

리튬 이온 2차전지의 전극재료의 개발 동향 및 특성

정의덕 · 박덕수 · 심윤보

부산대학교 화학과

The Development Tendency and Properties of Electrode Materials of Lithium Secondary Battery

Euh Duck Jeong, Deog Soo Park and Yoon Bo Shim

Department of Chemistry, College of Natural Science

Pusan National University

1. 서 론

지금까지 2차전지로는 연축전지, Ni/Cd 전지가 주로 사용되고 있으며, 최근 Ni/MH전지 및 리튬 이온 2차전지(Li ion secondary battery)가 일부 사용되고 있다.

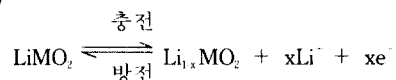
최근 정밀 전자기기들이 소형, 경량화되어 이들의 전원으로 고에너지밀도의 소형, 고성능 2차전지가 요구되고 있고, 기존 2차전지의 성능 향상의 한계 및 환경 오염 등의 문제 해결을 위해 새로운 무공해 전지계가 요구되고 있다. 리튬 이온 2차전지는 개인용 컴퓨터, 휴대용 전화기 및 캠코더 등의 이동 통신, 카세트 및 카메라 등의 전원으로 일부 상용화 되어 있다. 리튬 2차전지는 1950년대 말 미국에서 군사용 및 우주 개발용으로 개발이 시작된 이래 1960년대 말 일본에서도 연구가 시작되어 1970년대 초 유기전해액을 사용한 리튬-이산화 망간 1차전지가 개발 상용화 되었다. 리튬 2차전지 개발을 위한 많은 연구가 있었지만 여러 문제점이 있어 실용화 되지 못했다. 1980년대에 들어 새로운 리튬 2차전지가 발표되고 세계적으로 연구가 진행되어 1991년대에 일본 Sony Energytec에서 상용화시킨 전지가 리튬 이온 2차전지이다. 전세계적으로 적극적인 연구 개발이 계속되고 있다. 현재 리튬 이온 2차전지 연구의 대부분이 전극 재료의 고성능화 및 최적의 전해액 개발에 전세계적으로 많은 연구가 행해지고 있다. 한편, 환경보존 및 오염 방지측면에서 전기자동차용 및 전력저장용 전원으로도 실용화 가능성이 높은 고성능 2차전지이다. 본 보고에서는 리튬 이온 2차전지의 동작원리 및 구조, 전극재료의 개발 동향 및 전지의 특성 등을 소개한다.

2. 동작 원리 및 구조

2-1. 전지의 원리

리튬 이온 2차전지¹⁻²⁾의 정확한 정의는 확립되어 있지 않고 일반적으로 "음극활성물질로 금속 리튬을 사용하지 않고 리튬 이온(Li⁺)을 층간 삽입(intercalation) 및 탈 삽입(deintercalation)할 수 있는 물질을 사용하는 리튬 2차전지의 일종으로 일부에서는 "Rocking chair", "Swing", "See-saw" 혹은 "Shuttle-cock" 전지"라고 말하기도 한다.^{3,4)} 그러나 현재는 통상 "음극활성물질로 리튬 이온을 층간 삽입(intercalation)/탈 삽입(deintercalation)하는 탄소 재료를 사용하는 2차전지"라고 알려져 있다. 음극활성물질로 사용되는 탄소 재료는 만충전시 LiC₆의 전극전위가⁵⁾ 0.02V(vs. Li/Li⁺)로 금속 리튬과 유사한 전위를 나타내므로 리튬 이온 2차전지의 음극활성 물질로 많이 이용하고 있다. 리튬 이온 2차전지의 동작 원리는 충방전에 의해 리튬 이온이 양극-음극 사이를 왕복하는 것으로 충전시에는 음극의 탄소 재질로 전자가 보내지고 양극에 흡착되어 있던 리튬 이온이 탈 삽입되어 음극에 삽입되어 전위차가 생긴다. 반대로 방전시에는 음극에 삽입되어 있던 리튬 이온이 양극에 흡착되고 전자를 보내고 외부회로에 전류가 흐른다. 리튬 금속을 사용하는 금속 리튬 2차전지와는 많이 다르며, 양극활성물질 및 음극활성물질의 형태에는 변화가 없어 금속 리튬 2차전지에서 문제점 중의 하나인 충방전시 리튬 가지(dendrite) 현상이 발생하지 않는다. 충전시에는 리튬 이온이 탄소 재료 층상에 삽입되고 리튬 금속보다 화학 반응성이 낮기 때문에 유사시 폭발적인 반응이 일어나지 않아 안전성이 높고 전지 수명 또한 매우 우수하다. 충방전에 따른 전지 반응은 다음과 같다.

