

## Lithium ion 2차전지용 정극 재료의 특성 및 개발 동향



**김 상필**  
부산대학교 전기공학과 박사과정  
주관심분야 : 1차 및 2차전지



**윤 문수**  
한국전기연구소 소장  
한국전기전자재료학회 부회장

발표되면서 탄소를 기초로 한 부극 연구가 시작되었다. 그러다가 1980년에 Goodenough등에 의해 리튬코발트산화물(LiCoO<sub>2</sub>)의 가역적인 Li ion intercalation 특성이 발표되면서 리튬 2차전지의 새로운 장이 열리게 되었다. 1991년에 Sony Energytech.에서 정극재료로 (LiCoO<sub>2</sub>)을, 부극재료로 탄소를 사용한 Li ion 2차전지를 세계 최초로 상용화시켰다. 현재 Li ion 2차전지는 소형 전자기기용 전원으로써 널리 사용되고 있으며, 전기자동차 및 부하평준화용(load leveling)으로 전세계적으로 연구 개발중이다. 본고에서는 Li ion 2차전지용 4V 급 리튬전이금속산화물의 결정구조와 특성에 관하여 기술한다.

### 1. 머릿말

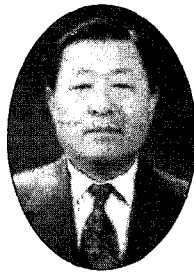
1950년대에 리튬금속이 LiClO<sub>4</sub>/유기전해액이나 용융 염, liquid SO<sub>2</sub>등과 같은 비수용성 전해질에 안정하다고 보고되면서 전지의 부극으로써 사용 가능성이 부각되었다. 1970년대 초반에 일본에서 유기전해액을 사용한 리튬-이산화망간 1차전지가 개발되었으며, Exxon group에 의해 intercalation 화합물에 착안한 층상의 유화물 TiS<sub>2</sub>와 금속 리튬을 조합한 전지가 제안되었다.

그 후 1985년에 캐나다의 Moli Energy사는 MoS<sub>2</sub>을 정극재료로 사용한 리튬 2차전지(R6형, 600mAh급)를 개발하였지만, 성능 및 안정성에 문제가 있어 실용화 되지 못하였다. 1955년경 프랑스의 Herold에 의해 용융 LiCl/KCl를 전해질로 사용하는 흑연계에서 Li ion이 가역적으로 흡장 (intercalation) 된다는 것이

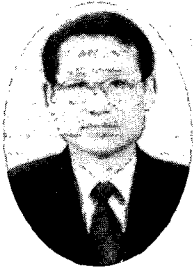
### 2. Li ion 2차전지의 작동 원리 및 구조

#### 2.1. Li ion 2차전지 작동원리

Li ion 2차전지란 정극재료로 LiMeO<sub>2</sub>(Me:Co, Ni, Mn 등)을 부극재료로 탄소를 사용한 2차전지이다. Li ion 2차전지의 작동원리는 그림 1과 같으며, 충전때에 정극인 LiMeO<sub>2</sub>에 흡장되어 있는 Li ion이 탈리되어 부극인 탄소에 흡장되며, 역으로 방전때에는 부극인 탄소에 흡장되어 있는 Li ion이 탈리되어 정극인 LiMeO<sub>2</sub>에 흡장되면서 전위차가 발생한다. Li ion 2차전지의 충방전 반응식은 다음식과 같다.



**조 정수**  
부산대학교 전기공학과 교수



**박 정후**  
부산대학교 전기공학과 교수

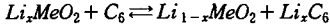


표 1. 소형 Lithium ion 2차전지의 제원

제 조 업 체	정 극	부 극	격 리 판	전 해 액
Sony Energytech.	LiCo <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	PIC	PE	1M LiPF <sub>6</sub> /PC+EMC+DMC
	LiCo <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	Graphite	PE	1M LiPF <sub>6</sub> /PC+EC+EMC+DMC+?
A T B	LiCo <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	Needle Coke	PE	1M LiBF <sub>4</sub> /PC+EC+GBL
	LiCo <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	g-MPCF	PE	1M LiPF <sub>6</sub> /EC+EMC
松下電池	LiCoO <sub>2</sub>	g-MCMB	PE	1M LiPF <sub>6</sub> /EC-DEC+MP
Sanyo	LiCoO <sub>2</sub>	NG7+?	PE	1M LiPF <sub>6</sub> /PC-DMC+DEC+?계
GS Melcotec	LiCoO <sub>2</sub>	g-MCMB	PP, PE	1M LiPF <sub>6</sub> /EC계
Molie Energy	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	g-MCMB	PP/PE/PP	1M LiPF <sub>6</sub> /EC-DEC/New type
日立 Maxcel	LiCoO <sub>2</sub>	Graphite	PE	1M LiPF <sub>6</sub> /EC-EMC
Fuji Photofilm	LiCoO <sub>2</sub>	SnO <sub>x</sub>	-	1M LiPF <sub>6</sub> /EC-BC+DME계
Kanebo	LiCoO <sub>2</sub>	PAS	-	1M LiPF <sub>6</sub> /PC-DEC계

