

이차전지용 기능성 고분자

Functional Polymers for Secondary Lithium Ion Battery

이주란 · 김도형 · 차아밍 · 강석주 | Ju Ran Lee · Do Hyeong Kim · Aming Cha · Seok Ju Kang

Department of Energy Engineering, Ulsan National Institute of Science & Technology,
50, UNIST-gil, Eonyang-eup, Uljin-gun, Ulsan 44949, Korea
E-mail: sjkang@unist.ac.kr

1. 서론

화석 연료의 고갈 문제가 대두되면서 신재생에너지와 이를 저장하는 새로운 에너지 저장 시스템에 대한 연구가 학교, 연구소, 기업을 중심으로 증가하고 있다. 특히, 에너지 저장 시스템 중 이차 전지는 개인용 전자기기 뿐만 아니라 하이브리드 또는 전기자동차와 같은 차세대 이동수단의 핵심부품으로서 높은 부가가치를 가지고 있다. 화석연료를 사용하는 내연기관 없이 이차전지에 저장된 전기 에너지만을 동력원으로 사용하는 전기자동차는 이산화탄소와 같은 환경유해 물질이 전혀 발생되지 않아 친환경적이며 복잡한 자동차 구조를 단순화 할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 전기자동차의 경우 한번 충전 시 주행가능 거리가 약 160 km 수준으로 기존의 가솔린 내연기관을 사용하는 자동차 수준보다는 떨어지는 실정이다. 따라서 보다 높은 주행가능 거리를 구현하기 위해서는 이차전지의 용량이 매우 중요하며 이를 위해 새로운 소재를 개발하기 위한 연구의 중요성이 대두되고 있다. 특히 이차전지의 높은 에너지 용량 확보와 빠른 충전 속도를 위해 다양한 신 재료 및 구조가 도입되고 있다. 이차전지를 구성하는 대표적인 요소에는 크게 네 가지로 양극과 음극을 구성하는 전극물질, 전극 간 리튬 이온의 전도 역할을 하는 전해질, 양극과 음극이 서로 직접 맞닿지 않도록 단락을 방지해주는 역할을 하는 분리막으로 나눌 수 있다. 이 네 가지 요소 중 고분자 재료는 분리막, 전해물질과 더불어 전극 바인더로 활발히 사용되고 있으며 이차전지에 없어서는 안 될 중요한 역할을 하고 있다. 본 학술지에서 이차전지에 적용되고 있는 대표적인 고분자 재료 적용 예인 고분자 바인더와 고분자 분리막을 중심으로 기술하고 고분자 전해질의 최근 연구 동향에 관해 간략히 소개하고자 한다.

Author



이주란

2012 2015 전북대학교 섬유소재시스템 (학사)
2012-2015 KIST 학생연구원
2016-현재 UNIST 에너지공학과 (박사과정)



차아밍

2014 2016-현재 숭실대학교 유기 신소재 파이버 공학과 (학사)
UNIST 에너지공학과 (석사과정)



김도형

2016 2016-현재 충남대학교 화학공학과 (학사)
UNIST 에너지공학과 (석사과정)



강석주

2005 2010 2010-2012 연세대학교 금속공학과 (학사)
연세대학교 신소재공학과 (박사)
Columbia Univ., 화학과 (박사후 과정)
2012-2014 IBM 연구소 (박사후 과정)
2014-2015 한밭대학교 신소재공학과 조교수
2015-현재 UNIST 에너지 및 화학공학부 조교수

2. 본론

2.1 전극용 고분자 바인더

리튬 이차전지에 사용되는 중요 고분자 소재인 바인더는 전극을 물리적으로 안정화시키는데 매우 중요한 역할을 한다. 바인더는 주로 전극 활물질과 전극 집전체 간의 접착력 또는 결착력의 확보를 위하여 사용될 뿐만 아니라 리튬 이온의 삽입·탈리에 따른 활물질의 팽창, 수축에 대해 완충 작용으로 사용된다. 바인더로 사용되는 고분자 물질의 기본 요구사항은 유기계 전해질과 화학적, 전기화학적 부반응이 없어야 하며, 동시에 안정적인 접착특성을 유지해야 한다. 또한 과량의 유기계 전해질이 사용되었거나, 장기간의 전기화학적 평가 이후에도 초기의 안정적인 접착특성이 상당부분 유지되어야만 바인더로 이차전지에 사용할 수 있다. 또한 전극 제조 시 최대 200 °C 정도의 가열이 필요하기 때문에 바인더도 이에 견딜 수 있는 수준의 내열성이 추가적으로 요구된다. 불행하게도 위와 같은 조건을 모두 만족시킬 수 있는 고분자의 종류가 매우 한정되어 있다. 따라서, 강한 접착력으로 전극의 구성물 사이의 분리를 방지하고, 전기화학적 반응에서도 안정하며, 전지의 성능 향상을 도모할 수 있는 폭넓은 바인더의 연구가 절실히 요구되고 있다.

