



리튬고분자 2차전지의 연구동향

Research Trend of Lithium Polymer Secondary Battery



선 양 국

한양대학교 응용화학부 교수
yksun@hanyang.ac.kr

약력 : 서울대학교 화학공학과 (공학박사)
서울대학교 화학공학과 (공학석사)
전남대학교 화학공학과 (공학사)
정보통신신소재연구센터장

1. 서론

전자기술의 진보는 진행속도가 늦은 편이다. 납축전지가 사라진 것이 1850년대이고 만간 건전지의 원형인 Leclanche 전지가 연구되어 성공한 것이 1860년대이며 1899년에는 니카드 전지(Ni-Cd) 2차전지가 등장했다. 그 이후 진보는 있었지만 좀처럼 그 범위를 크게 벗어나지는 못했다. 같은 전자기기 첨단분야에 사용되고 있는 반도체 디바이스(device)와 비교해서 전지의 역사는 놀랍도록 길다. 오랜 기간 그 시기를 거쳐서 1980년대 말부터 휴대용 전자기기의 급속한 보급에 따라 그 전원으로 사용되어지는 고성능 소형 2차전지 수요가 급격히 증가하여 니켈수소(Ni-MH) 2차전지가 개발되어 시장에 등장하게 되었다. 1991년 Sony사가 리튬 2차전지를 상업화한 이후 그 수요가 폭발적으로 증가하고 있으며, 최근에는 안정성이 우수하며 높은 에너지 밀도를 갖는 고성능 리튬 2차전지 개발이 세계 각국에서 경쟁적으로 이루어지고 있다.

특히 가벼우면서도 오래 사용할 수 있고, 안전성과 신뢰성이 겸비된 고성능 소형 2차전지의 개

발이 절실히 요청되고 있는 가운데, 휴대용 전자기기의 표준전지로 리튬 2차전지가 자리를 굳혀가고 있으며, 고성능, 신뢰성이 높은 2차전지에 대한 개발이 한층 가속화되고 있다. 특히 전자기기의 경박 단소화, 고성능화 및 사용자의 안전성 향상 요구에 따라 Sony, Matsushita, Sanyo 등의 일본 전지업체들은 안정성이 향상된 리튬폴리머 2차전지 양산을 시작하였으며, 그 리튬 2차전지의 개발추이도 이온전지에서 고분자전지로 발전되어가고 있다.

리튬 2차전지는 리튬이온전지(LIB), 리튬고분자전지(LPB)로 구분되며 이 두 전지의 작동원리는 같으나 사용되는 전해액이 다르다. 리튬고분자전지는 사용되는 음극에 따라 리튬이온고분자전지(LIPB)와 리튬메탈전지(LMP)로 나눌 수 있다. 미국 Bellcore사가 개발한 LIPB와 같은 개념의 고분자전지를 플라스틱 리튬이온전지(PLI)라고 부른다. 각 전지시스템에 사용되는 전극과 고분자재료들을 정리하여 Table 1에 나타내었다. 본 고에서는 이러한 특징을 갖는 리튬고분자 2차전지를 중심으로 최근의 연구결과와 향후 연구동향을 고찰하고자 한다.

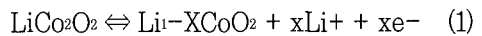
2. 리튬 2차전지

리튬은 주기율표상에서 수소, 헬륨 다음에 위치하는 금속으로 지구상에 존재하는 가장 가벼운 금속으로 밀도가 낮고(0.54g/cm³), 표준환원 전위가 매우 낮아(-3.045VSHE)고 에너지 밀도를(3861g, 2062mAh/l) 갖는 전지의 전극재료로서 가장 각광받는 재료이다. 그러나 활성이 커서 수용액 중에서는 물과 격렬하게 반응하기 때문에, 전해질로 용융염(molten salt), 무기 및 유기 전해액인 비수용액을 사용한다. 하지만 리튬은 이러한 비수용액 전해액과도 반응하여 리튬금속과 전해액 사이에 부동태 피막(passivating film)을 형성한다. 충/방전 동안 리튬이온 표면에 리튬이온이 흡착(deposition)과 용해(dissolution)를 반복함에 따라 부동태 피막 형성과 파괴에 의해 용해가 불균일하게 일어난다 [1,2]. 이 때문에 용량감소가 발생하고 그 전류 충방전시 수지상(dendrite) 생성에 의해 단락(short)이 일어나 안전성에 큰 문제가 되고 있으며, 이러한 문제 때문에 리튬메탈전지(LMP)가 현재까지 상업화되지 못하고 있다[3,4]. 1980년대 말에 이러한 문제 해결을 위해 음극재료인 리튬금속 대신에 탄소를 도입하였다. 탄소전극은 리튬이온의 삽입(intercalation)과 탈리(deintercalation)반응을 이용하기 때문에 안전성과 사이클 특성이 크게 향상되었으며, 이를 바탕으로 1991년 Sony사가 리튬이온 2차전지를 상업화에 이르게 되었다. 리튬금속보다 탄소재료의 전극전위가 높은 단점은 전위가 높

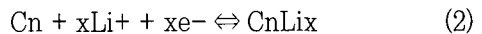
은 양극 재료를 사용함으로써 해결할 수 있었다.

