가소제의 첨가

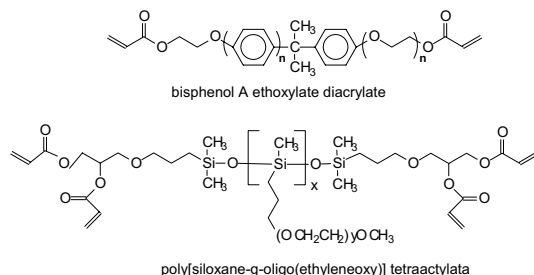
최근 응용 개발이 활발히 되어가는 방법으로서, 가소제를 고분자에 첨가하는 방법이 있다. 가소제를 첨가하여 PEO 사슬간 또는 PEO와 알칼리 금속이온간의 상호 작용이 감소하여, 결정화가 억제되며 PEO의 분절 운동이 활발히 된다. Michael 등은 dioctyl phthalate, dibutyl phthalate와 같은 긴 알킬 사슬을 갖는 phthalate를 PEO계 고분자에 가소제로 첨가하여 상온에서의 전도도가 10^{-4} S/cm인 고분자 전해질을 보고하였다.²¹ Abraham 등은 올리고머 형태의 poly(ethylene glycol) dimethyl ether (PEGDMe) (분자량이 200~500 정도)를 높은 온도에서 PVdF-HFP 공중합체와 용융시켜 복합화하거나 용매에 녹여 필름으로 캐스팅하여 20 °C에서 최고 4×10^{-4} S/cm를 얻은 예도 보고하였다.²² 본 연구실에서는 poly(ethylene glycol) diacrylate와 poly(ethylene glycol) monomethyl ether acrylate 혼합물을 평가교제로 사용하고 PEGDMe를 첨가하여 고분자 전해질을 제조할 경우 상온에서의 전도도가 최고 $5 \sim 7 \times 10^{-4}$ S/cm로 기존의 PEO계 전해질에 비해 증가함을 보고하였다.^{23,24} 그러나 이렇게 제조된 평가교형 고분자 전해질은 박막 형태로는 쉽게 얻어지나 기계적 물성이나 유연성이 부족하여 전지 제조 공정에서

요구되는 물성을 만족시키지는 못하였다. 기계적 물성이 보강된 고분자 전해질의 제조를 위해 평가교형 고분자와 부직포를 같이 사용하는 방법도 모색되었다.²⁵ 또한 최근 연구에서는 부직포를 사용하지 않고도 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 방법으로 방향족기를 가지는 bisphenol A ethoxylate diacrylate를 사용하거나 poly[siloxane-g-oligo(ethyleneoxy)]를 가교제로 사용하고 이온 전도도 향상을 위해 저분자량의 PEGDMe를 가소제로 첨가하여 고분자 전해질을 제조하였으며, 이렇게 제조된 고분자 전해질은 상온에서의 전도도가 약 8×10^{-4} S/cm로 매우 높고, 전기화학적 안정성도 우수한 것으로 보고되었다.^{26,27}

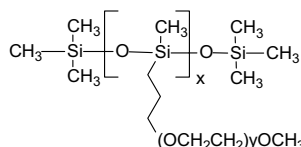
최근에는 PEO가 결합자로 붙어 있는 polysiloxane을 (Scheme 4참조) 가소제로 사용하여 poly(ethylene glycol) diacrylate와 semi-IPN 구조를 갖는 전해질이 보고되었다.^{28,29} 이 전해질은 상온에서의 전도도가 2×10^{-4} S/cm이며, 전해질의 난연성이 크게 향상된 전해질로 보고되었다.

2.2.5 무기 충전재 나노컴포지트

선형의 PEO 결정화를 억제하는 방법으로서 무기물의 필러를 첨가하는 방법이 제안되었다. 무기 첨가제로는 silica, alumina, γ -LiAlO₂, zeolite 등이 첨가된 고분자 전해질이 보고되었다. 이들 무기 첨가제는 전도도를 향상시킬 뿐 아니라 기계적 강도



scheme 3



PEO grafted polysiloxane

scheme 4

의 향상, 잔류 수분과 불순물의 흡착 제거 및 전해질-전극 계면을 안정화하는 것으로 보고되었다.^{30,31} Przyluski 등은 무기 SiO₂의 효과에 의해 결정화가 억제되고, 20 °C에서 약 8×10^{-4} S/cm까지 향상된 것으로 보고하였다.³² 이는 무기 입자가 결정화를 저해하는 인자로서 작용하는 것으로 생각된다. 최근 Sun 등은 BaTiO₃와 같은 ferroelectric 물질을 PEO계 고분자 전해질에 첨가할 경우 전도도가 10 배 이상 증가하는 것으로 보고하였다.³³