2.1.1 고분자 바인더의 종류

현재까지 가장 일반적으로 알려지고, 사용되고 있는 바인더로는 PVDF계와 SBR/CMC계가 대표적이다. 각각의 화학 구조식은 그림 1에 나타내었다. 첫 번째로 PVDF는 비중이 1.78 g/ml, 유리전이 온도(T_g)가 약 -35 °C, 용점(T_m)이 약 174 °C, 결정화 온도(T_c)가 약 142 °C인 결정성 고분자이다. PVDF 바인더는 불소수지의 일종으로서 열가소성과 극성용매에 용해되는 성질을 가지는 비닐 중합체이다. PVDF는 일반 고분자에 비해 비유전율이 높고(10^2 - 10^3 Hz에서 9-10) 극성 용매로 팽윤된 상태에서 10^{-6} - 10^{-5} S/cm의 리튬이온 전도성을 보인다.¹ 또한, PVDF 바인더는 주로 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 유기용매가 사

용되는데,² 이는 전극 활물질 입자 및 도전재에 대한 분산성과 결착력이 우수할 뿐만 아니라 유기전해액에 대한 내산화성과 전기화학적 산화/환원 안정성이 우수한 장점이 있다. PVDF 바인더의 모식도는 그림 2에 표현된 바와 같이 선 접촉으로 나타낸다고 보고되고 있다. 하지만, PVDF계는 분자량 증가에 따라 결착력이 증가하나 슬러리 점도 또한 증가함으로 인하여 분산 문제가 발생하며, 또한 고온 수명 능력 평가에서 집전체로부터 전극 코팅층의 탈리 문제가 발생한다.

다음으로 접착성이 우수한 SBR/CMC계 고분자에 대해 간단히 설명하고자 한다. 최근에는 기존의 탄소계 음극 및 비탄소계 음극에 PVDF 바인더 대신에 SBR/CMC계의 고분자 바인더를 사용하기 시작하고 있다. SBR/CMC계 바인더는 diene계 합성고무로서 유리전이 온도(T_g)가 약 -5 °C인 고분자이다. 이 고분자는 매우 유연하며, 활물질 및 도전재 입자사이를 최소한의 접착만으로 단단히 묶어줄 수 있다. 이는 용량 및 에너지 밀도를 극대화하기 위해서 필요한 전극활물질의 함량은 높이고 바인더의 함량은 줄여주는 과정에서 PVDF계보다 결착특성이 우수한 것으로 알려져 있다.³ 또한 SBR/CMC는 물에 녹아 유기용매를 사용하지 않고 제조가 가능하여 환경 친화적이라는 최대의 장점이 있으며,^{4,5} 특히 SBR 입자는 활물질 사이의 점 접촉 형태를 띄어, 리튬이차전지의 전기화학적 특성을 보다 잘 유지할 수 있다. 이는 그림 2에 모식도로 표현되어 있다.

하지만, 고용량 음극재를 위한 고분자 바인더로서는 문제가 생기며 특히 Si과 같은 충방전의 진행에 따른 부피 변화가 심한 음극재에 대해서는 기존 PVDF나 SBR/CMC 고분자 바인더는 원하는 수준의 전기화학적 수명 특성을 얻기 어려운 상태이다.

이 외에도 화학적 안정성과 내열성이 우수한 PTFE계, 폴리올레핀, 폴리이미드계, 폴리우레탄계, 폴리에스테르계 등이 고분자 바인더로 사용되고 있다.

2.1.2 고분자 바인더의 연구동향

기존에는 이차전지에 사용되는 바인더의 역할이 단순히 계 전극 활물질 - 전극 활물질 간, 또는 전극 활물질 - 집전

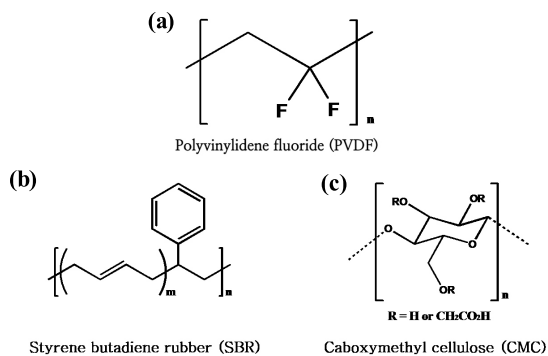


그림 1. (a) PVDF, (b) SBR과 (c) CMC 화학구조식.

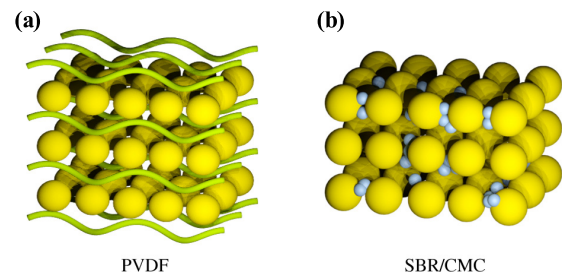


그림 2. (a) PVDF의 전극 모식도, (b) SBR/CMC의 전극 모식도.

