



Part V. Functional Polymers for Energy Applications

■ Outline of Part

Secondary Battery

- Introductions for Secondary Battery
- Li Polymer Battery

전지의 종류

화학전지



1차 전지 → 망간전지, 알카리망간전지, 산화은전지,
공기아연전지, 리튬전지, 열전지, 해수전지
2차 전지 → 납축전지, 니켈카드뮴전지, 니켈수소전지,
리튬이온전지, 리튬폴리머전지
연료전지 → 인산전해액연료전지,
고체전해질연료전지

물리전지



태양전지, 열전지, 광전지, 원자력전지

생물전지




효소전지, 미생물전지, 생물태양전지

화학전지의 특성비교

- ◆ **Lead-acid** : 1860년경부터 개발되어 현재 자동차의 기초 전원으로 이용됨.
싼 값으로 제조 가능하며 넓은 온도조건에서 고출력을 냄.
- ◆ **Ni-Cd** : 1899년에 발명.
철도 차량용, 비행기 엔진, 시동용 등에 사용
전동공구 및 휴대 가전제품의 전원으로 이용
- ◆ **Ni-MH** : 1970년경에 등장해 휴대형 전자 제품에 적용됨.
급속 충전/방전 가능하고 저온 특성이 우수.
밀폐화가 가능하여 과충전 및 과방전에 강함.
공해물질이 거의 없음.
- ◆ **Li-ion** : 1990년대에 등장.
높은 에너지 저장 밀도와 저중량.
고가의 휴대형 전자 제품으로 용도 제한.
안전성면에서는 특별한 보호회로에 의존.
성능과 안전성 개선 노력 필요.

화학전지의 특성비교

항목	구분		
	니켈카드뮴 (NiCd)전지	니켈수소 (NiMH)전지	리튬이온 (Li-Ion)전지
Cell 표준 전압	1.2V	1.2V	3.7V
최대충전전압	1.5V	1.6V	4.2V
충전온도변화 *1	7℃	15℃	5℃
메모리효과 *2	매우 큼	보통	전혀 없음
충전 제어방식	 V검출 *3 VCO *5 Timer TCO *6	T/dt *4 VCO *5 Timer TCO *6	전류 낙차검출
재충전 조건	완전 방전 후 충전 메모리효과에 의해 만충전에 문제 있음	0.2C이상 6시간이내 충전전류필요	조건 제한 없음
규격상의 수명	300회 60%	300회 60%	300회 60%
실제 수명	300회 이하	300회 이상	600회 이상
보관 수명	1년	6개월	5년 이상

Li 2차 전지의 필요성

전지 성능 평가항

- **energy density (Wh/l)**
250 Wh/l로 표시되는 용량밀도로 얼마나 작게 만들 수 있는가에 대한 척도.
- **specific energy (Wh/Kg)**
Wh/Kg 으로 표시되며, 얼마나 가벼운 전지를 만들 수 있는가에 대한 척도.
- **cycle life** : 용량이 초기용량의 60 % 로 줄어들었을 때까지의 총방전 회수.
- **작동 온도구간** : -20 C ~ + 60 C에서의 충전 효율
- **자가방전** : retention capacity와 recovered capacity

- Faraday's Law 1g에서 얻을 수 있는 전기용량(Ah) :

$$96487C/3600=26.80Ah$$

- Cd의 이론용량 :

$$26.80Ah/56.2g=477mAh/gCd$$

(Cd: 원자량 112.4, 원자가 2)

- Li의 이론용량 :