2.2.6 전해질염의 개량

상기에는 고분자 구조를 변화시켜 전도도를 향상시키는 연구에 대하여 살펴보았다. 전해질의 전도도를 향상시키는 다른 방법으로는 전해질염을 개량하여 전도도를 향상시킬 수 있다. 고분자 전해질의 전해질염으로서 가장 바람직한 구조는 음이온의 크기가 크고 전하가 비편재화(delocalize)되어 격자 에너지(lattice energy)를 최소화할 수 있는 구조이다. 이와 같은 염으로서 LiClO₄, LiBF₄, LiCF₃SO₃ 등이 일반적으로 사용되어지고 있다. 이온의 전하 비편재화를 극대화한 염으로 LiN(CF₃SO₂)₂를 들 수 있다. 이 LiN(CF₃SO₂)₂는 전기음성도가 매우 크고 전하를 효율적으로 비편재화시킬 수 있을 뿐 아니라 PEO를 가소화하는 효과도 있다. PEO/LiN(SO₂CF₃)₂계는 20 °C에서 이온전도도가 약 4×10^{-5} S/cm까지 증가하는 것으로 보고되었다.³⁴ 비슷한 예로 Li(CF₃SO₂)₂CH³⁵ 및 LiN(CF₃SO₂)-(CH₃)₂OCH₃³⁶ 리튬염 들도 전도도가 크게 향상되는 것으로 보고되었다.

PEO계 고분자 전해질에서 전도도가 낮은 다른 원인으로 낮은 유전율 상수로 인하여 전해질염이 완전히 해리하지 못하고 이온쌍(ion pair) 또는 세쌍

(triple)의 상태로 많이 존재하기 때문이다. 전해질염이 고분자 내에서 해리를 돕기 위하여 Dillon 등은 crown ether 또는 cryptand 등의 양이온 receptor를,³⁸ McBreen 등은 보론 화합물 또는 cyclic aza-ether의 음이온 receptor를^{39,40} 첨가하여 리튬염의 해리도를 높여 전도도를 향상시키려는 시도들도 보고되었다.

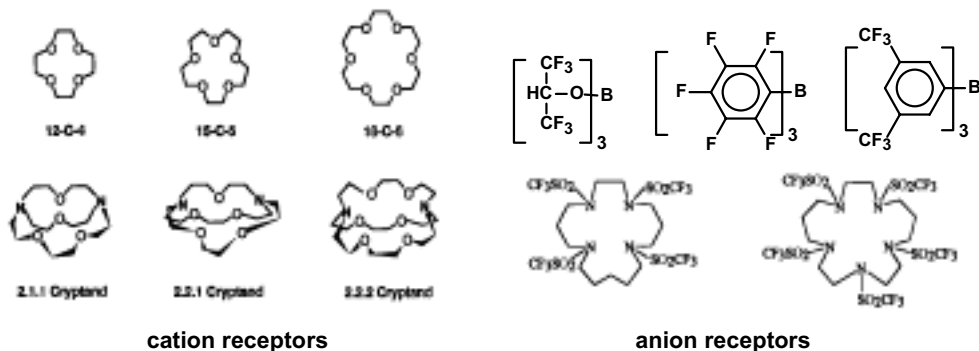
3. 겔형 고분자 전해질

겔형 고분자 고체 전해질은 다량의 유기 액체 전해질을 고분자에 함침시켜 겔화하여 얻어지는 고분자 전해질이다. 겔형 고분자 전해질은 크게 물리적 가교에 의해 만들어지는 방법과 화학적 가교에 의해 만들어지는 방법으로 구분되어 진다 (그림 4 참조).

