

〈主 題〉

# 통신용 소형 2차전지 동향

장순호, 장기호, 강성구

(한국전자통신연구소 반도체연구단)

□차 례□

- I. 서 론
- II. 니켈-카드뮴전지(니카드전지)
- III. 니켈-수소전지
- IV. 리튬이온전지
- V. 결 론

## I. 서 론

전지는 물질이 가지고 있는 화학에너지를 전기에너지로 변환시켜 외부로 방출시키는 일종의 에너지 변환기이다. 1990년대 후반부터 2000년대에는 과학기술 발달에 따른 독립적인 에너지원으로서의 전지에 대한 요구 증대가 전지 시장에도 크게 영향을 주었다. 특히 멀티미디어(multimedia), 전기자동차(electric vehicle), 전력저장시스템(load leveling), 신 에너지 및 편리한 생활영위 분야(life style) 등이 전지 시장을 주도하게 될 것이다. 이중 가장 기대되는 두 분야로는 멀티미디어 시대의 시작과 함께 시장 확대에 따른 개인용(personal)기기, 통신(중계)기기용 전원과 환경에너지 문제와 관련된 대체에너지 및 신 에너지원으로서의 전지 기술 개발이라 할 수 있다. 전지의 종류에 있어서는 납축전지, 니켈-카드뮴전지, 니켈-수소전지, 리튬 2차전지 등의 고용량, 소형 2차전지 분야와 전기자동차, 전력저장, 신 발전시스템 등의 환경과 관련된 문제를 배경으로 한 신 에너지원으로서의 전지가 핵심 내용일 것이다. 정보산업의 발달로 그 네트워크 규모가 지구 전체로 확대되고, 전자기기도 휴대용으로서 편리하게 가볍고, 작고, 얇은 무선화(coedless)의 요구가 증대되고, 그 수요도 현저하게 늘어날 것이다. 이러한 전자기기 산업의 발전을 뒷받침하는 에너지원으로서 전지는 미래 인간생활에 크게

기여할 것으로 기대되고 있다.

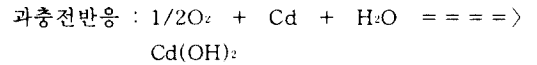
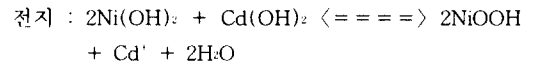
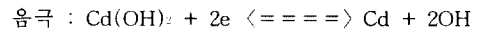
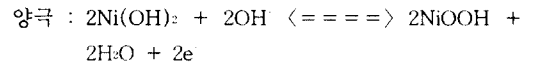
전지는 오랜 역사를 가지고 있고, 근래 반도체산업의 발달이 전자기기의 소형화를 가능하게 하였으며, 그 결과 전지산업에 활력을 불어 넣었다. 전지에 대한 수요가 증대함에 따라 성장 산업으로 변모하게 된 것은 요즘의 현상이며 시장이 급속히 확대된 것은 휴대용 전자기기에 적합한 니켈-카드뮴 및 니켈-수소전지의 수요 증가 때문이다. 특히, 근래 카드뮴의 공해 문제로 인한 대체 전극물질로 수소저장합금을 사용한 니켈-수소 전지가 휴대용 전화, 노트북 컴퓨터 등에서 수요가 급속히 늘어나고 있다. 이에 따라 일본에서는 차세대 전지라 불리는 에너지밀도와 전압이 높은 리튬이온 2차전지가 개발되어 상용화 되었으며 수요도 계속 늘어나고 있다. 한편 한번 사용하고 폐기하는 1차전지에서는 에너지밀도가 높은 전지로 리튬전지, 알칼리 망간전지의 수요가 늘어나고 있고, 망간전지에서 리튬전지로 옮겨 가는 것이 세계적인 추세이다. 전지의 크기면에서는 AA형에서부터 AAA형과 같은 소형전지의 사용량이 증가하고 있으며, 이는 전자기기의 소형화 경향에 따라 전지의 형태도 소형화되는 경향임을 알 수 있다. 또한, 리튬 1차전지의 경우는 비교적 높은 에너지밀도 전지인 점에서 자동 카메라, 메모리 백업용 등에서 사용이 증대되고 있다. 2차전지 분야에서는 자동차 엔진 시동용(SLI용;)으로 사용되는 납축전지가 꾸준히 수요를 유지하고 있는