● 양극



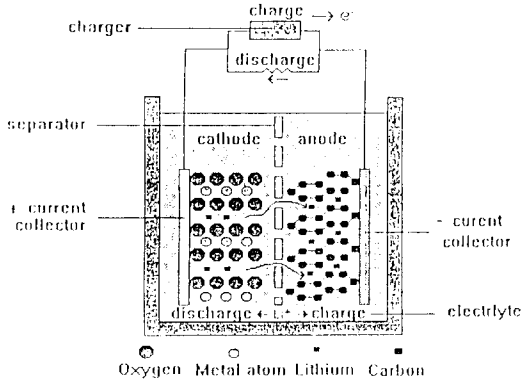
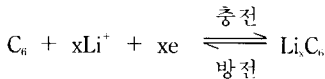
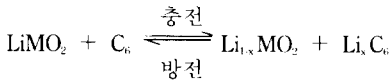


Fig. 1. Operation principle of Li ion secondary battery.

● 음극



● 전반응



2-2. 전지구조

현재 일부 상용화 된 리튬 이온 2차전지의 내부 구조를 설명하면 다음과 같다. 양극 및 음극 집전극면에 활성물질이 도포되어 있는 시트(sheet) 상의 양극과 음극, 폴리에틸렌 재질의 격리판(separator)을 끼워넣은 원통형(cylindrical type) 구조이다.

양극에는 리튬 이온과 특정 금속(코발트, 니켈 및 망간)으로 형성된 금속 복합 산화물을 활성물질로 사용하고, 집전극으로 알루미늄 박(foil)을 사용하고 있으며, 음극으로 탄소 재질의 활성물질과 집전극으로 구리 박을 사용하고 있다. 전해액에는 리튬염을 용해한 비수용성 유기 용매를 사용하고 있다. 또한 전지 사용시 과충전에 의한 내압이 상승할 경우 가스를 배출하는 안전 장치와 외부 단락시 등에 전지의 이상한 과열, 과전류를 방지하기 위해 PTC 소자(positive temperature coefficient)를 내장하고 있다. 앞으로는 원통형 전지를 균전지로 구성할 때 남는 공간을 없애기 위해 각형 전지도 개발 될 것이다. 물론 각형 전지는 원통형에 비해 에너지 밀도를 높일 수 없다는 점과 극판간의 거리를 일정하게 하는 문제 및 적응을 위한 제조 공정이 요구되기 때문에 가격이 높아지는 문제점은 있지만 곧 상용화 되리라 생각된다.

3. 전극재료의 개발동향

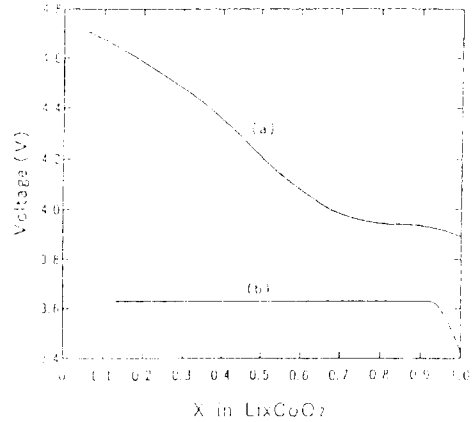


Fig. 2. OCV curves of Li_xCoO_2 between High temperature(900°C) (a) and low temperature synthesis(400°C).

3-1. 양극활성 재료의 개발

리튬 이온 2차전지의 양극 재료로 최초로 제안된 것은 층상 구조를 지닌 전이금속산화물이다⁷⁾. 그러나 황화물은 일반적으로 전위가 낮기 때문에 4V급 2차 전지로는 개발 대상이 되지 않는다. 보다 높은 전위를 발생시키는 것은 유황보다 전기음성도가 높은 산소를 음이온(anion)으로 하는 전이금속산화물(transition metal oxides)이 유리하고 현재 연구의 주류는 산화물을 대상으로 한 것이다. 한편, AMO_2 (A;알칼리 금속, M; 전이금속)형식의 조성을 지닌 암염형화합물로 알칼리 금속이 규칙적으로 배열된 조격자 구조를 가지는 것은 옛날부터 전도성 및 자성에 관하여 매우 많은 종류가 검토되고 있다. 여기서 알칼리 금속(리튬)을 topochemical하게 출입하는 것이 가능하면 사실상 산화물의 층상화합물을 적용하는 것과 같게 된다. A_xMO_{2-x} (x<1)가 부정비화합물(nonstoichiometric compound)상을 가지는 것은 전기화학적 방법이 적용되고 이 전기화학적 과정은 그대로 전지의 충방전 기능을 하는 것이 가능하다. 이와같은 사고에서 검토된 최초의 예가 $LiCoO_2$ 로 4V 라는 극히 높은 전위를 나타내는 것을 주목하게 되었다. 이 규칙배열한 암염형 $LiCoO_2$ 는 $LiCoO_2$, $LiOH$ 와 $CoCO_3$, Co 금속, CoO , Co_2O_3 , $Co(OH)_2$, 등을 혼합하여 900°C 근처에서 합성¹⁰⁾되지만 저온(400°C)에서 합성¹¹⁾한 시료는 일부 Li와 Co가 불규칙적으로 혼합된다고 알려져 있다. 저온에서 합성된 시료의 충전 반응은 암염과 유사spinel상의 2상 혼합 상태로 진행하기 때문에 충전 전위가 일정하게 되고 이 전위도 3.6V로 고온상에 비해 낮기 때문에 전해질의 분해가 억제되는 점이 흥미롭다(Fig. 2). 또한, 유기산을 사용하여 제조하는 방법도 보고되었으나¹²⁾ 아직까지는 개발 단계로 향후 연구가