일반적으로 전지를 구성하고 있는 요소를 크게 양극, 음극, 그리고 전해질로 구분할 수 있고 한 전지가 적절한 성능을 발휘하기 위해서는 위의 세 구성요소가 각기 제 특성을 발휘할 수 있어야 하면 또한 서로 조화를 이루어야 한다. 리튬이온 2차전지는 용량은 리튬금속에 비해 작으나 안전성이 확보된 탄소계 음극을, 양극으로는 리튬이온의 공급원이며 전지화학적 변화에 구조가 안정하며 전극전위가 높은 LiCoO₂를, 높은 전압에서도 분해가 일어나지 않는 카보네이트계 유기용매 전해질과 양극과 음극의 단락을 방지하는 폴리에틸렌(polyethylene)계 세퍼레이타로 구성되어 있다. Figure 1에 리튬 2차전지의 작동원리를 개략적으로 표시하였으며 양극과 음극에서 일어나는 전기화학반응은 다음과 같이 표시할 수 있다.

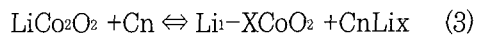
- 양극



- 음극



- 전체 반응식



충전시 양극인 LiCoO₂의 층상 구조 내에 존재하는 리튬이온이 탈리 후 전해질을 통과하여 탄소의 층상구조 속으로 층간삽입된다. 통상적으로 완전 충전시 LiCoO₂의 절반에 해당하는 리튬이(x=0.5) 탈리되며, 탄소재료는 그 반대로 각 층마다 리튬이

Table 1. 리튬 2차전지 종류 및 구성요소

구분	양극	음극	전해질	개발사 및 시기
리튬이온(LIB)	LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄	탄소	유기 전해질	Sony, 1991
리튬이온고분자(LIPB)	LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄	탄소	(겔)고분자전해질	Sony, Matsushita 1999
리튬메탈고분자(LMP)	금속산화물, 황(화합물)	리튬금속	고분자전해질	개발중



층간 삽입된다. 전지의 수명은 이 탈리된 리튬이온이 전극재료 내부에 얼마나 가역적으로 삽입/탈리되는가에 의존하며, 또한 충/방전 속도는 전해액내를 통과하는 리튬이온의 전도도와 전극 활물질 분말 내부로의 확산속도에 달려 있다.

3. 차세대 전지

리튬이온전지를 고성능 2차전지 제1세대로 하면, 탄소 음극 금속산화물 양극을 그대로 사용하고 액체 전해질 대신 고분자 전해질을 사용한 리튬고분자전지가 제2세대의 위치가 부여된다. 또한 음극에 탄소 대신 금속 리튬과 고분자 전해질을 사용한 리튬메탈고분자전지가 제3세대로 대기하고 있다. 제2세대 전지로는 금속 케이스 대신에 경량의 알루미늄 다층 플라스틱 필름을 사용할 수 있어, 전지 전체 에너지 밀도 증대와 전지형상의 자유성을 가능하게 한다. 난연성 고분자 전해질을 사용하여 안정성 향상도 기대할 수 있다. 제3세대 리튬메탈전지는 2세대 전지의 우위성에 더해 전지계 자

체로의 고 에너지화가 기대된다. 여기서는 고용량으로 활성인 금속 리튬 음극을 안전하게 사용하기 위한 기술개발이 요구되고, 금속산화물 양극을 뛰어넘는 고용량 양극 재료 개발이 요구된다.

전지기의 경박단소화 추이에 따라 리튬이온 전지도 원통형에서 각형으로 수요가 증가하고 있으며, 리튬고분자전지 수요도 점차 증가하고 있다. 리튬이온전지 세계시장은 일본의 Sony를 선두로 Matsushita, Sanyo, ATB가 전세계 시장의 80%를 차지하고 있고 그 뒤를 이어 GS Melcotec, NEC Mobile, Hitachi Maxwell과 한국의 LG화학, 삼성SDI 등의 기업들이 추격하고 있다. 일본 선진업체들의 개발방향은 각사의 우위기술 보유 정도에 따라 각기 다른 방향으로 개발하고 있는데, 이를 Table 2에 나타내었다. 리튬이온전지의 각형 기술이 약한 Sony와 Matsushita 등은 고분자전지인 LIPB나 PLI(Plastic Lithium Ion) 전지개발에 적극적인 반면 각형 기술이 강한 Sanyo나 GSM 등은 리튬이온전지 각형의 박형 전지인 NCB(New Concept Battery) 개발에 주력하고 있다. 최근 리튬이온전지 시장의 선두를 탈환한 Sanyo는 NCB 뿐만 아니라 LIPB를 적극적으로 개발하고 있다.