상태이고, 소형 2차전지 시스템들이 무선(cordless) 기기의 보급과 함께 성능면에서 고전류로 방전이 가능하고 충전하여 계속 사용할 수 있다는 경제적인 면에서의 잇점으로 점차 차지하는 비중이 높아져 가는 상태이다. 전지의 소형화, 박형화 및 고용량화의 요구가 증대됨에 따라, 전지의 용량, 급속 충전 능력 및 신뢰성이 크게 개선되고 있다. 전지의 기술개발면에서는 전지 성능을 사용자의 요구에 충족시키기 위하여, 새로운 전극재료 및 전극 구조 개발과 전지제작 방법의 개량으로 해마다 전지의 에너지밀도가 증가하여 현재는 처음의 약 2배에 도달하였으며, 이러한 기술의 확보로 휴대용 전자기기의 개발과 상품화를 촉진시켰다. 그러나, 이 시점에서 에너지밀도를 더 이상 높이는 데 한계를 느끼기 시작하였고, 새로운 전지 시스템의 개발이 적극적으로 추진되어, 그 결과 1990년대 초반에 수소저장합금을 음극으로 사용한 높은 용량의 니켈-수소전지가 개발되었다. 그 기술개발 배경에는 환경적인 측면에서 무공해 전지의 개발 필요성에 따른 새로운 전지 시스템의 개발에 박차를 가하게 되었고, 전지의 형상에 있어서도 응용기기의 다양화에 맞추어 종래에 주종을 이루던 원통형에서 기기의 박형화에 따른 각형도 개발되어 통신키, 휴대전화기 등을 중심으로 용도가 늘어가고 있다. 리튬을 음극으로 사용한 2차전지 시스템은 높은 에너지밀도를 얻을 수 있을 것이 기대되어, 차세대전지로서의 관심이 상당히 높다. 급속리튬을 음극으로 사용한 2차전지 시스템은 오랫동안 연구개발을 하였으나 전지 반응의 가역성 및 안정성이 확인되지 않은 상태이므로 앞으로 연구할 분야가 많은 시스템이다. 급속리튬 음극을 대체할 수 있는 재료로서 개발된 탄소재료에 리튬이온을 삽입시켜 음극으로 사용한 리튬이온 2차전지는 이미 개발되어 실용화가 시작되었다. 고성능, 소형 2차전지 시스템 개발을 위하여는 니켈전극의 고용량화, 수소저장합금의 개발, 리튬 2차전지의 물질 및 제조 기술 등이 앞으로도 집중적으로 개발되어야 한다. 본 고에서는 통신용 소형 2차전지로 이미 사용되고 있는 니켈-카드뮴전지, 니켈-수소전지 및 리튬이온전지의 원리 및 특성에 대하여 기술하고자 한다.

## II. 니켈-카드뮴전지(니카드전지)

니카드전지는 1.2V에서 작동하며 양극물질로는 니켈 옥시하이드록사이드, 음극에는 카드뮴, 전해질로는 알칼리 용액을 사용한다. 전지의 반응식은 다음 식에

서와 같이 방전 과정에서 니켈과 카드뮴이 수산화물을 형성한다. 니카드전지는 과충전시 양극에서 산소가 형성되고 이 산소를 음극에서 소비한다.



니카드전지는 실린더형이나 프리즈마틱형이 전형적인 형태이다. 실린더형 전지는 판형 음극과 양극 사이에 부도체인 분리막을 끼워 감은 형태이다. 니카드전지의 경우에 전지 내부압이 증가하면 압력을 줄이기 위하여 자동으로 열리는 안전 벤트가 부착된다. 니카드전지는 급충전, 고출방전, 장수명, 넓은 작동 온도 특성 등 우수한 특성을 가지고 있어 많은 응용분야를 확보하고 있으며 통신분야에서도 이미 오래전부터 사용되어져 왔다. 또한 양산면에 있어서도 표준, 고용량, 프리즈마틱 등 응용분야에 따른 많은 기술이 축적되어있다.

일반적인 니카드 전지는 기본특성을 갖춘 실린더형을 말한다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 니카드전지의 충전 특성은 온도가 올라가면서 전압이 낮아지며, 각각의 온도에서 최고의 전압을 나타내는 점이 완전충전을 나타내는 점이다. 이 과정이 지나면 전압이 점차 감소하는데 이것은 산소 흡수과정에서 생성되는 열 때문이다. 일반적으로 니카드전지는 충전을 위하여 0.1C를 사용할 수 있다. 여기서 C는 전지의 용량을 표시하는 것이며 충전과 방전 전류는 C의 배수로 표현한다. 예를 들어 1200mAh 용량의 전지에서 0.1C의 전류는 120mA이다. 그림 2는 니카드전지의 전형적인 방전 특성을 보여준다. 방전을 하는 과정에서 전류는 방전과정의 끝까지 안정한 특성을 보이고 있으며 높은 전류 하에서도 전압과 용량의 감소가 적다. 이러한 특성은 다른 전지들이 따를 수 없는 우수한 특성이다. 또한 충방전 특성도 그림 3에서와 같이 500회 이상의 긴 수명을 보인다. 고용량 실린더형 니카드 전지는 일반 니카드전지보다 용량면에서 40% 이상 크며 최근에는 60%가 넘는 고용량 전지도 개발되고 있다.