$$26.80Ah/6.941gLi=3861mAh/gLi$$

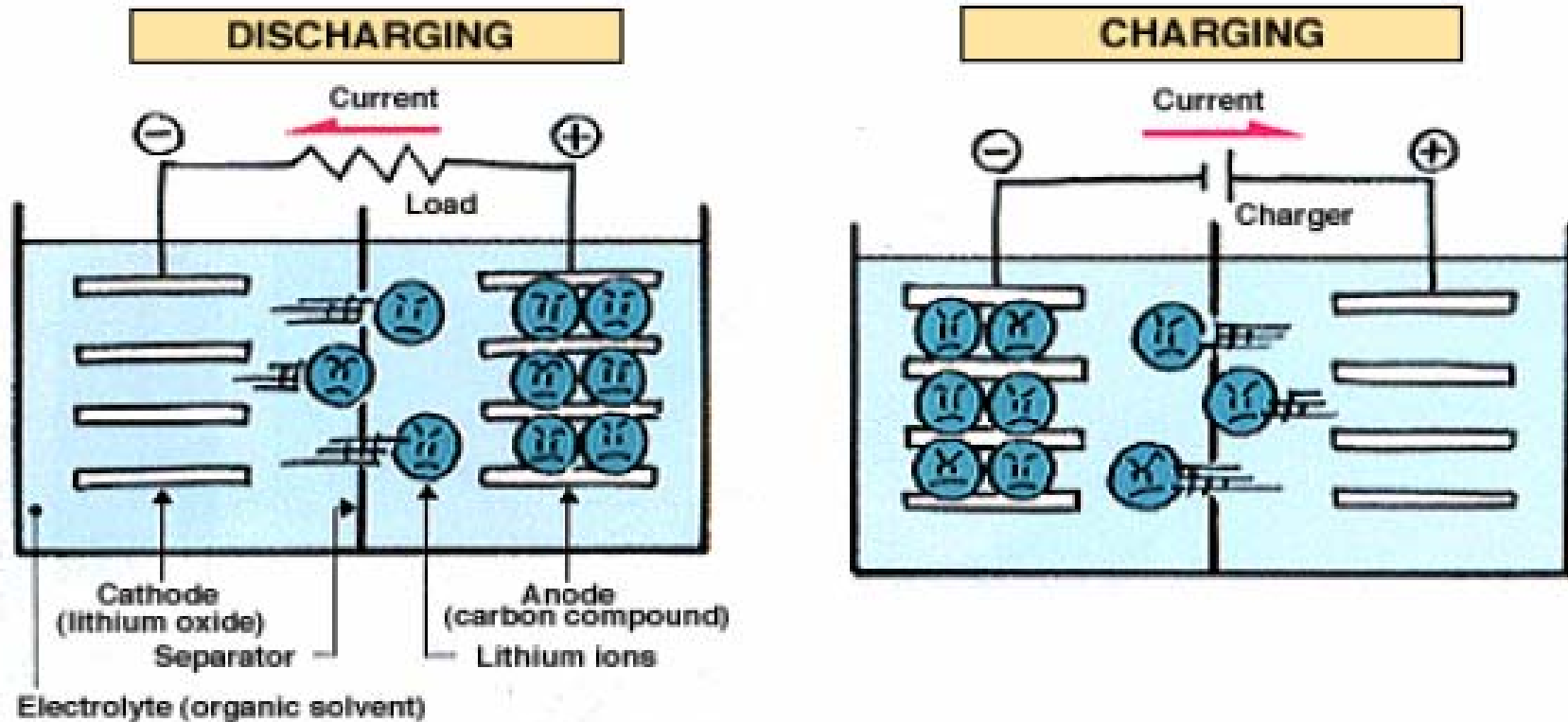
(Li: 원자량 6.941, 원자가 1)

Li 2차 전지의 구성

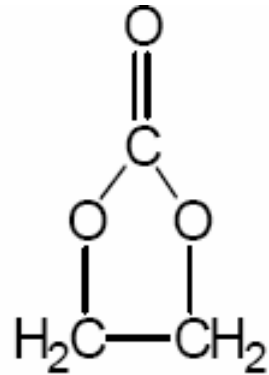
- **양극 (cathode)** : 외부 도선으로부터 전자를 받아 양극 활물질이 환원.
- **음극 (anode)** : 음극 활물질이 산화되면서 도선으로 전자를 방출.
- **전해질 (electrolyte)** : 양극의 환원 반응, 음극의 산화반응이 화학적 조화를 이루도록 물질이동이 일어나는 **medium** .
- **분리막 (separator)** : 양극과 음극의 물리적 접촉 방지를 위한 격리막.

- **양극** : 리튬 전이 금속 산화물 사용.
 $\text{LiCoO}_2, \text{LiMn}_2\text{O}_4, \text{LiNiO}_2, \text{LiV}_2\text{O}_4$
- **음극** : **Active Carbon, Carbon fiber,**
Li 금속 사용.
- **전해질** : 고유전전해액에 Li염이 녹은 용액.
전해액= **EC, PC, DEC, DMC**
Li염= **LiPF₆**
- **분리막** : **Microporous polyolefin membrane.**
PE, PE/PP/PE

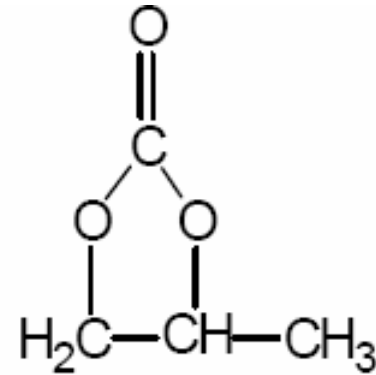
Li 이온전지의 충전방전의 원리



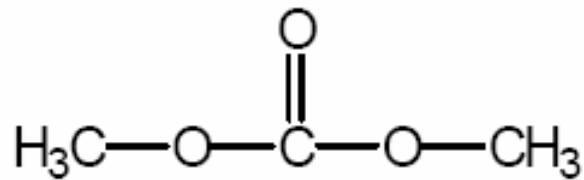
전해액



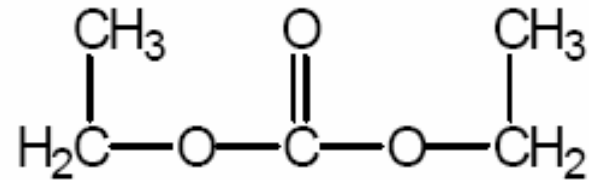
Ethylene Carbonate (EC)



Propylene Carbonate (PC)



Dimethyl Carbonate (DMC)