향후 개발에 예상되는 차세대 전지와 그 중량에너지 밀도를 연도별로 표시하여 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에 나타낸 것과 같은 차세대, 고용량 전

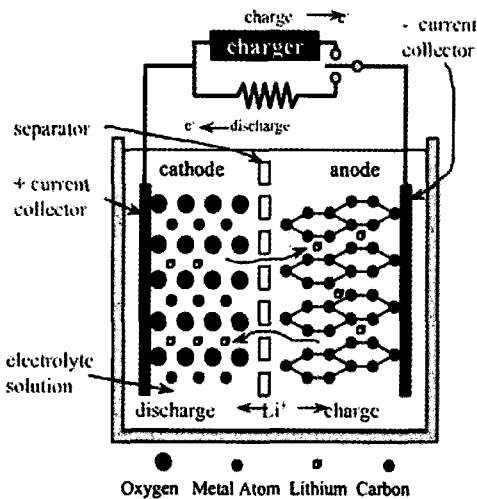


Figure1. 리튬이온 2차전지의 구조와 작동원리

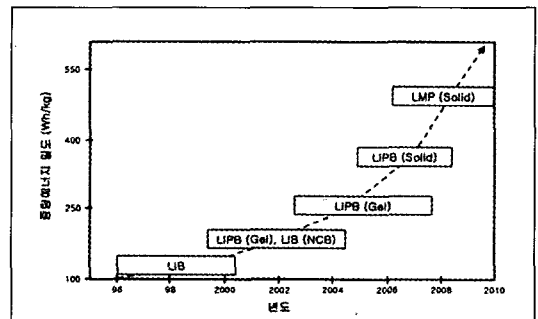


Figure2. 리튬 2차전지의 에너지밀도 발전 예상도

Table 2. 일본전지 생산회사들의 리튬 2차전지 기술 수준 비교표

구 분	이온전지		NCB	폴리머전지	
	원통형	각형		LIPB	PLI
Sanyo	★★	★★★★	☆☆	◎	△
Sony	★★★★	☆☆	☆☆	◎	-
Matsushita	★★★★	☆	☆☆	-	◎
ATB	★★	☆☆☆	★★	-	◎
GSM	☆	★★★★	★★	○	-

★★★★ : 보유기술 매우 우수 ☆ : 보유기술 매우 열세
 ★★★ : 보유기술 우수 ◎ : 적극적
 ☆☆☆ : 보유기술 보통 ○ : 보통
 ☆☆ : 보유기술 열세 △ : 소극적

지개발을 위해서는 그 구성요소 부품인 전극재료와 고분자 전해질 개발이 필수적인데 이들의 개발 역사와 향후 개발이 예상되는 재료에 대해 고찰해 보겠다.

3.1. 양극 재료

리튬 2차전지에 사용되는 양극재료는 (1) 리튬이온

에 대한 고용한계가 넓어야 하고, (2) 리튬과 가역적인 반응이 가능하여야 하고, 층간 삽입/탈리시 부피 변화가 적어야 하며, (3) 이온 및 전자전도가 커야하고, (4) 환경 친화적이며 저가격이어야 한다. 이러한 이유로 층상, 혹은 2차원 터널 구조를 갖는 스피넬계 화합물이 연구되어 왔으며, 이중 층상 구조를 갖는 $LiCoO_2$ 와 3차원 구조를 갖는 $LiMn_2O_4$ 가 상업화되어 사용되어지고 있다. 최근까지 가장 많이 연구된 양극 재료는 리튬의 삽입/탈 리가 가능한 금속산화물이었으나, 최근에는 전극전위는 낮으나 이론용량이 큰 황과 유기 황화합물계가 미국과 일본을 중심으로 활발히 개발되고 있으며, 용량은 낮으나 얇고 형상이 자유로운 전도성 고분자도 연구되고 있다. 이러한 양극 활물질의 개발 추이를 Figure 3에 나타내었다.

3.1.1. 금속 산화물

리튬 2차전지의 양극재료로 최초로 제안된 것은 층상구조를 갖는 전이금속 황화물(MoS_2 , TiS_2)이었으나[5,6], 황의 전기음성도는 2.5로 낮기 때문에 탄