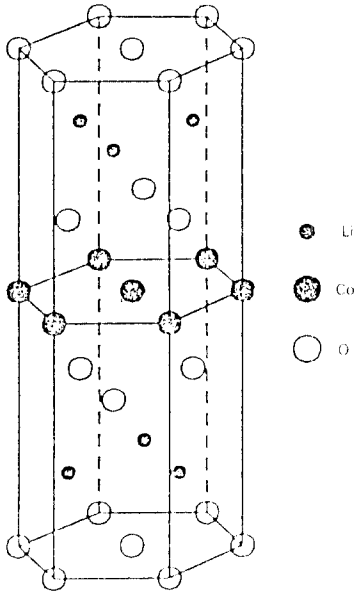


Fig. 3. Schematic diagram of the layered LiCoO_2 structure showing the ABCABC... stacking of the -O-Li-O-Co-O- layers.

계속되리라 생각된다.

LiCoO_2 는 LiMO_2 ($M = \text{Sc, Ti, Cr, Fe, Co, Ni}$) 계열화합물 중의 하나이다. LiCoO_2 는 산소원자들이 최밀충진(close packed) 배열에 기초를 두고 Li^+ , Co^{3+} 이온들이 압방압염 구조의 (111)면에 격층으로 배열되어 있다. 육방 구조의 층상화합물 구조의 LiCoO_2 는 Fig. 3에서 보는바와 같이 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 의 결정 구조¹⁰⁾와 비슷한 층상의 삼방정계 rock-salt 구조로 격자상수는 $a = 2.816 \text{ \AA}$, $c = 14.05 \text{ \AA}$ 이며, -ABCABC-형의 -O-Li-O-Co-O- triangular sheets를 쌓아 놓은 모양이다.

Li_xCoO_2 는 이론적으로 가능한 층방전 범위는 $0 \leq x \leq 1$ 로서 이론 비용량은 274 mAh/g 이다.

그러나 일반적으로 Co가 고가이고 탈 삽입 가능한 리튬량이 적기 때문에 같은 재 4주기 전이원소로 압염형 구조를 가진 것이 검토되고 있다. 현재 Ni을 이용한 LiNiO_2 ¹²⁾가 널리 연구되고 있다. LiNiO_2 는 LiCoO_2 와 같은 대칭성(R3m)의 결정 구조를 가진다. 또한 LiCoO_2 보다 층방전위가 0.2V 낮기 때문에 전해질이 분해될 가능성이 적고¹³⁾ 비용면에서도 유리한 장점을 가지고 있다. 그러나 압염상(Fm3m)의 혼입에 의한 층방전 용량의 저하와 화학양론 조성의 LiNiO_2 를 합성하는 것이 곤란하다는 문제점을 내포하고 있으며, 보고되어 있는 전극 특성도 연구자에 따라 차이가 크다. 따라서 LiNiO_2 의 고온에서의 거동과 R3m상 만으로

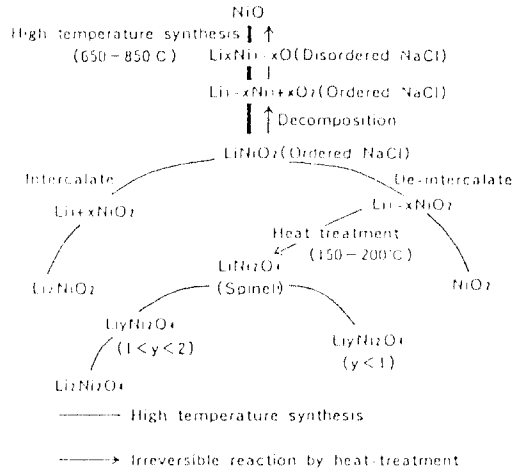


Fig. 4. Phase relation of LiNiO_2 compounds.

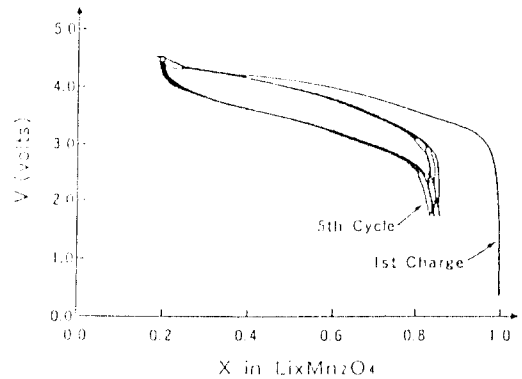


Fig. 5. Charge/discharge Characteristics of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1.0$).