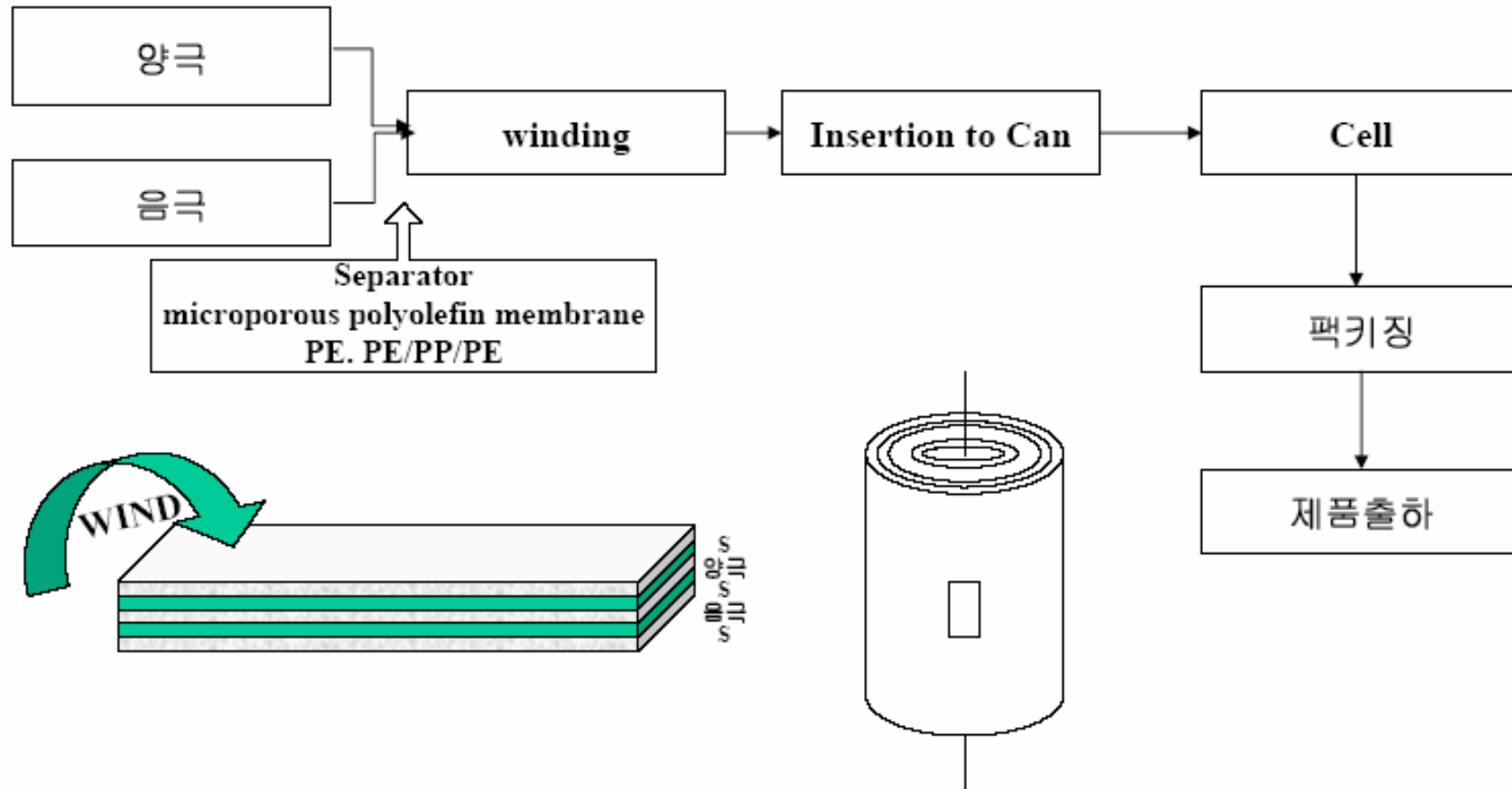


Diethyl Carbonate (DEC)

