

고분자 소재 기반 변형 가능 이차 전지

Deformable Rechargeable Batteries Based on Polymer Materials

임윤지 · 임남규 · 배수중 · 송우진 | Younjee Lim · Nam Kyu Lim · Su Jong Bae · Woo-Jin Song

Department of Organic Materials Engineering, Chungnam National University,
99 Daehak-ro, Yeseong-gu, Daejeon 34134, Korea
E-mail: wjsong@cnu.ac.kr

1. 서론

오늘날 IT기술의 발전은 휴대 가능한 전자기기의 확산을 가져왔다. 한편 자원 고갈과 늘어나는 CO₂ 배출로 인한 지구 온난화 문제에 대한 인식이 심화되며 그 어떤 에너지원 보다 전지(battery) 기술에 대한 관심이 증가되고 있다. 따라서 현대사회에서 전지는 휴대용 전자기기부터 전기자동차와 같은 이동 수단까지 우리 생활 속에서 뗄 수 없는 부품이 되었고 그 역할은 점점 더 커지고 있다. 전지는 전기 장치에 전원을 공급하기 위해 전기화학반응을 이용하여 전극 물질의 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환하여 저장하는 한 개 이상의 셀(cell)로 이루어진 기기이다. 전지는 크게 일차 전지와 이차 전지로 나눌 수 있다. 일차전지는 일정 수명을 다 사용하면 다시 충전해서 쓸 수 없는 전지로 알칼리 전지, 건전지, 수은 전지 등이 있다. 이차 전지는 충방전을 통해 반복적인 재사용이 가능한 전지로 니켈-카드뮴 전지(Ni-Cd battery), 니켈-수소 전지(Ni-MH battery), 리튬 이온 이차 전지(Li-ion rechargeable battery) 등이 있다. 일반적으로 이차 전지의 핵심 구성요소로는 산화 환원(redox) 반응으로 에너지를 저장할 수 있는 전극(electrode)이 있으며, 이온의 매개체인 전해질(electrolyte)과 내부 단락을 막기 위한 다공성 고분자 분리막(separator membrane)으로 이루어진다.¹ 다양한 전지 중에서 리튬 이온 이차 전지는 지금까지 많은 연구와 개발로 대부분의 소형 전지에 전원 소자로 사용되고 있다. 최근 전기 자동차(electric vehicle)와 에너지 저장 장치(energy storage system)에 사용되는 대용량 전지와 웨어러블 디바이스(wearable device)에 삽입되는 변형 가능한(deformable) 소형 전지는 앞으로 미래의 이차 전지의 새로운 수요처가 될 것으로 예상된다.

웨어러블 디바이스란 몸에 부착하여 생체 신호를 수집하고, 이를 이용하여 사용자의 건강 상태를 체크하거나 운동 기록을 데이터화하는 장치를 총칭하며, 스마트 폰을 잇는 차세대 성장동력으로 주목받고 있다. 특히, 최근 코로나19 바이러스로 인한 팬데믹(pandemic) 상황에서 건강에 대한 관심이 증대되고 있어 웨어러블 디바이스에 대한 수요와 관심은 증대되고 있다. 하지만, 현재 상용화된 웨어러블 디바이스는 소프트한 소재위에 딱딱한 전자 소자들(반도체, 기판, 도선, 전원소자 등)을 통합시킨 형태로 여전히 사용자에게 이물감을 느껴

Author



임윤지
2017-현재 충남대학교 유기재료공학과 (학사)



임남규
2020-현재 충남대학교 유기재료공학과 (학사)



배수중
2016-현재 충남대학교 유기재료공학과 (학사)



송우진
2013 송실대학교 화학공학과 (학사)
2018 울산과학기술원 에너지공학과 (박사)
2018-2019 POSTECH (Post-Doc.)
2019-2020 Stanford University (Post-Doc.)
2020-현재 충남대학교 유기재료공학과 조교수

지게 한다. 이를 극복하기 위해서 다양한 유연/신축 소자 연구가 진행되고 있지만, 핵심 소자 중에 하나인 유연/신축 전원 소자(flexible/stretchable power device) 연구에 대한 관심은 중대형 전지 연구에 비해 관심이 부족하다. 웨어러블 디바이스에 적용이 가능한 유연/신축 이차 전지는 핵심 구성요소가 모두 변형 가능해야 하며 물리적 변형 하에서도 안정적인 성능을 보여줘야 한다. 전세계의 많은 연구 그룹들은 이를 위해 기능성 고분자 및 고분자 복합재료를 이용하여 유연/신축 이차 전지를 개발해 왔다.²

본 특집호에서는 유연/신축 이차 전지를 구현하기 위해 전지의 구성요소인 전극, 분리막, 전해질을 고분자 소재 및 고분자 복합재료를 기반한 연구 결과물에 대해 전반적으로 소개할 것이며, 향후 연구방향에 대해 전망해보고자 한다.

