

Li-ion Polymer전지(LIPB) 개발현황

김정택 박사

한일베일런스(주)

전지는 미래 전자 정보산업을 이끌어갈 핵심 부품중의 하나라고 할 수 있다. 특히, 전자 정보기기가 portable화 되는 추세를 보임에 따라 전지에 대한 요구는 갈수록 높아지고 있는 실정이다. 정보기기가 portable화 되면서 경박단소화 및 고성능 전지가 요구되며, 또한 환경규제 강화로 말미암아 무공해전지가 요구되고 있다.

세계 전지 시장은 오는 2000년경에 약 400억 달러로 연평균 약 5.5% 성장세를 기록할 전망이다. 이중 1차 전지 시장은 2000년에 99억 달러 규모로 연평균 약 4.3%의 성장이 예상되고 있고, 소형 2차전지는 약 300억 달러로 연평균 5.9%의 성장세를 보이고 있다. 더욱이 전기 자동차가 성공리에 상용화되면 전지 시장은 기하학적 숫자로 증가할 추세를 보이고 있다. 이러한 세계 시장을 향하여 전세계 전지제조회사들은 기술 개발에 박차를 가하고 있다. 특히, 안전성, 환경문제 등이 고려된 고성능 2차전지의 개발에 박차를 가하고 있는 실정이다. 현재 국내 소형 2차전지는 전량을 수입하고 있으며, 세계 소형 2차전지 시장을 일본이 약 80%를 장악하고 있는 실정이다.

전지가 고성능이나 하는것은 energy밀도(Wh/kg, Wh/l)로 나타낼 수 있으며, 현재까지 가장 높은 에너지 밀도를 갖고 있는 것은 Lithium(금속)전지이다. 주요 2차전지의 energy밀도순은 다음과 같이 분류할 수 있다.(Fig. 1)

Li(금속)전지 > Li-ion, Li-ion Polymer전지 > Ni-MH > Ni-Cd > Lead-Acid

Li(금속)전지가 높은 에너지 밀도를 갖고 있지만, 전지 수명과 안전성 면에서 취약하기 때문에 2차전지로서 상용화되지 않고 1차전지로만 상용화 되어지고 있다. 그러나, Lithium(금속) 2차전지에 대한 관심은 아직도 고조되고 있으며, 종래 액체 전해질을 사용하는 Lithium전지의 안전성면을 해소하기 위하여 고분자 전해질로 대체하여 안전성을 보완하려는 지속적인 연구가 이루어지고 있다. 또한, 고분자 전해질을 사용하게 되면 단락(short)으로 인하여 많은 열이 발생하였을 때, 고분자 전해질이 녹게 되어 액체 전해질을 사용하는 전지에서 나타날 수 있는 내부 압력의 증가가 없기 때문에 폭발할 염려가 없게 된다. 고분자 전해질을 사용하여 안전성은 향상되었지만, 리튬금속을 사용하고 있기 때문에 재충전시 리튬표면에 dendrite나 powder형태인 리튬금속의 형성으로 인한 수명단축이라는 문제점은 여전히 존재하고 있다. 상용화하기 위해서 Energy밀도는 크지만 단수명이라는 단점은 여전히 해결해야할 문제점으로 남아 있다.

- LIPB의 전극물질 :

리튬의 source를 리튬금속에 의존하던 것을 리튬금속 산화물에 합성시켜 리튬의 source를 얻고자 하는 연구가 시작되었다. 이 경우 충전시에는 Lithium metal oxide(Cathode)에 있는 리튬이 Li^+ 으로 빠져 나와 Graphite 또는 Carbon(Anode)의 layer로 Li^+ 이 들어가고 (Insertion 또는 Intercalation), 방전시에는 Anode layer에 들어가 있는 Li^+ 이 다시 metal oxide(Cathode)로 들어가는 반응을 하게되는 과정에서 Li^+ 이 metal oxide에서 나올 때 metal oxide의 구조가 깨지게 되면 Li^+ 이 빈 site에 들어가지 못하고 리튬금속으로 도금(deposit)될 우려가 있으므로 metal oxide의 구조는 충방전시 안정(stable)하여야 한다. 마찬가지로 Anode material인 graphite나 carbon도 충방전시 intercalation반응에 안정해야 한다. 현재까지 안정하고 생산에 적용되어지고 있는 Cathode와 Anode의 material은 다음과 같다.

Cathode : LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2

Anode : Graphite, Carbon, etc.