체 간의 결합력을 위하여 사용되어 왔다. 하지만 최근 들어서 고분자 바인더는 이차전지의 장기적인 화학적, 전기화학적 성능을 보장해주는 보다 핵심적인 역할을 수행해 줄 수 있다는 연구가 보고되어 있다. 따라서 앞으로는 현재 보고된 성능을 뛰어넘어 강한 접착력으로 활물질간의 분리를 효과적으로 방지하고, 반복되는 충, 방전으로 인한 전극 활물질의 부피 팽창을 제어하여 전극의 안정성 및 전지의 신뢰성 향상을 종합적으로 도모할 수 있는 연구가 절실히 요구된다.

2.2 고분자 분리막

이차전지에서 분리막(separator)의 기본적인 역할은 이온들이 이동하는 동안 양극과 음극의 물리적 접촉을 막아주는 역할을 한다. 이러한 분리막은 직접적인 셀 반응에 참여를 하지 않지만 분리막의 구조와 특성은 이차전지 효능에 큰 영향을 끼친다. 리튬이온 이차전지에 필요한 분리막의 필요조건은 표 1에 나타내었다.⁶

첫째, 분리막은 이차전지가 산화, 환원 될 때 전해액과 전극물질에 대해 화학적으로 안정해야 한다. 또한, 이차전지 기능에 방해가 될 수 있는 불순물을 만들어 내지 않아야 한다. 따라서, 전기화학 반응이 진행되는 동안 분리막이 분해되거나 기계적 강도를 손실해서는 안 된다.⁷ 둘째, 전해질을 효과적으로 흡수하여 이온들이 이동하기에 원활한 조건을 만들어야 한다. 따라서, 낮은 내부저항과 높은 이온전도도를 위해 분리막은 전해액을 많이 흡수하고 유지해야 한다. 전해액의 흡수 되는 속도는 분리막의 물질, 다공성의 정도, 공극의 크기에 따라 달라진다. 이를 위해 보편화된 측정이 정해져 있지는 않지만 분리막에 전해액을 떨어트려 흡수 되는 정도를 관찰하는 것이 가장 손쉬운 방법 중 하나이다.⁸ 셋째, 분리막의 기계적 강도는 세로방향과 가로방향에서의 인장강도와 천공강도로 특징지어진다. 이는 영의 계수(Young's modulus)로 묘사된다. 또한 분리막은 전극 물질의 침투에 견딜 수 있을 만큼 높은 천공강도를 가져야 한다.⁷ 만약 전극에서의 특정한 물질이 분리막을 통과할 경

우 단락이 나타난다. 넷째, 이차전지에서 분리막의 평균적인 두께는 20-50 μm 이다. 얇은 분리막은 낮은 내부 저항을 가지며 높은 에너지와 출력 밀도를 보이고 두꺼운 분리막은 좋은 기계적 강도와 이차전지의 안정성에 장점을 보인다. 끝으로, 이차전지가 충분한 이온전도도를 갖기 위해서는 분리막은 적절한 다공성을 가져야 한다. 분리막의 투과성은 MacMullin 수로 결정된다. 이는 전해질에 담가진 분리막의 저항 비율이며 전해질 자체의 저항이라 할 수 있다. 또한 MacMullin 수는 기체 투과도와 비례하며 Gurley 값으로 나타내어진다.

2.2.1 분리막의 구조 및 특성

앞서 말한 분리막의 필요조건을 기반으로 이차전지 분리막은 크게 네 가지 유형으로 나뉜다. Microporous 분리막, modified microporous 분리막, non-woven mats, composite 분리막으로 나뉘어진다. Microporous 분리막은 공극의 크기가 마이크로미터 범위를 가지고 있다. 이는 단분자층과 다층성 분리막으로 나뉜다. Modified microporous 분리막은 일반적인 분리막을 플라즈마 또는 빛을 투과하거나 다른 고분자를 코팅하여 표면을 바꾸는 과정을 갖는다. Non-woven mat 분리막은 섬유들이 서로 얽혀 그물 구조를 띄고 있다. 이는 주로 전기방사로 만들어진다. 또한, 섬유질의 얇은 두께로 인해 높은 다공성을 보인다. Composite 분리막은 앞선 분리막에 코팅을 하여 열적 안정도, 습윤성이 우수한 특성을 갖는다.⁶

2.2.2 Microporous 분리막

대부분의 microporous 고분자 분리막은 현재 리튬이온 이차전지에 적용되고 있다. 대표적으로 폴리에틸(PE), 폴리프로필렌(PP), 이를 혼합한 PE-PP, 고밀도폴리에틸렌(HDPE) 등이 이용된다. Microporous 분리막을 만드는 주된 방법은 습식법과 건식법 두 가지로 그림 3에 나타내었다. 이는 얇은 필름 형태의 고분자를 만들기 위한 분출과 다공성의 구조를 만들기 위한 스트레칭 과정을 포함한다. 건식법은 갈라진 틈과 같은 모양과 직선의 다공성 구조로 인해 높은 출력 밀도를 갖는다. 반대로, 습식법은 서로 연