고분자 매트릭스내 사슬의 상호 작용으로 결정성을 유발하게 되고 이러한 부분적인 결정화는 물리적인 가교역할을 하게 되어 겔형 고분자 전해질의 기계적 물성을 유지할 수 있다. 화학적 가교는 고분자 사슬이 화학적 결합을 통하여 가교되어진다. 물리적인 가교에 의하여 제조된 고분자 전해질은 열에 의하여 팽윤되거나 용해될 수 있으며, 시간이 지남에 따라 용매가 유출되는 단점을 가지고 있다. 그러나 화학적 가교에 의하여 제조된 겔형 고분자 전해질은 열적으로 안정하여 시간에 따른 구조의 변화가 거의 없다.

겔형 고분자 전해질을 제조하는 일반적인 방법은 다음과 같다.

- ① 전해액과 고분자를 저비점의 용매에 용해한



scheme 5

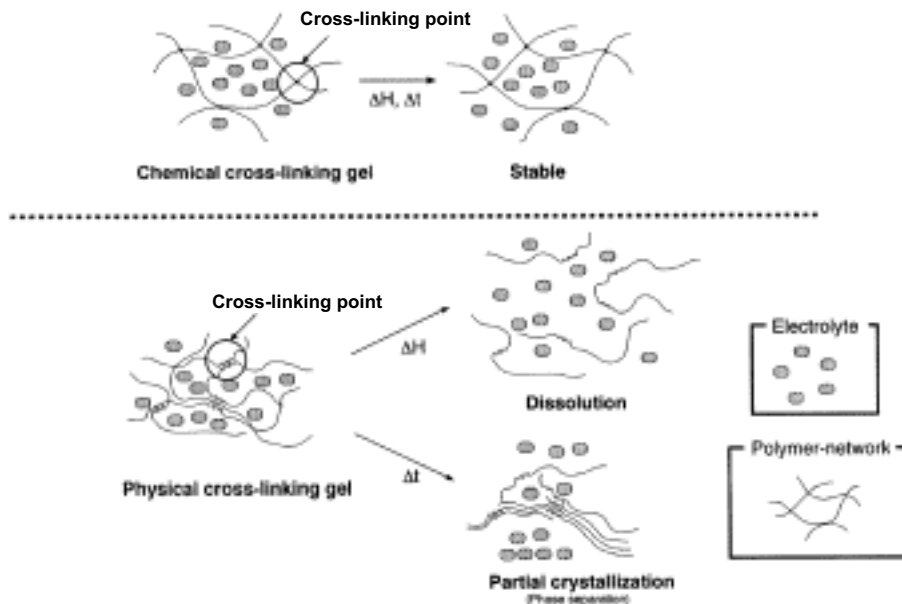


그림 4. Gel-type polymer electrolyte models.

조성물을 캐스팅하여 제조하는 방법.

② 고분자 전구체를 전해액과 혼합한 후 열 또는 광으로 경화하는 방법.

③ 전해액이 없는 고분자 조성물에 전해액을 함침하여 제조하는 방법 등이다.

겔형 고분자 전해질에 사용되는 고분자 필름의 대표적인 예로는 poly(acrylonitrile) (PAN), poly(methylmethacrylate) (PMMA), poly(vinylidene fluoride) (PVdF), poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) (PVdF-HFP), poly(vinyl pyrrolidone) (PVP), poly(vinyl sulfone) (PVS)이 사용된다. 겔형 고분자 고체 전해질에 사용되는 용매로는 호스트 고분자를 잘 녹이며, 유전율이 높아 전해질 염을 잘 해리시킬 수 있으며, 비등점이 높아 필름 형태로 만든 후에도 함량의 변화가 작아야 하며 고분자 필름 속에서 가소제의 역할을 할 수 있어야 한다. 가장 대표적으로 사용되는 용매로는 propylene carbonate (PC), ethylene carbonate (EC), dimethyl carbonate (DMC), γ -butyrolactone (BL) 등이다.

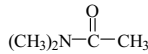
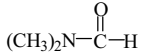
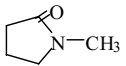
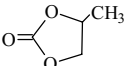
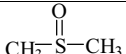
표 2와 표 3에는 여러 겔형 고체 고분자 전해질에 사용된 용매들의 물리적인 특성과 겔형 고분자 전해질의 전도도 특성을 나타내었다.