급속충전을 위한 실린더형 전지는 고출 충전이 가능하도록 설계되어야 하며 특히 충전의 끝부분, 즉, 과방전 과정에서 생성되는 산소에 의하여 증가하는

전지의 내부압을 유지시키기 위하여 산소를 빠르게 흡수할 수 있도록 하는 전지 제작 기술이 필요하다. 급속충전용 전지의 방전 특성은 1C 이하의 낮은 전류하에서는 일반 니카드전지와 유사하나 1C 이상의 전류하에서는 일반 니카드전지보다 더욱 우수한 특성을 보인다. 이것은 급속충전용 전지는 이미 고율 방전과 충전이 가능하도록 설계되었기 때문이다.

니카드전지는 실린더형 이외에 각형 전지가 있다. 이 경우에는 전지 제작 시 레이저 접합을 사용한다. 각형 전지는 실린더형 전지에 비하여 공간을 작게 차지하여 전지 팩을 제작 시 실린더형보다 더욱 공간을 줄일 수 있으며, 특성은 일반적인 니카드 전지의 특성과 비슷하다.

### III. 니켈-수소전지

여러가지 면에서 니켈-수소전지는 니카드전지와 유사하며 그림 4에 작동원리와 반응식을 나타내었다. 차이점은 단지 음극물질로 수소저장합금을 사용하는 면이 다르다. 니켈-수소전지의 작동전압은 니카드전지와 같은 1.2V이며 고용량, 고에너지밀도 특성을 보인다. 수소저장합금은 그 물질 속의 수소를 1000회 이상 흡수/방출할 수 있으며 수소밀도도 액화 수소보다 크다. 란타늄-니켈5(La-Ni<sub>5</sub>)는 니켈-수소전지의 기본이 되는 수소저장합금이며 최근에는, 여기서 La을 히트류 금속의 mixture인 미시금속(Mm)으로 치환하고, 니켈을 Ni-Co-Al-Mn으로 치환하여 제조한 긴 수명의 수소저장합금을 니켈-수소전지에 사용하고 있다.

니켈-수소전지의 구조는 음전극 물질만 다를뿐 실린더형이나, 각형 모두 니카드전지와 같으며 작동원리도 비슷하다. 니켈-수소전지의 주 특성은 고용량, 고에너지밀도, 고율충전 능력, 긴 수명, 넓은 작동온도 등이 있으며, 니카드전지와 호환성을 지닌다는데 있다. 같은 부하아래서 니켈-수소전지의 방전용량은 니카드전지 방전용량의 약 1.8배를 나타내며 상온에서의 충전 특성은 니카드전지와 유사하여 완전충전을 보이는 최고전압까지는 전압이 증가하고 이후에 천천히 감소한다. 니켈-수소전지의 방전 특성을 그림 5에 보여주고 있다. 그림 5에서 보드시 니켈-수소전지는 3C까지의 고율방전에서도 큰 차를 보이지 않으며 온도에 따른 특성도 그림 6에서 보드시 0°C에서 60°C까지의 온도영역에서 우수한 특성을 나타낸다. 니켈-수소전지는 충방전 특성에 있어서도 급속충전하에서

500회 이상 반복 후에도 우수한 특성을 보인다. 니켈-수소전지의 우수한 특성 때문에 최근 통신기기나 노트북 컴퓨터 등에서 니카드전지를 대체한 제품이 증가하고 있으며 따라서 니켈-수소전지 시장도 급속히 팽창하고 있다.

### IV. 리튬이온전지

리튬이온전지의 작동원리는 그림 7에서 볼 수 있듯이 매우 간단하여 리튬이온이 양극물질과 음극물질 사이를 움직이는 것으로 일명 "rocking-chair battery", 또는 "Shuttlecock battery"라고 부른다. 급속리튬을 사용하는 전지와는 차이는 음극물질로 급속리튬 대신에 탄소나 흑연을 사용하는 것으로 급속리튬 사용 시보다 재현성이 우수하다.

