

리튬 2차전지용 전해질 소재의 개발 동향

이영기* · 김광만

한국전자통신연구원 차세대에너지기술연구팀

(2008년 11월 13일 접수 : 2008년 11월 20일 채택)

Research Trend of Electrolyte Materials for Lithium Rechargeable Batteries

Young-Gi Lee*, Kwang Man Kim

Research Team of Next-Generation Energy Technology,
Electronics and Telecommunications Research Institute (ETRI)

(Received November 13, 2008 : Accepted November 20, 2008)

초 록

1991년 lithium-ion battery(LIB)가 상용화된 이후, 초기 전해질은 주로 lithium cobalt oxide (LiCoO_2) 양극과 graphite 음극의 특성에 집중되어 연구되어 왔다. 또한 전극과 전해질 간의 적합성에 대한 다양한 연구들이 이들 간의 계면에서 활발히 진행되었다. 이후 Si, Sn 등의 비탄소계 음극소재와 3성분(Ni, Mn, Co)계, spinel, olivine 등의 양극 소재를 리튬 2차전지에 채용하려 함에 따라 기존 전해질 재료들도 많은 도전에 직면하게 되었다. 특히, 안전성 문제가 최근 심각하게 부각됨에 따라 전해질의 요구특성은 점점 복잡해지고 까다로워지고 있다. 본 고에서는 이러한 전극소재 변화에 따른 전해질 소재의 다양한 변화와 그 특성에 대하여 구성요소 별로 연구 및 개발 동향을 정리하였다.

Abstract : In lithium-ion batteries(LIB), the development of electrolytes had mainly focused on the characteristics of lithium cobalt oxide(LiCoO_2) cathode and graphite anode materials since the commercialization in 1991. Various studies on compatibility between electrode and electrolytes had been actively developed on their interface. Since then, as they try to adopt silicon and tin as anode materials and three components(Ni, Mn, Co), spinel, olivine as cathode materials for advanced lithium batteries, conventional electrolyte materials are facing a lot of challenges. In particular, requirements for electrolytes performance become harsh and complicated as safety problems are seriously emphasized. In this report, we summarized the research trend of electrolyte materials for the electrode materials of lithium rechargeable batteries.

Keywords : Lithium-ion batteries, Safety, Liquid electrolytes, Additives, Polymer electrolytes.

1. 서 론

리튬 2차전지는 리튬전이금속 산화물로 이루어진 양극(cathode)과 탄소 재질의 음극(anode)이 전해질

(electrolyte)에 의해 분리되어 구성되며, 전기에너지를 화학에너지로 전환시켜(충전) 반복해서 사용(방전)할 수 있는 에너지 저장 소자를 의미한다. 높은 에너지 밀도와 구동전압으로 인해 휴대형 단말기에서부터 최근 전기자동차를 거쳐 향후 신재생 전원의 대용량 저장기술까지 산업 전반에 걸쳐서 다양하게 응용될 것으로 예상된다.¹⁻⁴⁾

*E-mail: lyg@etri.re.kr

전해질은 매우 중요한 리튬 2차전지의 요소기술의 하나로, LIB에서는 액체전해질의 형태로, 양극 및 음극판 그리고 두 전극판을 분리하고 있는 분리막 내에 고루 분포되어 리튬 이온(Li^+)을 자유롭게 이동시키는 역할을 수행한다. Lithium-ion polymer battery(LIPB)에서는 고분자 전해질이 분리막과 액체전해질의 역할을 동시에 수행하며 안전성을 강화하는 기능을 포함한다.

한편, 전해질에 미량 주입함으로써 전지의 성능과 안전성을 개선시키는 첨가제에 대한 연구가 최근에 활발하다. 기능에 따라, 음극표면에 solid-electrolyte interphase(SEI) 층의 형성을 도와주는 성능 향상제, 과충전 시 셀의 안전성을 개선하기 위한 과충전 방지제, 유기용매의 가연성을 보완하기 위한 난연성 첨가제, 마지막으로 전해질의 이온전도특성을 향상시키기 위한 전도특성 향상제로 나뉘어 진다.

최근 LIB의 누액, 폭발 위험성 등의 안전성 문제 때문에, 고분자 전해질에 대한 관심이 높아지고 있다. 고분자 전해질은 크게 극성기를 보유하고 있는 고분자에 리튬염을 첨가하여 해리된 이온들이 고분자 내에서 이동하여 이온 전도도를 보이는 무용매계(solvent-free) 고분자 전해질과, 액체 전해질을 고분자 매트릭스 내에 함침시키고 이를 통해 이온 전도도를 구현하는 겔(gel) 고분자 전해질로 나뉘어 진다.

최근에 전지의 안정성을 향상시키기 위한 방법으로 이온성 액체를 리튬 2차전지에 적용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이온성 액체는 높은 이온 전도성, 비휘발성, 불연성 및 우수한 열적 안정성을 지니고 있을 뿐 아니라 넓은 온도영역에서 액체로 존재하는 독특한 성질 때문에 전해질로서 또는 난연성 첨가제로서 많은 적용연구들이 진행되고 있다.

본 고에서는 전지의 안전성 및 성능향상에 중요한 전해질의 구성 및 종류 그리고 각각의 역할에 관하여 보고된 내용을 중심으로 현재까지의 개발 내용과 최신 동향을 요약 정리하였다.

2. 리튬 2차전지용 액체 전해질

액체 전해질은 리튬염을 유기용매에 용해시킨 것으로, LIB에서는 lithium hexafluorophosphate(LiPF_6)를 주로 ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC) 등의 고유전율의 환형 카보네이트와 dimethyl carbonate(DMC), diethyl carbonate(DEC), ethylmethyl carbonate(EMC) 등의 저점도의 선형 카보네이트와의 혼합용매에 녹여 사용하고 있다. 초기 전해질 연구는 주로 다양한 리튬염과 혼합용매들의 조합에 있어서 양음극에 적합한 최적조성을 찾는 데 집중하였다. 이후 신규 유기용매의 개발이 다각도로 진행되었다. 현재 액체 전해

질에 사용되고 있는 LiPF_6 는 열안정성이 떨어지고 미량의 수분에도 가수분해되기가 쉬워, 전해액 제조공정을 어렵게 하고 있다. 이를 극복하기 위해 lithium trifluoromethanesulphonylimide(LiTFSI)와 같은 유기 음이온 종을 가지는 염이나 lithium bis(oxalato)borate(LiBOB)와 같은 킬레이트형 붕소 음이온을 가지는 염 등에 관해 많은 접근과 시도가 있었으나, 아직까지는 LiPF_6 를 대체할 만한 성능을 나타내는 리튬염은 없는 것으로 보인다.

2.1. 액체 전해질의 구성

2.1.1. 유기용매

액체 전해질용 유기용매는 리튬염을 용해시키는 것이 가장 중요하다. 그러면서도 전극과 화학적으로 반응하지 말아야 한다. 유기용매 중에서 EC는 비유전율 값이 가장 높아(89.8) 리튬염의 해리에 주도적으로 작용한다. 그러나 극성이 높아 상온에서는 결정상의 고체이기 때문에 반드시 다른 유기용매와 섞어 사용해야 한다. 반면에 PC는 EC 다음으로 유전율 상수값이 높고(64.9) 상온에서 액체로 존재하나, 흑연계 음극의 구조를 파괴하는 단점이 있어 응용이 제한되고 있다. 비정질계 탄소 또는 비탄소계 음극물질에 적용 시에는 여전히 응용이 기대된다. DMC, DEC, EMC 등은 선형 카보네이트계 용매로써, 유전율 상수 값이 낮음에도 불구하고, 점도가 낮고 EC, PC와의 혼화성이 우수하여, 혼합용매 구성 시 필수적으로 사용된다. 리튬 2차전지용 액체전해질에 적용되고 있는 유기용매의 물리화학적 특성을 Table 1에 정리하였다.

일반적으로 유전율 상수가 20이하인 경우는 리튬염의 해리가 어려운 것으로 알려져 있다. 또한 전해액 내 이온의 이동도는 점도에 반비례하므로 점도가 낮은 용매가 바람직하다. 따라서, 높은 이온전도 특성을 나타내기 위해서는 유전율 상수가 높고, 점도가 낮은 용매가 바람직한데, 단독용매로는 두가지 성질을 동시에 만족시킬 수 없기 때문에, 일반적으로 고유전율의 용매와 저점도 용매를 혼합하여 사용한다. 이때 다 성분 용매간의 혼화성(miscibility)이 매우 중요하다. 또한 해리된 리튬염과 유기용매 간의 상호작용(interaction)이 해리도 및 용매화된 이온의 구조, 그리고 이온의 이동도에 영향을 준다. 유기용매의 용점과 비점은 전지의 작동온도 범위와 밀접하게 관련되어 있다. 극저온에서도 액체상태를 유지하는 것이 바람직하며, 높은 비점과 낮은 증기압을 갖는 것이 요구된다.