되는 재료가 얻어지는 합성 조건을 찾는 것이 전극 특성을 개선하기 위한 중요한 요건이다.菅野등은¹⁴⁾ Li-Ni-O 3원계 화합물의 상관관계에 관한 상세한 연구를 하고 있다(Fig. 4). 이것에 의하면 공기중 $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 에서는 리튬이 석출되고, 빈 리튬 위치에 Ni이 들어가서 불규칙 배열이 생긴다. 그래서 고온에서는 완전히 불규칙 배열한 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 가 생성되지만, 이 반응에서는 Ni이 보다 안정한 2가로 변화한다. 이 니켈의 환원을 방지하기 위해 산소 압력을 높여($\text{PO}_2 = 100 \text{ atm}$) 열처리 하면 분해반응을 억제할 수 있고, 용량 또한 대기중에서 합성한 것보다 우수하다고 보고되어 있다.

앞서 언급한 2종은 LiMO_2 형 산화물의 일부분이며, 두가지를 혼합하여 제조한 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ¹⁵⁾에 대한 연구도 많이 진행되고 있고, 같은족 원소이며 자원적으로 풍부한 Fe를 이용한 합성도 흥미로운 과제이다. 그러나 층상에 order한 LiFeO_2 의 존재는 현재까지는 보고되지

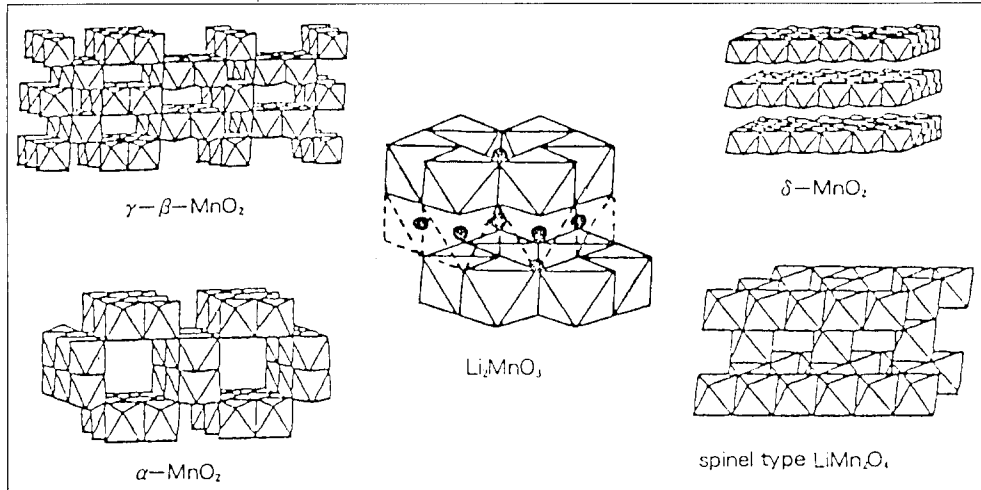


Fig. 6. Crystal structure models of several manganese oxides.

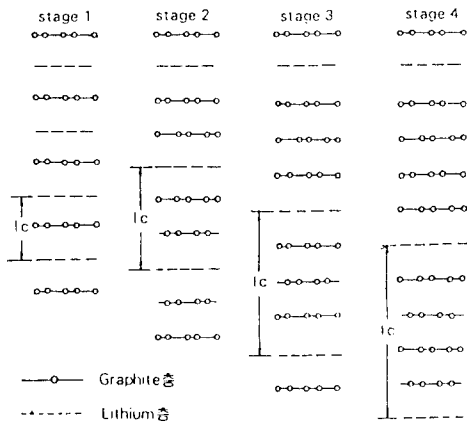


Fig. 7. Relationship between stage no. and plane arrangement in carbon.

않고 있으며, 통상의 합성 방법으로는 고온에서는 무작위(random) 암염구조로 되고, 저온상은 order한 층상구조로 되지 않는다. Fe가 다른 반응을 하는 것은 리튬과 철의 이온반경의 차가 거의 없기 때문인 것으로 보이지만 알칼리 금속을 리튬에서 나트륨으로 변경하면 NaFeO₂는 층상 구조로 되고 이것에서 Na를 제거한 후에 리튬을 삽입하면 LiFeO₂를 합성할 수 있는 가능성도 있다. 그러나 이것은 나트륨을 완전하게 제거할 수 없고, Na_{0.5}FeO₂가 거의 한계로 나타나고 있다¹⁶⁾. 또 다른 한가지로 spinel형 구조의 양극 재료로 LiMn₂O₄¹⁷⁾ 및 Li₂MnO₄와 γ-β-MnO₂의 복합체로 생각되는 CDMO(composite dimensional manganese oxide)¹⁸⁾가 있다. LiMn₂O₄는 spinel형 화합물이고 3차원적인

골격 구조를 가지고 있으며 전자 전도성을 가지고 0.2<x<1.0의 범위에서 3~4V의 충방전이 가능하다(Fig. 5).