리튬이온전지의 구조를 살펴보면 양극으로는 리튬이 첨가된 전이금속산화물을 집전체인 얇은 알루미늄박에 도포하고, 음극으로는 탄소물질을 집전체인 구리박위에 도포하며 분리막으로 미세구멍을 갖는 폴리에틸렌 필름을 사용한다. 이들 세층을 감아서 캔속에 채운 후 유기물에 리튬염을 녹인 전해액을 채워 전지를 형성한다. 전지 캔에는 가스 분출을 위한 안전 벤트를 부착하고 외부 단락에 의한 과전류, 과열 방지를 위한 PTC 써미스터가 부가된다.

리튬이온전지는 같은 에너지밀도에서 고용량 니카드전지에 비하여 40~50% 정도 부피가 작으며 니켈-수소전지에 비하여 20~30% 부피가 작다. 전압은 3.6V의 고전압을 나타내며 이것은 니카드전지나 니켈-수소전지를 3개 직렬 연결한 것과 같다. 따라서 통신기기를 위한 팩 제작 시 니카드나 니켈-수소전지의 1/3개만 있으면 가능하여 팩 제작의 실패를 줄일 수 있다. 연속방전 전류도 1.5~2.0C에서 할 수 있으며 수 밀리초의 간격으로 펄스 방전시는 5~6C까지 방전이 가능하며 휴대전화기 등의 휴대용 기기에 적합하다. 리튬이온전지에는 카드뮴, 수은, 납 등의 환경문제를 유발하는 물질을 포함하지 않는다. 또한 니카드전지에서와 같이 약간의 방전 후 충전을 하는 경우에 급격한 용량감소를 보이는 메모리 효과가 리튬이온전지에는 없다. 충방전 특성에 있어서도 300~500회가 가능하고 1시간에서 2시간 정도의 빠른 충전이 가능하다. 또한 리튬이온전지의 충전을 위하여는 4.2V +0.05V의 정전압 출력이 정확히 조절되는 특별한 충전기가 필요하므로 다른 전지를 위한 충전기는 리튬이온전지의 충전에는 사용할 수 없다. 만약

리튬이온전지에 4.4V나 그 이상의 전압을 가하면 전해액이 분해를 시작하고 이들의 분해로 인하여 발생하는 가스는 전지의 내부 압력을 증가시키므로 전지에 결함이 발생하기 시작하여 위험을 초래할 수 있다. 그림 8에는 리튬이온전지의 연속 방전 특성과 펄스 방전 특성을 보여주고 있다. 방전 시 방전 전압의 끝점이 통상 2.7V로 설정되는데 3.0V 이상에서의 사용 시에는 전혀 문제가 없으며 전압과 용량에 있어 약간의 변형을 보일 수도 있는데 이는 음극극의 전압 변화로 야기되는 것이다. 그러나 내부전항은 거의 일정한 값을 갖는다. 이렇듯 리튬이온전지는 통신기기의 전원으로써 매우 우수한 특성을 보이고 있어 고급 통신기기에서는 리튬이온전지를 채택하는 추세이다.

〈표 1〉에는 위에서 서술한 3가지 전지의 특성을 비교하였으며, 〈표 2〉에는 2차전지의 용량분포와 분포에 따른 사용기기의 예를 나타내었다.

### V. 결 론

이상에서 통신용 소형 2차전지로 사용되고 있는 니켈-카드뮴전지, 니켈-수소전지 및 리튬이온전지의 원리 및 특성에 대하여 알아보았다. 앞에서 살펴본바와 같이 니켈-카드뮴 전지는 전압이 망간 알카린 전지와 호환이 되고 충방전이 가능하여 시장이 크게 성장하여 왔다. 그러나 최근 카드뮴 원소의 재생이 가능해지고, 업체의 회수 프로그램으로 인해 카드뮴의 환경 문제는 많이 줄어 들었다고는 하나, 이러한 환경 문제로 인하여 그 성장세가 주춤한 상태이다. 니켈-수소전지는 용량이 니켈-카드뮴보다 크고, 충전 시스템도 상호 교환이 가능하나 가격이 니켈-카드뮴전지에 비해 비싼 것이 아직 문제로 남아있다. 고용량으로 인해 주목받고 있는 리튬이온전지는 용량이 크다는 것 외에 높은 전압, 작은 자기-방전, 넓은 작동온도영역 등의 장점을 가지고 있으나 아직도 성능향상의 여지가 많고 안전성 등이 완전히 해결되어야 한다.