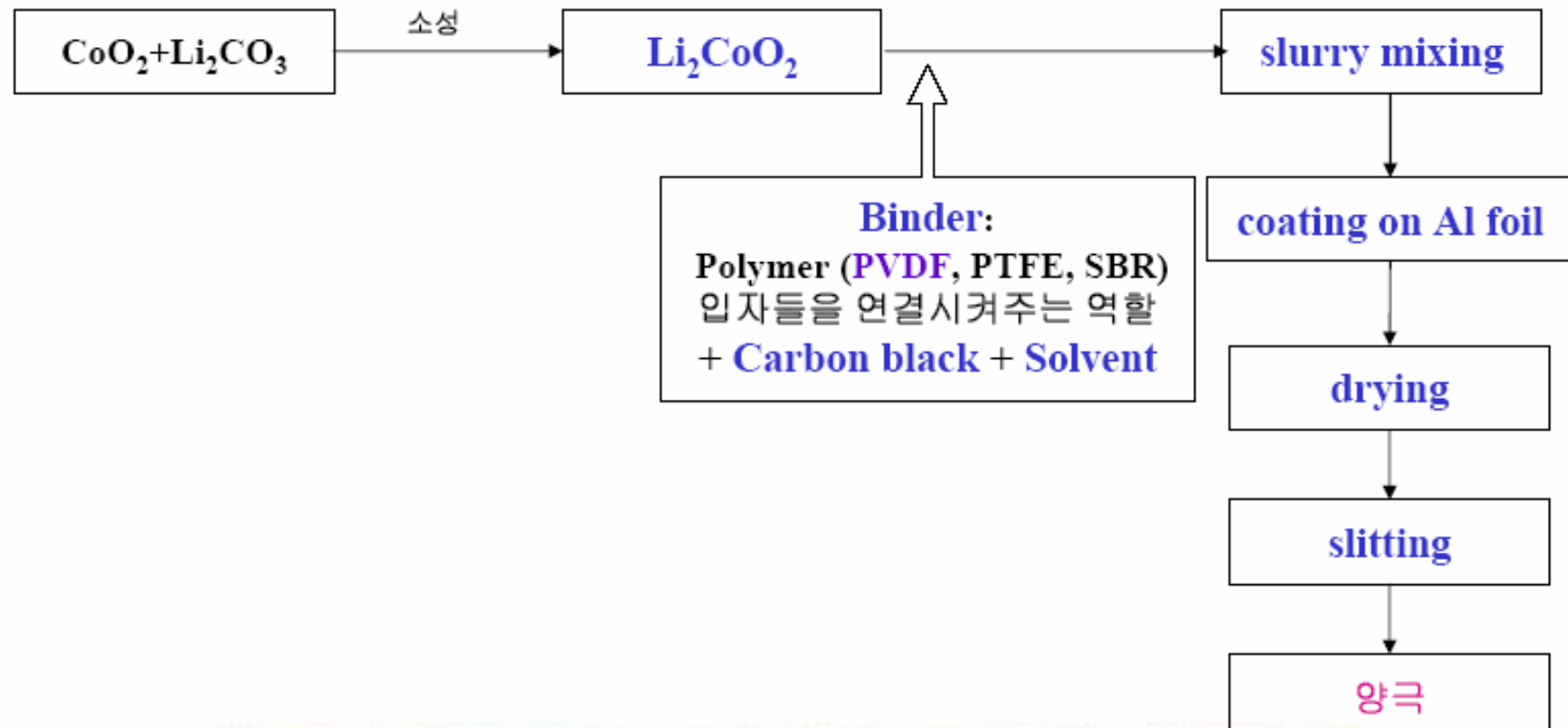
전해액의 물리적 특성

Solvent	M.W.	m.p.	b.p.	Viscosity (cp)	Dielectric Constant	d (g/cm³)
EC	88.1	39.2	248.0	1.9	39.6	1.32
PC	102.3	-49.2	241.7	2.53	64.9	1.32
DMC	90.1	2.4	90.3	0.63	3.1	1.10
DEC	118.1	-43.0	126.0	0.75	2.8	0.97
γ-BL	86.1	-42.0	206.0	1.75	39.1	1.10