본 발표에서는 LiMn_2O_4 의 Cathode material과 graphite의 Anode material만 다루기로 하였다. LiMn_2O_4 와 graphite material의 stability와 reversible reaction을 EVS(Electrochemical Voltage Spectroscopy)와 X-ray diffraction 방법으로 측정하였다. Fig.2에서 보여지는 것처럼 LiMn_2O_4 (Cathode)의 charge/discharge시에 4.0V(vs. Li)와 4.1V(vs. Li)에서 두 개의 identical하고 symmetric한 spectrum을 얻었고, cycle전과 265 cycle후의 LiMn_2O_4 의 X-ray diffraction(Fig. 3) 측정결과 거의 동일한 peak를 나타냈다. EVS(dQ/dV)와 X-ray diffraction결과로 LiMn_2O_4 의 material이 phase변화없이 stable하고 Li^+ ion의 Intercalation reaction이 reversible하다는 것을 증명할 수 있었다. Fig.4는 Graphite의 charge/discharge시의 EVS measurement로써, 3개의 spectrum을 얻었다. Charge시에 1st peak는 0.227V에서 2nd peak와 3rd peak는 각각 0.15V와 0.1V에서 나타났다. 반면에, discharge시에는 1st, 2nd, 3rd peak가 0.18V, 0.1V와 0.05V에서 각각 일어났다. Discharge시에 약간의 voltage shift 현상은 charge시에 graphite layer에 insertion된 Li^+ ion이 완전히 desorption되지 않아 나타난 것으로 판단된다. 이것은 graphite의 voltage 특성실험에서(Fig. 5) initial capacity loss로 설명할 수 있다. Full cell조립하여 EVS 측정실험(Fig.6 & Fig.7) 결과 동등한 결과를 얻었다.

- 고분자 전해질

1978년경에 처음으로 PEO(Polyethylene Oxide)계와 리튬염으로 착제한 고분자 전해질이 나오게 되었다. 처음으로 발표된 PEO는 고분자 전해질 연구에 초석이 되었으며, 고분자 전해질의 사용가능성을 열어주게 된 것이다. 이 PEO계의 단점은 이온전도도(Ionic Conductivity S/cm)가 상온에서 낮다는 것이다. 그 이후 Acrylic계의 고분자 전해질을 개발하게 되었는데, 이 고분자 전해질은 Acrylic polymer를 리튬염과 유기용매에 배합하여, radiation curing하여 cross link한 전해질로서, 이온전도도가 상온에서 10^{-3} S/cm으로 향상되었다. 그 후에 hybrid 고분자 전해질계가 나오게 되어 실용화하는데 한단계 올려 놓게 되었다. 고분자 전해질은 크게 아래와 같이 세분류로 나눌수 있다.

1. 순수 고체 고분자 전해질계
2. Gel-Type 고분자 전해질계
3. Hybrid 고분자 전해질계

전해질로 충족되기 위해선 우선 전해질의 이온전도도가 상온 및 저온에서 높아야 하고, 전기 화학적으로 안정되어야하며, 열안전성이 우수해야 한다. 순수 고분자 전해질계는 이온전도도가 낮아 이온전도도를 높이는 연구가 진행되고 있으며, Gel type 고분자 전해질계의 이온전도도는 충족하지만 장기 안전성(long-term stability)이 불량하여 이점을 개선하기 위한 연구가 진행되고 있다. Hybrid 고분자 전해질은 Bellcore에서 처음으로 개발한 전해질로서, 이온전도도 및 안전성이 우수하여, 현재 이 전해질을 채택한 리튬이온고분자 전지(LIPB)는 연구개발 단계 및 pilot단계를 끝내고 양산 준비단계에 이르고 있다.

- HVC Cell(Hanil Valence) :

한일베일런스의 LIPB는 Graphite(Anode) / P.E / LiMn_2O_4 (Cathode)구조의 Bi-cell형태로 구성되어 있다. 전지의 용량은 Bi-cell의 stack수에 따라 조절 가능하며, 용도에 따라서 전지의 크기와 두께를 (ex. 두께 $200\mu\text{m} \sim 10\text{mm}$) 자유롭게 조절할 수 있으므로 다양한 전지의 설계(Design flexibility)가 용이하다. LIPB의 일반적인 제조공정은 Fig. 8과 같다. HVC의 LIPB와 LIB(각형)전지의 비교는 아래 Table1과 같다

(Table 1) LIPB와 LIB의 성능비교(에너지 밀도 비교)