표 1. 리튬 이차전지에서 분리막의 일반적인 필요조건

변수	필요조건
화학 안정도	긴 시간 동안 안정
습윤성	빠르고 완전한 흡수
기계적 강도	$>1000 \text{ kg cm}^{-2}$
두께	$20 \sim 25 \mu\text{m}$
다공성	$40 \sim 60\%$
기체 투과도	$<0.025 \text{ s}\mu\text{m}^{-2}$
열적 안정도	$<5\%$ 수축률 (60분, 90°C)
단락 (shutdown)	증가된 온도에서 효과적인 기능 중단

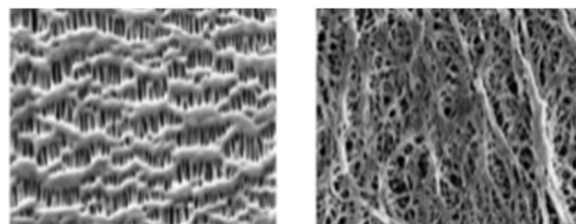


그림 3. 건식법(좌), 습식법(우)의 방법으로 만들어진 microporous 분리막 SEM 이미지. Reproduced with permission of *Analyst*, Copyright (2014) Royal Society of Chemistry.

표 2. Monolayer와 Multilayer 분리막의 종류

분류	재료	가공 방법 / 기질	두께	이온 전도도	성능	참고문헌
Monolayer 분리막	PP, PE	건식법, 습식법	13–57 μm	0.4×10^{-3} to 2.1×10^{-3} S cm^{-1}	얇은 두께, 높은 다공성, 큰 공극 크기	14
	PVDF	상 변환	35–50 μm	3.0×10^{-3} to 5.0×10^{-3} S cm^{-1}	안정한 방전 곡선, 낮은 온도에서의 효과	15
	PAN	상 변환	60–70 μm	2.5×10^{-3} to 2.8×10^{-3} S cm^{-1}	좋은 전기화학적 안정	16
	PMMA/ PEGMe 혼합	Casting	130 μm	6.0×10^{-3} to 2.0×10^{-4} S cm^{-1}	빠른 이온 전달과 좋지 않은 수명	17
	PVDF–HFP	상 변환	140 μm	3.4×10^{-3} S cm^{-1}	높은 열적 저항, 낮은 용량 감소	18
Multilayer 분리막	PP	PE	254 μm	–	향상된 열적 성능	19
	PAN	PET	40 μm	9.8×10^{-5} to 6.7×10^{-4} S cm^{-1}	높은 용량 유지율	20
	PVDF	PET	33 μm	8.9×10^{-4} S cm^{-1}	좋은 용량 보유와 전기화학적 안정	21
	AN/MMA	PE	30–45 μm	7.7×10^{-4} to 1.1×10^{-3} S cm^{-1}	안정한 방전 용량과 속도	22
	PVDF/PMMA/PEGDA 혼합	PET	100 μm	4.5×10^{-3} S cm^{-1}	좋은 cycle 성능과 높은 속도에서의 용량	23

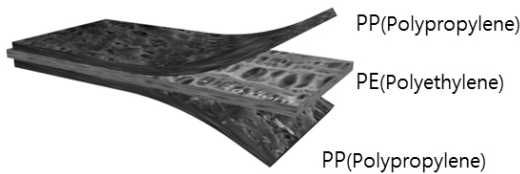


그림 4. PP/PE/PP 3층 구조의 분리막 구조.

결되고 비틀린 구조로, 타원형의 공극 구조로 인해 충·방전 동안 텐드라이트의 성장을 막을 수 있어 긴 수명을 가질 수 있다.⁹

Microporous 고분자 분리막은 다시 단분자층 분리막과 다분자층 분리막으로 나눌 수 있다. 가장 간단한 microporous 분리막 유형은 단분자층 분리막(monolayer membrane)이다. 단분자층 분리막은 다른 고분자 재료에 따라 달라지며 처리과정, 전해질 흡수 정도, 이온 전도도 등 여러 특성을 나타낼 수 있다. 그 중 polyolefin은 우수한 기계적 강도와 화학적 안정도 때문에 가장 넓게 쓰이는 단분자층 분리막 물질이다. 하지만 본질적으로 낮은 열적 안정도, 낮은 습윤성, 낮은 전해질 보유 능력을 가지고 있어 새로운 재료 개발이 요구되어진다.¹⁰

위에서 설명한 microporous 분리막의 해결해야 할 점인 기계적 강도, 열적 저항, 전기화학적 성능의 최적화를 극복하기 위해 다른 고분자들과 함께 microporous 다분자층 분리막(multilayer membrane)이 만들어지게 된다.