신규 유기용매에 대한 개발이 다각도로 진행되어 왔다. 흑연 음극의 가역성을 향상시키기 위한 PC의 부분 불소화 연구, 저온에서의 이온전도도 향상을 위해 용점

Table 1. Organic carbonates and esters as electrolyte solvents

Solvent	m.p.(°C)	b.p.(°C)	Dielectric Constant ^a	ν (cP)	E_{ox}^b (V)
ethylene carbonate(EC)	39	248	89.8	1.90 ^c	6.2
propylene carbonate(PC)	-49.2	241.7	64.9	2.53	6.6
dimethyl carbonate(DMC)	4.6	91	3.1	0.59	6.7
diethyl carbonate(DEC)	-74.3	126.8	2.8	0.75	6.7
ethylmethyl carbonate(EMC)	-53	110	2.9	0.65	6.7
1,2-dimethoxyethane(DME)	-58	84.7	7.2	0.46	5.1
γ -butyrolactone(BL)	-43.5	204	39.1	1.75	8.2
tetrahydrofuran(THF)	-109	66	7.4	0.46	5.2
1,3-dioxolane(DOL)	-95	78	7.1	0.58	5.2

^a20°C 에서 측정, ^bvs. Li/Li⁺, ^c40°C 에서 측정

과 점도가 낮은 선형 에스테르계 용매에 대한 연구, 그리고 고온 안전성을 확보하기 위해 불연/난연 특성을 가지는 인산 또는 불화계 에스테르나 에테르계 용매의 개발이다.⁵⁻⁹ 특히, 최근 난연성과 전지의 성능을 동시에 향상시킬 수 있는 새로운 용매의 개발이 매우 활발하다.

2.1.2. 리튬염

Table 2에 현재까지 연구된 대표적인 리튬염의 물리화학적 특성을 나타내었다. 리튬염이 유기용매에 잘 해리되기 위해서는 음이온의 전하가 비편재화된(delocalized) 구조일수록 유리하다. 따라서 음이온 반경이 클수록 해리도는 유리한 경향을 보인다.

초기 LiClO₄가 리튬염으로 많이 사용되었으나, 강한 산화분위기에서의 폭발성 때문에 현재는 적용되고 있지 않다. 유기용매에 대한 용해도와 화학적 안정성 관점에서, 이온전도도가 우수하고 전극에서의 부반응이 적은 Lewis acid계인 LiPF₆가 현재 리튬 2차전지에 채용되고 있다. 그러나 Table 2에서 나타낸 바와 같이 다른 염에 비해 열적 안정성이 떨어지고, 전해액 내 미량의 수분과 반응하면 가수분해 되어 HF를 생성하여, 전지의 수명열화의 원인이 되고 있다. LiBF₄는 낮은 이온 전도도와 전극표면에 저항성 피막을 쉽게 형성하는 문제로, LiAsF₆는 환경 유해물질인 비소(As) 때문에 사용이 제한되고 있다. Li(CF₃SO₂)₂N는

이온전도도가 높고 화학적 안정성이 우수하나, 음극 산화에 대한 내성이 낮고 알루미늄 집전체를 부식시키는 문제가 있다. 붕산염이나 칼레이트형 염에 관해서도 많은 연구들이 진행되었다.¹⁰⁻¹² 대표적인 것으로 LiBOB이 있는데, PC계 전해질을 사용한 흑연계 음극의 사이클 수명 개선에 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 최근에는 이온성 액체를 리튬염과 혼합하여 이온전도도 및 전기화학적 특성들을 향상시키려는 시도가 활발하여, 조만간 전해질 염에 대한 연구에 많은 진전이 있을 것으로 기대된다.

2.1.3. 첨가제

첨가제의 사용으로 인해 전지의 성능은 실제 많은 개선이 이루어졌다. 미량만 첨가하여도 전지의 수명과 안전성을 현저히 향상시킬 수 있기 때문에, 전지업계에서 적용되는 대부분의 전해질들은 다양한 종류와 기능의 첨가제들을 반드시 포함하고 있으며, 이들의 조성에 의해 성능과 안전성이 민감하게 영향을 받는다. 이러한 첨가제들은 양극과 음극 그리고 전해질에 작용하는 기능들이 제 각각이고 작용 메커니즘도 다르다. 따라서 어떤 조건에서 어떤 첨가제들을 적용하느냐에 따라 전지의 성능이 결정된다 해도 과언이 아니다. 첨가제는 기능에 따라, 음극표면의 SEI 형성/조절제, 셀 내 과충전 방지제, 전해질의 전도특성 향상제,

Table 2. Lithium salts as electrolyte solutes

Salt	m.p.(°C)	Anionic radius(nm)	T _{decomp} (°C) In solution	Al corrosion	σ (mS/cm) @ 1 M, 25°C	
					in PC	in EC/DMC
LiBF ₄	293	0.229	>100	N	3.4	4.9
LiClO ₄	236	0.237	>100	N	5.6	8.4
LiPF ₆	200	0.254	~80 (EC/DMC)	N	5.8	10.7
LiAsF ₆	340	0.260	>100	N	5.6	11.1
LiCF ₃ SO ₃	> 300	0.270	>100	Y	1.7	-
Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N	234	0.325	>100	Y	5.1	9.0

그리고 난연제 등으로 구분되어진다.

SEI 형성/조절제로 널리 알려진 것으로, 현재 상업적으로 가장 유용하게 이용되고 있는 첨가제인 vinylene carbonate(VC)가 있다.¹³⁻¹⁵ 5각 구조 내 ring strain과 vinyl 구조로 인해, 전해질 내 유기용매에 비해 빠른 분해특성과 고분자 중합특성을 동시에 지닌다. 따라서, 소량의 VC만 첨가하여도 SEI 형성을 주도하여 효과적으로 탄소계 음극의 비가역 용량을 감소시킨다. 또한 이렇게 형성된 SEI층은 충전된 음극과 전해액과의 추가 반응을 억제하여 우수한 사이클 성능을 나타내게 된다. 이때 과량을 첨가한 경우에도 셀의 성능에 별다른 문제들을 일으키지 않아, 전지제조 시 공정제어에 매우 유리하다. 또한 VC는 첨가 시 양극에는 별다른 영향을 주지 않으며 고온에서 SEI 층의 안정성 향상에도 탁월한 성능을 발휘하는 것으로 알려져 있다. VC와 함께 제안된 또 다른 SEI 형성/조절 첨가제로 catechol carbonate(CC)가 있다. VC와 같이 SEI 형성에 직접 참여하고, 특히 PC계 전해액의 사용 시 irreversible capacity를 현저히 낮추는 것으로 알려져 있는데, 이는 CC가 radical scavenger로 작용하여 PC radical 음이온들의 형성을 억제하여 PC의 환원에 따른 흑연 층 박리를 억제하는 것으로 추측하고 있다.^{16,17)}

리튬 2차전지의 안전성 문제를 해결하기 위하여, positive temperature coefficient(PTC), protection circuit module(PCM), safety vent와 같이 셀 외부에 장착하거나, 분리막과 같이 전지의 구성성분으로 셀 내부에 적용하는 안전장치를 동시에 고려하고 있다. 전해질 관점에서도 전압 및 열적 안전성을 해결하기 위해 다양한 첨가제들을 고안하고 있는데, 그 중의 하나가 바로 과충전 방지제이다. 과충전 방지제는 형성된 과전류를 셀 내에서 순환/소모시켜 과전압 형성을 피하는 redox shuttle형과 양극표면에 고분자형 피막을 형성하여 전류 및 이온의 흐름을 차단하는 피막형성형 첨가제로 구분된다.

Redox형 첨가제는 초기에 n-butylferrocene을 사용하여 2V급 Li/TiS₂ 전지에 적용하여 가능성을 확인하였다. Fig. 1에서와 같이 셀이 만충전 전압을 넘기 시작하면 n-butylferrocene이 양극표면에서 산화되어 음극으로 이동하고, 음극표면에서 다시 환원되어 계속 순환함으로써 과전류에 의한 영향을 우회(shunt)하여 과충전에 이르는 것을 방지한다.^{18, 19)}

최근 3 V급 전지에도 할로겐 원소가 벤젠에 치환된 형태인 anisole구조의 첨가제들이 적용되고 있다.²⁰⁻²²⁾ 그러나 이러한 redox형 첨가제들은 과전류 양이 적은 경우에는 셀을 파괴하지 않고 효과적으로 작용할 수 있지만, 그렇지 않은 경우에는 첨가제들의 농도가 높아야만 과충전 방지효과가 나타나는 단점이 있다. 따라서 셀에 손상을 가할 정도의 큰 과전류 조건에서는

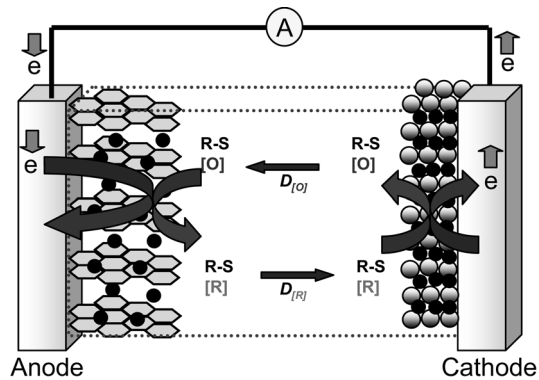


Fig. 1. Redox shuttling in overcharged cell.