## 2. 2. Li ion 2차전지의 구조

그림 2는 원통형 Li ion 2차전지의 구조도이며, 박막형 정·부극을 미다공성 격리판(PE, PP)에 끼어 넣어 와권상으로 감은 형태이다. 정극은 LiMeO<sub>2</sub>와 도전재 및 결합제를 정극 집전체인 Al Foil에 도포하여 제작하였으며, 부극은 부극재료인 탄소(혹은 흑연) 및 도전재 및 결합제를 부극 집전체인 Cu foil에 도포하여 제작하였다. 전해액은 리튬염을 유기용매에 용해한 것이다. Li ion 2차전지의 보호장치로 전지내에 이상이 발생하여 내압이 상승한

경우, 가스를 방출하기 위한 안전변과 외부회로의 단락등에 의

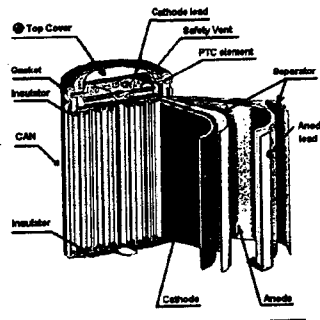


그림 2. 원통형 Li ion 2차 전지

의 팽창, 수축등에 따른 결정의 기본 골격이 파괴되지 않고 Li ion과 전자를 고체 매트릭스중에 수용가능하다고 알려져 있다. 일반적으로 고체 매트릭스중에 Li ion과 전자를 수용하는 과정에서 격자의 조성 교체가 발생하는 것을 topotactic 반응이라 부른다. 리튬 2차전지용 정극재료에서 전극 반응은 topotactic 반응이라 불리는 흡장·탈리 반응이 연이어 일어남에 따라 전이금속이 바뀌는 반응이다. 구조내의 산소 격자 사이의 O<sub>h</sub> 자리나 T<sub>d</sub> 자리를 차지하고 있는 전이금속이온은 전기화학적 산화·환원반응에 따라 평균이온 반경이 변한다. 이러한 전이금속 이온 반경의 변화는 산화물의 뼈대를 이루고 있는 산소 배열의 탄성 한계를 넘지 않는 범위내에서 변할 때만 가역적인 전극 반응이 가능하다. 즉 이 탄성 한계를 넘으면 산화물의 결정이 파괴되고 새로운 안정한 상으로 전이한다.(스핀넬 구조 경우 tetragonal phase, 층상 구조 경우에 monoclinic phase). 이 탄성한계는 정량화 되어 있지는 않

한 전지내에서의 이상 과열과 과전류를 방지하기 위해 PTC 소자를 내장하고 있다.

## 3. 전이금속산화물과 Intercalation 반응

### 3.1. 전이금속산화물

전이금속산화물, 유화물, 셀렌화물등을 유기전해액중에서 전해 환원하면, 대다수 경우 결정격자

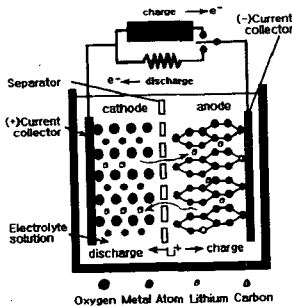


그림 1. Li ion 2차전지의 원리도

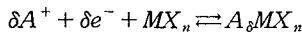
지만, 전이금속과 산소이온 반경의 비가 대체로 0.41-0.71 사이의 값을 가지면 안정성을 유지할 수 있다고 알려져 있다. 대개 3<sup>+</sup> 또는 4<sup>+</sup>의 산화수를 갖는 전이금속 이온은 O<sub>h</sub> 자리에 위치하기에 적합한 이온 반경 (0.5-0.8Å)의 비를 유지 하고 있어, 가역적인 topotactic 반응이 가능하다. 그러나 이 탄성 한계를 넘으면, 정극 재료는 전극반응의 활성을 유지하지 못하므로, 충방전의 범위(산화수 변화의 범위)를 적절히 조절해야 2차전지로서의 성능을 유지할 수 있다. 이것은 많은 정극 재료의 실제 용량이 이론 용량보다 적은 이유중의 하나이다. 또한 결정 구조의 변화는 금속이온 자리의 격자결합에 기인하므로 격자결합이 없고, 금속이온간의 자리바꿈(mixing)이 없는 결정구조를 갖는 것도 중요하다. Li ion은 배위수가 4 또는 6인 자리에 위치하므로 실온에서 확산이 어려우나, 주위 전이금속이온의 산화수 변화에 따른 격자 크기 변화와 격자변이의 작용으로 한 자리로부터 다른 자리로 옮겨며 확산 메커니즘을 통해 흡장·탈리 반응을 할 수 있다.