	형태	Maker	Nominal Voltage (V)	Nominal Capacity (mAh)	Dimension(mm)	Weight (g)	Energy Density	
					Dia. x Height		Gravimetric (Wh/kg)	Volumetric (Wh/l)
					T x W x H			
리튬이온 폴리머 전지 (LIPB)	각형	Hanil Valence	3.8	1350	9.0 x 36.0 x 65.0	35.5	145	244
			3.8	850	6.0 x 36.0 x 65.0	25	129	230
			3.8	450	3.0 x 36.0 x 65.0	13	132	244
			3.8	3400	4.4 x 101.6 x 101.6	94	137	284
			3.8	4700	6.4 x 101.6 x 101.6	126	142	270
리튬이온 전지 (LIB)	각형	Sony	3.6	950	8.6 x 34.0 x 48.2	39	88	243
			3.7	1000	9.3 x 33.7 x 48.3	41	90	244
		ATB	3.7	950	8.6 x 34.0 x 48.0	40	88	250
		Sanyo	3.6	550	8.1 x 22.5 x 48.0	18	110	226
		Matsushita	3.6	850	8.3 x 34.0 x 48.0	41	75	226
		GS-Melcotec	3.6	850	9.0 x 30.0 x 47.0	29	106	241
		Moli	3.7	900	9.7 x 34.0 x 48.0	36	93	210

Table1에서 보는 것처럼 polymer전지가 Li-Ion전지보다 중량당 에너지 밀도(Wh/kg)가 월등히 높은 반면, 부피당 에너지 밀도(Wh/l)는 거의 동일하게 나타나고 있다. 본 symposium에서는 아래와 같은 Hanil Valence의 preliminary 전지test result를 발표하고자 한다.

1. Bi-cell assembly (Fig. 9)
2. Characteristic on charge & discharge (Fig. 10)
3. Discharge rate capacity (Fig. 11)
4. Pulse power performance (Fig. 12)