효과적으로 과충전 위험을 차단하지 못할 수도 있다. Redox형 첨가제에 비해 보다 향상된 안전성 확보 조치로, 충전 cut-off 전압을 넘을 경우 양극 표면에 고분자형 절연막을 형성하여 전류 및 Li⁺의 이동을 차단함으로써 영구적으로 셀을 정지시키는 피막형성형 첨가제가 있다. 이때 사용 가능한 피막형성형 첨가제는 biphenyl(BP)이나 cyclohexylbenzene(CHB)과 같은 중합가능한 구조를 가지는 단량체들이다.^{23,24)}

전해질의 이온전도특성 및 전기화학적 안정성을 향상시키기 위한 다양한 시도들이 있었다. Crown ether계 첨가제는 환형 에테르 구조 내에 Li⁺를 이온-쌍극자 결합에 의해 고립시켜 리튬염의 해리도를 향상시키고자 하였다. 유전율 상수가 낮은 유기용매계 시스템의 경우에 이온전도도의 향상효과가 있고, 고체 고분자 전해질에 적용 시 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)를 낮추는 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 양이온 수용체(cation receptor)들은 Li⁺의 이동을 둔화시켜 오히려 양이온 수율(Li⁺ transference number, t_{Li+})을 떨어뜨려 결국 전지성능을 감소시키는 문제에 봉착하였다. 또한 crown ether 자체가 독성이 있는 환경유해 물질이기 때문에 사용이 제한되게 되었다. 이후 McBreen 등은 붕소에 전자를 끌어당기는 성질이 강한 치환기들을 붙여 붕소원자의 전자부족 특성을 강화하여 음이온과의 상호작용력을 극대화하였다. 따라서 전해질의 이온전도특성과 양이온 수율을 동시에 강화할 수 있게 되었다.²⁵⁻²⁷⁾

전해질 내 LiPF₆의 경우에는 다른 리튬염들과는 달리 다소 난연특성에 기여하는 것으로 보고되고 있다. 이는 PF₆⁻음이온이 탄화막 형성에 어느 정도 관여하여 자기 소화성에 일부 기여하기 때문이다. 그러나 전해액은 대부분 유기용매로 구성되어 있기 때문에 일단 발화가 진행되면 연소는 자발적으로 진행될 수 밖에 없다. 따라서 전해액에 난연성을 부여하기 위해서는 난연제를 첨


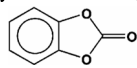

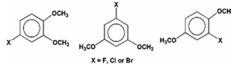
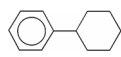


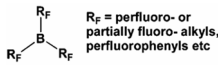
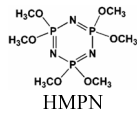
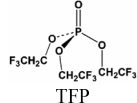
가해 주어야 한다. 현재 난연성 첨가제로 활발히 연구가 진행되고 있는 것들은 대부분 phosphate계 물질들이다. Trimethyl phosphate(TMP), tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphate(TFP), hexamethoxycyclotriphosphazene(HMPN) 등이 대표적으로 연구되었던 물질들이며, 작용 메커니즘에 대해서는 논란이 있으나 전지의 자가열 발생을 억제하는 효과가 탁월한 것으로 알려져 있다. 그러나 TMP는 PC처럼 흑연계 음극의 층간에 삽입되어 박리현상을 일으키는 것으로 알려져 있고, HMPN은 난연성을 발현하기 위해서는 실제 첨가제 수

준을 넘는 양이 투입되어야 하며, 난연제의 함량이 증가함에 따라 전해질의 성능이 저하되는 문제가 있다. 현재까지 알려진 바로는 불소가 포함된 인계인 TFP가 난연성과 전기화학적 안정성 및 사이클 성능을 동시에 나타내고 있는 것으로 알려져 있다.²⁸⁻³⁰⁾ 지금까지 언급된 각 첨가제의 특징과 종류에 따른 대표적인 첨가제의 예를 구조와 함께 아래 Table 3에 정리하였다.

2.2. 이온성 액체

이온성 액체(ionic liquid, IL)는 이온만으로 구성되는

Table 3. Additives for electrolytes

첨가제의 종류	구 조	특 정
SEI 형성/조절 첨가제	 Vinylene carbonate(VC)  Catechol carbonate(CC)	<ul style="list-style-type: none"> - VC: 반응성이 높아 음극표면에서 우선 분해, 신속하게 안정된 SEI막 형성에 참여. 비가역 용량 감소 및 사이클 수명 향상. 양극 성능에는 별다른 영향을 주지 않으며, 과량 첨가 시에도 성능저하 없음 - CC: PC계 전해액 사용시 비가역 용량을 현저히 낮춤. PC의 환원을 억제하여 흑연층의 박리현상 억제에 도움
Redox shuttle형	 n-butylferrocene	<ul style="list-style-type: none"> - 과전압 형성 시 양극표면에서 산화, 산화된 첨가제는 음극으로 이동, 음극표면에서 다시 환원되어 순환을 반복. 전압을 지속적으로 상승시키지 않고 범위 내에 유지시켜 과충전 방지 - 초기 2V급 전지에만 적용. 이 후 할로젠 원소가 치환된 벤젠 유도체들이 3V급 전지에 적용
과충전 방지제	 Substituted benzenes	
피막형성형	 Cyclohexylbenzene  Biphenyl	<ul style="list-style-type: none"> - 중합 가능한 구조를 가지는 단량체 물질들이 과충전 시 양극 표면에서 고분자 절연체 피막을 형성하여 양극을 코팅. 내부에서 이온의 이동을 항구적으로 차단 - 셀의 활성을 정지시키기 때문에 redox-shuttle 형에 비해 보다 적극적인 과충전 방지 효과
전도특성 향상 첨가제	 Crown ether  Boranes	<ul style="list-style-type: none"> - 양이온 수용체: crown ether 내 ether기와 Li⁺ 간의 상호작용에 의해 해리. 유전율 상수가 낮은 유기용매나 고분자 전해질에 주로 적용. 독성이 강하여 현재는 사용하지 않음 - 음이온 수용체: 알킬계 치환기를 붙여 불소의 전자부족 특성을 강화하여 쿨롱힘을 통하여 음이온과 강한 상호작용, Li⁺와의 재결합 및 분해반응 억제
난연제	 HMPN  TFP	<ul style="list-style-type: none"> - 인산계: 탄화막 형성에 따른 연소반응 중지 또는 반응 중 형성된 라디칼 제거에 의해 전지의 자가열 발생 억제. 투입되는 양에 비례 해서 난연성 발현, 전해질의 성능 저하문제 - 불소가 포함된 인산계: 인산계에 의한 난연성 특징과 불소에 의한 사이클 성능 개선 특성을 동시에 지님

액상의 염을 의미하며, 고온에서 용융된 염과 구분하기 위해, 상온에서 액체로 존재하기 때문에 정확하게는 상온 이온성 액체(room temperature ionic liquid, RTIL)라 부른다. 이온성 액체에 대한 실질적인 연구는 1950년대 이후 pyridinium이나 imidazolium의 염화물과 염화 알루미늄의 혼합물이 이온성 액체를 형성함을 발견한 것이 계기가 되었다.^{31,32)} 이온성 액체는 넓은 온도 영역에서 액체이며 비휘발성이다. 또한 난연성이라 내열특성이 우수하며, 화학적으로 안정하며, 극성 및 이온전도도가 높다. 하지만 이온성 액체는 Li^+ 를 포함하고 있지 않은 염이기 때문에, 리튬 2차전지에 적용하기 위해서는 반드시 리튬염과 같이 사용해야 한다. 이온성 액체를 전해질의 주요 구성요소로 적용하기에는 높은 점도와 낮은 성능 문제 등으로 아직까지 많은 문제점들이 있다. 현재는 액체전해질의 난연성 향상에 이온성 액체를 이용하는 연구들이 주로 진행되고 있다.

2.2.1. 이온성 액체의 구조

이온성 액체는 유기 양이온과 무기 음이온으로 구성되어 있으며, 양이온은 대부분 질소(N), 산소(O), 인(P), 황(S) 등을 중심 원소로 한다. 이온성 액체의 양이온은 Fig. 2와 같이 alkylimidazolium, alkylpyridinium, alkylammonium, alkylphosphonium 이온 등이 대표적이다.