겔형 고분자 고체 전해질은 기계적 물성이 비교적 나쁜 단점이 있다. 최근의 연구 동향은 공중합체를

사용하여 기계적인 물성이나 전도도를 향상시키려는 노력들이 진행되고 있다. PVdF-HFP (Kynar®)는 상온에서 전도도가 매우 높고 기계적인 물성이 우수한 고분자 전해질을 보고하였다.⁵¹ 또한 극성 용매에 불용인 poly(*p*-phenylene terephthalamide)를 사용하여 스폰지 형태의 고분자 필름을 만든 후 극성 용매를 함침시켜 기계적인 강도 및 상온 전도도가 우수한 고분자 고체 전해질을 얻은 예도 보고되었다.⁵² Scrosati 등은 LiAlO_2 를 충전제로 중량비로 약 10% 첨가한 결과 전도도가 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 로 향상된 필름을 얻을 수 있었다고 보고하였다.⁵³ 또한 이 필름은 균일하고 기계적 물성이 우수하였으며, 전기화학적으로 리튬이 가역적인 산화/환원 반응이 일으키는 것이 보고되었다. 또한 Fedkiw 등은 PEGDME에 octanol로 표면을 개질한 실리카 (fumed silica)와 DMC와 리튬염을 첨가하여 상온 전도도가 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이상인 박막을 얻을 수 있었으며 사용 가능한 전위창 (potential window)이 5.5 V 이상이고 성형가공이 가능한 고분자 전해질을 보고하였다.⁵⁴

이러한 겔형 고분자 고체 전해질은 전도도가 상온에서 10^{-3} S/cm 이상으로 매우 높아 리튬 고분자 전지의 고체 전해질로의 실용화 연구에 널리 응용되고 있다.

표 2. 용매의 물리적 성질⁴⁰

	Structure	M_w (g)	m. p. (°C)	b. p. (°C)	Density (gcm ⁻³)	Viscosity at 25 °C ^b	Dielectric Constant
DMA		87.12	-20	164	0.937	1.07	
DMF		73.1	-61	153	0.944	0.80	36.7
NMP		99.1	-24	202	1.026	2.15	32.0
TG	$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$	222.3	-30	275	1.01	3.54	
PC		102.1	-55	240	1.21	2.35	66.1
DMSO		78.1	18	189	1.101	2.00	46.7

^aDMA= *N,N*-dimethylacetamide : DMF= *N,N*-dimethylformamide : NMP= *N*-methyl-2- pyrrolidinone : TG= Tetraethyl-ene glycol dimethyl ether : PC= Propylene carbonate : DMSO= Dimethylsulfoxide. ^bUnit is mPas.

표 3. 겔형 고분자 전해질

가소제 ^a	Polymer ^a	Salt	Ratio (mole or wt)	T (°C)	전도도 (10 ⁻⁴ S cm ⁻¹)	참고문헌
PC; EC	PEGDMA PTMPTMA	LiAsF ₆	EC/PC=1 (wt) in 1mol. LiAsF ₆	25	8.4	41
PC	Poly (PCA)	LiSO ₃ CF ₃		25	0.17	42
PEG	PVP	LiSO ₃ CF ₃	PVP/LiTf/PEG= 2/1/4	100	0.05	43
PEG	NaPSS	NaPSS	Na+/EO=0.17/1	25	0.1	44
PC; EC; PEO; PPO; BL	PVdF	LiClO ₄	Li/PVdF=0.3	30	0.1	44
EC	PAN	LiClO ₄	EC/Li=2	25	1 ~ 0.1	45
PC	EEEE	LiCF ₃ SO ₃	EEEE/PC=1	25	100	46
	EEEE	LiCF ₃ SO ₃	10% (wt) LiTf	100	0.1	46
PC	AEP7	LiClO ₄	AEP7/PC/LiClO ₄ =29/60/11 (wt%)	25	31	47
	AEP7	LiClO ₄	LiClO ₄ 6% (wt)	25	0.79	47
Pyridine	P4VP	LiCl	P4VP/Py/LiCl=1	20	46	48
DMF	P4VP	LiClO ₄	P4VP/DMF /LiClO ₄ =1 (wt)	20	43	48
PC; EC	PAN	LiClO ₄ , LiAsF ₆ , LIFSI	Plasticizer/Salts= 8.8/1 or 17.6/1	25	10	49
Py	PPy	AlCl ₃	PPy+Br ⁻ /Py+Br ⁻ /AlCl ₃ =1/4/5 (wt)	25	10	50