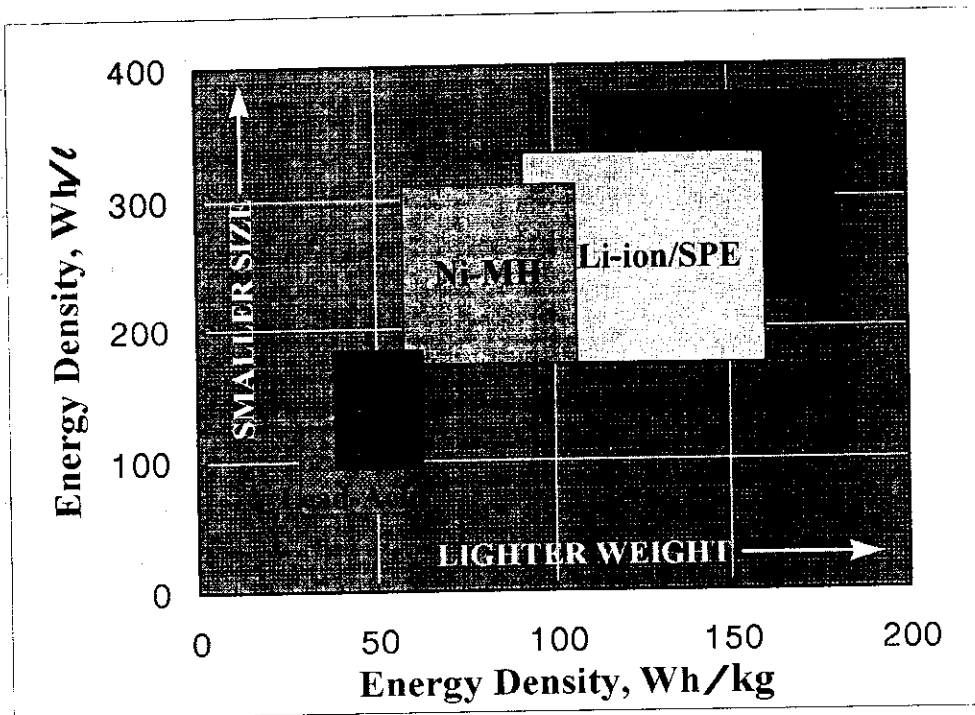


Fig. 1 Comparison of Energy Density

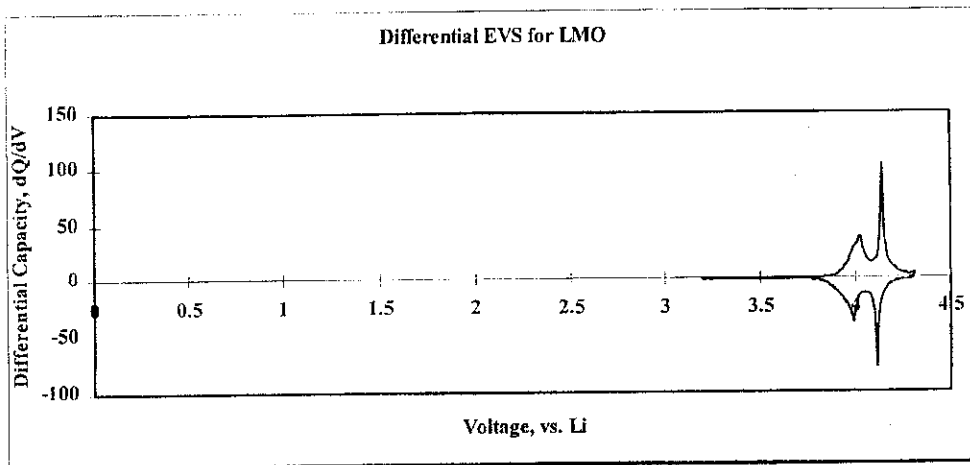


Fig. 2 Differential Capacity for LMO

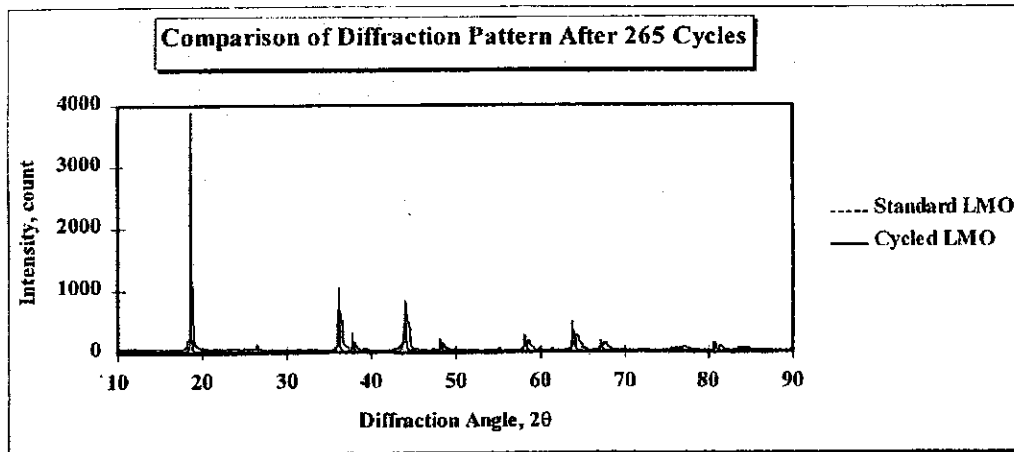


Fig. 3 LMO Cycling Stability : Comparison of Diffraction Pattern After 265 Cycles