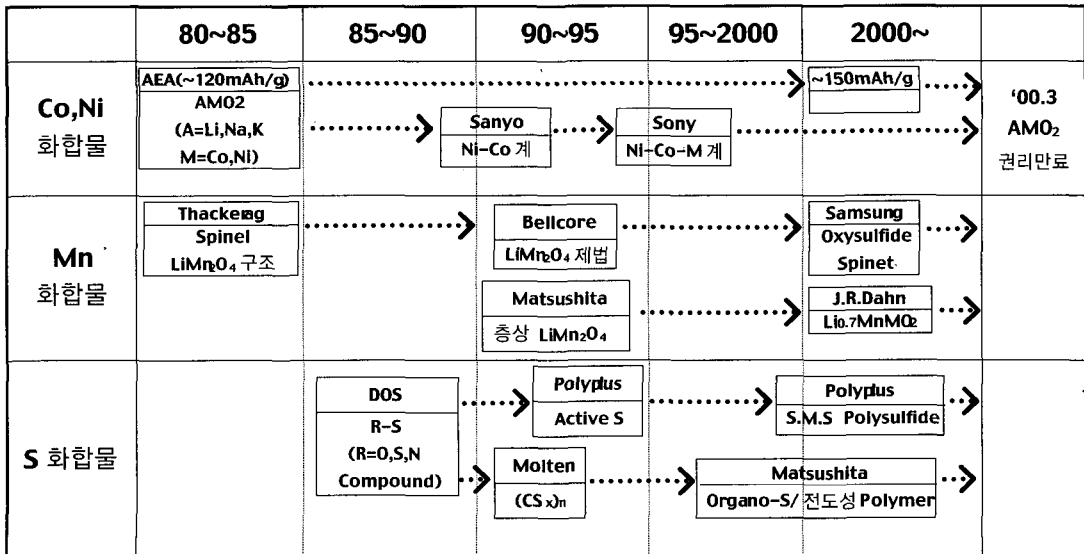


Figure 3. 양극 활물질 종류 및 개발 추이



소를 음극으로 사용시 전극전위가 낮아 실용화에 어려움이 있었다. 따라서 전기음성도가 3.5로 높은 산소를 사용한 전이금속 산화물은 전극전위가 높아 에너지밀도가 크기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 현재 활발하게 연구개발되고 있는 양극재료로서 LiNiO_2 , $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 및 LiMn_2O_4 [7-14]을 들 수 있다. 현재 사용화 중인 LiCoO_2 는 안정된 충/방전 특성과 평탄한 방전전압 특성이 뛰어난 물질이나, Co는 매장량이 적고 고가인 데다가 인체에 대한 독성이 있기 때문에 다른 양극 재료 개발의 필요성이 대두되었다. $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 는 LiCoO_2 의 가격문제와 LiNiO_2 의 합성과 안정성 문제를 동시에 해결할 재료로 170 mAh/g 이상의 고용량을 보고하고 기대를 모았으나, 그 열적 안정성의 미확보로 상업화되지 못하고 있는 실정이다. 또한 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 는 제법과 Ni양에 따라 각각 다른 전기화학적 거동을 보고하고 있다. Mn 재료중 스피넬 구조를 갖는 LiMn_2O_4 는 다른 재료에 비해 가격이 저렴하고(Mn의 매장량은 Co의 600배, 가격은 Co의 1/50), 우수한 열적 안정성을 가지며 인체에 무해하기 때문에 활발하게 연구되어왔다. 또한, 망간 산화물은 1차전지 재료로서 오랜 세월 사용된 실적이 있는 검증된 재료이기도 하다. 그러나, 스피넬 구조를 갖는 LiMn_2O_4 는 이론용량이 148 mAh/g 정도로 다른 양극 산화물에 비해서 작고, 3차원 터널 구조를 갖기 때문에 리튬이온의 삽입·탈리시 확산저항이 커서 확산계수가 2차원 구조를 갖는 LiCoO_2 와 LiNiO_2 에 비해 낮으며, 얇-텔러 효과(Jahn-Teller distortion) 때문에 사이클에 따른 충/방전특성이 좋지 않다[15,16]. 특히, 55°C 이상의 고온특성은 LiCoO_2 에 비해 매우 열악하여, 아직 실제 전지에는 널리 사용되고 있지 못하다[17,18]. 따라서 망간산화물로서 갖는 장점을 살리면서도 위의 문제점들을 극복할 수 있는 재료로 층상결정구조를 갖는 이산화

망간(MnO_2)이 연구되어 왔다[19-20]. 층상 결정구조를 갖는 이산화망간은, 이론적으로 Mn에 대해서 Li이 1당량 만큼 충/방전 될 수 있으므로 스피넬형 이산화망간에 비해서 대략 2배의 이론용량(285 mAh/g)을 갖고, LiCoO_2 나 LiNiO_2 와 마찬가지로 2차원적인 층간 공간을 통해 Li^+ 이온이 확산되므로 높은 전류밀도를 가져 높은 출력을 낼 수 있는 전극 재료로의 활용이 기대된다. 하지만, 층상 결정구조인 Li_xMnO_2 도 리튬 2차전지의 양극재료로서 사용될 경우 충/방전이 반복됨에 따라 층상구조에서 스피넬 형태 상전이 되며, 이로 인해 용량감소가 발생하여 실제 전지에서는 사용할 수 없게 된다.

[19,20]. 최근에 고용량 양극 활물질 개발을 위해 많은 연구자들이 다양한 종류의 연구를 진행시켜 왔으나, 위에서 기술한 세 종류의 결정질 물질에 버금가는 재료를 아직까지는 개발하지 못하고 있다.