Li ion이 쉽게 확산되기 위해서는 산화물은, O<sub>h</sub> 자리에 서로 [1×1] tunnel, [2×2] tunnel, [2×1] tunnel등으로 연결된 구조를 가져야 한다. 즉 Li ion의 확산통로가 될 채널등이 서로 연결되어야 한다. 이러한 산화물은 층간 구조산화물과, 터널구조산화물로 구분된다. 이처럼 개방 구조를 가진 전이금속산화물중에서 층간 구조가 터널구조보다 Li ion의 확산에 유리하므로 고출력용 전지의 정극재료로 유리하다.

### 3-2. 전이금속산화물에서의 intercalation 반응

Intercalation이란 층상구조를 갖는 흑연이나 전이금속산화물에 사용된 용어였으나, 현재는 격자내에 수소, 금속원자 및 분자가 가역적으로 드나들 수 있는 거의 모든 재료에 사용된다. Intercalation 화학에서는 화학종이 들어갈수 있는 자리를 제공하는 재료를 host, 그리고 들어가는 화학종을 guest로 부른다.

Intercalation을 구동시키는 방법에 따라 chemical intercalation과 electrochemical intercalation으로 나뉜다. Intercalation 반응이 일어나는 동안 host 격자의 기본구조는 크게 변하지 않으면서 guest 원자들이 host 격자내로 가역적으로 insertion된다. Intercalation 화합물의 host 격자내로 이온이나 분자들이 들어가게 되면 격자상수 등의 결정 구조적인 변화뿐만 아니라 host와 guest 원자들 사이에 전자 교환 반응이 발생한다. Intercalation 반응은 가역적이기 때문에 이들 intercalation 화합물들은 전기화학적 및 열적인 과정에 의하여 초기 상태로 돌아갈 수 있으며, 이것은 host와 guest 사이에 강한 결합력이 존재하지 않음을 의미한다. 일반적으로 알칼리 원자의 electrochemical intercalation이란 알칼리 이온과 전자가 동시에 전극 재료의 격자내로 가역적으로 드나드는 과정을 말하며, 다음과 같은 식으로 표현된다.



여기서 A<sup>+</sup>는 guest 이온이며, e<sup>-</sup>는 전자, M은 host를 이루는 전이금속원자, X는 host를 이루는 음이온이다. 흡장되는 원들과 host 사이의 상호작용 에너지는 전자 에너지와 탄성 에너지의 두 성분으로 나뉜다. 탄성 에너지는 흡장에 의해 guest 원자와 host

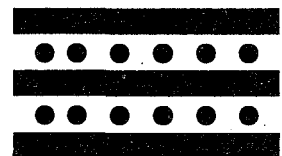
에서의 전자 분포의 변화에 기인한 것이고, 탄성 에너지는 흡장된 원자에 의한 격자 변형과 관련이 있다. 이러한 intercalation 시스템중 가장 활발히 응용 연구가 진행되는 것은 Li ion 2차전지용 전극 재료이다. 전극재료로써 host 재료가 지녀야 할 조건은 격자내에 guest 이온이 들어갈 수 있는 충분한 자리가 있어야 하며, 동시에 전하를 상쇄시키는 전자가 들어갈 수 있는 에너지 레벨이나, band를 가지고 있어야 하며, intercalation 속도가 빠르기 위해서는 이온 및 전자 전도도가 높아야 한다.

## 4. Li ion 2차전지용 정극재료

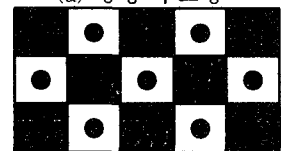
### 4.1. 리튬 2차전지용 정극재료

리튬 2차전지용 정극 재료는 아래와 같이 분류된다. Li ion 2차전지용 정극 재료는 층상전이 금속산화물에 속하는 층상구조와 스핀넬형 구조로 구분된다.

- ① Lithium transition metal oxides(LTMO)  
: LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등
- ② Transition metal oxides  
: MnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 등
- ③ Transition metal chalcogenide  
: TiS<sub>2</sub>, NbSe<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub> 등
- ④ Liquid cathode  
: SO<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



(a) 층상 구조형



(b) 스핀넬형 구조형

그림 3. Li ion 흡장 모식도

Li ion 2차전지용 정극재료에 요구되는 성능은 다음과 같다.