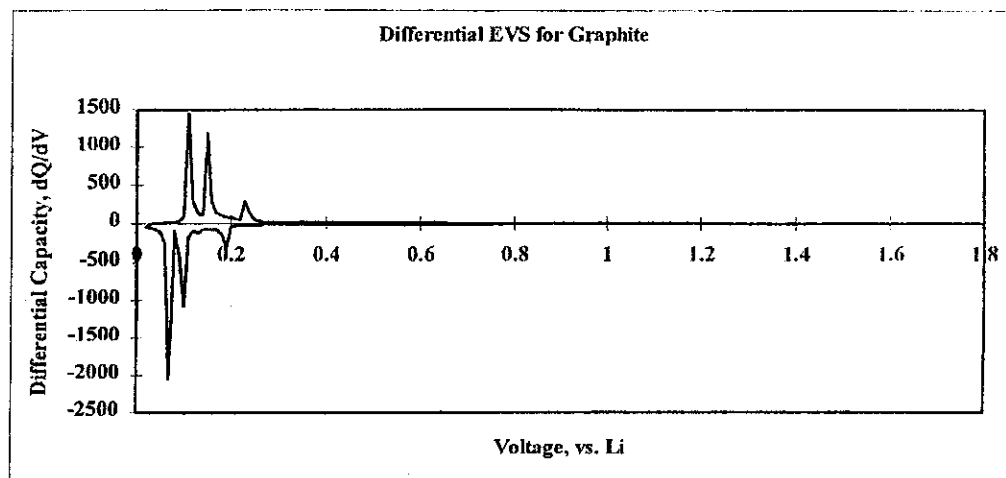


Fig. 4 Differential Capacity for Graphite

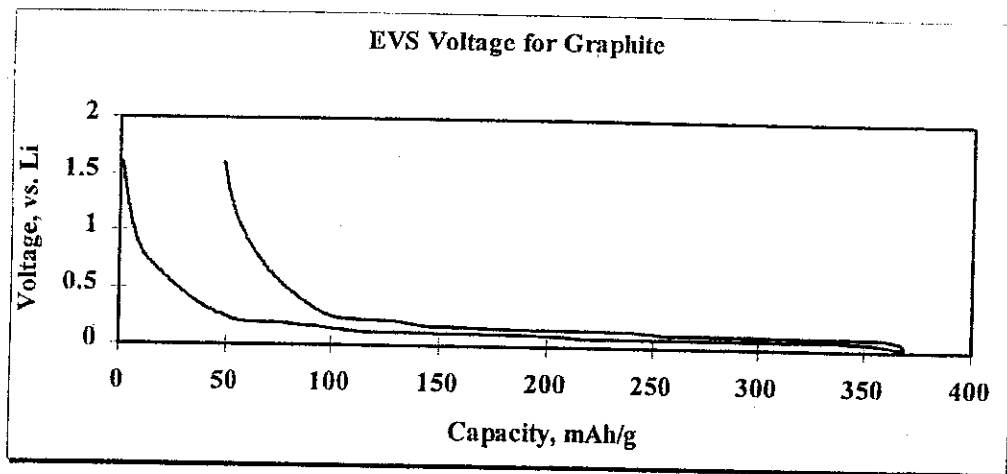


Fig. 5 Voltage Characteristic for Graphite

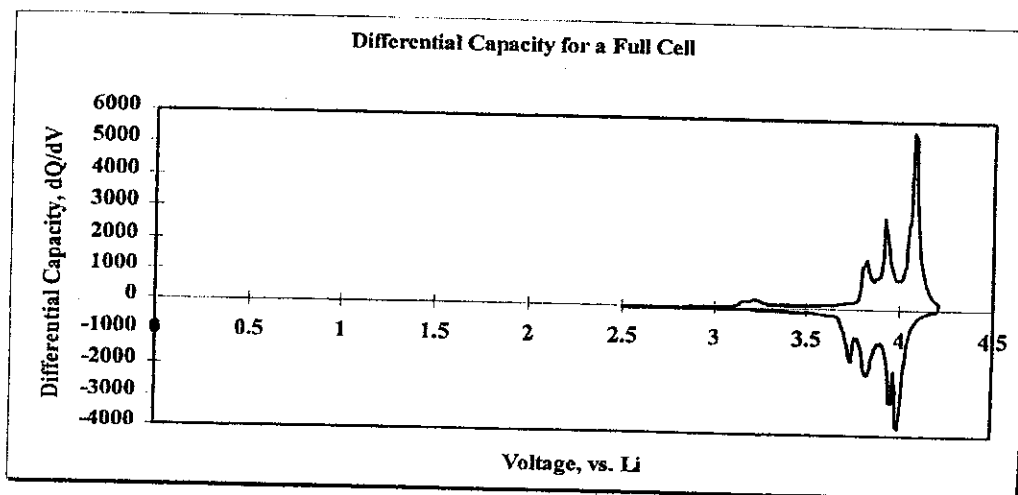