Fig. 2의 구조에서 보여지듯이 이온성 액체는 양이온과 음이온의 크기가 비교적 크고, 이온 내 전하가 비편재화 되어 있다. 또한 양이온과 음이온의 conformation에 대한 자유도가 높고, 양이온 구조가 비대칭이다. 이온성 액체는 양이온 및 음이온의 구조에 따라 물리화학적 특성을 크게 변화시킬 수 있으므로 사용자가 어

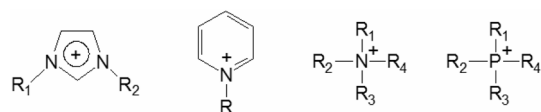


Fig. 2. Cations of ionic liquid: (a) 1,3-dialkylimidazolium, (b) *N*-alkylpyridinium, (c) tetraalkylammonium, (d) tetraalkylphosphonium.

떤 목적에 이용하고자 하느냐에 따라 이온성 액체의 종류를 잘 선택해야 할 것이다.

Table 4에 imidazolium계 이온성 액체의 물리화학적 성질을 나타내었는데, 이온성 액체를 구성하는 양이온과 음이온의 구조를 변화시킴으로써 다양한 특성을 얻을 수 있기 때문에 이들의 무한 조합에 의한 구조 설계 및 기능 제어가 가능하다.³³⁾ 일반적으로 낮은 대칭성, 약한 분자간 인력과 양이온에서의 전하 분포 등이 녹는점을 감소시키며, 동일 음이온을 포함하는 1-ethyl-3-methylimidazolium(EMI) 염의 경우 단순히 알킬 사슬의 길이를 변화시킴으로써 녹는점을 조절할 수 있다. 또한 동일 구조의 양이온을 포함하는 경우 일반적으로 같은 전하를 갖는 음이온의 크기가 증가하면 녹는점은 감소한다. 이온성 액체의 점도는 본질적으로 분자간의 반데르발스 인력과 수소 결합을 이루려는 경향에 의해 결정된다. 또한 양이온의 구조 역시 이온성 액체의 점도에 영향을 미친다. 가장 낮은 점도는 보통 저분자량이 연결되어 있는 충분한 유동성을 지닌 결사슬을 갖는 EMI 이온성 액체에서 얻어진다. 알킬사슬의 길이가 더 길거나 불화알킬사슬은 더 강한 반데르발스 인력으로 인해 더 높은 점도를 나타낸다. 이온성 액체의 점도는 온도를 약간 올리거나 소량의 유기 용매의

Table 4. Alkylimidazolium ionic liquids

종 류	m.p.(°C)	d(g/cm ³)	ν(cP)	σ(mS/cm)	용해도(물)
EMI-(CF ₃ SO ₂) ₂ N	-15	1.53	26.13	8.8	불용
BMI-(CF ₃ SO ₂) ₂ N	<-50	1.44	41.75	3.9	불용
HMI-(CF ₃ SO ₂) ₂ N	-9	1.37	44.02	-	불용
EMI-PF ₆	60	-	-	-	가용
BMI-PF ₆	6.5	1.37	272.1	-	불용
HMI-PF ₆	-73.5	1.30	497	-	불용
EMI-BF ₄	15	1.24	37.7	14	가용
BMI-BF ₄	-71	1.21	118.3	-	가용
HMI-BF ₄	-82	1.15	234	-	불용
EMI-CF ₃ SO ₃	-9	1.39	45	9.2	가용
BMI-CF ₃ SO ₃	15	1.29	99	3.7	가용
HMI-CF ₃ SO ₃	21	-	-	-	불용

EMI : 1-ethyl-3-methylimidazolium, BMI : 1-butyl-3-methylimidazolium, HMI : 1-hexyl-3-methylimidazolium

첨가에 의해 극단적으로 낮아질 수도 있다. 이온성 액체의 열적 안정성은 그들의 헤테로원자와 탄소 및 헤테로원자와 수소의 결합세기에 의해 결정된다. trialkylammonium 이온을 갖는 많은 용융액은 이미 감압하에서 80°C 이하에서 분해된다. 또한 대부분의 4급 암모늄클로라이드 염들은 일반적으로 150°C 이하에서 분해되는데 비해, 이미다졸류의 경우 EMI-BF₄는 300°C에서도 안정하고, EMI-(CF₃SO₂)₂N의 경우에는 400°C까지도 안정하다고 보고 되고 있다.

2.2.2. 이온성 액체의 리튬 2차전지 응용

리튬 2차전지에 적용되기 위한 전해질의 요구조건은 매우 엄격한데, 여기에 난연성, 비휘발성 등의 안전성을 부여하는 것은 기존의 휘발성이 높고 대부분이 가연성인 유기용매를 기초로 한 액체전해질로서는 만족시키기 어려운 과제이다. 이온성 액체는 잘 타지 않고, 휘발성이 없으며, 동시에 비교적 높은 이온 전도성을 보이기 때문에 안전한 리튬 2차전지의 전해질 물질로 기대가 되는 물질이다. 지금까지 리튬 2차전지용 전해질로 가장 많이 연구가 된 이온성 액체는 EMI 양이온을 포함하고 있는 시스템들이다. EMI는 다른 양이온에 비해 용점, 점도가 낮은 이온성 액체를 다양한 음이온과 함께 형성할 수 있기 때문이다. 그러나 EMI의 환원 전위는

+1.1 V(vs. Li/Li⁺) 이므로, EMI 양이온으로 구성된 이온성 액체를 전해질로 사용하는 경우에는 염의 환원분해를 막기 위해 더 높은 (+)전위를 갖는 음극을 사용하거나, EMI 환원을 억제하기 위한 첨가물을 사용해야 한다. EMI계 보다도 환원 안정성이 우수하여 첨가물이 필요 없는 4급 암모늄으로 구성되는 이온성 액체가 전해질 물질로 검토가 되고 있다. 비교적 점도가 낮으면서 내산화성이 우수한 불소 함유 음이온으로 구성되는 지방족 4급 암모늄계로는, 측쇄에 methoxy기를 갖는 4급 암모늄 양이온과, BF₄⁻나 ClO₄⁻로 구성되는 계, TFSI로 구성되는 계, 그리고 최근에 나온 2,2,2-trifluoro-N-(trifluoromethylsulfonyl)acetamide(TSAC)로 구성되는 계 등이 있다.

TFSI나 TSAC계 이온성 액체의 점도는 10~100 cP로서 PC 등의 유기 용매에 비해 10배 이상의 높은 점도를 갖는다. 여기에 리튬염을 첨가하는 경우 더욱 점성이 증가하는 문제점이 있다. 그러나 80°C 이상의 고온에서는 유기 전해액보다 조금 높거나 동일한 점도를 나타낸다. 따라서 이온성 액체의 비휘발 특성 및 난연 특성을 감안한다면 고온에서 작동되는 리튬 2차전지의 전해질로 응용하거나 전해액의 난연성 첨가제로 응용을 시도하는 것이 매우 유망하리라 생각된다. Table 5에 이온성 액체를 이용한 리튬 2차전지의 적용사례를 정리하였다.^{34,35)}

Table 5. Ionic liquids for lithium rechargeable batteries

이온성 액체	조성	음극	양극
BPCL+AlCl ₃ +LiCl	0.31 : 0.13 : 0.56	TiS ₂	V ₂ O ₅
EMICl+AlCl ₃ +LiCl(sat)	0.64 : 0.36	Li-Al	LiCoO ₂
EMICl+AlCl ₃ +LiCl(sat)	0.64 : 0.36	Li-Al	LiNiO ₂
EMICl+AlCl ₃ +LiCl(sat)	0.64 : 0.36	Li-Al	LiMn ₂ O ₄
EMICl+AlCl ₃ +LiCl(sat)	0.64 : 0.36	Li-Al	V ₂ O ₅
EMICl+AlCl ₃ +LiAlCl ₄	1.0 : 1.05 : 0.2	Li	LiMn ₂ O ₄
EMICl+AlCl ₃ +LiCl	1.0 : 1.2 : 0.15	Li-Al	LiCoO ₂
EMI-BF ₄	+0.2M LiBF ₄	Li-Al	LiCoO ₂
EMI-BF ₄	+LiBF ₄	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	LiCoO ₂
DMFP-BF ₄	+0.8M LiAsF ₆	Li	LiMn ₂ O ₄
TPMA-TFSI	+12mol% LiTFSI ^a	Li	LiCoO ₂
PP1 ₃ -TFSI	+12mol% LiTFSI	Li	LiCoO ₂
PP1 ₃ -TFSI	+12mol% LiTFSI	Li	Sn
TEA-TASC	+0.32mol/kg LiTFSI	Li	LiCoO ₂
EMI-TFSI	+0.32mol/kg LiTFSI	Li	LiCoO ₂
EMI-TSAC	+0.32mol/kg LiTFSI	Li	LiCoO ₂

^aca. 0.4mol/dm³, BP: N-butylpyridinium, EMI: 1-ethyl-3-methylimidazolium, DMFP: 1,2-dimethyl-4-fluoropyrazolium, TPMA: trimethylpropylammonium, PP1₃: N-methyl-N-propylpiperidinium, TEA: tetraethylammonium, TFSI: bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, TSAC: 2,2,2-trifluoro-N-(trifluoromethylsulfonyl)acetamide

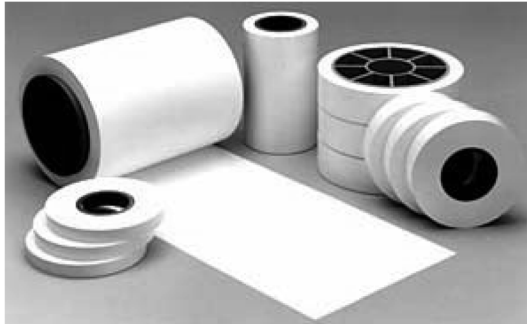


Fig. 3. Commercialized separators for LIB (Hipore™).