다분자층 분리막의 구조의 대표적인 예로 PP/PE/PP의 형태를 들 수 있다(그림 4). 이 구조는 용융온도가 서로 다

른 PE와 PP를 적층함으로써 넓은 온도 범위에서 효과적으로 전극간의 합선을 막을 뿐만 아니라 기계적 강도를 유지하여 이차전지의 높은 안정성을 제공한다(표 2).

2.2.3 Modified Microporous 분리막

대부분의 리튬이온 이차전지에서 상용화된 분리막은 폴리올레핀(polyolefin) 특히 microporous PE와 PP, 분리막이다. 그러나 상용화된 분리막은 앞서 설명한 EC, PC와 같은 극성용매를 포함하고 있는 전해질의 습윤성과 전해질 함유능력이 부족하다는 문제점을 가지고 있다. 따라서 기존의 microporous 분리막의 성능을 향상시키기 위해 많은 방법들이 연구되어 왔다.¹¹

그 중 가장 간단하고 효과적인 방법으로는 분리막 표면에 친수성 단위체를 접목시키는 방법이다. 이를 통해 변환된 microporous 분리막은 기계적 특성과 습윤성, 이온 전도도에서 높은 향상을 보이며 빠른 충전에도 분리막 성능이 잘 유지되는 연구결과가 발표되고 있다.^{10,12}

2.2.4 Non-Woven Mat 분리막

Non-woven mat 분리막은 섬유들이 다양한 방법으로 서로 불규칙하게 엉켜져 구조를 이루고 있는 분리막의 형태이다. 이는 저렴한 제조 비용, 높은 기공도(60-80%), 좋은 기계적 강도와 높은 열 저항성을 가진다. 하지만 상대적으로 큰 직경과 기공 크기(20-50 μm)를 형성하여 소형 이차전지인 리튬 이온 이차전지보다는 lead-acid 이차전지에 활용도가 높다.

표 3. Modified Microporous, Non-Woven Mat, Composite 분리막 종류

분류	재료	가공방법	유도물질	두께	이온 전도도	성능	참고문헌
Modified microporous 분리막	PE	PLASMA	AN	23 μm	$1.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	좋은 습윤성과 좋은 cycle 성능	25
	PP	ELECTRON BEAM	AA, DEGDM, GMA	50 μm	$1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	좋은 기계적 강도와 습윤성	26
	PVDF	UV	TPGDA	90 μm	$8.0 \times 10^{-4} \sim 1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	기계적 안정성 개선된 cycle 성능	27
분류	재료	두께	섬유 직경	이온 전도도	성능	참고문헌	
Non-woven mats 분리막	PVDF	30 μm	0.45 μm	$1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	안정적인 충 방전과 좋은 cycle 성능	28	
	PVDF/PFDF-co-HFP	17 μm	0.42 μm	$1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	좋은 cycle 성능	29	
	PAN	100 μm	0.28–0.44 μm	2.0×10^{-3} to $2.14 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	좋은 cycle 성능과 낮은 용량 fade	30	
분류	재료	무기물 입자	두께	이온 전도도	성능	참고문헌	
Composite 분리막	PP	Al_2O_3	26 μm	$3.8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	좋은 rate capacity과 cycle 안정성	31	
	PE	AlF_3 , AlI_3 , LiF , LiI	30 μm	0.8×10^{-3} to $1.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	좋은 용량 retention과 높은 rate 성능	32	
	PMMA	Al_2O_3	30 μm	$5.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	좋은 용량 retention과 전기화학적 안정성	33	
	PVDF-HFP	LiAlO_2 , MgO , Al_2O_3	30–50 μm	$3.9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	좋은 전기화학적 안정성과 용량 retention	34	

최근에는 이러한 부분적인 단점을 보완하기 위해 직경과 기공의 크기가 조절 가능한 전기방사 방법이 이용되고 있다.¹³ 전기방사 방법은 높은 전압을 이용하여 고분자 용액이 섬유 형태로 만들어지는 방법으로, 작동 전압을 높인다면 더 작은 직경의 electrospun non-woven mats 섬유를 뽑아낼 수 있는 방법이다. 이 방법은 분리막에 높은 기공도와 규칙적인 구조를 가지게 할 수 있어 리튬금속 텐드라이트 형성을 억제하는 효과도 기대할 수 있다.²⁴

2.2.5 Composite 분리막

고분자 전해질의 기계적 강도, 열 안정성, 이온 전도도 등을 높이는 방법 중 나노 크기의 무기 입자인 산화알루미늄(Al_2O_3), 이산화규소(SiO_2) 또는 이산화티타늄(TiO_2) 등을 소량의 바인더와 함께 composite 분리막에 합성시키는 것이 현재 각광받는 방법 중의 하나이다. 이는 그림 5에 모식도로 표현되어 있다. 일반적으로 비수성 폴리올레핀 분리막에 젖지 않는 성질을 가진다. 하지만 무기 입자의 첨가로 인해 ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC), γ -butyrolactone(GBL)과 같은 모든 비수성 액체 전해질에 상당한 습윤성을 가진다. 이는 비수성 액체 전해질을 사용하는 리튬 이온 이차전지에서 좋은 열 내구성과 안정성을 가져온다(표 3).^{6,7}