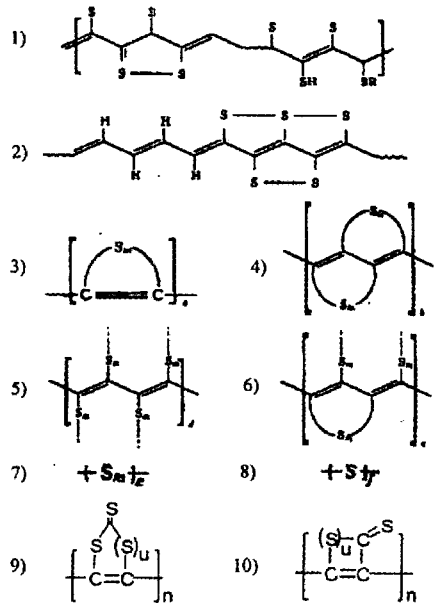


Figure4. 황과 유기황화합물 종류 및 구조

3.1.2. 황 화합물

최근 유기 황 화합물의 리튬 전지에의 응용이 연구되고 있다. 황 화합물은 특히 방전시 음극의 리튬금속과 함께 황-리튬금속 복합체를 형성하여 1675 mAh/g의 높은 이론용량을 가진다. 초기에 Chang에 의해 연구된 카본 모노설파이드(carbon monosulfide)는 낮은 에너지 밀도를 나타내었다 [23], 이후 De Jonghe에 의해 이산화황(disulfide) 물질을 이용한 양극 재료로의 응용이 시도되었다[24]. 그리고, 최근에는 Moltech에서 개발한 polycarbon-sulfide 물질과 Polyplus에서 사용하는 활성황(active sulfur), 그리고, N.Oyama와 공동 연구자들에 의해 연구된 이산화황 일종인 DMCT(Dimercaptotriazole)와 폴리아닐린(polyaniline)으로 이루어진 복합체 전극 등이 대표적인 유기 황화합물계 물질이다[25-27]. 지금까지 알려진 대표적인 리튬 2차전지용 양극 활물질인 황(sulfur)과 유기황 화합물들은 Figure 4에 나타낸 1)~10) 등의 구조를 가진 재료이며 리튬에 대해 약 2 V의 고유한 전지전압을 나타낸다.

Polyplus에서 개발한 활성 황을 이용한 양극재료는 그 이론 용량이 2400 Wh/Kg으로 어떠한 다른 물질보다도 뛰어난 특성을 가지고 있다. 그러나, 실제 전지에 사용시 충/방전에 따른 산화/환원 반응에 참여하는 황(sulfur)의 이용률이 낮으며, 또한 산화/환원반응시에 황의 전해질로의 유출 정도가 커서 사이클 수명(cycle life)이 저하되어 상업화에 큰 걸림돌로 대두되고 있다. Moltech에서 개발된 Polycarbon-sulfide계 양극재료는 일반적인 황계의 물질이 충/방전시에 일어나는 황의 전해질로의 유출이 없어 안정된 사이클 수명 특성을 보이는 하지만, 고온 안전성의 문제로 인해 최근에는 Polycarbon-sulfide계를 포기하고 활성 황을 이용한 리튬설파 전지 연구에 주력하고 있다.

Oyama와 그의 공동 연구자들에 의해 개발된 양극 복합체는 200 Wh/Kg 이상의 중량에너지밀도를 보인다[28]. 그러나, 이 복합체 역시 전극을 만들었을 때 유기 황이 충/방전에 따른 전해질로의 유출되는 특성이 관찰되고 있으며, 중량에너지밀도는 높으나 아직까지 부피에너지밀도는 높지 않다. 황과 황 화합물을 사용한 리튬2차전지는 위에서 언급한 열악한 사이클 수명 특성 때문에 현재까지는 상용화되지 못하고 있다.

3.2 음극 재료

리튬 2차전지의 음극재료는 1989년 캐나다의 Moli Energy가(양극으로 MoS₂ 사용) 리튬메탈을 사용한 전지를 제조하여 일본 NTT에 판매한 제품이 사용중 폭발하는 사고로 인해 생산을 중지하였다. 이러한 리튬메탈의 위험성은 탄소계 재료로 대체함으로써 전지의 안정성 문제를 해결하였다. 초기에 상품화된 음극 탄소재료는 코크스(cokes)가 쓰였으나, 현재는 meso phase pitch계 탄소섬유(MCF)나 meso carbon micro beads(MCMB)를 흑연화한 탄소 및 천연흑연, 수지소성 탄소 등이 실용화되어 전지의 에너지를 향상시키고 있다. 그러나 흑연계 탄소의 이론용량은 372 mAh/g으로 고용량화에 한계가 있어 새로운 구조의 탄소재료가 활발히 연구되고 있다. 연구대상은 흑연, 유기물 소성체, 기상성장 탄소, 카본블랙(carbon black), 탄소섬유, 구상탄소 등 다방면에 걸쳐 있으나, 그 용량에 한계가 있었다. 최근에는 고용량 음극 활물질로 방전용량이 600~900 mAh/g을 갖는 질화물인 Li_{3-x}CoxN[29]와 600 mAh/g 이상의 방전용량을 보이는 비정질 SnO_x, Sn₃P₂O₇, Sn_{1-x}Si_xO₂[30-33] 등을 사용하고자 하는 시도가 보고되고 있다. 그 밖에도 최근에 연구되어지고 있는 음극재료로는



스피넬 구조를 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [34-35]와 금속간 화합물인 Li_xInSb [31-33], Li_xSi_y [34, 35], $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{Cr}_z$ [36], $\text{Na}_{0.25}\text{MoO}_3$ [37]등의 고용량 물질들이 차세대 음극재료로 구미를 중심으로 활발히 연구되고 있다. 이중에서도 최근 가장 각광을 받는 고용량 질화물에 관해 고찰해 보고자 한다.

3.2.1. 질화물 음극

질화물 음극은 크게 두 그룹으로 분류할 수 있다. 그 하나는 역형석형의 구조를 가지는 질화물로서, Li_7MnN_4 와 LiFeN_2 등이 보고되고 있으나, 이들은 150~200 mAh/g의 작은 방전용량을 보이기 때문에 큰 주목을 받지 못하고 있다. 다른 하나는, Li_3N 구조를 갖는 리튬전이금속 질화물로, Li 일부가 다른 원소로 치환한 물질인 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$, $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$, $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{N}$ 의 3개가 있다[29]. 3개의 화합물의 X선 회절 패턴은 거의 차이는 없으나, 그 Li 탈리/삽입 거동은 다르다. Li_3N 은 Li과 N으로 이루어지는 층과 그 층 사이에 존재하는 Li만의 층으로 이루어지고 있다. Co, Ni, Cu는 Li-N 층 사이의 Li 자리에 들어가게 되는데, 이때의 고용체 생성범위는 Co: $0 < x < 0.5$, Ni: $0 < x < 0.6$, Cu: $0 < x < 0.4$ 이다. 이들은 200~900 mAh/g의 방전용량을 보이고 있어 차세대 고용량 음극 물질로 사용될 수 있을 것으로 기대된다. 특히 최근에 마쓰시다는 음극으로는 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 을 양극으로는 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 를 사용한 고용량 프로토타입(prototype) 전지를 만들어 그 성능을 발표하기도 하였으나, $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 은 질화물인 관계로 공기 중에서 가공 처리하기는 아직도 곤란한 문제점을 안고 있다.