2.3. 리튬 2차전지용 분리막

분리막은 전해질의 구성성분은 아니지만, 전해질을 담지 하고 Li^+ 을 자유롭게 이동시키며, 양극과 음극의 물리적 접촉을 분리하는 역할을 수행하기 때문에 LIB에서는 전해질과 매우 밀접한 관련이 있는 소재이다. 따라서 전지 내에서 전해질의 특성을 좀더 잘 이해하기 위해서는 반드시 분리막의 기능과 구조 및 특징을 파악하는 것이 중요하다.

2.3.1. 리튬 2차전지용 분리막의 특성

리튬 2차전지용 분리막은 수 nm~수 μm 범위의 기공 크기를 갖는 미세 다공성 고분자막이다. 분리막의 재질은 polyethylene(PE), polypropylene(PP)과 같은 polyolefin계 가 주로 사용되는데, 그 이유는 우수한 기계적 강도, 화학적 안정성 및 낮은 생산 단가 때문이다.

상용화된 제품들은 대개 0.03~1 μm 범위의 기공 크기와 30~50% 범위의 기공도(porosity)를 가지며, 낮은 용융 온도(PE는 약 135°C, PP는 약 165°C) 때문에, 내부 단락 등의 원인으로 전지 내 온도가 급격히 상승할 경우 분리막이 용융되어 다공성 기공들을 막음으로써, Li^+ 의 이동을 차단시키고 발열 반응을 지연시켜 전지의 안전성을 확보할 수 있어야 한다.³⁶⁾ 최근 전지 제조 업체들은 전지의 고용량화를 위해 분리막의 두께를 줄이고자 노력하고 있는데, 현재 고용량 원통형 전

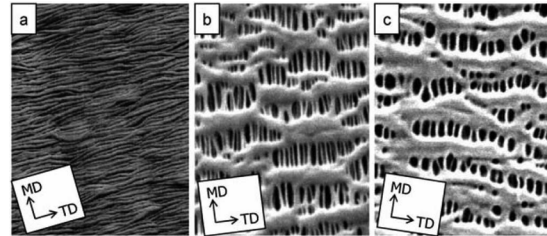


Fig. 4. Microporous structure of PE separator by dry process³⁷⁾: (a) before (b) uniaxial stretching (c) biaxial stretching

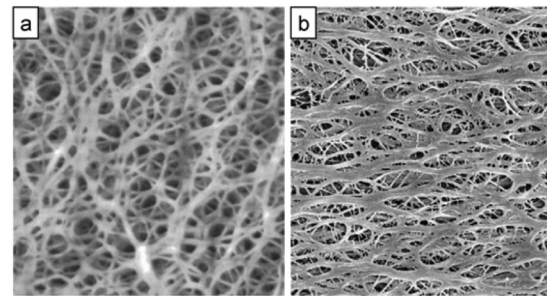


Fig. 5. Microporous structure of PE separator by wet process³⁷⁾: (a) Setela (ExxonMobil/Tonen) (b) Hipore (Asahi KASEI)

지에는 16 μm 두께의 분리막이 채용되고 있다. Table 6에 주요 분리막 업체 및 제품들을 정리하였다.

2.3.2. 분리막의 제조 방법

분리막의 제조 공법은 대개 건식법(dry process)과 습식법(wet process)으로 분류되며, 건식법의 경우 용매를 사용하지 않아 제조는 용이하나, 일축연신(uniaxial stretching) 공정에 의존하여 기공의 형태가 슬릿(slit)만 존재하며, 기계적 강도가 방향 의존성을 가지는 단점이 있다. Polyolefin계 고분자를 용융압출하여 필름을 제조하고, 이를 열처리하고 저온에서 연신에 의해 미세 기공 초기 상태를 형성하고, 고온에서 계속 연신하여 최종 기공 구조를 형성한다.

습식법은 polyolefin계 수지 안에 액상탄화수소 혹은 저분자량의 물질을 혼합하여, 가열 용융 후 사출에 의해 시트(sheet)를 형성하는 방법으로, 이후 용매를 추출해내게 된다. 배향성은 건식법과는 달리 이축(biaxial)으로 연신이 가능하게 된다. 건식법은 열처리에 의한 고분자의 결정성장과정 이후 연신 공정에서 기공을 형성하는 데 반해, 습식법은 혼합물의 압출 성형 이후 용매 추출 및 연신 공정을 거쳐 기공을 제조하게 된다.

Table 6. Major separator companies and their products

제조사	조성 및 구성	제조공정	상품명
Asahi KASEI	PE 단일막	습식법	Hipore
Celgard LLC	PE, PP 단일막	건식법	Celgard
	PP/PE/PP 다층막	건식법	
	PVdF 코팅막	건식법	
ENTEK Membranes	PE 단일막	습식법	Teklon
DSM Solutech	PE 단일막	습식법	Solupor
ExxonMobil/Tonen	PE 단일막	습식법	Setela
UBE Industries	PP/PE/PP 다층막	건식법	U-Pore

2.3.3. 분리막의 기본 특성 및 요구사항

분리막에 요구되는 기본 특성들을 정리하면 다음과 같다.³⁷⁾

① *Thickness*: 일반적으로 25 μm 이하를 채택, 전지 용량과 용도에 따라 변경될 수 있다.

② *MacMullin number*: 전해액이 함침된 분리막의 저항/전해질만의 저항의 비로 정의, 값은 약 10~12범위이다.

③ *Permeability*: 일정 압력, 측정 면적과 같은 일정 조건하에서 임의로 규정된 공기량의 통과 시간을 나타낸 것으로, 통상 Gurely 값으로 표시된다. 전지 성능에 영향을 미치는 분리막의 특성으로는 두께, 막 구조, 기공도, 기공크기 등이 있으나, 통기도가 쉽게 측정 가능하며, 전지 성능과 비교적 쉽게 연결되므로 자주 사용되는 측정값이다.

④ *Electrical resistance*: 분리막은 절연체이며, 전해액이 함침된 상태에서의 전기 저항이 작은 것이 바람직하다. 전기 저항이 높으면 방전 용량 등 전지 특성에 영향을 미친다.

⑤ *Porosity, pore size*: 대개 40% 정도의 기공도를 지니며, 리튬 dendrite 성장 및 이물에 의한 내부 단락을 방지하기 위해 기공크기는 입자크기 보다 작아야 한다. 통상 μm 이하의 기공 크기가 요구된다.

⑥ *Wettability*: 빠르고 충분한 젖음성이 요구된다.

⑦ *Chemical stability*: 산화 및 환원 조건하에서의 안정성으로, 특히 고온에서의 전해질에 대한 내부식성

등이 요구된다.

⑧ *Tensile strength*: 권취(winding)와 같은 전지 제조공정에 큰 영향을 끼치는 물성으로서, 분리막은 연신 방향의 강도는 매우 높다. 즉, 25 μm 두께의 분리막의 길이 방향(MD) 인장강도는 1,000 kgf/cm² 이상이 된다. 일축 연신의 경우, 직각 방향(TD) 강도가 작아, 길이 방향의 약 1/10 정도 수준이지만, 이축 연신의 경우 직각 방향에서도 길이 방향과 거의 같은 수준의 강도가 얻어진다.