- ① Li ion의 흡장·탈리에 따른 결정 구조 안정성 (장수명)
- ② 많은 Li ion 수용 (대용량)
- ③ 고전압→Gibb's 자유에너지 변화가 크야 한다.
- ④ Li ion의 흡장·탈리에 따른 전위 평탄성
- ⑤ 전해액 분해 반응이 없어야 한다.
- ⑥ 저비용 및 무공해성

방암염(cubic rock salt) 구조의 (111) 면 위에 각층마다 교대로 적층하여 육방정계형의 초격자를 구성하고 있다. 따라서 LiCoO<sub>2</sub>는 -ABCABC-형의 O-Li-O-Co-O-Li-O- 삼각판을 쌓아 놓은 모양을 하고 있다. 그림 1 (b) 경우, CoO<sub>6</sub> octahedra는 위쪽의 Li octahedra와 면(face)을 공유하고, CoO<sub>6</sub> 층상 사이로 O<sub>h</sub> 자리를 점유하고 있는 Li ion이 층상 구조 이루어져 있으며, Li ion은

자며, 공간군  $R\bar{3}m$ 으로써 격자 상수는  $a=2.816\text{\AA}$ ,  $c=14.05\text{\AA}$ 이다. 그림 5는 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>에서 리튬 함량에 따른 결정 구조 변화를 나타낸 곡선이다. Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>에서 x 값이 0~0.25이면 각기 다른 c축 길이를 가지는 hexagonal phase가 안정하고, 0.25<x<0.75에서 hexagonal phase를 보이며, x=0.49 부근에서 monoclinic phase이 잠시 보이고, 0.75<x<1에서는 hexagonal phase와 monoclinic phase가 공존한다고 보고하였다. x가 0과 0.25 사이의 값을 가질 때 2상반응에 의해 전위평탄영역이 나타나며, 0.25와 0.75 사이의 값에서는 x의 값에 따라 격자 변수와 전위가 전이되는 양상을 보이며, 이 범위에서 일어나는 반응을 단상반응이다. LiCoO<sub>2</sub>의 격자에서 Li ion이 0.5 이상 빠져 나가면 활성이 없는 monoclinic phase로 전이하며 결정 구조의 파괴가 발생한다.

표 2. Li-ion 2차전지용 정극 재료의 특성 비교

		LiCoO <sub>2</sub> /C(Li)	LiNiO <sub>2</sub> /C(Li)	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C(Li)
형 상		층상전이금속산화물	층상전이금속산화물	스핀넬형
결정 구조		$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	-
이론	체적당	1380 mAh/cc	1310 mAh/cc	635 mAh/cc
용량	중량당	274 mAh/g	274 mAh/g	148 mAh/g
실제 방전용량		≈140 mAh/g	≈200 mAh/g	≈120 mAh/g
정극 밀도		5.16 g/cc	4.78 g/cc	4.28 g/cc
제조		합성용이	어려움	Tricky
열적 특성		가열될 때 O <sub>2</sub> 방출	가열될 때 O <sub>2</sub> 방출	열적으로 안정
안전성		리튬전이금속산화물을 사용하기에 안전성이 우수함.		
환경성		독성 Co 함유	Ni 함유	무독성
원천금속가격		7000~8000 ¥/kg	800~900 ¥/kg	400~500 ¥/kg
비용		58.2 \$/KWh	7.4 \$/KWh	3.24 \$/KWh
AA 전지 성능	방전전압	3.7 V	3.5 V	3.9 V
	에너지 밀도	192Wh/l	181Wh/l	180Wh/l
	자기방전	78Wh/kg	74Wh/kg	75Wh/kg
	수명	5-12%/월	1-3%/월	3%/월 (목표)
		1,000 이상	1,000 이상 (목표)	1,000 이상 (목표)

## 4. 2. 리튬코발트산화물(LiCoO<sub>2</sub>)

### 4.2.1 LiCoO<sub>2</sub> 구조

LiCoO<sub>2</sub> 구조는 Bonger(Leiden University)가 최초로 발표하였으며, LiCoO<sub>2</sub> 제법은 1980년에 영국 Oxford 대학교수인 J. B. Goodenough등에 의해 첫 특허화되었다. LiCoO<sub>2</sub>는 층상암염구조를 갖는 LiMeO<sub>2</sub>계 화합물중의 하나이며, 그림 4에 LiCoO<sub>2</sub> 구조를 나타내었다. 그림 4 (a) 측면에서 볼때, 산소원자들의 층간밀집임골격(layered close packed network)에 기초를 두고, Li ion (Li<sup>+</sup>)과 Co ion(Co<sup>3+</sup>)이 각각 입