〈표 1〉 첨단 2차전지의 특성 비교

전지시스템	리튬이온전지	니켈-수소전지	니켈-카드뮴전지
양극물질	LiCoO <sub>2</sub>	NiOOH	NiOOH
전해액	EC/DEC/LiPF <sub>6</sub>	KOH	KOH
음극물질	Li(C)	MH	Cd
용적에너지밀도 (Wh/l)	261(1,766)	197(1,134)	134(751)
중량에너지밀도 (Wh/kg)	114(546)	59(275)	49(214)
평균작동전압(V)	3.6	1.2	1.2
전지용량(mAh)	1,200	2,500	1,700
전지부피(cc)	16.6	15.1	15.2
무게(g)	38	51	42
장점	고에너지밀도 고전압 무공해	고에너지밀도 고출력 무공해	고출력 급속충전 저가격
단점	안전보호장치 고가격	자기방전 고가격	메모리효과 공해

<표 2> 2차전지의 용량분포 및 분포별 사용기기 예

구분	미소전력	소전력	중전력	대전력
전지용량	~100mAh	100mAh~1Ah	1~10Ah	10Ah이상
용량분포	Ni-Cd (Coin, Button)	Ni-Cd (Cylindrical, Prismatic)  Ni-MH	Sealed Lead-Acid	Na-S
사용기기	Memory Back-up	Hand terminal Headphone stereo Codeless phone Cellular phone	Notebook PC Printer Video camera CD cassette Electric tool	Electric vehicles Energy storage