3.3 고분자 전해질

1973년 프랑스의 Armand에 의해 폴리에틸렌(polyethylene oxide, PEO)계 고체 고분자 전해질

의 리튬 이차전지로의 적용가능성이 제시된 이후[6], 지금까지 고체 고분자 전해질에 대한 합성과 전기적 특성에 관한 많은 연구가 활발히 진행되어 왔다[43-46]. Figure 5에 지금까지 연구된 고분자 전해질의 개발추이를 나타내었다. 전통적인 PEO계 고체 고분자 전해질은 상온에서 큰 결정성을 보이기 때문에, 이 때의 이온 전도도를 2차전지에 응용하기에는 다소 낮은 값을 나타낸다. 따라서, 전기자동차와 같은 고온 2차전지용 전해질로의 연구가 진행되고 있으며, 특히 전기자동차용 리튬고분자2차전지 개발을 위해 결성된 USABC(United State Advanced Battery Consortium)의 참여기업인 3M과 HYdro-Quebec 등은 가소제를 사용하지 않은 PEO계 고체 고분자 전해질을 적용한 리튬2차전지 개발에 박차를 가하고 있다. 한편으로는, 고체 고분자 전해질을 상온에서 휴대용 기기에 적용하기 위한 방편으로, PEO의 결정성을 파괴함으로써 상온에서의 이온 전도도를 향상시킬 수 있는 새로운 분자구조의 설계 및 합성에 초점을 맞추어 연구가 수행되어 왔다. 이들의 대표적인 고분자에는 poly(bis(methoxy ethoxy)ethoxy)phosphazene [MEEP] 등이 있으나, 이들의 연구결과 역시 리튬2차전지에서 요구하는 이온 전도도($\sim 10^{-3}$ S/cm)와 기계적 물성을 만족시키지 못하였다. 따라서 최근에는 액체 전해질을 매트릭스 고분자 내에 고정화시킨 겔 고분자 전해질에 대한 연구가 광범위하게 진행되고 있다[47].

전해액이 첨가된 겔 고분자 전해질들은 상온에서 10^{-3} S/cm 이상의 높은 이온 전도도를 보이며 필름특성도 우수한 것으로 보고되고 있으며, 대표적인 겔 고분자 전해질 시스템에는 PEO계, polyacrylonitrile(PAN)계, poly(vinylidene fluoride)(PVdF)계, acrylate계 등이 있으며, 특히 미국의 Bellcore사는 vinylidene fluoride(VdF)와 hexafluoropropylene(HFP)을 포함하는 P(VdF-co-HFP)(상품

명:Kynar)를 매트릭스 고분자로 하는 겔(또는 hybrid) 고분자 전해질을 개발하였는데, 이들은 상온에서 10^{-3} S/cm 이상의 높은 이온 전도도를 나타내고 전기화학적 안정성이 매우 우수하며 전지에 응용시 전지 특성 역시 매우 우수하다고 보고하고 있다[48-50]. 이 시스템이 리튬 고분자 2차전지의 상품화에 가장 근접한 고분자 전해질 시스템이며, 현재 많은 국내·외 기업을 중심으로 양산을 위한 공정 개발이 진행되고 있다. 일본의 Hitachi-Maxell은 '96년 미국의 Battery Engineering과의 제휴에 의해 acrylate계 광 가교형 겔 고분자 전해질을 개발하였는데, 3종류의 단량체를 열 또는 UV 조사에 의해 중합시켜 전해질 필름을 얻는 방식에 의해 제조하고 있다. PAN계 겔 고분자 전해질은 고분자 사슬의 결정화에 의해 가교점을 만드는 물리적인 겔 시스템으로, 가교제를 첨가하지 않고 간단히 겔을 제조할 수 있으며, 일본의 전지메이커인 Sony를 중심으로 활발히 연구가 진행되고 있으나 현재까지 상품화 된 예는 없는 것으로 보고되고 있다. PEO계 겔 고분자 전해질은 일본의 Yuasa를 중심으로 연구 개발되고 있으며, 이들을 이용한 소용량 전지가 이미 개발되어 전자기계에 적용된 바 있는데, 이 겔 고분자 전해질은 에틸렌 산화물(ethylene oxide)과 프로필렌 산화물(propylene oxide)로 구성되는 공중합체에 전해액을 첨가하여 제조되며, 현재 Hydro-Quebec에서 연구비를 투자하여 공동개발 중에 있다.