3b(Wyckoff position), Co 이온은 3a 및 O<sup>2-</sup> 이온은 6c 자리를 점유하고 있다. c축을 따라 CoO<sub>6</sub> octahedra는 압축되고 LiO<sub>6</sub> octahedra는 확장된다. 단위 격자에서 모든 octahedra 자리는 채워져 있다. 단위격자에는 결정학적으로 두 개의 사면체가 있는데, 리튬층에 1개, 코발트층에 1개가 있다. 이때 (111)면 위에 존재하는 리튬 이온과 코발트 이온에 의하여 격자 뒤틀림(lattice distortion)된 육각대칭(hexagonal symmetry)을 갖게 된다. 이상으로 LiCoO<sub>2</sub>는 층상화합물인 a-NaFeO<sub>2</sub>와 같은 결정 구조를 가

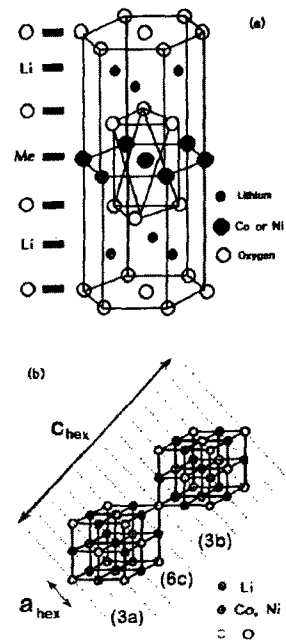


그림 4. LiCoO<sub>2</sub> 구조도

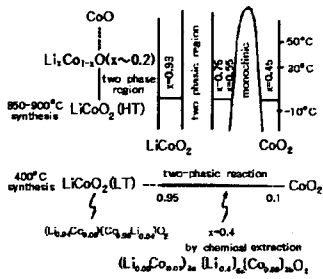
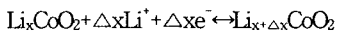


그림 5. LiCoO<sub>2</sub> 상전이도

#### 4.2.2. LiCoO<sub>2</sub>의 전기화학적 특성

Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>의 전기화학적 특성으로 흡장 반응은 전지 반응에서 방전반응이며, 역으로 탈리 반응은 전지 반응에서 충전반응이다.



Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>의 이론 용량은 274 mAh/g이지만, 사용 가능한 충전 전 범위는 0 ≤ Δx ≤ 0.55이기 때문에 실제 에너지 밀도는 약 135 mAh/g이 된다. 만약 Δx를 0.5 이상 탈리할 경우, 결정구조의 변화 및 전해액 분해 반응이 발생하여, 전지의 안정성에 문제가 발생한다. 현재까지 알려진 LiCoO<sub>2</sub> 제조 방법으로 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiOH와 CoCO<sub>3</sub>, Co 금속, CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co(OH)<sub>2</sub>등을 혼합하여 열처리 온도, 분위기, 시간등을 달리하면서 제조하는 방법과 유기산을 사용하는 제조방법이 있으며, 많은 연구 개발이 진행 중이다. Ohzuku등에 의하면, 4V급 정극재료의 제조방법을 개발하기 위하여 열화정도를 진단하는 방법이 필요하다. 쉽게 적용할 수 있는 방법으로 XRD 측정 결과로부터 I(003)/I(104) 강도비를 계산하는 방법이다. 이 비의 값이 클수록 다른 상에 대한 오염이 적으며, 전기화학적 반응성이 좋다고 보고하였다. 만약 강도비가 1.2 이하가 되면 비용량은 크게 감소하고, 1.0 이하에서는 전기화학적 반응성이 없어진다고 한다.

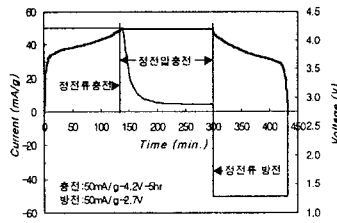


그림 6. LiCoO<sub>2</sub>/Graphite 전지의 충전 특성 곡선

#### 4. 3. 리튬니켈산화물(LiNiO<sub>2</sub>)

LiNiO<sub>2</sub>는 LiCoO<sub>2</sub>보다 충전 전위가 0.2V 낮아 전해질이 분해될 가능성이 작고, 비용면에서도 유리하다. 그러나 암염상 혼입에 의한 충전 용량의 저하 및 화학량론적 조성의 LiNiO<sub>2</sub> 합성이 어렵기 때문에 LiCoO<sub>2</sub>보다 실용화가 늦게 되었다. 이것은 Ni<sup>3+</sup>는 Co<sup>3+</sup>에 비해 Ni<sup>2+</sup>으로 환원하기 쉽고, 고온 소성때 원료 리튬염의 휘발에 의한 리튬 결손이 발생하기 쉽고, 이 공간자리에 Li<sup>+</sup> (0.90Å)과 이온반경이 거의 같은 Ni<sup>+</sup> (0.83Å)이 혼입하여 비화학량론 조성 [Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>]<sub>3b</sub>[Ni]<sub>3a</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>6c</sub>로 되기 쉽기 때문이다. 만약 비화학량론 조성이 되면, 리튬의 층에 니켈이 침입하여 불규칙한 배열이 되고, 충전 전 수명 성능은 열화하게 된다. 이 때문에 리튬 손실을 방지하기 위하여 원료 리튬염을 탄산리튬에서 보다 저온 반응성이 높은 과산화리튬, 수산화리튬과 초산리튬, 구연산 리튬 등의 유기 리튬염으로 바꾸어 소성 온도의 저감과 소성시간의 단축등 최적조건이 검토되고 있다.