2. 본론

2.1 유연/신축성 전극

유연/신축 이차 전지의 개발에서 가장 많은 비중을 차지하고 있는 것은 바로 유연/신축 전극의 개발이다. 전극은 일반적으로 집전체(current collector), 전극 활물질(active materials), 도전제(conductive agent), 바인더(polymeric binder)로 구성되어 있다. 유연/신축 이차 전지의 변형에서 안정적인 전기화학 성능을 구현하기 위해서는 위의 구성 요소 모두가 유연/신축성을 갖는 새로운 소재가 개발되어야 하지만, 그 중에서도 유연/신축성 집전체의 개발이 가장 중요하다고 볼 수 있다. 집전체의 역할은 외부 도선으로부터 오는 전자를 전극 활물질에 전달하는 역할로 구리(Cu) 또는 알루미늄(Al)과 같이 높은 전기 전도도($>10^5$ S/m)를 갖는 소재가 사용된다. 유연/신축 집전체의 경우 높은 전기 전도도와 물리적 변형성까지 만족해야 하지만, 이 둘의 관계는 상충 관계(trade-off relationship)이기 때문에 모두 만족하기 어렵다. 이러한 문제를 해결하고자, 크게 2가지 전략인 버클링(buckled structure)과 고분자 복합재료(polymer composite)를 이용하여 유연/신축 집전체를 개발하였다. 버클링 전략은 전도성이 있는 소재를 미리 신축한(pre-stretched) 기관 위에 코팅하는 방식이다. 단순하게 신축성 고분자 표면 위에 전도층을 만드는 방법으로, 제조과정이 복잡하고 신축 방향의 한계 등의 문제로 인해 상용화의 어려움이 있다. 두 번째 방법인 고분자 복합재료는 고분자 매트릭스(matrix)에 전도성 필러(conductive filler)가 분산된 형태로 고분자 소재는 유연성과 전도성 필러는 전자 경로(electron pathway)를 제공한다. 고분자 매트릭스 내에 전도성 필러를 도입하므로 본질적(intrinsic)으로 유연/신축성을 부여하여 신축 방향에 제한이 없고 간단하게 만들 수 있는 장점이 있다. 그러나 신축성과 전기 전도성 사이의 상충 관계를 해결하는데

어려움이 있다. 예를 들어 탄성체의 양이 많아지면 낮은 전도성을 보이고 전도성 필러의 양이 많아지면 딱딱 해지기 때문에 물리적 성능의 저하를 초래한다.²

김병수 연구진은 유연/신축성을 갖는 고분자로 음전하를 띠는 폴리우레탄(polyurethane)과 전기전도성이 우수한 양전하를 띠는 금 나노입자(Au nanoparticles)를 합성하고, 정전기적 인력을 통해 혼합하여 잘 분산된 고분자 복합재료 용액을 만든 후에, 금 나노입자의 양을 조절하여 전도성 용액과 신축성 용액으로 번갈아 필터하여 전극의 수평방향과 수직방향 모두 높은 전기 전도도를 갖는 신축성 전극을 개발하였다(그림 1a).³ 개발된 신축성 집전체 위에 전극 활물질을 도포하고, 이를 변형 가능한 이차 전지에 응용하여 0.5 A g⁻¹의 전류밀도에서 100 mAh g⁻¹의 충방전 용량과 1,000 사이클 이후에도 96%의 높은 사이클 유지력을 보여주었다. 또한, 30% 신축에서도 초기 대비 70%의 용량 유지율을 보임으로 변형 가능한 이차 전지의 가능성을 보여주었다(그림 1b).³