용량으로는 LiMn₂O₄당 1Li이 탈 삽입 가능하기 때문에 LiCoO₂, LiNiO₂가 0.5Li을 탈 삽입하는 것을 고려하면 거의 같은 에너지 밀도를 가진다고 볼 수 있다. 이 화합물에는 Li₂Mn₂O₄¹⁹⁾로의 과잉의 리튬을 삽입하는 것이 가능하기 때문에 음극으로 탄소재료를 이용할 때 나타나는 비가역 용량의 보상에 이용 또한 가능하다. CDMO는 LiOH등의 리튬염과 MnO₂을 혼합하여 열처리하는 것인데 리튬염의 종류, 농도 및 열처리 조건에 따라 많은 다른 구조와 전기화학적 특성을 가진다고 알려져 있다²⁰⁾. 이에 대한 연구는 향후 많이 진행되리라 생각된다. 또한 망간이 값이 싸고 재료의 합성이 간단한 점, 리튬을 함유한 망간 산화물이 공기중에 안정하여 다루기 쉽다는 점 등의 장점들이 있다. 그러나 아직까지 재료에 대한 전기화학 특성과 결정구조와의 상관 관계, 전해질과의 반응성 및 그 반응기구에 대한 연구가 선행되어야 할 것으로 판단된다. Fig. 6에 여러가지 망간 산화물의 결정 구조를²⁰⁾ 나타내었다.

이외 특수한 물질로는 Cr₂O₃, VOPO₄, MoPO₄ 등이 있으며²¹⁾ 전극 재료의 비용면에서 저가의 Fe 와 Cu의 화합물 역시 검토 대상이 되고 있다. Li-Cu-O계는 전극재료로는 전혀 연구가 되지 않았지만 매우 다양한 화합물군으로 되어 있다. 그중 Li₂CuO₂는 전극 물질로의 가능성이 상당히 클 것으로 판단되며 아직 연구가 거의 진행되지 않았기 때문에 향후 개척의 여지는 있는 것으로 판단된다.

3-2. 음극활성 재료의 개발 동향

Table 1. Characteristics of stages in lithium intercalated carbon(LIC).

	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	Graphite
L_c (Å)	3.706	7.065	10.40	13.76	17.15	-
Average layer distance(Å)	3.706	3.532	3.47	3.44	3.43	3.354
Color	brass yellow	blue or pink	drakblue	black	-	black

Table 2. Proportion of coke and graphito in LiPF₆/EC electrolyte.

탄소질 재료	방전용량(mAh/g)	d_{002} (Å)	L_c (Å)	비표면적(m ² /g)
1200°C 열처리 coke	240	3.47	26	4.0
2500°C 열처리 coke	300	3.37	854	1.9
흑 연	370	3.35	2291	6.3

Table 3. Proportion of coke and graphito in LiPF₆/ECDEC electrolyte.

탄소질 재료	방전용량(mAh/g)	d_{002} (Å)	L_c (Å)	비표면적(m ² /g)
Mesophase-pitch 소구체 2800°C 열처리 coke	246	3.37	257	2.2
석 유 coke	171	3.48	32	4.7
천 연 흑 연	192	3.36	282	5.7

리튬 이온 2차전지의 음극 재료로는 탄소 재료가 제안되어²⁰⁾ 실용화를 위한 연구가 활발히 연구되고 있다. 이것의 전극 반응은 탄소 결정층간에 리튬의 삽입이라는 단순한 것임에도 불구하고 탄소 재료의 다양성, 열처리 조건에 따라 다양한 결정구조 및 미세구조를 취한다. 따라서 최적의 결정 구조와 미세구조를 지니는 탄소재료를 만드는 것이 요구된다. 이러한 문제로 인해 일부는 실용화 되었지만 전극반응 기구에 대해서는 향후 많은 연구가 필요하다.

탄소 구조에 대한 리튬 삽입은 삽입되는 리튬양에 따라 여러 형태의 층간 화합물이 존재하고²¹⁾ 이 양에 따라 stage 1, 2, 3, ... n으로 나타나며²²⁾, stage 수에 따른 탄소의 적층구조는²³⁾ 그림 7과 같다. 리튬이 삽입된 흑연에서 각 stage에 따른 주기거리(L_c) 및 평균 층간 거리를 Table 1에 나타내었다. 리튬이 최대로 삽입된 stage 1(LiC₆)의 경우 평균 변간 거리가 흑연에 비해 약 10% 정도 C 축으로 팽창이 일어나고 있음을 볼 수 있다. LiC₆의 면내 구조는 Fig. 8에 나타내었다. 리튬 원자가 AAA 형태로 적층된 탄소층의 6각형 중심에 Vander Waals 인력에 의해 위치한다. 리튬이 채워진 탄소 6각형의 인접 탄소에는 리튬이 채워지지 않고 그 결과 원자비는 6:1이 된다. 현재까지 연구에서 탄소 재료가 가진 문제점은 크게 2가지다. 그중 하나는 이론 용량(370mAh/g)이 작다는 것이고, 다른 한 가지는 전해질의 분해에 의한 비가역 용량이다. 전자는 개선이

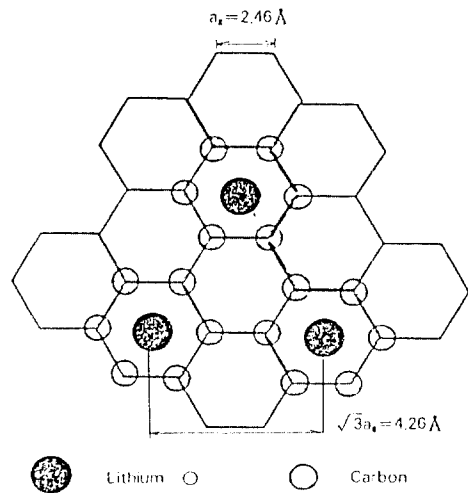


Fig. 8. In-plane structure of LiC₆.