⑨ *Puncture strength*: 전지의 내부 단락은, 전극 형성 시 함입될 수 있는 이물질, 양극과 음극의 표면 상태 및 리튬 dendrite 등에 기인하여 발생할 위험이 존재하게 된다. 이러한 위험에 대한 분리막의 저항을 나타낸 것이 *puncture strength*로서, 인장 시험기에 일정 크기의 송곳을 장착하고, 분리막에 일정 속도로 낙하시켜, 그 파단 강도를 측정한다. 이 값이 높을수록 분리막이 원인이 되는 내부 단락 불량율을 억제하는 것이 가능하다. 이와 유사한 방법으로 혼합 관통 강도(mix penetration strength)가 있는데, 실제 전지 내부의 거동을 보다 더 잘 모사한 방법으로 평가 받고 있다.

⑩ *Thermal stability*: 각 분리막 제조사별로 별도의 기준을 가지나, 통상 진공 중 90°C에서 1시간 건조에 의해 약 5% 이하의 변형율을 요구한다.

⑪ *Shutdown*: 내부 혹은 외부 단락으로 인해 대전

Table 7. Properties of separator: parameters and goals

parameter	goal
thickness ^{a,b} (μm)	<25
electrical resistance(MacMullin, ° dimensionless)	<8
electrical resistance(Ohms cm ²)	<2
Gurley ^d (s)	~25/mil
pore size ^e (μm)	<1
porosity(%)	~40
puncture strength ^f (kgf/mil)	>300
mix penetration strength(kgf/mil)	>100
shrinkage ^g (%)	<5% in both MD & TD
tensile strength ^h (%)	<2% offset at 1000 psi
shutdown temp(°C)	~130
high-temp melt integrity(°C)	>150
wettability	complete wet out in typical battery electrolytes
chemical stability	stable in battery for long period of time
dimensional stability	separator should lay flat; be stable in electrolyte
skew(mm/m)	<0.2

^aASTM D5947-96. ^bASTM D2103. ^cD.L. Caldwell, K.A. Pouch, U.S. Patent 4,464, 238 (1984). ^dASTM D726. ^eASTM E128-99. ^fASTM D3763. ^gASTM D1204. ^hASTM D882.

류가 흐를 때 미세 기공을 막아 전지 회로를 차단하는 안전 장치 기능으로서, 이러한 shutdown 특성에 영향을 미치는 변수 중 가장 중요한 것은 재질이다. 즉, shutdown 이 조기에 일어나는 쪽이 미세 기공을 폐쇄하여 전지 내 온도 상승을 억제하기 용이하므로, 현재 리튬 2차 전지의 분리막 소재는 PE를 많이 이용하고 있다.

⑫ *Melt integrity*: 분리막의 shutdown과 함께 전지 안전성 확보에 중요한 특성으로, 용융 온도 이상에서 장시간 막 형태를 유지하는 것이 매우 중요하다.

⑬ *Average molecular weight(M_w) and distribution (M_w/M_n)*: 폴리올레핀계 물질의 열 및 기계적 특성을 반영하는 중요한 파라미터이다. 일반적으로 우수한 기계적 물성과 좁은 용융점 범위를 지니려면 M_w 는 크고, M_w/M_n 값은 작아야 한다.

⑭ *Cost*: 현재 분리막의 가격이 LIB 전체 가격의 20%를 차지하고 있다. 분리막의 가격은 생산공정과 깊이 연관되어 있다. 분리막의 가격을 낮추기 위해서는 효율적인 공정의 개선이 요구된다.

Table 7에 분리막의 측정 변수 및 주요 물성 기준치를 나타내었다.³⁷⁾

3. 리튬 2차전지용 고분자 전해질

1975년 Wright 등에 의해 poly(ethylene oxide)(PEO)/염의 이온전도가 발표되고, 1978년 Armand에 의해 이들 고분자/염의 리튬전지 및 전기화학장치로의 응용이 제

안된 이후, 30년이 넘도록 고분자 전해질에 관한 연구는 지속되고 있다.^{38,39)} 고분자 전해질(polymer electrolyte)은 극성 원소나 극성기를 갖는 고분자와 염(무용매계 고분자 전해질) 또는 고분자, 염, 및 유기용매(겔 고분자 전해질)로 구성되는 고체 또는 겔(gel) 상태의 물질로, 상온에서 대략 $10^{-8} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 의 이온 전도도를 나타낸다. 액체 전해질에 비해, 유연성 필름으로 가공할 수 있고, 디자인에 제약이 적다. 또한, 화학적으로 안정한 특성을 나타내며 전해액의 누출을 방지할 수 있어 전지의 안전성 향상에 기여할 수 있다. 이러한 이유로 액체전해질을 대체할 수 있는 새로운 고분자 신소재로 주목 받아 왔다.^{40,41)}

그러나 초기 고분자 전해질은 현재 상업화되고 있는 LIB의 액체전해질/분리막 시스템에 비해 안전성을 제외하고는 대부분의 성능에서 차이가 있었다. 우선, 이온전도도 측면에서, 상온 이온 전도도가 최대 10^{-3} S/cm 으로, 10^{-2} S/cm 에 근접한 액체 전해질보다는 다소 낮았고, 고분자 매트릭스가 이온전도 메커니즘에 직간접적으로 관여하기 때문에 온도가 내려감에 따라 Li^+ 의 이동특성이 영향을 받아 저온($-20 \sim 0^\circ\text{C}$) 이온 전도 특성이 상대적으로 떨어졌다. 기계적 강도 측면에서도, 전지의 제조 공정 및 생산성 그리고 성능적인 관점을 동시에 고려하면, 실제 요구되는 전해질의 두께 및 강도가 거의 분리막 수준이나, 기존의 PEO계 무용매 시스템이나 PAN/PMMA/PVdF를 기초로 한 겔 시스템 또는 가교형의 무용매/겔 고분자 전해질 시스템의 경

Table 8. Properties of solvent-free polymer electrolytes

Polymer system	Host polymer	Polymer electrolyte	$\sigma \text{ (S cm}^{-1}\text{)}$ @20°C
Linear			
PEO	poly(ethylene oxide)	(PEO) ₈ -LiClO ₄	10^{-8}
POM	poly(oxymethylene)	(POM)-LiClO ₄	10^{-8}
PPO	poly(propylene oxide)	(PPO) ₈ -LiClO ₄	10^{-8}
POO	poly(oxymethylene-oligo-oxyethylene)	(POO) _{2.5} -LiCF ₃ SO ₃	3×10^{-5}
Polysiloxane	poly(dimethyl siloxane)(DMS)	DMS-LiClO ₄	10^{-4}
Unsaturated polymers (UP)	unsaturated ethylene oxide-segmented	UP-LiClO ₄ (EO:Li ⁺ = 32:1)	10^{-5}
Branched			
Comb branched ethers	poly[(2-methoxy)ethyl glycidyl ether](PMEGE)	(PMEGE) ₈ -LiClO ₄	10^{-5}
Comb-branched methacrylates (PMG)	poly[methoxy poly(ethylene glycol) methacrylate]	PMG ₂₂ -LiCF ₃ SO ₃ (EO:Li ⁺ = 18:1)	3×10^{-5}
Block copolymers (X-linked polymer networks)	(PEO-PPO-PEO)-SC SC = siloxane crosslinked	(PEO-PPO-PEO)-SC-LiClO ₄ (4:1 molar)	1.5×10^{-5}
Polysiloxanes	PEO-grafted polysiloxane (PGPS)	PGPS-LiClO ₄	10^{-4}
Polyphosphazenes ($\text{R}_2\text{P} = \text{N}$) _n	poly[bis-2-(2-methoxyethoxy)ethoxy phosphazene] (MEEP)	(MEEP) ₄ -LiBF ₄ (MEEP) ₄ -LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ (MEEP) ₄ -LiC(CF ₃ SO ₂) ₂	2×10^{-5} 5×10^{-5} 10^{-4}

우, 이러한 요구를 만족하는 기계적 강도 및 두께를 구현하기는 현실적으로 쉽지 않았다.

다소 침체기에 접어들었던 고분자 전해질 분야에 활력을 불어넣은 것은 90년대 후반 Bellcore에서 개발한 Plastic Lithium Ion Battery (PLIB) 제조기술이었다. 양극 및 음극용 결합제와 고분자 전해질을 모두 불소계 공중합체인 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (P(VdF-co-HFP))를 사용하여 제조하고 열융착에 의해 전극/전해질을 일체화 시킨 후, 추출과정에 의해 셀 내 다공성 구조를 형성시키고 마지막에 전해액을 후주입하여, 기존의 LIB와 유사한 획기적인 제조공정을 제안하였다. 분리막 수준으로 고분자 전해질의 두께를 낮출 수 있었고 LIB에 상응하는 성능이 구현되었지만, 높은 공정 단가와 가소제의 환경유해성 등으로 인해 상업화로 연결되지는 못하였다. 그러나 PLIB 기술은, 이후 전해액 후주입(post-activation)형의 고분자 전해질 개발의 효시가 되었다. 최근에 이르러 하이브리드형 고분자 전해질이 제안되어 LIPB에 성공적으로 적용되고 있다.