2.3 고분자 전해질

일반적으로 리튬 이차 전지의 경우 리튬 이온이 자유로

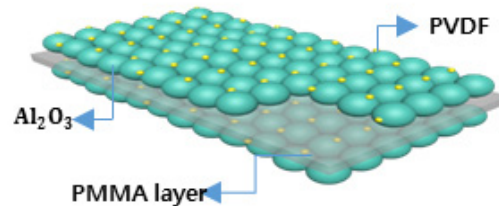


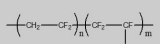
그림 5. 3층 구조의 composite 분리막 구조. Reproduced with permission of Analyst, Copyright (2011) Springer.

게 이동할 수 있도록 액체형태의 전해질을 사용해왔으나, 유기용매의 누액 문제와 폭발 위험성이 있기 때문에 액체가 아닌 고분자 재료를 기반으로 한 고체 또는 젤 형태의 전해질을 사용하는 연구가 진행되어 왔다.³⁵

고분자 전해질은 이온 전도를 보이는 고분자 화합물의 총칭이며, 1973년 Peter Wright 그룹에서 알칼리 금속염 착제를 제조함으로써 고체 고분자 전해질의 이온 전도도가 처음 발견되었다.³⁶ 그 후 1979년 Michel Armand 그룹에서 리튬 이차전지에의 적용이 시작되어 현재까지 고분자 전해질의 응용에 대한 많은 양의 연구가 급속도로 발전되어 왔다.³⁷ 고분자 전해질을 사용한 이차전지는 기존의 액체 전해질보다 다양하게 셀 구조를 설계할 수 있어 유연한 형태의 이차전지 제조가 가능하다는 장점을 가진다. 또한 일반적인 리튬 이차 전지에 사용되었던 보호회로 및 포장에 필요하지 않아 비용절감의 장점을 지니고 있어 고분자 전해질 개발에 대한 관심이 크게 증가하고 있다.³⁵

고분자 전해질이 갖추어야 할 필수 요건으로는 실제 이

표 4. 고분자 전해질에 쓰이는 대표적인 고분자

고체 고분자 전해질				
	PEO계	PPO계		
젤 고분자 전해질				
	PVdF-HFP계	PVdF계	PAN계	PMMA계

차전지의 작동 온도 범위 내에서 10^{-3} - 10^{-2} S/cm의 이온 전도도, 화학적 및 전기화학적 안정성 그리고 뛰어난 전극과의 접합 등이 있다.³⁸ 하지만 현재 고체 고분자 전해질은 전지에 기본적으로 요구되는 이온전도도가 기존의 액체 전해질보다 낮아 양산에 적용되기까지는 시간이 소요될 전망으로 보인다.

이차전지에 쓰이는 고분자 전해질은 주로 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolytes, SPEs)과 젤 고분자 전해질(gel polymer electrolytes, GPEs)로 구분된다.³⁹ 고체 고분자 전해질과 젤 고분자 전해질에 쓰이는 대표적인 고분자를 표 4에 나타내었다.

2.3.1 고체 고분자 전해질(Solid Polymer Electrolytes, SPEs)

고체 고분자 전해질은 금속염과 극성 그룹을 갖는 고분자(PEO 또는 PPO), 즉 염과 고분자로만 구성된 고체 상태의 물질이다. 반결정성 특성을 지닌 고분자로 인해 상온에서 다소 낮은 대략 10^{-8} - 10^{-5} S/cm의 이온 전도도를 나타낸다. 고체 고분자 전해질은 그 자체로는 유동성이 없기 때문에 짧은 고분자 사슬의 무작위한 움직임에 의해 이온이 이동된다. PEO 안에서의 이온 이동 매커니즘을 그림 6에 나타내었다. (a)는 고분자 사슬의 움직임의 도움으로 양이온이 움직이는 것을 나타내고, (b)는 이온 결합체의 도움으로 양이온이 이동하는 것을 나타낸다. 고체 고분자 전해질은 낮은 이온전도도 문제해결과 더불어 부반응을 억제하고 우수한 열적 안정성, 낮은 표면 저항, 긴 수명 등을 갖추어야 한다.