^aPC=Propylene carbonate, EC= Ethylene carbonate, PEGDMA= Poly(ethylene glycol dimethacrylate), PTMPTMA=Poly(trimethylolpropane trimethacrylate), PEG= Poly(ethylene glycol), PVP= Poly(vinyl pyrrolidone), NaPSS= Sodium Poly(styrene sulfonate), PEO=Poly(ethylene oxide), PPO= Poly(propylene oxide), BL= Butyrolactone, PVdF= Poly(vinylidene fluoride), PAN= Polyacrylonitrile, EEEA= Poly[2-(2-ethoxyethoxy)ethyl acrylate], PPy= Polypyridinium, P4VP= Poly(4-vinyl-pyridine), Py= Pyridinium, AEP7= Crosslinkable polyphosphazene.

4. 리튬 고분자 전지

리튬 고분자 전지의 대략적인 구조는 그림 5와 같다. 양극 활성물질과 음극 활성물질 사이에 고분자

고체 전해질을 끼워넣은 형태이다. 양극 활성물질로는 LiMn₂O₄, LiCoO₂, LiNiO₂ 등 리튬 이온 전지에 사용되는 물질을 그대로 사용할 수 있다. 음극 활성 물질로는 탄소전극이 사용가능하며, 리튬 이

온 전지와 달리 Li foil, Al-Li 합금 등의 금속 전극도 사용 가능하다. 양극 전류 집전체 (current collector)로는 알루미늄 판이, 음극 전류 집전체로는 구리판 등이 주로 사용되며, 니켈, 스텐인레스 스틸 등도 사용 가능한 것으로 보고되었다. 리튬-고분자 이차 전지와 리튬이온 이차 전지의 주요 성능을 비교하여 표 4에 나타내었다.

고분자-리튬 전지를 만드는 다양한 방법들이 보고되었으나, 현재 상용화되고 있는 리튬-고분자 전지의 제조 방법은 Belcore사가 원천 특허를 갖고 있는 전극과 전해질을 라미네이션을 통하여 만드는 방법과 산요에서 특허를 가지고 있는 전해액/가교제 혼합 용액을 전지 스택에 주입하여 열로 경화하는 방법이다. 이러한 전지 제조 기술 개요 및 특징을 아래에 요약하였다.⁵⁶

4.1. Bellcore형 리튬-고분자 전지

미국의 Bellcore사 (현재 Telcordia로 회사명을 변경함)에서 개발된 리튬-고분자 전지 시스템으로 고분자로 사용된 고분자 고체 전해질은 Elfa Ato-

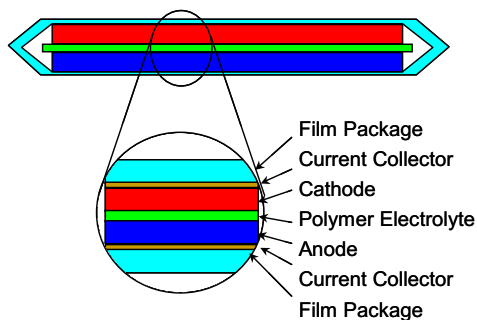


그림 5. Schematic Diagram of the Lithium-Polymer Battery.

표 4. Comparison between Lithium-Polymer Battery and Lithium-Ion Battery⁵⁵

항 목	리튬폴리머	리튬이온
체적에너지밀도 (Wh/l)	200~300	250~350
중량에너지밀도 (Wh/kg)	90~140	90~130
저온 방전특성	△	△
대전류 방전특성	△	○
얇 기	○	금속캔△ 필름 라미네이트○
경 량	○	금속캔△ 필름 라미네이트○
사이클수명 (회)	500	500