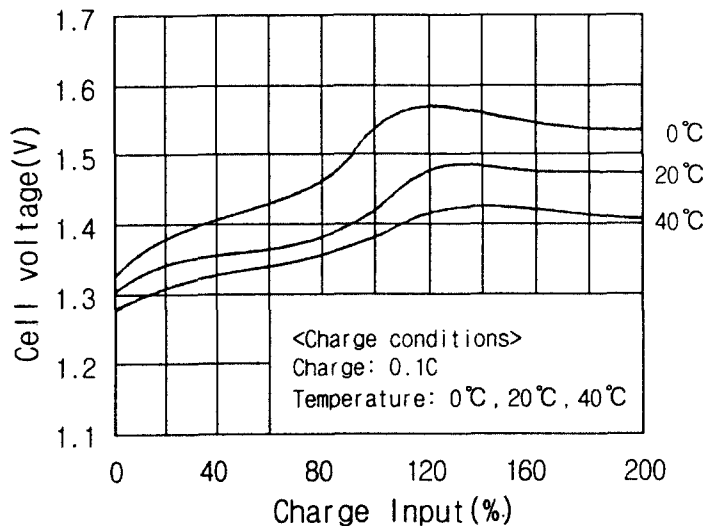


그림 1. 니켈-카드뮴전지의 충전 특성

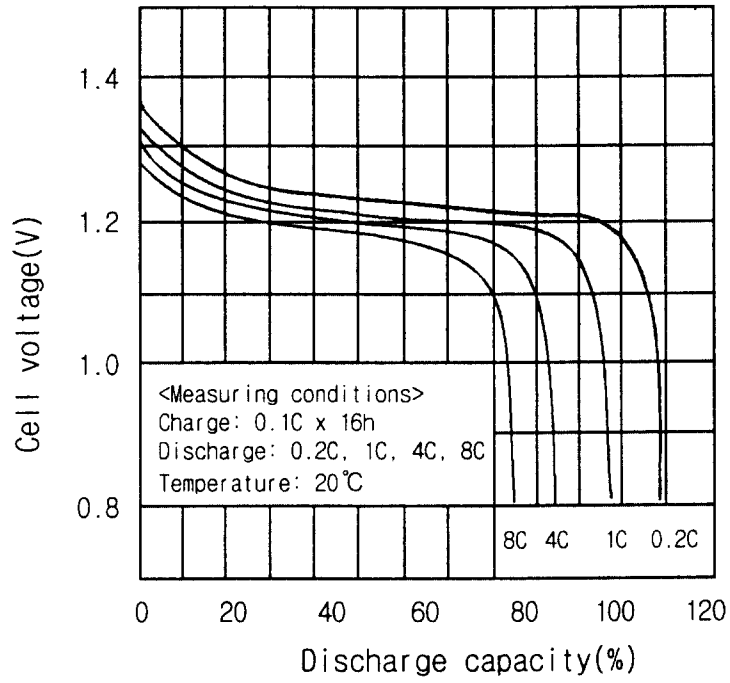


그림 2. 니켈-카드뮴전지의 방전 특성

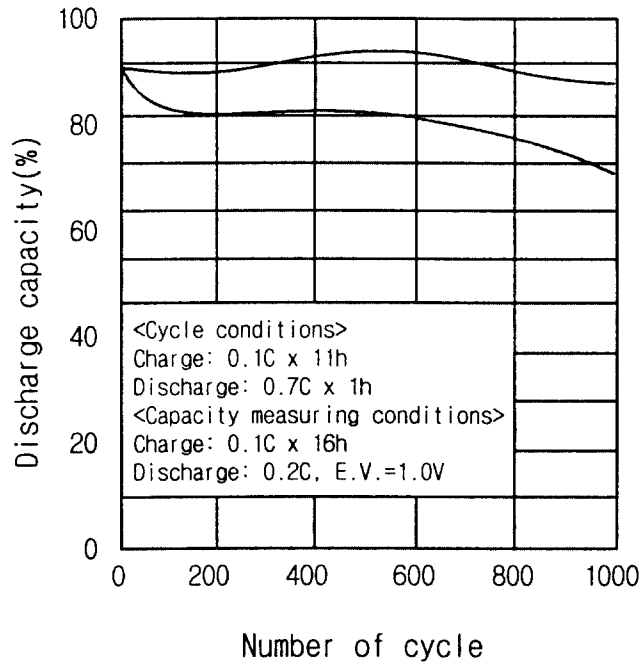


그림 3. 니켈-카드뮴전지의 사이클 특성

CHARGE REACTION