2.3.2 젤 고분자 전해질(Gel Polymer Electrolytes, GPEs)

젤 고분자 전해질은 고분자에 전기 분해액을 포함시켜 젤(gel)화 시킨 것으로 일반적으로 알킬 카보네이트의 혼합물에 적절한 염을 녹인 상태로 만들어진다. 고분자의 경우 3차원의 그물 형태로 지지체 역할을 하고, 염의 경우 루이스 산 리간드의 존재 하에 비편재화 되어있다. 젤 고분자 전해질은 상온에서 고체 고분자 전해질의 이온 전도도보다 높은 대략 10^{-2} S/cm의 이온 전도도를 가진다.^{41,42} 젤 고분자 전해질의 장점으로는, 전해질이 젤 상태이기 때문에 이차전지 모양을 비교적 자유롭게 만들 수 있으며, 충격과 같

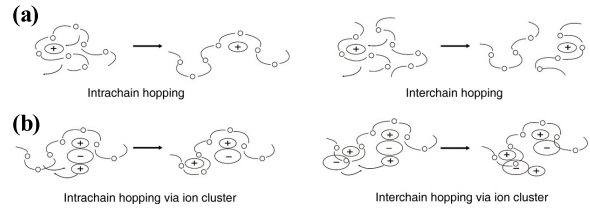


그림 6. (a) 고분자 사슬의 움직임에 의한 이온 이동 매커니즘, (b) 이온 결합체에 의한 이온 이동 매커니즘.⁴⁰ Reproduced with permission of Analyst, Copyright (2015) Royal Society of Chemistry.

은 기계적 변형에 강하게 만들 수 있어 폭발 위험이 적다.

젤 고분자 전해질을 생산하는 방법은 크게 두 가지 종류로 나누어 볼 수 있다. 첫번째는 고분자 지지체에 액체 가소제를 주입시켜 안정한 젤 형태로 만드는 방법이다. 이 경우 특이한 가교 구조로 인해 젤 형태를 항상 함유하고 있어서 고체의 응집력과 액체의 확산하는 성질을 동시에 나타낼 수 있다. 이런 젤 고분자 전해질은 높은 이온전도도를 가지는 반면 기계적 강도가 매우 낮고 젤의 유동화, 누액 문제로 인해 안정성 측면에서는 취약한 단점이 있다.⁴² 두번째는 미세 다공막(microporous membrane)을 가진 PE, PP, PVDF와 같은 고분자 필름 등에 액체 전해질을 주입하여 젖은 필름 형태로 만드는 방법이다. 이렇게 형성된 고분자 필름은 이온의 전달은 막지 않으면서 전극과의 단락을 효과적으로 방지하기 때문에 높은 기계적 강도와 함께 얇게 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다.^{22,43,44} 액체 전해질보다 박형, 경량화 및 안정성에는 우위에 있어 그 활용도가 점차 확대되어 가고 있지만 고체 형태가 아니기 때문에 생산성은 크게 좋지 못하다. 그럼에도 불구하고 젤 고분자 전해질은 현실적인 고분자로서 이미 태블릿 PC 등에 적용되고 있다.

앞서 소개한 두 고분자 전해질 외에도 고분자 물질 자체가 양이온/음이온을 포함하고 이 이온들이 해리되어 이온 전도성을 띄는 고분자 염(단일 이온전도체)에 대한 연구도 진행되고 있다. 이는 고무상 고분자가 상온에서 고무상으로 남아있을 정도로 낮은 유리전이온도를 가지고 있기 때문에 리튬의 이온전도도가 반결정성 고분자보다 높다.⁴⁵

2.3.3 고분자 전해질의 연구 동향

고체 고분자 전해질은 낮은 이온 전도도로 인해 상업화에 어려움을 가지고 있어 상온에서 이온전도도가 높은 젤 고분자 전해질을 사용하게 된다. 젤 고분자 전해질은 기계적 강도가 낮다는 단점을 가지고 있으나, 최근 젤 고분자 전해질과 기존 폴리올레핀 분리막을 함께 사용하여 기계적 강도를 높이고, 동시에 액체전해질의 성능에 근접한 이온전도도 성능을 충족하는 방법의 연구가 진행되고 있다.⁴⁶⁻⁴⁸

3. 결론

지금까지 이차전지에 사용되는 고분자 재료를 알아보았다. 전극 바인더를 시작으로 전해질, 분리막까지 고분자를 사용하여 만들어진 이차전지의 구성 물질들에 대하여 소개하였다. 이차전지의 최종 목표인 좀 더 가역적, 고효율, 고성능 그리고 고용량을 얻기 위해서는 본문에서 설명한 바와 같이 이차전지의 구성 물질들 각각에 요구되는 조건에 부합하는 결과물을 얻기 위해 더 많은 연구를 필요로 한다.

향후 이차전지를 중심으로 고분자의 기술개발 경쟁이 치열할 것으로 예상되며, 현재의 한계를 극복할 수 있는 획기적이고도 지속적인 기술 진보가 기대된다.