chem에서 개발된 PVdF-HFP 공중합체 (Kynar 또는 Kynar-Flex)에 액체 전해질용액을 함침시켜 사용하였다. Bellcore사의 핵심기술은 가소제가 첨가된 전해질 박막을 두 전극사이에 끼워 넣은 후 뜨거운 롤러 사이로 통과시켜 라미네이트된 전극 집합체를 제작한 후 이를 용매에 침적하여 가소제를 제거한다. 진공에서 전해액을 주입하고 밀봉하여 전지를 제조한다 (그림 6 참조). 이 전지 전구체 제조시에는 수분이 완전히 제거된 분위기가 아니어도 가능한 것으로 보고하고 있어 양산성이 우수하고 양산 단가가 낮은 점 등이 부각되는 기술이다. 그러나 이 기술은 공정이 복잡하고, 가소제의 불완전 제거로 인하여 만들어진 전지의 사이클 특성이 나쁘다는 단점이 있어 이를 개선하는 공정 및 기술이 필요하다.

4.2 직접 가교형 리튬-고분자 전지

1999년 말 산요에 의해 개발된 기술로 전극판과 다공성 분리막의 Jelly Roll 혹은 스택을 파우치에 넣은 후 열에 의해 중합 가능한 PEO계 올리고머 가교제와 전해액 조성물을 주입한 후 열로 경화시켜 전지를 제조하는 방법이다 (그림 7 참조). 이 전지는 기존의 리튬이온 전지의 극판 및 분리막을 그대로 사용하는 장점이 있다. 하지만 올리고머 상태의 가교제가 경화되지 않아 전해질 내에 잔존하는 경우 전지의 특성을 크게 저하시키는 것으로 알려져

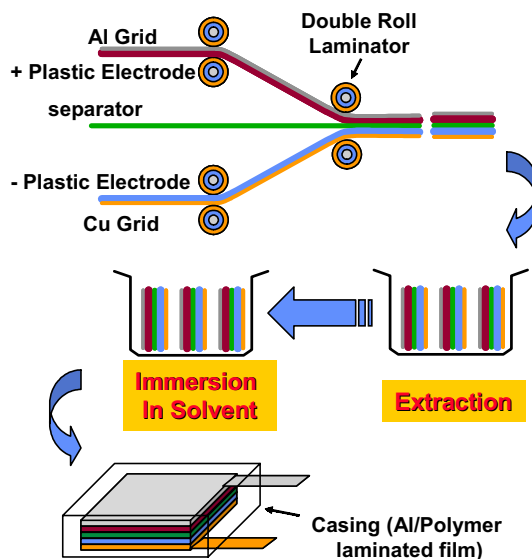


그림 6. Schematic diagram of battery manufacturing processes for Bellcore technology.

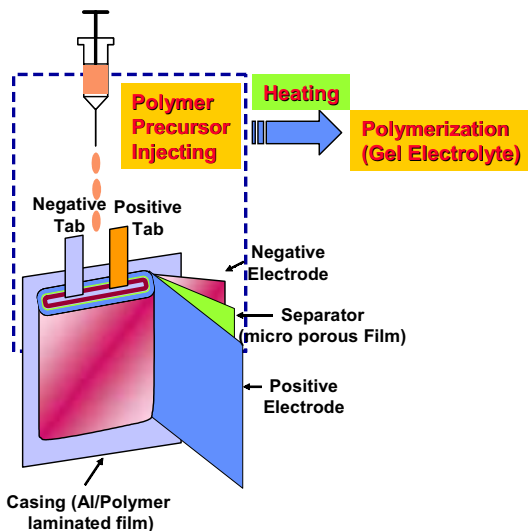


그림 7. Schematic diagram of battery manufacturing processes for in-situ polymerization process.

있어 가교제를 완전히 경화하는 것이 매우 중요하다. 또한 고분자 전해질이 전극에 균일하게 도포되기 위해서는 전해액과 가교제의 비율이 매우 중요한 것으로 알려져 있다. 즉, 가교제의 함량이 너무 낮을 경우 좋은 필름을 얻기가 어려우며, 가교제의 함량이 너무 높은 경우 점도가 증가하여 균일한 함침이 어려워진다.