2.2 유연 고분자 전해질

기존의 이차 전지의 이온 전달은 액체 전해질을 사용하

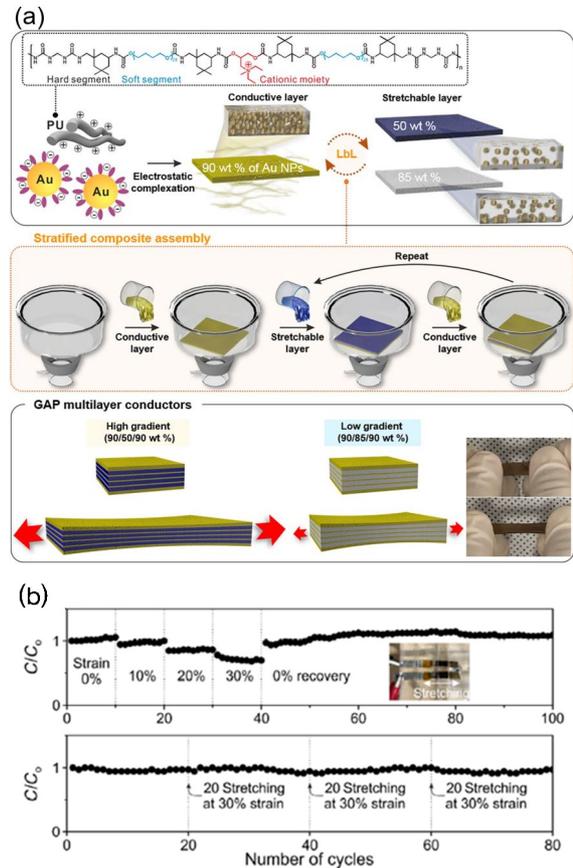


그림 1. (a) GAP 고분자 복합재료 제조 계략도, (b) GAP 전극을 통한 신축성 이차 전지 전기화학 평가.³

왔다. 리튬 이온 전지의 경우 유기 용매 기반 전해질을 사용하며, 이는 전지의 반복적인 변형 하에서 전해액의 누액 문제와 화재를 유발할 수 있다. 특히 웨어러블 디바이스는 몸에 부착하여 작동하기 때문에 안전성은 그 무엇보다 중요하다고 할 수 있다. 이러한 문제로 유연/신축 이차 전지에서 액체 전해질을 유연/신축하며 높은 이온 전도성을 갖는 고분자 전해질로 대체하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 고분자 전해질의 이온 전달은 VTF(Vogel-Tamman-Fulcher) 관계에 의해 결정된다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다. VTF 방정식은 고분자 전해질의 유리전이 온도(T_g)가 낮을수록 이온 전도도가 높아진다는 것을 나타낸다. 이로 인해 지난 40년 동안 고분자 전해질 연구의 핵심은 이온 전도도를 향상시키기 위해 고분자 전해질의 T_g 를 줄이는 데 중점을 두었다. 하지만 고분자의 T_g 를 낮추는 것은 기계적 강도에 해를 끼치므로 T_g 가 낮은 고분자 전해질은 기계적 변형에서 단락을 초래할 수 있다. 따라서 기계적 강도와 이온 전도성이 우수한 고분자 전해질 개발은 여전히 어려운 과제이다.⁴

고분자 전해질에서의 이온전도성과 기계적 성질과의 균형을 맞추기 위해서 몇 가지 방안을 채택하였다. 가장 좋은 방안은 폴리 스타리엔(polystyrene, PS) 블록이 기계적 강도를 제공하고 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene, PEO) 블록이 이온 전도성을 제공하는 PS-PEO 블록 공중 합체를 사용하였다. 또 다른 방안으로는 나노 스케일상 분리(nanoscale-phase separation), 머리카락형 나노 입자와의 가교(crosslinking with hairy nanoparticles), 세라믹 필러 추가(addition of ceramic fillers) 등이 있다. 그러나 현재까지 이러한 모든 방안은 단단한 전해질을 생성하므로 순운성 및 유연/신축 전지의 필요한 응용 분야에는 적합하지 않다. 현재의 유연/신축 전지는 기계적으로 약한 겔 전해질(gel electrolyte) 또는 액체 전해질(liquid electrolyte)을 포함하며, 이는 웨어러블 디바이스에서 사용할 수 없으며, 안전성을 위협하여 그 사용에 제약이 따른다(그림 2a).⁵