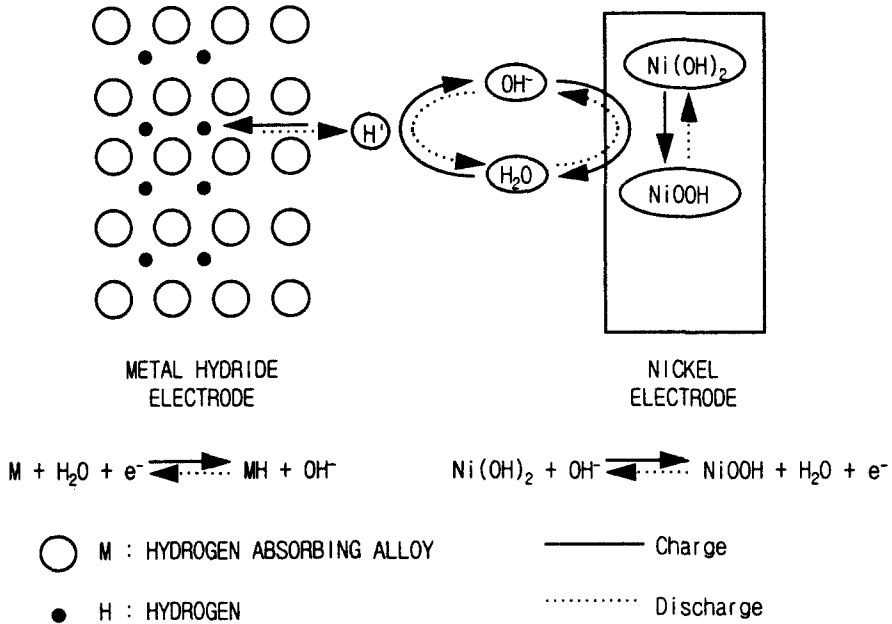


그림 4. 니켈-수소전지의 작동원리와 반응식

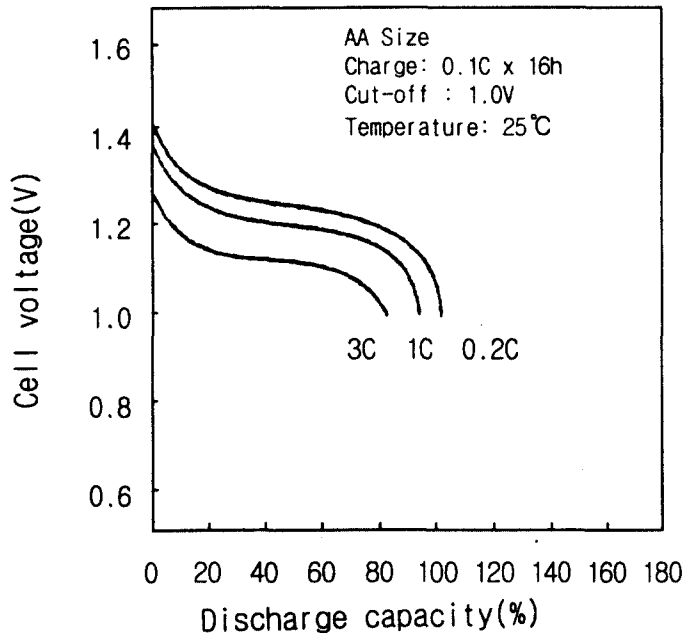


그림 5. 니켈-수소전지의 방전 특성

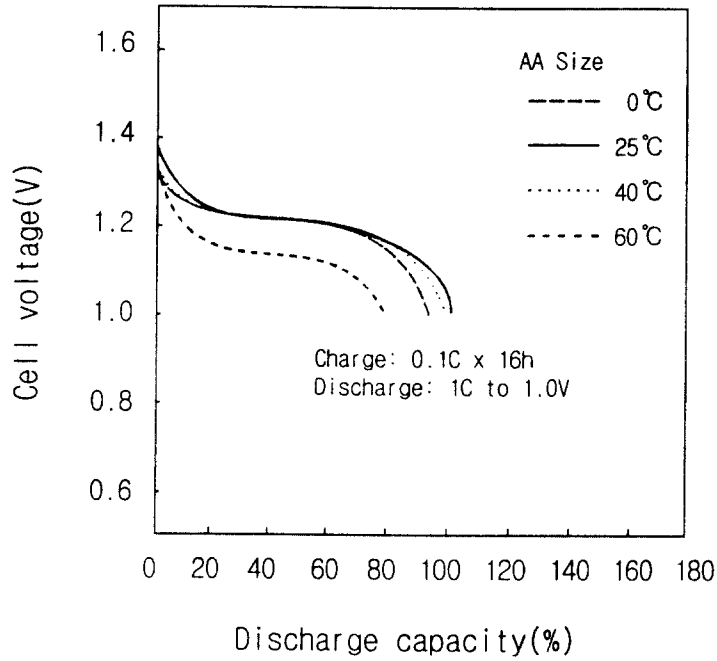
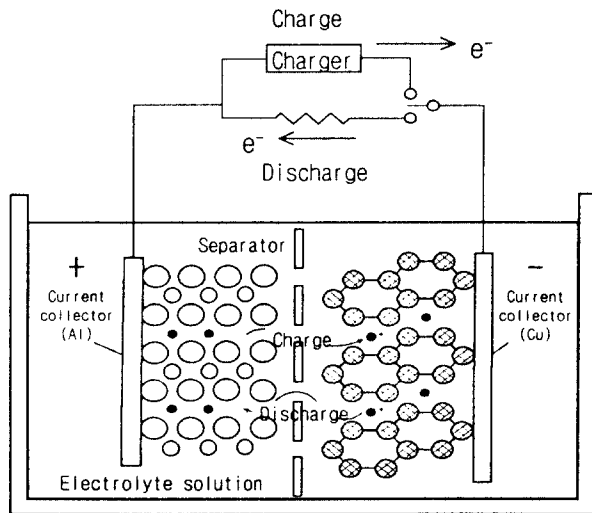