상기에서 서술한 겔 고분자 전해질은 높은 이온 전도성을 보이는 반면, 취약한 기계적 강도, 전해액 누액 가능성, 안정성 미확보 등 아직까지 해결해야 할 문제가 많이 남아있다. 따라서, 많은 연구자들은 전해액을 첨가하지 않고 제조되는 무용매 고체 고분자 전해질에 대한 연구는 꾸준히 진행되고 있으며, 특히 고체 고분자 전해질은 고용량 전극재료로 널리 알려진 리튬 음극이나 유기황 양극 등에 쉽게 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 리튬고분자 전지 국외 개발동향

4.1. 미국

전기자동차용 리튬고분자전지 개발을 위해 USABC(United State Advanced Battery Consortium)는 3M, Hydro-Quebec에 '94년부터 US \$85,000의 연구개발비를 투자하여 개발 중에 있다. 3M과 Hydro-Quebec은 공동출자에 의해 Argo-Tech를 설립하였으며 현재 이곳에서 전기자동차용 LPB의 개발이 이루어지고 있으며, 이 개발 프로젝트에는 Argonne 국립연구소에서도 양극 활물질 개발분야에 참여하고 있다. Valence Technology사는 Motorola사의 지원하에 휴대무선기기용 LPB를 개발중이며, 현재 Nevada주 Henderson에 리튬고분자전지 pilot line을 보유하고 있다. Bellcore는 음극으로 탄소, 양극으로 LiMn_2O_4 를, 고분자전해질로는 vinylidene fluoride와 hexafluoropropylene을 공단량체로 사용한 공중합체에 비수계 유기용매로써 EC 및 DMC와 LiPF_6 염을 첨가한 bi-cell construction의 LIPB를 개발하였는데, 개발된 고분자 전해질은 상온에서 10^{-3} S/cm 이상의 이온 전도도를 나타내고 전기화학적, 화학적 안정성이 매우 우수하며 전지에 응용시 전지 특성 역시 매우 우수하다고 보고되고 있다. 현재는 Valence Technology, Ultralife, Duracell, Varta, Matsushita, Toshiba, Powerdex Division of Gould, General Motor사 등의 세계 25개사가 Bellcore 기술을 도입한 상태이고 이들 회사들은 LIPB의 상업화를 위해 Bellcore 기술 개선에 총력을 기울이고 있다.

4.2. 캐나다

Hydro-Quebec은 LPB개발을 위해



ACEP(Accumulator Electrolyte Polymer) 개발 project로 $\text{LiVO}_2/\text{PEO-Li}_x/\text{Li}$ 및 $\text{TiS}_2/\text{PEO-Li}_x/\text{Li}$ 전지 등을 개발 중이며, 1979년부터 1990년까지 11년 동안의 1단계는 LPB 기초연구로서 10~100 mAh급 실험실 수준의 LPB를 연구해 왔으며, 1991년부터 1994년까지 3년 동안의 2단계로는 bench scale의 2 kWh급 LPB개발을 하였으며 1993년에 100 Wh급의 프로토타입 LPB를 개발 완료하였다.

4.3. 일본

Hitachi-Maxell은 '96년 미국의 Battery Engineering과의 제휴에 의해 카드(Card)형의 LPB를 개발하였다고 발표하였으며 IC card 등의 수요를 겨냥하여, 최근 40억엔을 투자하여 오사카공장에서 월 3만개의 파일럿 라인을 구축하였다. Yuasa는 약 5년전에 이산화 망간(MnO_2)을 사용한 양극, 리튬금속음극과 가소화된 고분자 전해질로 구성된 100 μm 두께의 박형 1차 LPB를 개발하였으며, 현재 Hydro-Quebec에 연구비를 투자하여 LPB 2차전지를 공동개발 중에 있는데, 이 전지는 장 수명으로 자유롭게 형상을 바꿀 수 있고 IC card나 개인용 컴퓨터, 전기자동차 등의 광범위한 수요가 예상된다. 또, 최근에 코베 제철소와 공동으로 75×51×1.3 mm 고분자 2차전지를 개발하고 2001년까지 100억엔을 투자하여 월 200만개 규모의 양산공장을 설립하겠다고 발표하였다. 리튬이온전지의 선두업체인 Sony, Matsushita에서도 휴대전자기기용의 리튬고분자전지를 개발하고 있다. 주로 PAN 또는 PVdF계의 고분자 전해질을 연구하고 있는 것으로만 알려져 있고 자세한 전지시스템이나 제조공정에 대해서는 철저히 비밀에 싸여 있으며, 양사 모두 '99년부터 리튬고분자전지를 출시하고 있다.

5. 결론

리튬 2차전지의 상업화 이후 전세계적으로 많은 연구자들이 고분자 전해질을 포함한 차세대 양극, 음극 재료개발 연구를 수행해 왔으나, 획기적인 대체재료를 개발하지 못한 실정이다. 차세대 재료개발을 위해서는 장기적인 관점에서 설계기술, 합성기술, 재료평가기술 등의 체계적인 연구가 진행되어야 하며, 개발된 재료가 실용화되기 위해서는 실제 전지 제조경험이 있는 연구자들과의 공동연구가 필요하다. 차세대 리튬고분자 2차전지의 안전성과 신뢰성 향상을 위해서는 고체 고분자 전해질 개발이, 고용량 양극과 음극 활물질 개발이 요구된다. 또한, 이를 사용한 적절한 전지설계기술과 단순 공정의 전지 제조 기술이 안전성이 해결되고, 고용량이며, 박형전지인 21세기 차세대 LIPB와 LPB 개발에 필수적일 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