Fig. 6 Differential Capacity for a Full Cell

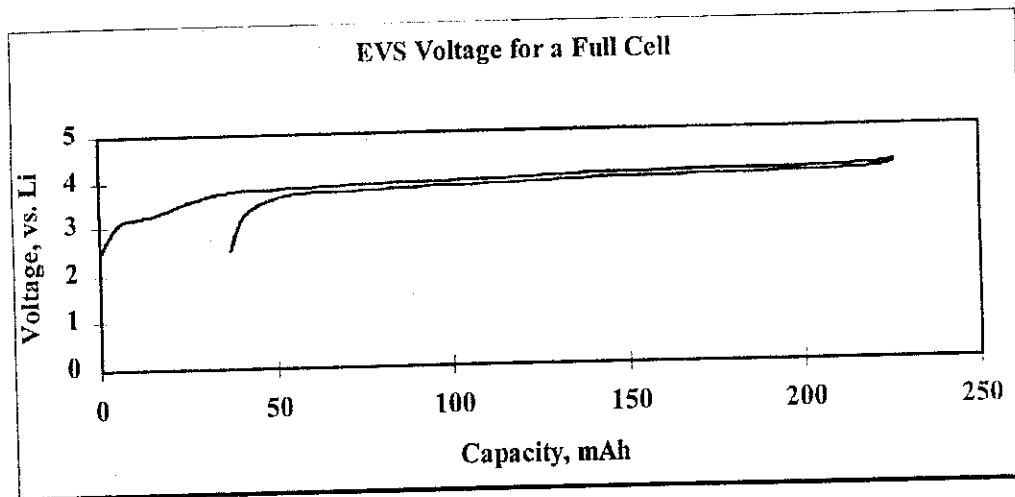


Fig. 7 Voltage Characteristic for Full Cell

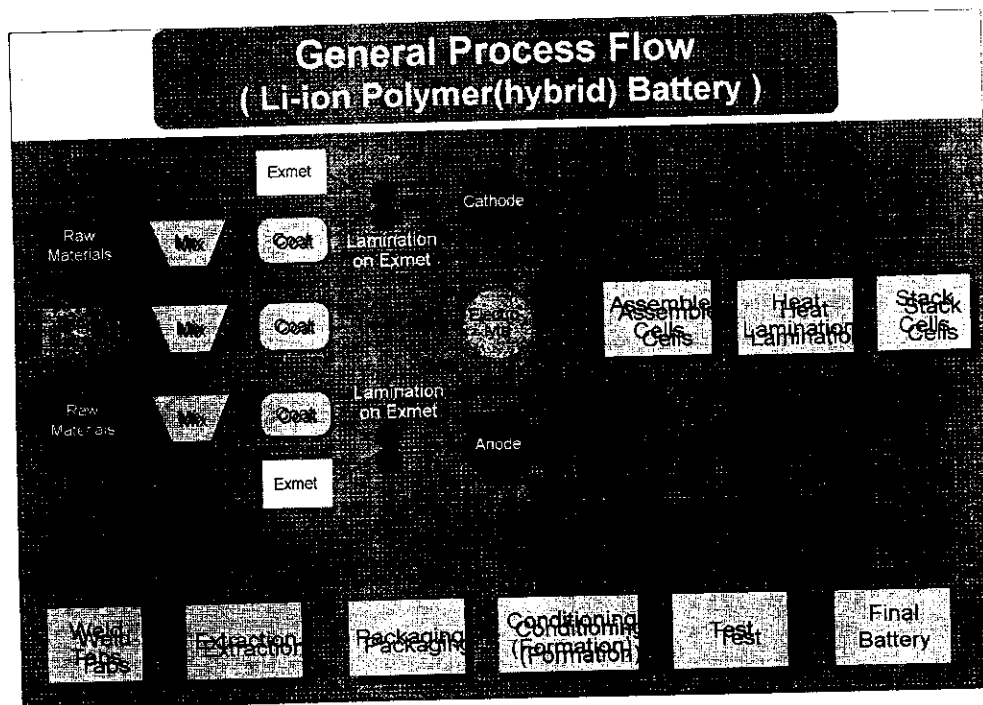


Fig. 8 General Manufacturing Process of Li-ion Polymer(hybrid) Battery