5. 결론

현재 상용화되고 있는 리튬-고분자 전지는 겔형 고분자 전해질을 사용하여 제조된 것으로 기존의 리튬-이온 전지 공정을 일부 개량하여 양산화하였다는 특징이 있다. 이러한 고분자 전지는 전지의 안정성이 크게 향상되어 앞으로 리튬-이온 전지의 시장을 대체해 나갈 것으로 기대된다. 리튬-고분자 전지의 또 다른 과제는 용매가 포함되어있지 않은 본질형 고분자 전해질을 사용하고 고용량의 리튬 음극을 전극으로 사용하며, 상온 작동이 가능한 고분자 전지의 개발이라고 사료된다. 이러한 전지를 개발하기 위하여서는 고분자 전해질의 설계와 합성을 통한 전도도 향상, 전극/전해질 계면 특성 향상으로 리튬 금속 전극의 안정성 확보 및 계면 저항 최소화 등의 문제를 선결하여야 할 것이다. 이러한 문제점을 극복하고 고체 고분자 전해질을 이용한

전지가 개발될 경우 소형 전지뿐 아니라 고용량의 리튬 전지에도 향후 그 응용분야가 크게 확대될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. D. E. Fenton, J. M. Parker, and P. V. Wright, *Polymer*, **14**, 589 (1973).
2. M. B. Armand, in *Polymer Electrolyte Reviews*, J. R. McCallum, and C. A. Vincent, Editors, Elsevier, London, Vol. 1, p. 1 (1987).
3. V. Gutmann, *The Donor Acceptor Approach to Molecular Interaction*, Plenum Press, New York, 1978.
4. M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701(1955).
5. H. Vogel, *Phys. Z.*, **22**, 645(1921).
6. G. Tamman and W. Hesse, *Z. Anorg. Alleg. Chem.*, **156**, 245(1926).
7. G. S. Fulcher, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **8**, 339(1925).
8. C. S. Harris and T. G. Rukavina, *Electrochim. Acta*, **40**, 2315 (1995).
9. L. Gao and D. D. McDonald, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1174 (1997).
10. E. A. Rietman and M. L. Kaplan, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Lett.*, **28**, 187 (1990).
11. C. P. Fang and S. K. Ying, *Eur. Polym. J.*, **29**, 799 (1993).
12. Z. Florjanczyk and W. Wieczorek, *Solid State Phenomena*, **39-40**, 161 (1994).
13. P. M. Blonski, D. F. Shriver, P. Austin, and H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6854 (1984).
14. P. V. Wright, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **14**, 955 (1976).
15. J. Smid, D. Fish, I. M. Khan, and G. Zhou in *Silicon-Based Polymer Science*, J. M. Zeigler and F. W. Gordon Fearon, Editors, American Chemical Society, Washinton, p. 113 (1990).
16. H. R. Allcock, S. E. Kuharick, C. S. Reed, and M. and E. Napierala, *Macromolecules*, **29**, 3384 (1996); H. R. Allcock, R. Ravikiran, and S. J. M. O'Connor, *Macromolecules*, **30**, 3184 (1997).
17. D. Fish, I. M. Khan, E. Wu, and J. Smid, *Br. Polym. J.*, **20**, 281 (1988).
18. D. R. Payne and P. V. Wright, *Polymer*, **23**, 690 (1982).
19. M. Morita, T. Fukusama, M. Motona, H.