1. E. Peled, Chapter 3, J. P. Gabano Ed; "Lithium Batteries," Academic Press, New York (1983).
2. D. Aurbach, A. Zaban, A. Schechter, Y. Ein-Eli, E. Zinigard, and B. Markovsky, J. Electrochem. Soc, 142, 1879 (1995).
3. K. Ashida, Electronics Parts and Materials, No. 11, 45 (1997)
4. D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein, and O. Abramson, J. Power Sources, 54 76 (1995).
5. B. C. H. Steele: "Fast Ion Transport in Solids," Elsevier North Holland, Inc, p. 103 (1973).
6. M. B. Armond: "Fast Ion Transport in Solids," Elsevier North Holland, Inc., p. 685 (1973).
7. W. F. Howard, Jr.: 11th International Seminar on Primary and Secondary battery Technology and Application, 597 (1994).
8. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, Mat. Res. Bull., 15, 783 (1980).

9. J. N. Riemers, *J. Power Sources*, 54, 16 (1995).
10. M. M. Thackeray, P. G. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 18, 461 (1983).
11. T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 769 (1990).
12. J.M. Tarascon, E. Wang, F.K. Shokoohi, W.R. Mckinnon, S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2859 (1991).
13. R. J. Gummow, A. De Kock, M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, 69, 59 (1994)
14. K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1607 (1996).
15. P. Barboux, J. M. Tarascon, F. K. Shokoohi, *J. Solid State Chem.*, 94, 185 (1991).
16. H. Huang, P. G. Bruce, *J. Power Sources*, 54, 52 (1995).
17. G. G. Amatucci, A. Bylr, Schmutz, J. M. Tarascon, *Prog. Batt. Mater.*, 16, 1(1997).
18. G. G Amatucci, A. Bylr, C. Siagala, P. Alfonse, and J. M. Tarascon, *Solid state Ionics*, 104, 13 (1997).
19. A. R. Armstrong and P. G. Bruce, *Nature*, 381, 499 (1996).
20. G. Vitins and K. West, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2587 (1997).
21. J. M. Paulsen and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2478 (2000)
22. J. M. Paulsen and J. R. Dahn, *Solid State*, 126, 3 (1999).
23. L. Y. Chiang, *J. Org. Chem.*, 48, 4713 (1983).
24. M. Liu, S. H. Visco, and L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 750 (1990).
25. T. A. Skotheim, *USP* 5,460,905, 1993.
26. M. Kiu, S. J. Visco, and L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1891 (1991).
27. N. Oyama, T. Tatsuma, T. Sato, and T. Sotomura, *Nature*, 273, 598 (1995).
28. M. Nishijima, T. Kagohashi, Y. Takeda, N. Imanishia, and O. Yamamoto. *Solid State Ionics*, 83, 107 (1996).
30. Y. Idata, M. Nishima, Y. Miyaki, T. Kubota, T. Miyasaka, *E.P.*, 0651450A1 (1995).
31. Y. Idata, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, and T. Miyasaka, *Science*, 1395 (1997).
32. I. A. Courtney and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2045 (1997).
33. H. Huang, E. M. Kelder, L. Chen, and J. Schoonman, *J. Power Sources*, 81-82, 362 (1999).
34. E. Freg, R. J. Gummow, A de Kock, and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, 141, L47 (1997).
35. T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1431 (1997).
36. M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak, *Adv. Mater.*, 10, 725 (1998).
37. J. O. Besenhard, J. Yang, and M. Winter, *J. Power Sources*, 68, 87 (1997).
38. J. T. Vaughey, J. O'hara, and M. M. Thackeray, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3, 13 (2000).
39. R. A. Sharma, and R. N. Seefurth, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1763 (1994).
40. R. Nesper, and H. G. von Schnering, *J. Solid State Chem.*, 37, 271 (1981).
41. W. J. Weydanz, M. Wohlfahrt-mehrens, and R. A. Juggins, *J. Power Source*, 81-82, 237 (1999).
42. F. Leroux, G R. Goward, W. P Power and F. Nazar, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1, 255 (1998).
43. M. Gauthier, A. Belanger, P. Bouchard, B. Kaper, S. Richard, G. Vassord, M. M. Armand, J. Y. Sanchez, and L. Krause, *J. Power, Sources*, 54, 163 (1995).
44. F. Allion, J. Y. Sanchez, and M. Armand, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 1915 (1994).
45. K. M. Abraham and Z Jiang, *J. Electrochem. Soc.*, 144, L136 (1997).
46. F. Leroux, G. Goward, W. P. Power, and L. F. Nazar, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3886 (1997)
47. M. Morita, T. Fukumasa, M. Makoto, H. Tsutuni, and Y. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3401 (1990).
48. F. Croce, F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G. B. Appetecchi, and B. Scroai, *Electrochimica Acta*, 39, 2187 (1994).
49. K. M. Abraham, M. Kuzhikalail, and M. Alamgir, *US Pat.* 5,219,679 (1990).
50. M. N. Richard, I. Koetscu, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 554(1997).

기획 : 윤종승 편집위원 csy@hanyang.ac.kr