3.1. 고분자 전해질의 분류 및 전기화학적 특성

3.1.1. 무용매계 고분자 전해질(Solvent-free Polymer Electrolyte)

무용매계 고분자 전해질은 용매로 작용할 고체 고분자와 그 고분자에 의해 해리될 리튬염으로 구성되며, 고체 고분자 전해질(Solid Polymer Electrolyte, SPE)이라 부르기도 한다. 산소나 질소와 같은 극성 원소를 포함하고 있고, 이러한 원소들이 Li^+ 와 배위(coordination) 결합을 함으로써, 고분자- Li^+ 의 착체를 형성하는 것으로 알려져 있다. 고분자 전해질의 개발 초기인 1980년대 초에 활발히 연구가 진행되었다. 가장 널리 연구된 물질은 PEO계열이다. 상온에서 대략 10^{-8} S/cm 의 이온 전도도를 나타내며, 용융점 이상에 이르러야 10^{-5} S/cm 정도의 이온 전도도를 보인다. 고분자 전해질 내에서 Li^+ 의 이동은 고분자 주사슬의 segment 운동에 의해 amorphous 영역에서 일어난다고 알려져 있다. Li^+ 의 이동은 고분자 사슬의 움직임과 coupling 되어 있고, 이러한 움직임은 고분자의 결정 영역에 의해 크게 제한되므로, 결정성을 갖는 고분자 전해질의 이온 전도도는 일반적으로 매우 낮다. 이러한 결정성 고분자를 기반으로 한 고분자 전해질은 결정 영역을 최소화시키고자 하는 방향으로 주로 연구가 진행되었다. Table 8에 결정성을 감소시키기 위해 여러 가지 방법으로 설계된 대표적인 고분자들의 화학 구조 및 이온 전도도를 나타내고 있다.⁴²⁾

무용매계 고분자 전해질의 대표적인 예로는 PEO 뿐만 아니라 poly(propylene oxide)(PPO), poly(ethylene

imine) (PEI), polyethylene sulphide(PES), poly(vinyl acetate) (PVAc), poly(ethylene succinate)(PESc) 등이 있다. 고분자 사슬의 규칙성이 고분자의 결정화를 유도하므로 이러한 규칙성을 파괴하여 무정형 고분자를 얻기 위해 공단량체를 도입(linear copolymer)하거나, 그래프트(branched or comb-shaped polymer)시키거나, 가교제를 도입하여 가교(network polymer)시킴으로써 새로운 구조를 갖는 무정형 고분자들을 개발하게 되었다. 상온에서 최대 10^{-4} S/cm 의 높은 이온 전도도를 보이고 있는 것들도 있으나, 전반적으로는 아직까지 리튬 2차전지에 응용되기에 충분한 이온 전도도값에 이르지 못하고 있다.

3.1.2. 겔 고분자 전해질(Gel Polymer Electrolyte)

겔 고분자 전해질이란 액체전해질을 고분자 매트릭스에 혼합시켜 상온에서 10^{-3} S/cm 이상의 높은 이온 전도도를 나타내는 것으로, 가소화된 고분자 전해질(Plasticized Polymer Electrolyte)이라고도 부른다. 이 때, 이온 전도도는 가소화된 액체전해질 영역에서 발생되며, 고분자는 전해질의 지지체 역할을 주로 담당한다. 겔 고분자 전해질에 응용되는 대표적인 고분자 매트릭스로는 poly(vinylidene fluoride)(PVdF), poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(P(VdF-co-HFP)), poly(methyl methacrylate)(PMMA), poly(acrylonitrile)(PAN), PEO 등이 있다. 겔 고분자 전해질에서는 특히, 액체전해질과 고분자 매트릭스 간의 혼화성(miscibility)이 중요한데, 이는 전해질의 이온전도도가 액체전해질과 고분자와의 상호작용(interaction)에 크게 영향을 받기 때문이다. 겔 고분자 전해질은 Fig. 6와 같이 물리적 가교에 의해 만들어 지는 방법과 화학적 가교에 의해 만들어 지는 방법으로 구분된다. 물리적 가교에서는 고분자 사슬의 상호작용으로 결정성을 유발하게 되고, 이러한 부분적인 결정화는 물리적인 가교역할을 하게 되어 겔 고분자 전해질의 기계적 물성을 유지할 수 있다. 반면에 화학적 가교는 고분자 사슬이 화학 결합을 통하여 형성된다.

Table 9에 나타낸 바와 같이, 겔 고분자 전해질들은 무용매계 고분자 전해질들에 비해 10^{-3} S/cm 를 넘는 우수한 상온 이온 전도도와 적절한 기계적 물성을 가지고 있어 리튬 2차전지로의 적용에 매우 유리할 것으로 기대되었다.⁴²⁾

그러나 분리막에 비해 낮은 기계적 강도와 전해액을 과량으로 채워주는 LIB에 비해 적은 전해액 함량에 따른 높은 내부저항은 셀 구성 시 낮은 성능을 나타내었다. 따라서, 액체전해질에 비해 탁월한 안전성에도 불구하고, 까다로운 공정 조건과 LIB와는 또 다른 설비의 막대한 투자비 그리고 LIB에 보다 떨어지는 성능특성으로 인해, 순수한 겔 고분자 전해질들은

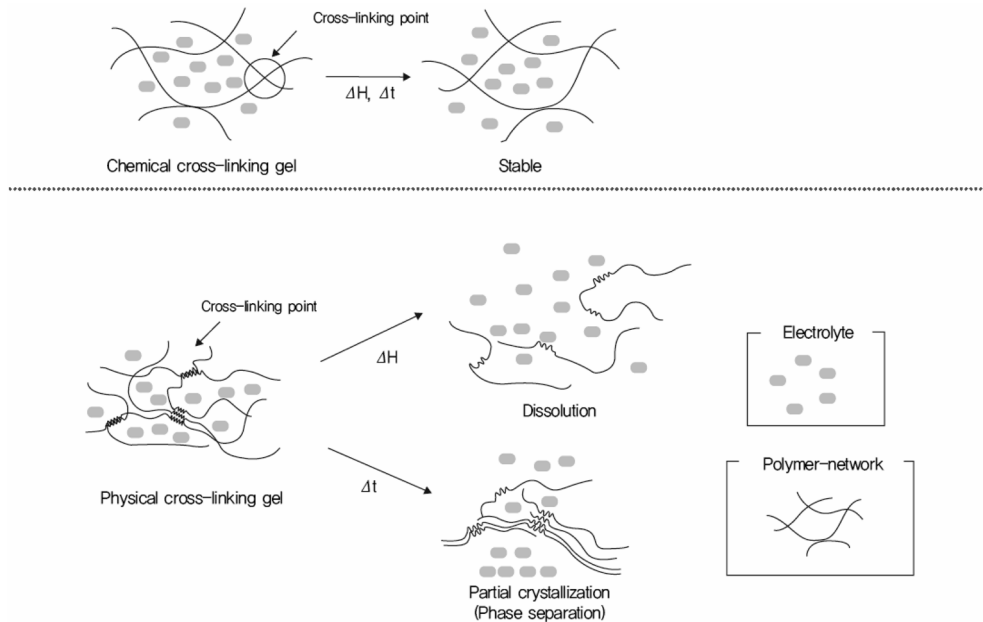
Fig. 6. Gel polymer electrolyte models.⁴³⁾

Table 9. Properties of gel polymer electrolytes

Polymer system	Host polymer	Polymer electrolyte	σ (S cm^{-1}) @20°C
Plasticized			
Linear PEO	poly(ethylene oxide)	(PEO) ₈ -LiClO ₄ (EC:PC, 20mol%)	10 ⁻³
X-linked PEO	poly(ethylene oxide)	(PEO) ₈ -LiClO ₄ (PC, 50wt%)	8 × 10 ⁻⁴
PVdF	poly(vinylidene fluoride)	PVdF-LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ (EC:PC, 75 wt%)	1.5 × 10 ⁻³
PEI	poly(ethylene imine)	PEI-LiClO ₄	10 ⁻³
Acrylates	ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA)	EDGMA-(LiClO ₄ :PC, 1M)	2 × 10 ⁻³
PAN	poly(acrylonitrile)	PAN-(EC:PC:LiClO ₄), 38-33:21:8 mol%	10 ⁻³
Composites			
Glass polymer composites		(0.564Li ₂ S-0.19B ₂ S ₃ -0.25LiI)-((PEO) ₆ -LiN(CF ₃ SO ₂) ₂) (18:13 vol%)	10 ⁻⁴
Gel polymer composites		PAN-(PC:EC:LiAsF ₆)-zeolite	10 ⁻²
Nanocomposites		(PEO) ₈ -LiBF ₄ -alumina (10 wt%)	10 ⁻⁴
		PEG ₂₀₀ -LiCF ₃ SO ₃ -silica, 20 wt%	1.5 × 10 ⁻³

리튬 2차전지에 쉽게 적용되지 못하였다.