참고문헌

1. Y. J. Lee, J. C. Choi, M. H. Ryou, and Y. M. Lee, *Polym. Sci. Technol.*, **24**, 603 (2013).
2. N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, and S. Komaba, *Chem. Rev.*, **114**, 11636 (2014).
3. H. Buqa, M. Holzapfel, F. Krumeich, C. Veit, and P. Novák, *J. Power Sources*, **161**, 617 (2006).
4. J. Drofienik *et al.*, *Electrochim. Acta*, **48**, 883 (2003).
5. J.-P. Yen, C.-C. Chang, Y.-R. Lin, S.-T. Shen, and J.-L. Hong, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1811 (2013).
6. H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, and X. Zhang, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3857 (2014).
7. S. S. Zhang, *J. Power Sources*, **164**, 351 (2007).
8. X. Huang, *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 649 (2011).
9. M. Yang and Hou, *J. Membranes*, **2**, 367 (2012).
10. G. Venugopal, J. Moore, J. Howard, and Pendalwar, *S. J. Power Sources*, **77**, 34 (1999).
11. M. Zhang, Q. T. Nguyen, and Z. Ping, *J. Membrane Sci.*, **327**, 78 (2009).
12. J. Y. Kim and D. Y. Lim, *Energies*, **3**, 866 (2010).
13. Z.-M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 2223 (2003).
14. D. Djian, F. Alloin, S. Martinet, H. Lignier, and J. Y. Sanchez, *J. Power Sources*, **172**, 416 (2007).
15. J. Saunier, F. Alloin, J. Y. Sanchez, and G. Caillon, *J. Power Sources*, **119**, 454 (2003).
16. H.-S. Min, J.-M. Ko, and D.-W. Kim, *J. Power Sources*, **119**, 469 (2003).
17. M.-H. Lee, H. J. Kim, E. Kim, S. B. Rhee, and M. J. Moon, *Solid State Ionics*, **85**, 91 (1996).
18. S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, *Electrochim. Acta*, **49**, 1057 (2004).
19. J. T. Lundquist, C. B. Lundsager, N. I. palmer, and H. J. Troffkin, *U.S. Patent* 4,650,730 (1987).
20. Y. Huai, J. Gao, Z. Deng, and J. Suo, *Ionics*, **16**, 603 (2010).
21. Y. M. Lee *et al.*, *J. Power Sources*, **139**, 235 (2005).
22. Y.-B. Jeong and D.-W. Kim, *J. Power Sources*, **128**, 256 (2004).
23. M.-K. Song *et al.*, *J. Power Sources*, **125**, 10 (2004).
24. H.-S. Kim, P. Periasamy, and S.-I. Moon, *J. Power Sources*, **141**, 293 (2005).
25. J. Y. Kim, Y. Lee, and D. Y. Lim, *Electrochim. Acta*, **54**, 3714 (2009).
26. J. L. Gineste, G. Pourcelly, Y. Lorrain, F. Persin, and C. Gavach, *J. Membrane Sci.*, **112**, 199 (1996).
27. K.-U. Jeong *et al.*, *Polym. Int.*, **59**, 249 (2010).
28. J. R. Kim, S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, and B. C. Kim, *Electrochim. Acta*, **50**, 69 (2004).
29. S. W. Lee *et al.*, *J. Power Sources*, **163**, 41 (2006).
30. P. Raghavan *et al.*, *J. Power Sources*, **196**, 6742 (2011).
31. Y. H. Liao *et al.*, *J. Power Sources*, **196**, 2115 (2011).
32. S.-M. Eo, E. Cha, and D.-W. Kim, *J. Power Sources*, **189**, 766 (2009).
33. M. Kim, G. Y. Han, K. J. Yoon, and J. H. Park, *J. Power Sources*, **195**, 8302 (2010).
34. P. P. Prosini, P. Villano, and M. Carewska, *Electrochim. Acta*, **48**, 227 (2002).
35. J. W. Fergus, *J. Power Sources*, **195**, 4554 (2010).
36. D. Fenton, J. Parker, and P. Wright, *polymer*, **14**, 589 (1973).
37. M. B. Armand, J. M. Chabagno, and M. J. Duclot, *Fast Ion Transport in Solids*, Elsevier, Amsterdam, p131 (1979).
38. F. B. Dias, L. Plomp, and J. B. Veldhuis, *J. Power Sources*, **88**, 169 (2000).
39. E. Quartarone and P. Mustarelli, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 2525 (2011).
40. Z. Xue, D. He, and X. Xie, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 19218 (2015).
41. S. Abbrent, J. Lindgren, J. Tegenfeldt, and Å. Wendsjö, *Electrochim. Acta*, **43**, 1185 (1998).
42. J. Song, Y. Wang, and C. Wan, *J. Power Sources*, **77**, 183 (1999).
43. K. Abraham, M. Alamgir, and D. Hoffman, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 683 (1995).
44. D.-W. Kim, B. Oh, J.-H. Park, and Y.-K. Sun, *Solid State Ionics*, **138**, 41 (2000).
45. C. A. Angell, C. Liu, and E. Sanchez, *Nature*, **362**, 137 (1993).
46. H. Liao *et al.*, *J. Membrane Sci.*, **514**, 332 (2016).
47. Q. Lu *et al.*, *J. Membrane Sci.*, **449**, 176 (2014).
48. M. Li *et al.*, *J. Membrane Sci.*, **476**, 112 (2015).