##### 4.3.1. LiNiO<sub>2</sub> 구조

LiNiO<sub>2</sub>는 LiCoO<sub>2</sub>와 같은 대칭성 결정구조(R $\bar{3}m$ )를 갖지만, 약간 다른 특성을 지니고 있다. J. R. Dahn에 의하면, Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>는

0.4 ≤ X ≤ 1의 리튬 조성 범위하에서 3R 구조를 유지하면서 가역적으로 격자상수만 변화하지만, Li ion이 전기화학적으로 추가로 흡장된다면, 그림 7과 같이 Ni(OH)<sub>2</sub> 구조를 갖는 새로운 1T-Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>상으로 상전이가 일어난다. 이때 추가적으로 흡장된 리튬이 1T-Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>로부터 제거되면, host 격자는 3R-LiNiO<sub>2</sub> 구조로 바뀌지만, 이 상전이(at 1.9 V Li/Li<sup>+</sup>)동안에 전압 히스테리가 나타난다. c축에 정상적인 O-Ni-O sheets의 치환에 의해 두 상 사이의 전이가 일어날 수 있다. 3R-LiNiO<sub>2</sub> 구조내에 모든 양이온들은 산소에 의해 팔면체(octahedral)로 배위되고, 양이온들 사이의 거리를 최대로 하기 위해 니켈층들은 -ABCABC-로 적층된다. Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>형으로 될 때는 첨가되는 리튬은 리튬을 함유한 층내로 들어가야만 한다. 이것은 산소에 의해 사면체(tetrahedral)로 배위된 위치에 들어가야 하며, 사면체 위치에 채워지는 것은 O-Ni-O sheets의 대체에 의해 수용되어진다. 그리하여 Ni층은 -AAA- 적층을 하고, 양이온들 사이의 거리를 최대로 하게 된다고 보고하였다. LiNiO<sub>2</sub>는 3.5V Li/Li<sup>+</sup> 이상의 작동전압을 가지고 있는데, 충전 전시에 3.6V vs Li/Li<sup>+</sup> 근처에서 뚜렷한 전위 평탄영역이 나타난다. 이 전위 평탄영역은 Li-ion이 Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> 구조내에 들어가 x=1인 조성을 가지는 ordering에 의한 것이라고 보고되고 있다. 그러나, Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>의 경우에는 전기화학적 방법으로 리튬이 x=1 이상 intercalation 되어도 LiNiO<sub>2</sub>와 같은 상은 나타나지 않는다. LiNiO<sub>2</sub>의 격자상수가 육방암염 구조를 갖는 LiNiO<sub>2</sub> (Fm3m)와 거의 비슷하기 때문에, 비교적 쉽게 LiNiO<sub>2</sub>는 암염

구조로 상전이가 일어난다. 만약  $\text{LiNiO}_2(\text{R}3\text{m})$ 가  $900^\circ\text{C}$ 로 가열되면, 완전히  $\text{LiNiO}_2(\text{Fm}3\text{m})$ 로 바뀌게 되는데, 이  $\text{LiNiO}_2(\text{Fm}3\text{m})$  상은 비수용액 리튬전지에서 비활성 물질이 되므로 정극 오염의 원인이 된다.菅野 등은  $\text{Li-Ni-O}$  3차원계 화합물의 상관계에 관하여 연구하였다(그림 8) 이것에 의하면 공기중  $600\sim 800^\circ\text{C}$ 에서는 리튬이 석출되고, 빈 리튬 자리에 니켈이 침입하여 불규칙 배열을 생성한다. 그래서 고온에서는 완전히 불규칙 배열인  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 가 생성되지만, 이 반응에는 니켈이 보다 안정한 2가로 변화한다. 이 니켈의 환원을 방지하기 위하여 산소분압( $\text{PO}_2=100\text{atm}$ )을 높여 열처리하면 분해 반응을 억제할 수 있고, 대기중에서 합성한 것보다 용량이 우수하다고 보고하였다.