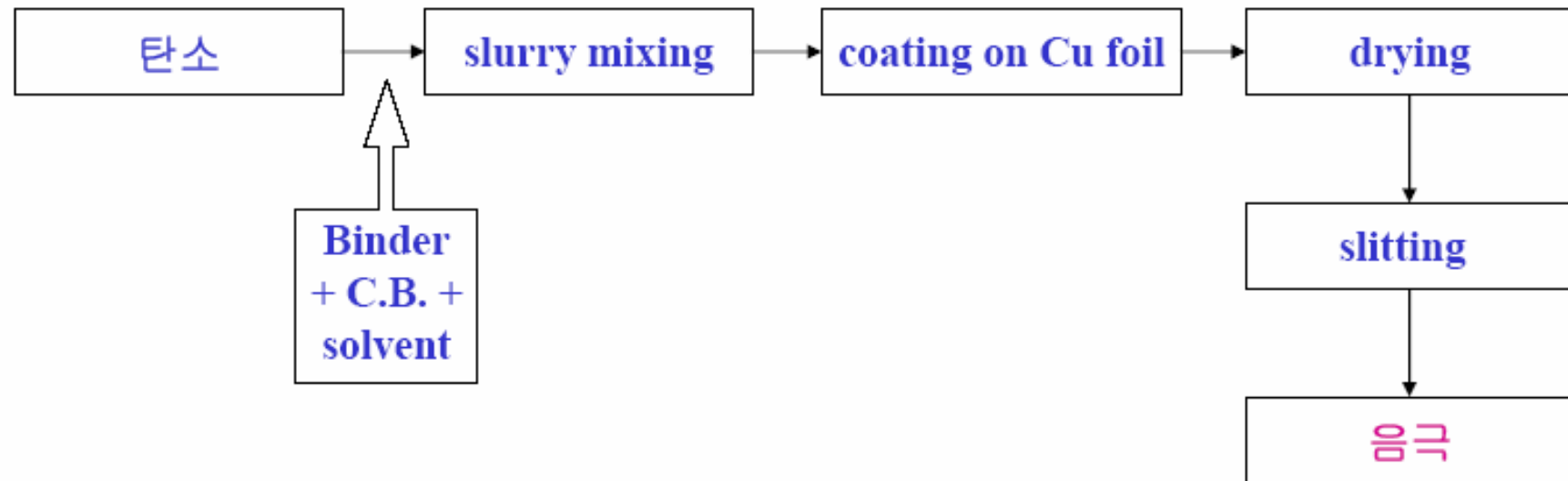
Li 2차전지의 제조 공정



양극 제조 과정

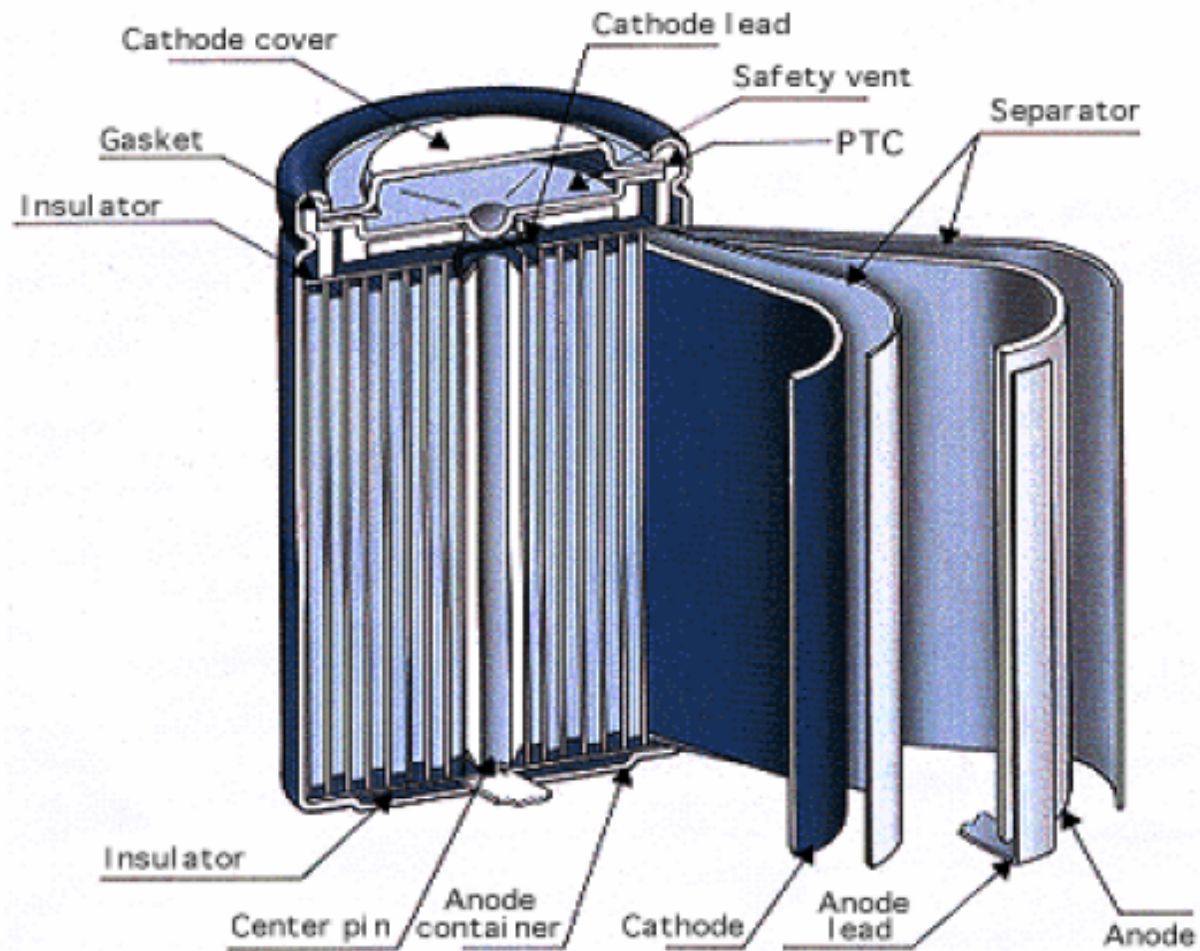


음극제조 과정

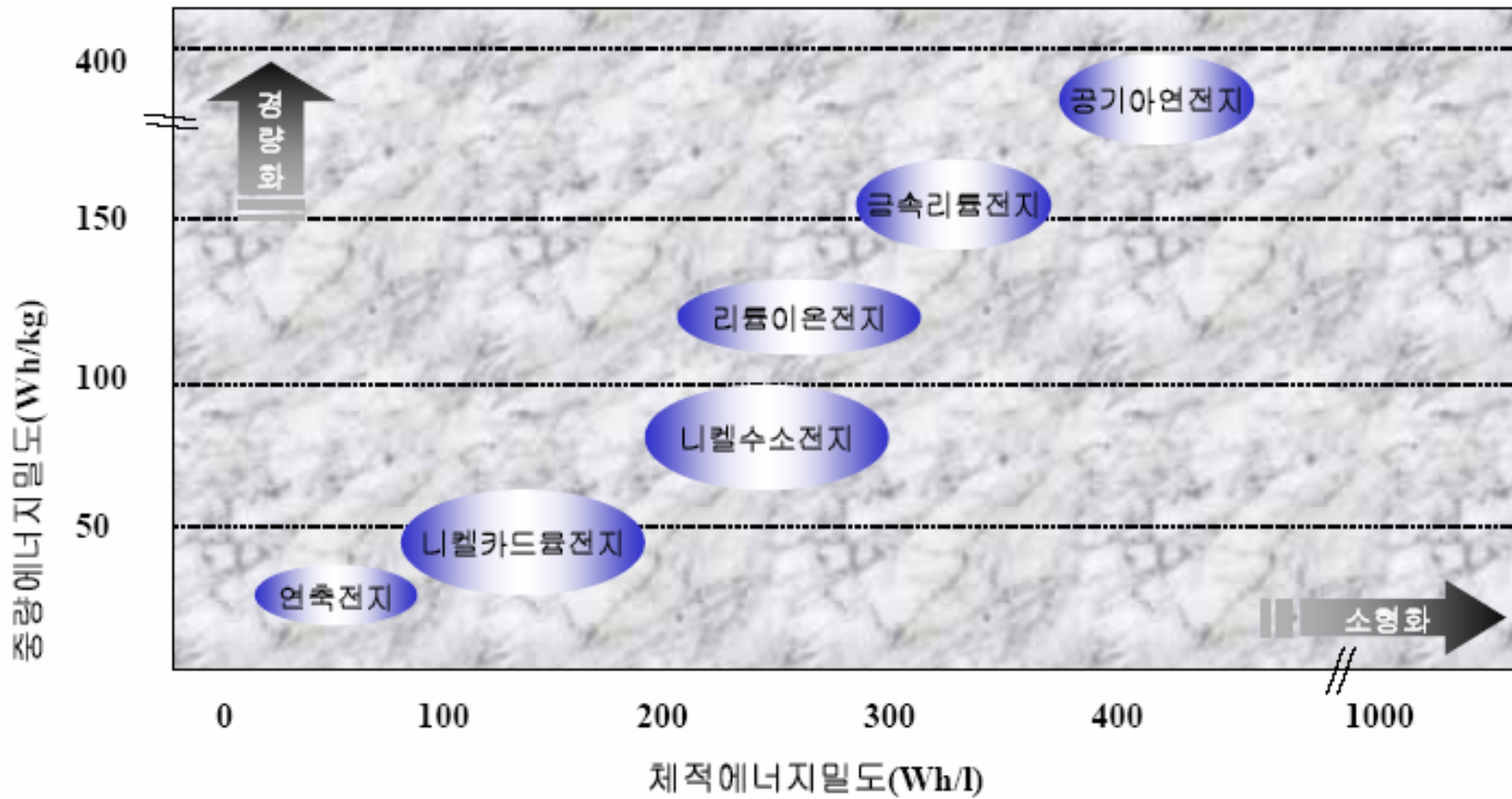


구조

Structure of Lithium-ion Battery



2차 전지 개발동향