Cross-Section of Bi-Cell Construction

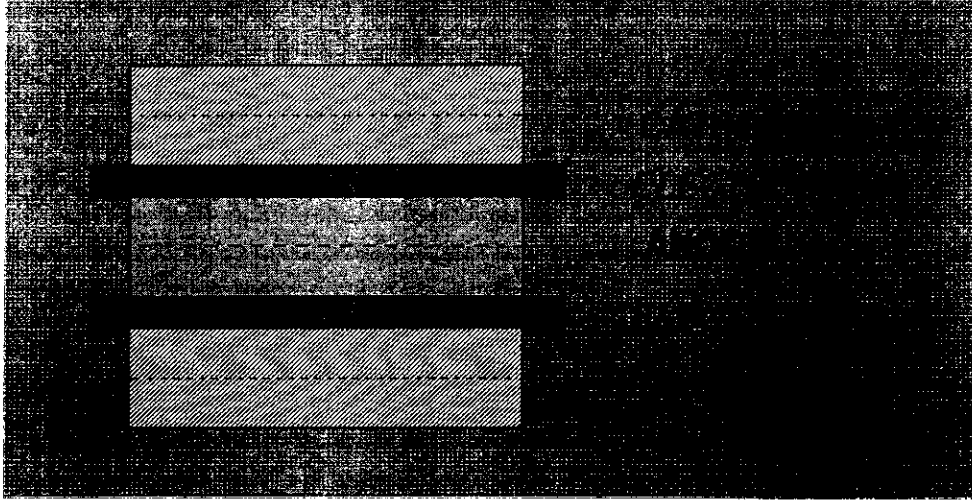


Fig. 9 Cross-section of Bi-Cell Construction

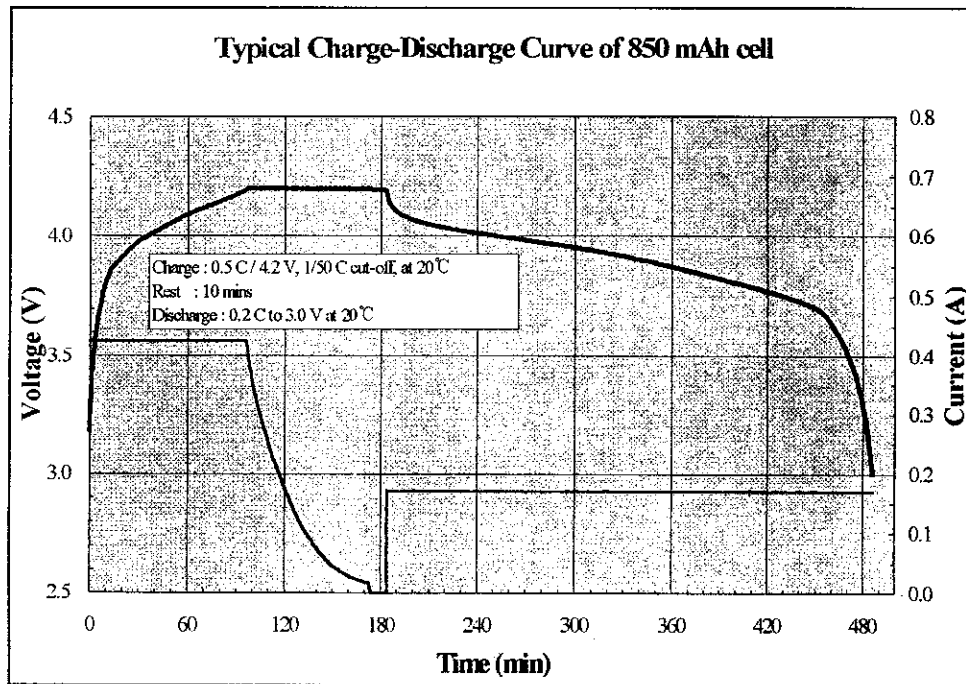


Fig. 10 Characteristic on Charge and Discharge