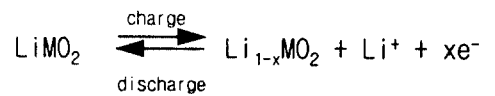
그림 6. 온도에 따른 니켈-수소전지의 방전 특성



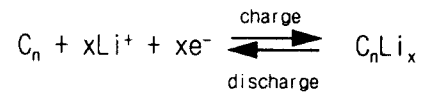
○ Oxygen ○ Metal (M) ● Lithium ⊗ Carbon

< Reaction >

Positive electrode



Negative electrode



Overall

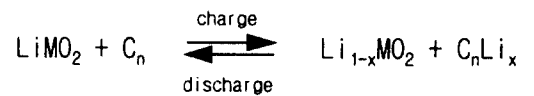
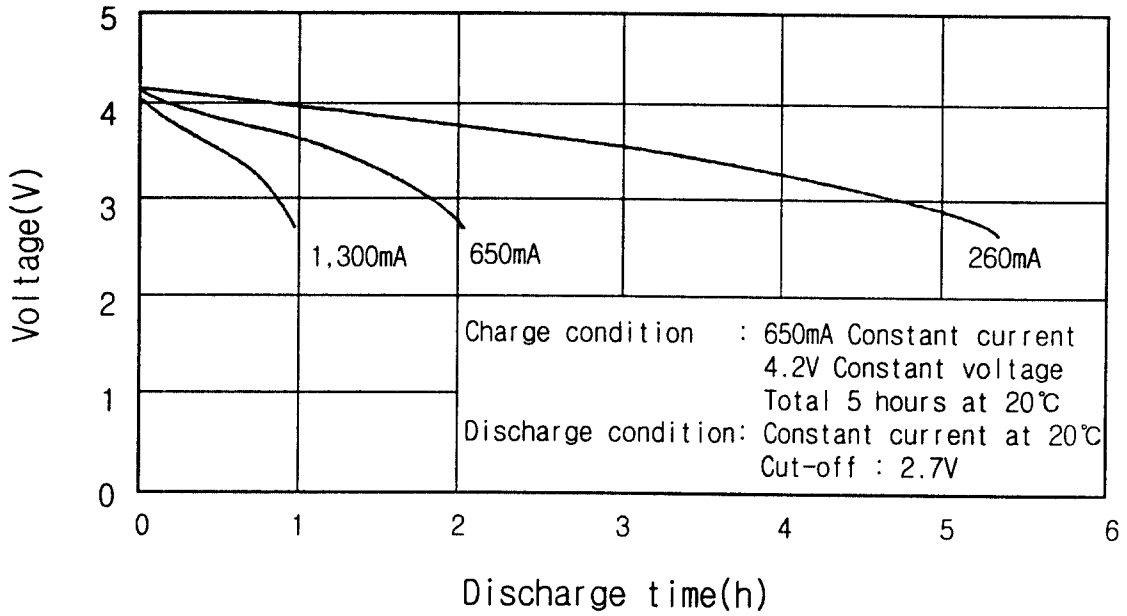
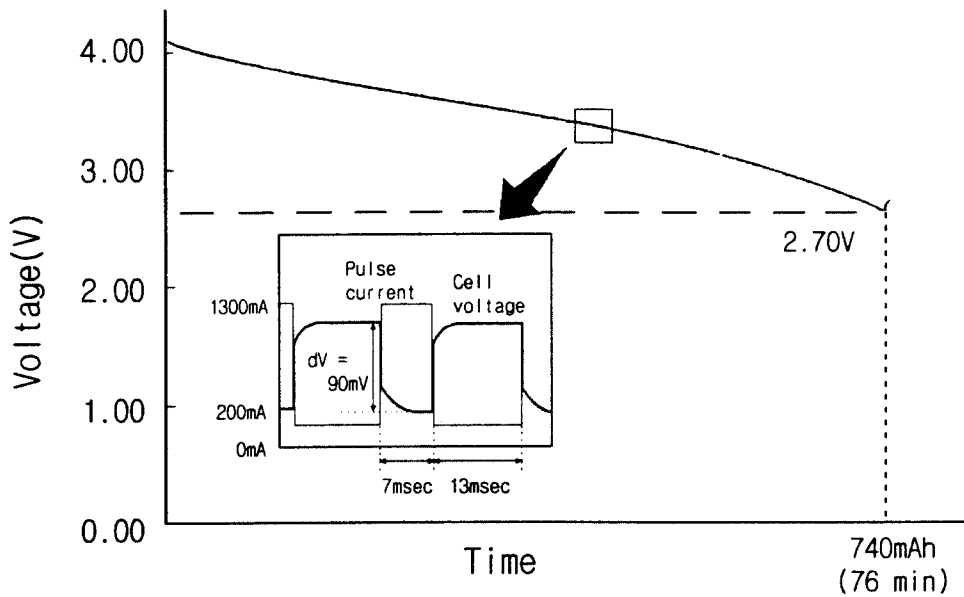


그림 7. 리튬이온전지의 작동원리와 반응식





(a) 연속방전 특성



(b) 펄스방전 특성

그림 8. 리튬이온전지의 (a)연속방전 특성과 (b)펄스방전 특성



장 순 호

- 
- 1982년 : 연세대학교 화학과 학사
  - 1984년 : 연세대학교 화학과 대학원 석사
  - 1989년 : 프랑스 보르도 1대학 박사
  - 1990년~현재 : 한국전자통신연구소 선임연구원



강 성 구

- 
- 1986년 : 서울대학교 화학과 학사
  - 1989년 : 연세산업대학원 공업교육 석사
  - 1993년 : 서울대학교 화학과 박사
  - 1993년~현재 : 한국전자통신연구소 선임연구원



장 기 호

- 
- 1995년 : 대전산업대학교 전자공학과 학사
  - 1978년~현재 : 한국전자통신연구소 선임연구원