불가능하다. 리튬과 탄소화합물에는 Li₂C₂라는 상도 존재하지만 금속 리튬이 석출하지 않는 범위에서 가역성을 얻기 위해서는 사실상 최대 용량이라고 보는게 타당하다고 생각된다. 현재 300mAh/g 정도의 용량이 나오면 전지로서 응용이 가능한 것으로 판단하며 이 범위내에서 용량을 개선하기 위해 다른종 원자의(B, N, P) 치환체와 첨가제로²⁴⁾ 표면을 산으로 처리하거나 열처리 온도를 달리하는 등의 연구를 수행하기도 한다.

Sony energytech.²⁰⁾이 상용화 한 탄소재료는 furfuryl alcohol과 약산(maleic anhydride등)을 사용해서 풀라 수지를 만들고 이 수지를 열처리 한 것이지만, 열처리 시 인산을 첨가하여 이론 용량보다 높은 450mAh/g이라는 고용량을 달성하였다. 후자의 문제는 주로 전해질에서 해결 방법을 모색하고 있다. Table 2과 3에는 LiPF₆/EC 및 LiPF₆/EC+DEC 전해액계에서의 탄소 재료의 방전 용량 및 물성을 나타내었다.

3-3. 전해액 개발 동향

전해액은 전지의 안정성, 수명, 열적 특성 등에 큰 영향을 나타낸다. 전해액은 먼저 전지를 구성하고 있는 여러 구성 물질과의 화학 반응성이 적어야 하며, 전지의 충방전시 두전극 사이에 4V 이상의 전위차가 생기므로 이 전위 범위에서 전기화학적 산화 및 환원 반응이 없는 적절하고 안정해야 되며, 이온 해리도가 큰 것, 이온의 이동도가 큰 것이, 넓은 사용 온도 범위가 요구되므로 응고점은 낮고 비점은 높은 유기 용매가 바람직하다. 또한 에너지 밀도 및 출력 밀도에도 전해액의 이온 전도도 역시 영향을 미치게 된다. 전해액의 이온 전도도에는 유기 용매의 리튬 이온의 용해도, 점도(viscosity) 등이 영향을 준다. 리튬 이온 2차전지에서는 이용하고 있는 여러 전해액 용매 중에서 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC)는 천연 촉알에서는 거의 분해되지 않는다고 보고되어 있다.²¹⁾ EC가 다른 용매보다 안정한 것은 사실이지만 적용되는 탄소의 종류에 따라 분해가 이체되지는 않는 것도 있다. 이것은 용매의 분해가 탄소 재료가 구조에 의존하기 때문이고 분해반응의 해석을 탄소재료의 관점에서 할 필요성이 있음을 알 수 있다. 분해 반응을 제어하는 것은 향후 상세한 연구가 필요하다고 생각된다. 흔히 리튬 이온 전지에는 혼합 용매를 사용하는데 이는 용매의 점도와 용전율을 최적화하기 위함이다.²²⁾ PC(propylene carbonate), EC(ethylene carbonate), DMSO(dimethyl sulfoxide) 등은 높은 용전율을 갖는 용매로 전해질의 이온 해리에는 유리하지만 점도가 크기 때문에 전도도가 좋지 않다. 그러나 DEC(1, 2-diethyl carbonate), DME(1, 2-dimethoxy ethane), THF(tetrahydrofuran), 2-MeTHF(2-methyl tetrahydrofuran)과 같은 에테르계 용매는 용전율은 낮으나 점도가 낮기 때문에 전도도를 크게 할 수 있다. 최근 리튬 이온 2차전지에서는 PC계는 충전과정에서 흑연 재료 표면에서 분해함으로²³⁾ 고용전율 용매로서 EC계를 사용한 전해액계가 검토되고 있다. 위에 언급한 용매를 적당히 혼합 유기 용매를 선정해야 하며, 자기방전이나 수명을 개선하기위해 소량의 첨가제로 2-MF(2-methyl furan),

DT(2, 5-dimethyl thiophene), 2-MT(2-methyl thiophene), 4-MT(4-methyl thiophene), T(thiophene) 및 γ -BL(γ -butyl lacton), crown ether 등을 사용하여 전극 표면에 전도성 피막을 형성하여 수명을 향상시킬 수 있다고 보고된 예도 있다.²⁴⁾ 전해질로는 LiPF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiBF₄, LiCF₃SO₃ 등의 리튬염을 사용한다.

4. 전지의 특성

리튬 이온 2차전지의 특성은 다음과 같다.