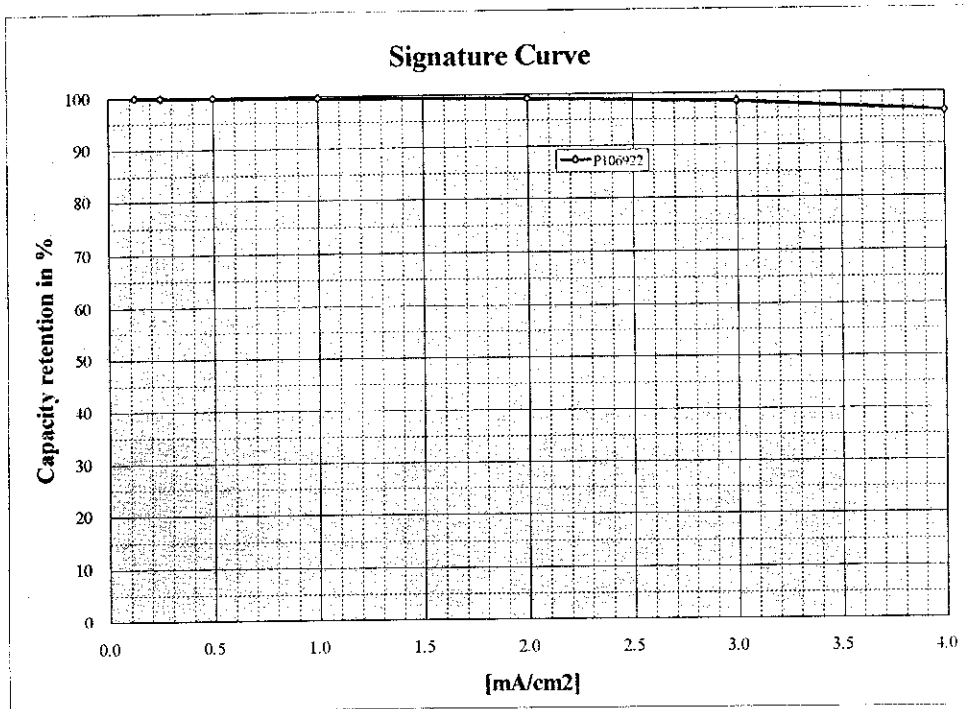


Fig. 11 Discharge Rate Capacity

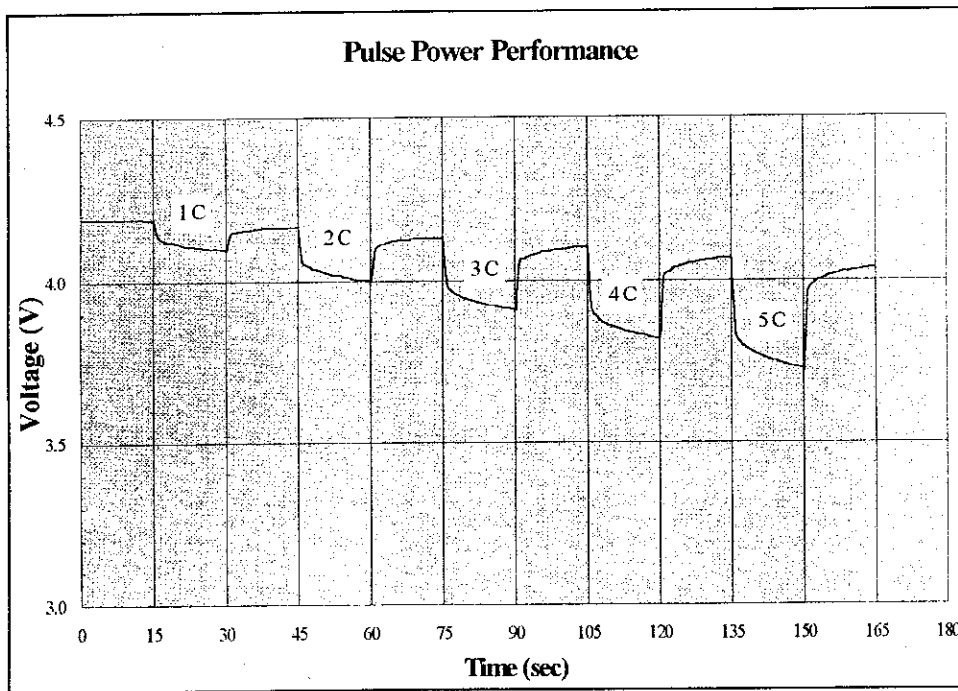


Fig. 12 Pulse Power Performance

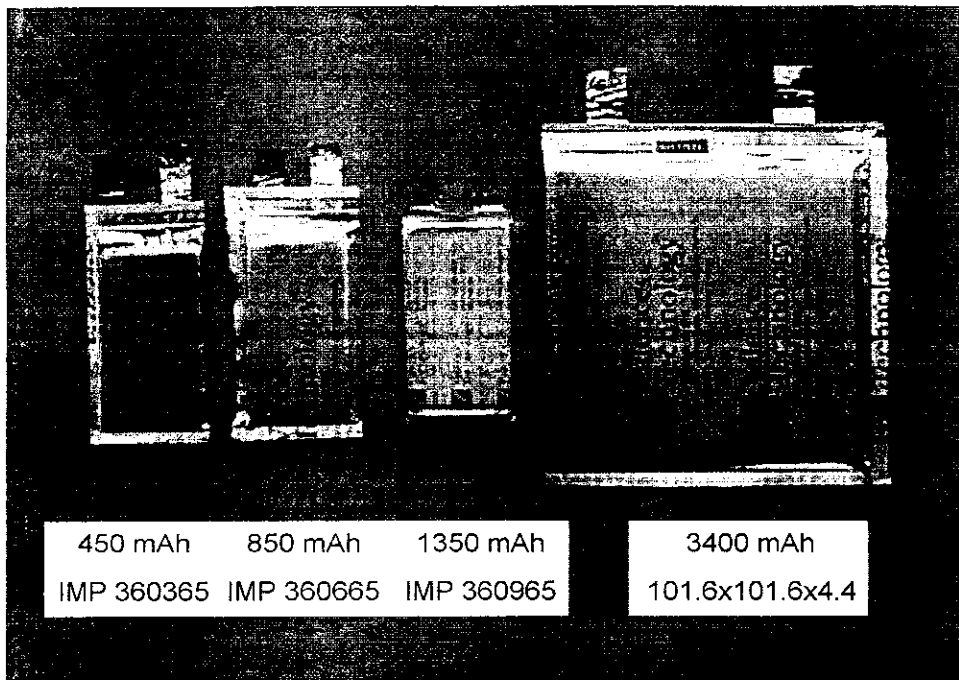


Fig. 13 Photographs of Initial Products of Hanil Valence