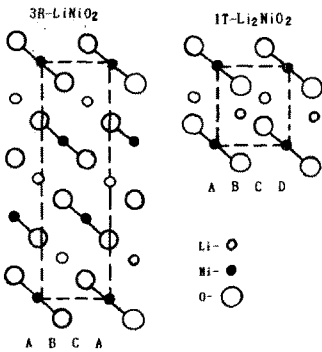


그림 7.  $3\text{R-LiNiO}_2$  및  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  구조도

그림 9에  $\text{LiNiO}_2/\text{graphite}$  전지의 충방전 특성 곡선을 나타내었다.  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 의 충전에 따른 결정 구조는 육방정(H1)→단사정(M)→육방정(H2)→육방정(H3)로 되는 복잡한 구조 변화를 한다. 같은 육방정의  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 도  $x$ 가  $0.45 < x < 0.55$ 일때 단사정상이 관

표 3. 각 연구 기관별  $\text{LiNiO}_2$ 의 합성 방법

연구 기관	시작 원료	열처리 조건
Sony	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{NiCO}_3 + \text{CoCO}_3$	$900^\circ\text{C} - 7\text{hr}$ 공기중
Sanyo	$\text{LiOH} + \text{Ni}(\text{OH})_2$	$750^\circ\text{C} - 20\text{hr}$ $\text{O}_2$ 중
松下電池	$2\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Co}(\text{OH})_2$	$1000^\circ\text{C}$ , $\text{O}_2$
東芝	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{OH})_2$	$500\sim 900^\circ\text{C} - 5\text{hr}$ , $\text{O}_2$
Moli Energy	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 5\text{M LiOH}$	$600^\circ\text{C} - 4\text{hr}$ , 공기
SAFT	$\text{NiO} + \text{LiOH} + 0.25\text{O}_2$	$700^\circ\text{C}$ 열처리
大阪市立大	$\text{NiCO}_3 + \text{LiNO}_3$	$600^\circ\text{C} - 16\text{hr}$ , $750^\circ\text{C} - 24\text{hr}$ $\text{O}_2$
	$\text{NiCO}_3 + \text{CoCO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	$650^\circ\text{C} - 12\text{hr}$ , $900^\circ\text{C} - 24\text{hr}$

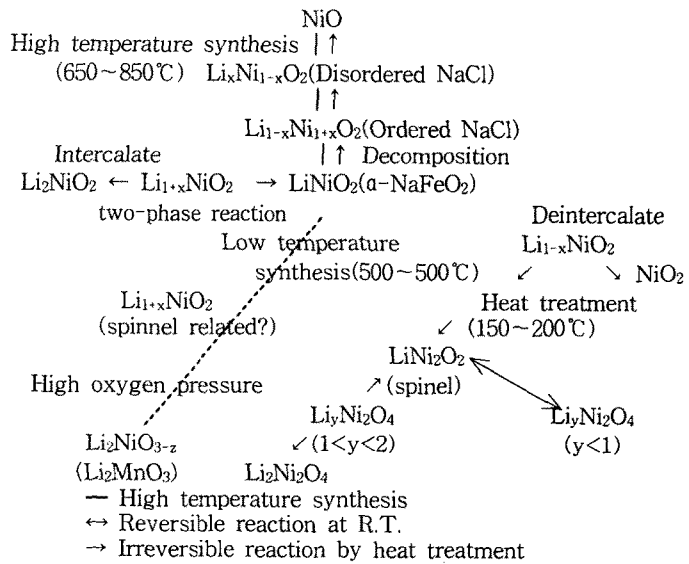


그림 8.  $\text{Li-Ni-O}$  3차원계 화합물의 상관계도

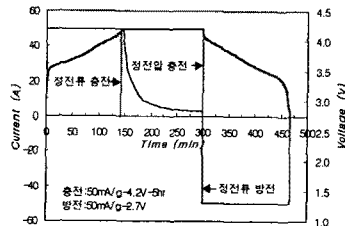


그림 9.  $\text{LiNiO}_2/\text{graphite}$  전지의 충방전 곡선

측되고, 중간 리튬의 ordering( $2 \times 2$  삼각 초격자)에 의한 해석이 되고 있다. 그러나  $\text{LiNiO}_2$ 의 경우, ordering에서 설명하는 것은

단사정 영역이 넓은 것이 문제이고,  $\text{Ni}^{3+}$ 의 Jahn-Teller distortion으로 해석된다.