첫째, 고에너지 밀도전지로 같은 Wh당 Ni/Cd 및 Ni/MH 전지에 비해 약 절반의 중량이며, 둘째, 고전압으로 평균 작동전압은 약 3.6V로 전자기기에서 군전지(pack battery)를 구성할 때 유리하며, 셋째, 수은, 납 카드뮴 등의 공해 규제 물질을 함유하고 있지 않은 무공해 전지이며, 네째 금속 리튬을 사용하지 않아 전지 수명이 약 1200회 정도로 매우 우수하며 그외 Ni/Cd 전지에서의 낮은 DOD(deeps of discharge)에서의 메모리 효과가 없고, 자기방전(self discharge)이 적고, 현재 개발된 원통형 뿐만 아니라 각형 및 박형전지로의 제조가 가능하며, 전지당 약 4.2V의 정전압 방식의 선용 충전기로 1~2 시간내에 급속 충전 역시 가능한 장점이 있다. 그러나 이러한 장점 뿐만 아니라 리튬 이온 2차전지 역시 문제점은 있다. 전지 가격이 상대적으로 고가이기 때문에 가격을 낮추기 위한 전극재료 개발과 전극을 잘못 사용하여 과충전 및 과방전 상태가 되어도 전지의 신뢰성을 확보할 수 있도록 단전지 내부에 안전장치를 내장해야 한다.²⁵⁾ 현재는 세가지의 안전장치를 내장하고 있다. 첫째로 전해액 분해로 인한 가스 발생에 의한 압력 상승에 20 기압 전후에서 작동하는 안전판, 두번째로 과대 전류가 통과하면 온도가 증가할 뿐 아니라 저항이 상승하기에 이 전류를 제어하는 PTC 소자(온도가 올라가면 저항이 상승하고 전류를 차단하는 소자). 세번째로 고온(130~150°C)에서 격리막이 녹아 구멍이 막혀 리튬 이온을 통과시키지 않아 전지 압력을 줄기시키는 폴리에틸렌 재질의 격리판을 사용하고 있다. 또한 직·방향 점수에 따른 안정성 문제를 의미적인 PET의 용수층 군전지에서 채용하고 있으나, 향후 개이히로의 검토 및 연구가 다 진행될 것으로 판단된다.

5. 결 론

리튬 이온 2차전지의 전지 구조, 원리, 양극과 음극의 물질의 특성, 연구 개발 동향, 향후 연구 개발되어야 할 분야 및 전지 특성 등에 대해 알아 보았다.

음극활성물질의 경우 소용량 및 대용량 전지를 고려할 경우 재료 자체의 가격 문제로 인해 Co 산화물 대신 Ni 및 Mn 산화물 계통의 연구가 많이 진행되고 있으며, 음극활성물질의 경우 탄소 재료 종류별, 열처리 온도에 따른 특성연구 및 탄소의 일부를 다른 원소로 치환하는 등의 연구를 통하여 용량 증대 및 수명 개선을 위한 연구도 수행하고 있다.

국내에서도 G7과제, Electro 21 과제 및 한전지원 과제 및 기업 단독 연구를 대학, 출연연구소와 기업 연구소 등에서도 연구를 수행하고 있기 때문에 소형 전지분야에서의 리튬 이온 2차전지의 상용화는 곧 이루어 질 것으로 보여진다. 그러나 첨단 전지의 개발은 전지 자체의 개발도 중요하지만 전극활성물질, 전기 부품 재료, 전해질 및 격리판 등의 전지에 사용되는 기초 재료의 국산화 역시 중요한 만큼 국가에서 주도하는 전소시용 구성으로 체계적인 산·학·연 공동 연구가 필요하다고 여겨진다.

향후 전해질 개선 및 리튬 이온 2차전지의 충전, 균전지의 구성 및 안전성 등의 연구가 이루어지면 전기자동차용 및 전력저장용 전지로 활용 가능하리라 판단된다.