자료 : NIKKEI ELECTRONICS, 1998.10.5

Li Polymer 전지



Comparison

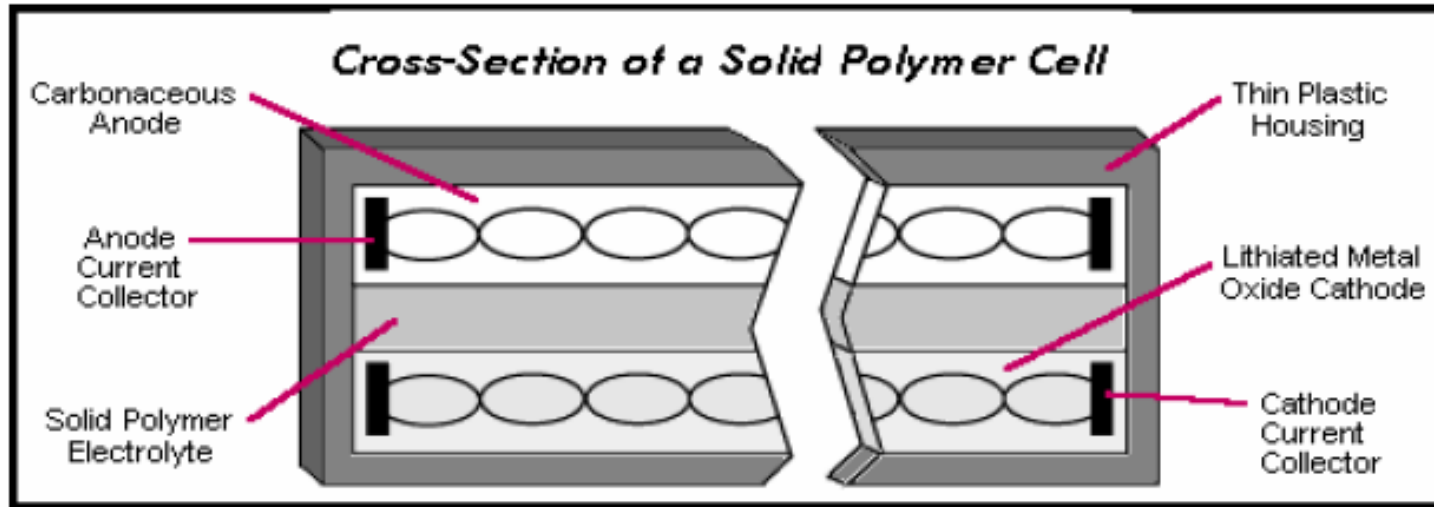
Li-ion 전지

- 장점
고용량, 경량
- 단점
누액 가능성으로 인한 안정성 문제
전지의 성능을 유지하고 safety 를
유지하기 위하여 타전지에서는
사용하지 않는 보호회로를 사용