3.1.3. 하이브리드 고분자 전해질(Hybrid Polymer Electrolyte)

겔 고분자 전해질의 기계적 강도가 분리막과 유사하고 전해액의 주입을 전지의 라미네이션(lamination) 이후인 최종 단계에서 할 수 있게 된다면, 기존의

LIB공정을 그대로 이용할 수 있어 전지 제조 시 매우 유리할 것이다. 하이브리드 고분자 전해질(hybrid polymer electrolyte) 시스템은 이러한 요구에 부합되는 새로운 형태의 전해질이다. Polyolefin계 미세 다공성 막을 사용하고 막의 양쪽에 겔 고분자 전해질을 도입 함으로써, 고분자 전해질과 액체 전해질/분리막의 특성을 동시에 지니며 우수한 이온전도도 및 기계적 강

도를 나타낸다. Polyolefin계 미세 다공막의 양쪽에 PEO, PVdF, P(VdF-co-HFP) 등의 겔 고분자 매트릭스를 코팅한 후 전해액을 후주입하면, 전해액과 접촉한 코팅된 고분자 층은 겔 고분자 전해질로 변하여 전해액의 polyolefin막 내 함침을 증대시키고 함침된 전해액이 잘 유지되도록 도우며, polyolefin막과 전극의 물리적 접촉을 향상시킨다.^{44,47)} 이 때 고분자 코팅층에 실리카(SiO_2), 타이타니아(TiO_2), 알루미늄(Al_2O_3), 지르코니아(ZrO_2) 등의 세라믹 나노 입자를 도입하면 하이브리드 고분자 전해질의 열적, 기계적 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한 반복되는 산화-환원 분위기에서 양극표면에서 발생하는 전해질의 산화분해를 억제하는 효과도 있는 것으로 알려져 있다.^{48,49)}

하이브리드 고분자 전해질은 액체전해질에 거의 근접한 우수한 이온 전도도, 분리막과 거의 유사한 필름 두께 및 기계적 강도, 우수한 전해액의 함침/유지특성 및 내산화성, 기존의 LIB 공정을 그대로 적용할 수 있는 후주입 특성으로 인해 LIPB에 성공적으로 적용되고 있다.

4. 결 론

지금까지 리튬 2차전지용 전해질 소재의 개발 동향에 관해 구성 요소 별로 간략하게 살펴보았다. 최근 안전성에 대한 기준이 엄격하게 강화됨에 따라 향후 전해질 소재의 비중 및 중요도가 점점 커질 것으로 예상된다. 따라서 난연/불연성 전해질, 기능성 첨가제 및 고기능성 분리막의 개발에 많은 연구가 집중될 것으로 보인다. 안전성이 탁월함에도 불구하고 조금은 답보상태에 빠진 고분자 전해질의 획기적인 성능향상을 기대하며, 이 분야에 대한 연구가 좀 더 다양하면서도 깊이 있게 진행되어야 할 것으로 판단된다. 이와 같은 기술의 개발이 돌파구가 되어 전지가 가장 안전하고 신뢰성 높은 제품으로 발전할 수 있었으면 하는 바램이다.

참고문헌

1. J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001).
2. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 1159 (1993).
3. R. J. Gummow, D. C. Liles, and M. M. Thackeray, *Mater. Res. Bull.*, **28**, 235 (1993).
4. J. Thomas, *Nature Materials*, **2**, 705 (2003).
5. Z. X. Shu, R. S. McMillan, J. J. Murray, and J. Davidson, *J Electrochem. Soc.*, **143**, 2230 (1996).
6. J. O. Besenhard, K. V. Werner, and M. Winter, *US Patent* 5,916,708 (1999).
7. T. Nakajima, K. Dan, and M. Koh, *J. Fluorine Chem.*, **87**, 221 (1998).
8. J. I. Yamaki, I. Yamazaki, M. Egashira, and S. Okada, *J. Power Sources*, **102**, 288 (2001).
9. M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, V. S. Ryan-Mowrey, S. Surampudi, G.K.S. Prakash, J. Hu, and I. Cheung, *J. Power Sources*, **119/121**, 359 (2003).
10. J. Barthel, M. Wuhr, R. Buestrich, and H. J. Hores, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2527 (1995).
11. W. Xu and C. A. Angell, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 366 (2000).
12. M. Schmidt, U. Heider, A. Kuehner, R. Oesten, M. Jungnitz, N. Ignat'ev, and P. Sartori, *J. Power Sources*, **97/98**, 557 (2001).
13. B. Simon and J. P. Boeueve, *U.S. Patent* 5,626,981 (1997).
14. J. Barker and F. Gao, *U.S. Patent* 5,712,059 (1998).
15. Y. Naruse, S. Fujita, and A. Omaru, *U.S. Patent* 5,714,281 (1998).
16. J. B. Gong, T. Tsumura, H. Nakamura, M. Yoshio, H. Yoshitake, and T. Abe, *202nd Meeting of the Electrochemical Society*, Abstract No. 200 (2002).
17. C. Wang, H. Nakamura, H. Komatsu, M. Yoshio, and H. Yoshitake, *J. Power Sources*, **74**, 142 (1998).
18. K. M. Abraham and S. B. Brummer, *Lithium Batteries*, J. Gabano, Ed., Academic Press, New York (1983).
19. K. Xu, *Chem. Rev.*, **104**, 4303 (2004).
20. M. Adachi, K. Tanaka, and K. Sekai, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3992 (1996).
21. J. B. Kerr, and M. Tian, *U.S. Patent* 6,045,952 (2000).
22. Y. G. Lee, and J. Cho, *Electrochim. Acta*, **52**, 7404 (2007).
23. M. Yoshio, H. Yoshitake, and K. Abe, *204th Meeting of the Electrochemical Society*, Abstract NO. 280 (2003).
24. H. Lee, J. H. Lee, S. Ahn, H. J. Kim, and J. J. Cho, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A307 (2006).
25. H. S. Lee, X. Q. Yang, C. L. Xiang, J. McBreen, and L. S. Choi, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2813 (1998).
26. X. Sun, H. S. Lee, X. Q. Yang, and J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3655 (1999).
27. X. Sun, H. S. Lee, X. Q. Yang, and J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A355 (2002).
28. C. W. Lee, R. Venkatachalapathy, and J. Prakash, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 63 (2000).
29. K. Xu, S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1079 (2002).
30. J. I. Yamaki, I. Yamazaki, M. Egashira, and S. Okada, *J. Power Sources*, **102**, 288 (2001).
31. J. Devynck, R. Mossina, J. Pingarron, and B. Tremillon, *J Electrochem. Soc.*, **131**, 2274 (1984).
32. C. Scordilis-Kelly, and R. T. Carlin, *J Electrochem. Soc.*, **141**, 873 (1994).
33. 송충의, 최두성, *화학세계*, 2005년 2월, p24.
34. *Nikkei Electronics*, 2005년 1월 3일, p24.
35. H. Sakaebe and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, **5**, 594 (2003).
36. 이상영, *電子部品*, 8월, p50 (2006).
37. P. Arora and Z. Zhang, *Chem. Rev.*, **104**, 4419 (2004).
38. P. V. Wright, *Br. Polymer J.*, **7**, 319 (1975).
39. M. B. Armand, J. M. Chabagno, and M. Duclot, *Second International Meeting on Solid Electrolytes*, St. Andrews, Scotland, Sept. 20-22 (1978).

40. 박정기, 이경희, *고분자과학과 기술*, **9(2)**, 125 (1998).
41. 강영구, 이창진, *고분자과학과 기술*, **14(4)**, 396 (2003).
42. F. B. Dias, L. Plomp, and J. B. J. Veldhuis, *J. Power Sources*, **88**, 169 (2000).
43. K. Murata, S. Izuchi, and Y. Yoshihisa, *Electrochim. Acta*, **45**, 1501 (2000).
44. 이상영, 박순용, 안병인, 송현식, 이승진, 조진연, 안순호, 이항목, *한국특허*0373204 (2003).
45. Y. G. Lee, K. S. Ryu, and S. H. Chang, *ETRI J.*, **26**, 285 (2004).
46. Y. G. Lee, K. M. Kim, Y. J. Park, Y. S. Hong, X. Wu, and K. S. Ryu, *Synthetic Metals*, **152**, 89 (2005).
47. Y. G. Lee, K. Kyhm, N. S. Choi, and K. S. Ryu, *J. Power Sources*, **163**, 264 (2006).
48. S. Augustin, V. Hennige, G. Hoerpel, C. Hying, *Desalination* **146**, 23 (2002).
49. T. Takemura, S. Aihara, K. Hamano, M. Kise, T. Nishimura, H. Urishibata, and H. Yoshiyasu, *J Power Sources* 146 (2005) 779.