Zhenan Bao와 그 연구진은 물리적 안전성과 이온 전도도의 상충 관계를 초분자(supramolecular) 설계를 통해 효과적으로 조절하여 웨어러블 디바이스에 사용 가능한 유연/신축 리튬 이온 이차 전지를 개발하였다. 개발된 초분자 고분자 전해질은 리튬이온 전도도를 제공하는 낮은 T_g 의 polyether와 물리적 안전성을 부여하는 2-ureido-4-pyrimidone(UPy)로 이루어져 있으며, 이는 상온에서 높은 이온 전도도($1.2 \pm 0.21 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)를 보였다. 개발된 고분자 물질을 전해질과 바인더에 응용하여 전극과 전해질의 모듈러스(modulus) 맞추어 물리적 변형 하에서 계면의 안전성을 확보하여 유연/신축 이차 전지를 70%까지 신축하여도 안정한 전기화학적 성능 뿐만 아니라 LED와 같은 디바이스가 작동되는 것을 확인하였다(그림 2b).⁵

2.3 유연 분리막

이차 전지에서 분리막의 역할은 전극 사이의 물리적, 전기적 접촉을 막아주는 동시에 이온의 이동 통로를 제공한다. 대부분의 유연/신축 이차 전지의 연구는 전극 개발에 집중되어 있지만, 이차 전지의 핵심 소재 중에 하나인 유연/신축 분리막에 대한 연구는 큰 관심을 받지 못하고 있다. 대부분의 유연/신축 이차 전지 연구에서는 고분자 전해질(gel polymer electrolyte, GPE)을 분리막의 용도로 사용하였다. 그러나, GPE의 경우 액체 전해질 보다 10배 정도 낮은 이온 전도도로 전지의 전기화학적 성능을 저하를 나타내며, 반복적인 물리적 변형에서 내부 단락을 유발할 수 있기에 전지의 안전성을 위협하는 단점을 가지고 있다. 때문에 고분자 소재를 기반으로 유연/신축 분리막의 개발은 변형가능 이차 전지의 안전성을 확보하며 전지의 성능을 향상시킬 수 있기에 매우 중요하다.

Yi Cui와 그의 공동연구진은 고분자 소재로 polyurethane/polyvinylidene fluoride(PU/PVDF)를 사용하고 전기 방사(electrospinning)방법을 통해 유연하고 신축성이 있는 분리막을 개발하였다. 개발된 분리막은 전기 화학적 안전성, 고 신축성, 리튬 이온 전도도, 화학적 안전성을 다양한 분석으로 확인하였고, 이를 신축성 리튬 이온 전지와 슈퍼 캐패시터에 적용하여 전원 소자에 안전성 및 성능을 확보하였다(그림 3a).⁶

박수진 연구진은 폴리 스타리엔 뷰타디엔(poly(styrene-butadiene-styrene rubber, SBS) 소재를 사용하고 대량 생산이 가능한 비용매 유도 상분리법(nonsolvent-induced phase separation, NIPS)을 이용하여 높은 신축성(270% strain)과 고 다공성(60%)을 갖는 신축성 분리막을 개발하였다. 연구진이 사용한 NIPS방법은 고분자 상전이 방법 중에 하

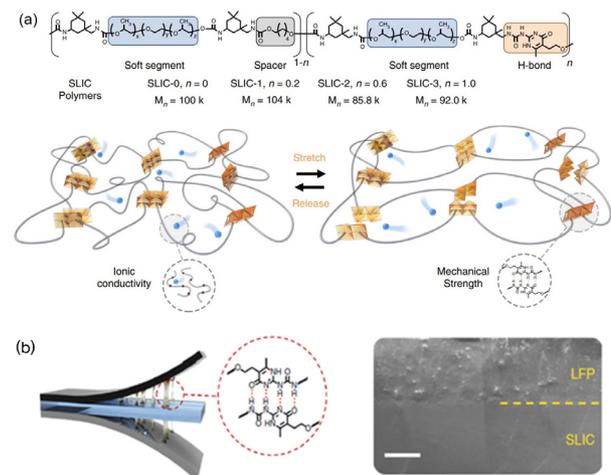


그림 2. (a) 리튬 이온 전도성 초고분자 구조와 리튬 이온 이동 매커니즘, (b) 개발된 고분자 전해질과 바인더 재료의 결합 모식도와 주사현미경 단면 사진.⁵