Li-폴리머 전지

- 장점
누액 가능성과 폭발 위험성을 제거
쉬운 제조 공정
고체 전해질 사용으로 다양한 형태의
전지 설계 가능

Li Polymer 전지



Li계 2차전지의 비교

	Cathode	Electrolyte	Anode	
LMB	LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄ , LiNiO ₂	액체 유기전해액 (리튬염 용해)	리튬금속	안정성 문제
LIB	LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄ , LiNiO ₂	액체 유기전해액 (리튬염 용해)	탄소 (흑연)	현재 Li 전지 주 력품목
LIPB	LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄ , LiNiO ₂	고체 고분자 전해질 (전해액 함침)	탄소 (흑연)	시제품
LPB	LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄ , LiNiO ₂	고체 고분자 전해질	리튬금속	연구개발중

LIB vs LIPB vs LPB

LIB vs LIPB vs LPB

Need separator !
Polymer !!

Pure polymer electrolyte

Gel-type electrolyte

Hybrid electrolyte

- 1) Ion conductivity 10^{-3} S/cm
- 2) Film casting ability & mechanical property
- 3) Electrochemical stability (up to ~ 4.5 V)
- 4) Endurance on Cycle Test

전해질에 요구되는 특성

1. 10^{-3} S/cm 이상의 이온전도도

$\sigma = nq\mu$ where n =carrier ion 수, q =전하량, μ =이동도(mobility)

$\sigma(\text{S/cm}) = t/R * A$ where t =두께, R =저항, A =면적

2. 경량화를 위한 얇은 두께

3. 전극과의 계면 문제: dendrite 형성이 없어야 함

4. 전기화학적 안정성 (전지 작동 전압 내에서 안정한 산화•환원)

5. Cycle 특성: 저온, 고온에서의 안정성 포함 (100°C까지)

6. 기계적물성 (분리막 handling시 점착성과 적층시 압력에 견딤성)

7. 가격 경쟁력

8. 생산성

전해질의 종류

1. 액체 전해질

장점 - 높은 이온전도도

단점 - 누액가능성, 제조비용의 고가, 고가의 분리막을 사용해야 함,
대형 전지로 적용이 어려움

2. 순수고분자 전해질

장점 - 안정성, 박막가공 가능, 유연성, 연속 작업성 향상

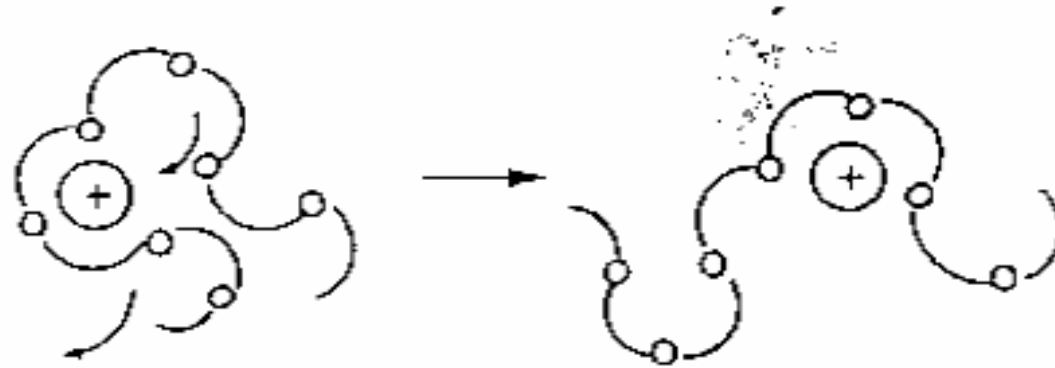
- 낮은 Tg와 O, N, S과 같은 전자를 줄수 있는 원소 포함 고분자 + 리튬염
(PEO, PPO, polysiloxane, polyphosphazene... + LiAsF₆, LiClO₄ ...)

- 리튬염과 배위결합 후 main chain의 segmental motion에 의한 이온 전도

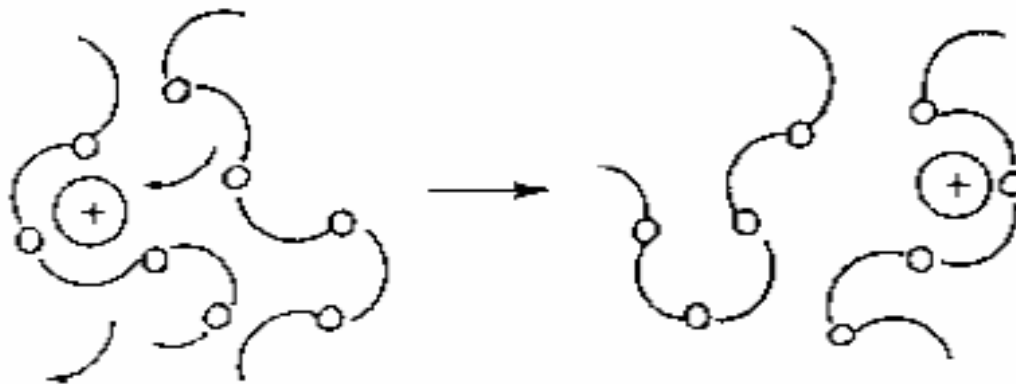
단점 - PEO 경우 높은 결정화로 인한 낮은 전도도 ($10^{-8} \sim 10^{-5}$ S/cm)