- Tsutsumi, Y. Matsuda, T. Takehashi, and H. Ashitake, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3401 (1990).
20. A. Nishimoto, K. Agehara, N. Furuya, and T. Watanabe, and M. Watanabe, *Macromolecules*, **32**, 1541 (1999).
 21. M. S. Michael, M. M. E. Jacob, S. R. S. Prabhakaran, and S. Radhakrishna, *Solid State Ionics*, **98**, 167 (1997).
 22. K. M. Abraham, Z. Jiang, and B. Carroll, *Chem. Mat.*, **9**, 1978 (1997); K. M. Abraham and Z. Jiang, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L136 (1997).
 23. Y. Kang, H. J. Kim, E. Kim, B. Oh, and J. H. Cho, *J. Power Sources*, **92**, 255 (2001).
 23. Y. Kang, H. J. Kim, E. Kim, B. Oh, and J. H. Cho, *Proc. Electrochem. Soc.*, **99-25**, 534 (1999).
 25. H. Kim, B. Oh, and Y. Kang, *Polym. Bull.*, **44**, 509 (2000).
 26. S. K. Kim, Y. Kang, H.-W. Rhee, and C. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 568 (2001).
 27. Y. Kang, W. Lee, D. H. Suh, and C. Lee, *J. Power Sources*, **119-121**, 448 (2003).
 28. B. Oh, Y.-E. Hyung, D. R. Vissers, and K. Amine, *Electrochim. Acta*, **48**, 2215 (2003).
 29. B. Oh, D. Vissers, Z. Zhang, R. West, H. Tsukamoto, and K. Amine, *J. Power Sources*, **119-121**, 442 (2003).
 30. B. Scrosati, F. Croce, and L. Persi, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1718 (2000).
 31. S. H. Chung, Y. Wang, L. Persi, F. Croce, S. G. Greenbaum, B. Scrosati, and E. Plichta, *J. Power Sources*, **97-98**, 644 (2001).
 32. J. Przyłuski, K. Such, H. Wycisłk, and W. Wieczorek, *Synthetic Metals*, **35**, 241 (1990).
 33. H. Y. Sun, H.-J. Sohn, O. Yamamoto, Y. Takeda, and N. Imanishi, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1672 (1999).
 34. A. Vallee, S. Besner, and J. Prud'homme, *Electrochim. Acta*, **37**, 1579 (1992).
 35. D. Benrabah, J.-Y. Sanchez, and M. Amnand, *Solid State Ionics*, **60**, 87 (1993).
 36. D. Benrabah, J.-Y. Sanchez, D. Derou, and M. Amnand, *Solid State Ionics*, **70/71**, 157 (1994).
 37. R. E. A. Dillon and D. F. Shriver, *Chem. Mater.*, **11**, 3296 (1999).
 38. X. Sun, H. S. Lee, X. Q. Yang, and J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3655 (1999).
 39. H. S. Lee, X. Sun, X. Q. Yang, J. McBreen, J. H. Callahan, and L. S. Choib, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 9 (2000).
 40. A.M. Voice, J. P. Southall, V. Rogers, K. H. Matthews, G. R. Davis, J. E. McIntyre, and I. M. Ward, *Polymer*, **35**, 3364 (1994).
 41. H., R. Koksang, P. E. Tonder, and G. C. Farrington, *Electrochim. Acta*, **37**, 1681 (1992).
 42. J. H. Golden, B. G. M. Chew, D. B. Zax, F. J. DiSalvo, and J. M. J. Frechet, *Macromolecules*, **28**, 3468 (1995).
 43. R. Spindler and D. F. Shriver, *Macromolecules*, **19**, 347 (1986).
 44. (a) K. Tsunemi, H. Ohno, and E. Tsuchida, *Electrochim. Acta*, **28**, 833 (1983). (b) Tsuchida, H. Ohno, and K. Tsunemi, *Electrochim. Acta*, **28**, 591 (1983).
 45. M. Watanabe, M. Kanba, and K. Nagaoka, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 939 (1983).
 46. C. S. Harris, *J. Electroanal. Chem.*, **368**, 319 (1994).
 47. Y. Tada, M. Sato, N. Takeno, A. Inubushi, Y. Nakacho, and K. Shigehara, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 571 (1994).
 48. Uramoto, N. Kawabata, *Electrochim. Acta*, **39**, 2181 (1994).
 49. F. Croce, F. Gerace, G. Dautzenberg, S. Passerini, and G. Appetecchi, *Electrochim. Acta*, **39**, 2187 (1994).
 50. M. Watanabe, S. Yamada, D. Sanui, and N. Ogata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 929 (1993).
 51. K. M. Abraham and M. Alamgir, *J. Power Sources*, **44**, 195 (1993).
 52. I. Kuribayashi, M. Yamashita, S. Muraoka, and K. Nagasawa, *J. Power Sources*, **63**, 121 (1996).
 53. G. B. Appetecchi, G. Dautzenberg, and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 6 (1996).
 54. J. Fan and P. S. Fedkiw, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 399 (1997).
 55. “2001 고성능 이차전지의 시장과 기술의 신 전개”, (주)다이아리서치마켓, (주)중앙리서치센터 (CRC), 한국과학기술정보연구원 (KISTI).
 56. Y. Nish in *Advances in Lithium-ion Batteries*, W. A. Schalkwijk, and B. Scrosati, Editors, Kulwer Academic, New York, p. 233 (2002).