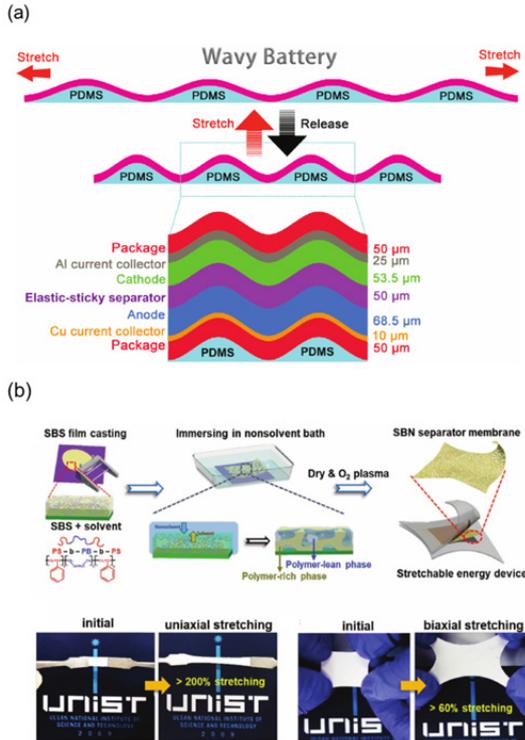


그림 3. (a) PU/PVDF 신축성 분리막을 기반으로 한 신축성 이차 전지 모식도,⁶ (b) 상 분리법을 이용한 신축성 분리막 제조 계략도와 개발된 분리막의 단축 및 다축 신축 사진.⁷

나로서, 고분자를 양용매(good solvent)를 용해시킨 후 이를 일정하게 성형 후 비용매(poor solvent)에 넣는다. 이 때 용매와 비용매 확산이 일어나고 고분자의 침전으로 양용매가 차지하는 부분에 기공이 생기는 방법이다. 본 연구에서 개발된 신축성 분리막의 경우에 유연성 리튬 이온 이차 전지와 신축성 수계 전지에 적용하여 그 응용성을 확인하였다(그림 3b).⁷

3. 결론

유연/신축 이차 전지에 대한 연구는 활발히 진행되고 있지만 여전히 웨어러블 디바이스 적용하기에는 낮은 에너지 밀도, 장기 수명 특성, 복잡한 공정과 같이 많은 해결해야 할 문제점이 남아 있다. 특히나, 현재 상용화된 리튬 이차 전지 대비 상대적으로 낮은 에너지 밀도는 앞으로 반드시 해결해야 할 문제이다. 또한 유연/신축성을 확보하면서 수분 및 공기에 높은 차단력($<10^{-4}$, water vapor transmission rate, WVTR)을 갖는 봉지막 개발은 매우 중요하다고 할 수 있다. 이러한 문제점을 해결하고 진정한 유연/신축 이차 전지를 개발하기 위해서는 고분자에 대한 심도 높은 이해와 전기화학적 이해가 동시에 필요하다.⁸

참고문헌

1. N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, *Mater. Today*, **18**, 252 (2015).
2. W. Song, S. Yoo, G. Song, S. Lee, M. Kong, J. Rim, U. Jeong, and S. Park, *Batter. Supercaps*, **2**, 181 (2019).
3. M. Gu, W. J. Song, J. Hong, S. Y. Kim, T. J. Shin, N. A. Kotov, S. Park, and B. S. Kim, *Sci. Adv.*, **5**, eaaw1879 (2019).
4. A. M. Stephan, *Eur. Polym. J.*, **42**, 21 (2006).
5. D. G. Mackanic, X. Yan, Q. Zhang, N. Matsuhisa, Z. Yu, Y. Jiang, T. Manika, J. Lopez, H. Yan, K. Liu, X. Chen, Y. Cui, and Z. Bao, *Nat. Commun.*, **10**, 5384 (2019).
6. W. Liu, J. Chen, Z. Chen, K. Liu, G. Zhou, Y. Sun, M. S. Song, Z. Bao, and Y. Cui, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1701076 (2017).
7. M. Shin, W. J. Song, H. Bin Son, S. Yoo, S. Kim, G. Song, N. S. Choi, and S. Park, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1801025 (2018).
8. W. J. Song, S. Lee, G. Song, and S. Park, *ACS Energy Lett.*, **4**, 177 (2019).