결정화 감소를 위한 copolymer, graft, crosslinking

PEO 전해질에서 Li 이온의 이동



Intrachain hopping



Interchain hopping

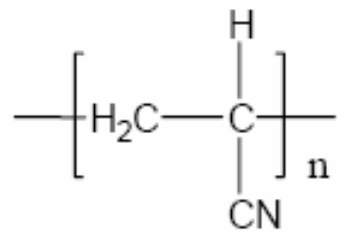
(a)

Gel형 전해질

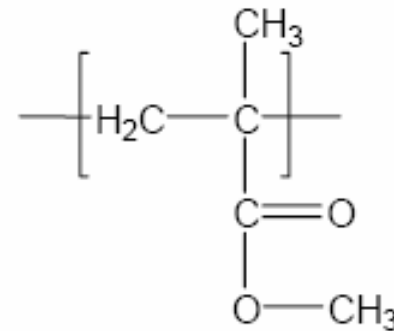
3. 겔형(가소화된) 고분자 전해질

- 고분자 + (가소제) + 전해액 + 리튬염
- 상온에서 10^{-3} S/cm: 액체 전해질과 유사
- 고분자 = 전해질 지지체 = PAN, PMMA, PVdF, PVC
 - PAN - 높은 이온전도도, 나쁜 기계적 물성 →
 - PMMA - 좋은 기계적 물성, too stiff, 나쁜 계면성질
 - PVdF - 높은 전도도, 좋은 기계적 물성, 가격이 비쌘
- 가소제 = DBP = 전해액 주입 전 추출 in Bellcore technology
- 유기용매 = EC, PC, DMC, DEC...
 - 저점도, 높은 유전상수, 전기화학적 안정성, 낮은 mp, 높은 bp,
 - 용매와 고분자와의 상용성, 낮은 증발열

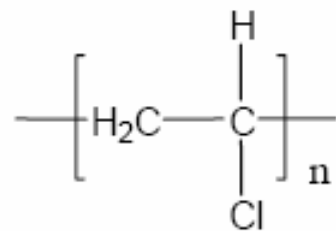
Polymers for LIB



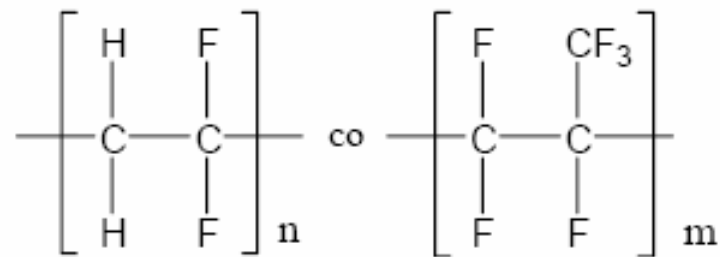
Polyacrylonitrile (PAN)



Poly(methyl methacrylate) (PMMA)



Poly(vinyl chloride) (PVC)



Poly(vinylidene fluoride-co-hexa fluoro propylene))
P(VdF-co-HFP)

대표적인 겔형 전해질의 이온전도도

Electrolytes	Conductivity at 20°C (S/cm)
21 PAN-38 EC / 33 PC - 8 LiAsF ₆	2.1×10 ⁻³
37 PVdF - 30 EC / 30 PC - 3 LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1.5×10 ⁻³
17 PVC - 24 EC / 14 PC - 12 Trigyme-3 LiClO ₄	1.1×10 ⁻³
37 PVC - 30 PC / 30 SL - 3 LiAsF ₆	1.5×10 ⁻³
24 PAN - 38 EC / 33 PC - 5 LiPF ₆	1.7×10 ⁻³
21 PAN - 40 EC / 35 PC - 3 LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1.5×10 ⁻³

Ion Conductivity

개발자	고분자	리튬염	전해액	이온 전도도	비고
Hydro-Quebec (Can)	Ethylene oxide copolymer	LiClO ₄		3×10 ⁻³	
Valence (Am)	Ethylene oxide-acrylate	LiAsF ₆	EC/PC	~4×10 ⁻³	
EIC Lab. (Can)	Polyacrylonitrile	LiClO ₄	EC/PC	1.7×10 ⁻³	
SRI (Am)	Siloxane 계 polyelectrolyte		PC	5×10 ⁻⁴	
Telcordia (Am)	Vinylidene fluoride계 copolymer	LiPF ₆	EC 주종	1×10 ⁻³	Bellcore
Gould (Am)	Poly(ethylene oxide)	LiClO ₄	EC/PC	2×10 ⁻³	
Battery Eng. (Am) Hitachi Maxell (JPN)	2-ethoxyethylacrylate+ethyleneglycol ethyl carbonate methacrylate+tri(ethylene glycol)dimethylacrylate	LiPF ₆	EC/PC	2×10 ⁻³	
Sony (JPN)	Polyacrylonitrile	LiPF ₆	EC/PC/γ-BL	4×10 ⁻³	
Asahi Kasei (JPN)	Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)	LiBF ₄	EC/PC	1×10 ⁻³	
Toshiba (JPN)	Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)	LiBF ₄	DMC/sulfolane	9.6×10 ⁻³	

여러가지 Cathod의 이론용량