참고문헌

1. 永峰, 加藤, 西 : 第33回電池討論會講演要旨集, p. 83 (1992).
2. a) 山本, 加藤, 西 : 第33回電池討論會講演要旨集, p. 85 (1992).
b) M. Terasaki, H. Yoshida, M. Tukamoto, M. Mizutani, and M. Yamachi : *Denki Kagaku*, **61**, 1417 (1993).
3. a) T. Nagaura : *J. Electronics Industry, July*, **45** (1990).
b) S. Passerini : J. Maarica, and S. Scrosati : *J. Power Sources*, **45**, 333 (1993).
4. a) T. Nagaura, and K. Iozawa : *Prog. Bull. Solar Cell*, **9**, 209 (1990).
b) S. Passerini : J. Rosolen, and B. Scrosati : *J. Power Sources*, **45**, p. 333 (1993).
5. J. R. Dhan, R. Fong, and M. J. Spoon : *Phys. Rev. B*, **42**, 6462 (1990).
6. 高田憲一 : *Nikkeimatearials & Technology*, No. 126, p. 59 (1993).
7. M. S. Whittingham : *Progress in Solid State Chemistry*, **12**(41), (1978).
8. a) K. Misushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. E. Goodenough : *Mat. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
b) J. B. Goodnough, K. Misushima, and T. Takeda : *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.*, **305**, 19-3 (1980).
9. a) P. F. Bonger : Ph. D. dissertation, The University of Leiden, Leiden, The netherlands (1957).
b) M. S. S. R. Thomas, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough : *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1523 (1985).
c) R. J. Gummow, M. M. Thackeray, W. I. F. David, and S. Hull : *Mat. Res. Bull.*, **27**, 327 (1992).
d) 문상인, 정의덕, 도철환, 윤분수 : 한국전기전자재료학회지, **7**(317), (1994).
10. a) R. J. Gummow, M. M. Thackeray, W. I. F. David, and S. Hull : *ibid.*, **27**, (1992).
b) P. Barboux, J. M. Tarascon, and F. K. Shokoohi : *J. Solid State Chem.* **94**(185) (1991).
c) S. Bach, M. Henry, N. Baffier, and J. Livage : *J. Solid State Chem.*, **88**(325), (1990).
11. a) J. N. Reimers, and K. R. Dahn : *J. Electrochem. Soc.*, **139**(2091), (1992).
b) T. A. Hewston, and B. L. Chamberland : *J. Phys. Chem. Solids*, **48**(97), (1987).
12. a) J. R. Dahn, U. von Sacken, and C. A. Michal : *Solid State Ionics*, **44**(87), (1990).
b) J. Morales, C. Perez-Vicente, and J. L. Tirado : *Mat. Res. Bull.*, **25**(623) (1990).
c) J. R. Dahn, U. von Sacken, and M. W. Jukow : *J. Electrochem. Soc.*, **138**(2207), (1991).
d) T. Ozuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, and H. Komori : *Electrochim. Acta*, **38**(1159), (1993).
13. T. Ohzuku, M. Nagayama, and Y. Iwakoshi : 第 33 回電池討論會論文集, 13 (1992).
14. 菅野了次, 久保博路, 河本洋二 : 電氣化學協會第 60 回大會要旨集, p.174 (1993).
15. T. Ohzuku, H. Komori, K. Sawai, and T. Hirai : *Chem. Express*, **5**(733) (1990).
16. 菅野了次, 西島正明, 中野和明, 茂田保雄, 山本 裕 : 電氣化學協會第 60 回大會要旨集, p.175 (1993).
17. a) J. M. Tarascon, and D. Guyomard : *J. Electrochem. Soc.*, **138**(2604), (1991).
b) M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, and J. B. Goodnough : *Mat. Res. Bull.*, **18**(461) (1983).
c) A. Momehilov, V. Minev, A. Nessalevska, and A. Kozawa : *J. Power Sources*, **41**(305), (1992).
d) M. M. Thackeray, A de Kock, M. H. Rassaou, and D. Liles : *J. Electrochem. Soc.*, **139**(363) (1992).
e) T. Ozuku, M. Kitagawa, and T. Hirai : *J. Electrochem. Soc.*, **137**(769), (1990).
18. N. Miyamoto, H. Naito, and K. Takeshima : *Denki Kagaku*, **59**(992), (1991).
19. a) J. M. Tarascon, and D. Guyomard : *J. Electrochem.*

- Soc.*, **139**(937) (1992).
- b) J. M. Tarascon, and D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2864 (1991).
20. T. Nohma, I. Nakane, Y. Fujita, Y. Yamamoto, and K. Teraji, *Sanyo Technical Review*, **20**, 69 (1993).
21. Y. Takeda, R. Kanno, Y. Tsuji, and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2006 (1984).
22. D. Guerard, and A. Herold, *Carbon*, **13**, 337 (1985).
23. R. Juda and V. Wheeler, *Nature*, **52**, 560 (1965).
24. J. R. Dahn, *Phys. Rev.*, **1344**, 9170 (1991).
25. a) 西 美緒, 第14回新電池構想部會討論會資料, p.23 (1991)
 b) J. R. Dahn, J. N. Reimers, A. K. Sleight, and T. Tiedje, *Phys. Rev.*, **1347**, 3773 (1992).
 c) M. Morita, T. Hanada, H. Tsutumi, Y. Masuda, and M. Kawaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1227 (1992).
26. A. Hideto, O. Atsuo, N. Yoshio, *Canadian Patent* 2 022191 (1990).
27. a) R. Fong, U. von Sackon, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2009 (1990).
 b) Y. Sasaki, S. Goto, and, M. Handa, *Denkikagaku*, **61**, 1419 (1993).
 c) K. Sazuki, T. Iijima, and M. Sato, 第 33回電池討論會論文集, 201 (1992).
28. a) 松田好晴, 日本化學會誌, No 1 (1989).
 b) 松田好晴, 竹原善一郎編, 電池便覽, 丸善(株), p. 330 (1990)
29. a) Z. X. Shu, R. S. Mamillan, and J. J. Murray, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 922(1993).
 b) B. T. Knapp, H. C. Shiao, T. A. Taylor, and W. F. Howard, The Tenth International Seminar Primary and Secondary Battery Technology and Application, March, Deerfield Beach, Florida (1993).
30. 栗山和哉, 野田智彦, 電氣化學協會第59回大會要旨集, p. 241 (1992).
31. 吉野 彰, 鈴木 信太郎, 鳴田 隆司, *Nikkeimatearials & Technology*, **12**, p. 63 (1992).