#### 4. 4. 리튬니켈코발트산화물 ( $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 계)

$\text{LiMM}'\text{O}_2$  ( $\text{M}, \text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{V}$  등)중 가장 알려진 재료는  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 로써  $\text{LiCoO}_2$ 의 가격 문제와  $\text{LiNiO}_2$ 의 합성조건 문제를 동시에 해결한 재료로 부각되고 있다. 제1세대 정극재료인  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 뛰어넘는 물성을 가진 제2세대 재료로써  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 는  $\text{LiNiO}_2$

와  $\text{LiCoO}_2$ 가 같은 구조를 지니기에 쉽게 합성이 가능하다. 또한 음이온 mixing이 적고, 전기 화학적 특성이 우수하며,  $\text{LiNiO}_2$ 에 비하여 열적 안정성도 좋다.  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 는 이상적인 입방최밀충진에서 약간 변이된 최밀충진 산소층을 포함하는 결정 구조를 가진다. Ni과 Co 이온들은 6개의 산소 이온에 둘러싸여  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 층을 형성하며, Li ion은  $\text{Ni}_{1-x}\text{O}_x\text{O}_2$  층 사이에 위치한

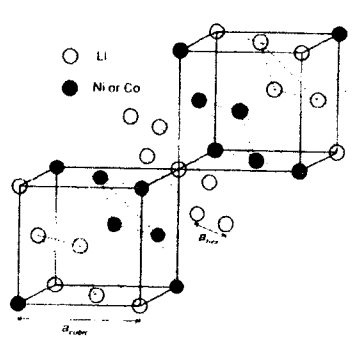


그림 10.  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  구조도

다.  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 의 경우, Li ion층에 존재하는 Ni 이온들은 전극의 전기화학적 반응성 특히 Li ion의 확산에 큰 영향을 미치게 된다.  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 에서 Ni 일부를 Co로 치환하여 NiO에서 Ni vacancy 형성을 억제하여 층상 구조의 발달을 도모하였으며, 따라서 Ni vacancy 형성의 억제 정도에 따라 안정한 충방전 용량을 얻을 수 있다.  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 는 3.6V 부근에서 전위평탄영역이 나타난다. 충방전 전위가 상대적으로 낮은 전위에서 일어나므로 전해질 산화에 대한 염려는 적다. 그림 12는  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{graphite}$  후연 전지의 충방전 곡선이다. 충방전에 따라 전지 전압은 단조변화를 나타내고 있으며, 이것은 단상반응이 발생하는 것을 나타낸다. 즉 이것은 고온에서 합성한  $\text{LiNiO}_2$ 와 달리 육방정계형 구조에서 단상정계형 구조로 구조 전이가 발생하지 않는 것을 의미한다. 이것은  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  내에서 치환된 Co 존재는  $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  slab의 공유결합을 강화하여 구조 전이를 방지하기 때문이다.

#### 4. 5. 리튬망간산화물

Li ion 2차전지용 정극 활물질로 사용되는  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 는 스핀넬형 화합물이고, 3차원적인 골격

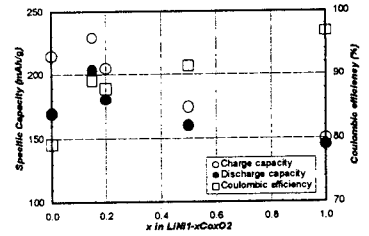


그림 11.  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  특성도

표 4. 각 연구기관에서의  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  합성 방법

연구 기관	시작 물질	열처리 조건
日本電池	$\text{LiOH} + \beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{OOH}$	850°C-36hr, $\text{O}_2$ 20%
	$\text{LiNO}_3 + \beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{OOH}$	400°C-24hr, Ar 80%
Tosoh	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Co}(\text{OH})_2$	800°C, 공기
NTT	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	700°C-12hr, 공기
Sony	$\text{LiOH} + \text{NiO} + \text{Co}_3\text{O}_4$	800°C-12시간, $\text{O}_2$
大阪市立大	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CoCO}_3 + \text{NiCO}_3$	850°C-24hr
東京大	$\text{Li}_2\text{O}_2 + \text{NiO} + \text{CoO}$	850°C-36hr, $\text{O}_2$
	$\text{CH}_3\text{COOLi} + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$	700°C-24hr, $\text{O}_2$
Bordeaux大	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{NiO} + \text{Co}_3\text{O}_4$	600-900°C, $\text{O}_2$
Cordoba大	$\text{LiOH} + (\text{Ni}_{1-x}\text{O}_x)_3\text{O}$ (or $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ )	650-750°C, 공기

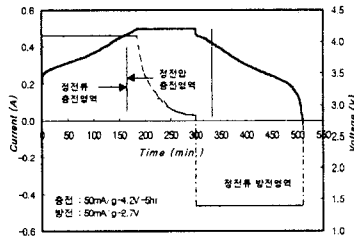


그림 12.  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{graphite}$  전지의 충방전 곡선

구조를 가지고 있으며, 전자전도성을 가지고 0.2<x<1의 범위에서 3V~4.5V 범위에서 충방전이 가능하다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 이론 용량은 148.2mAh/g으로 다소 낮지만,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 당 1개의 Li ion의 흡장이 가능하기 때문에  $\text{LiCoO}_2$ 에 근접한 에너지밀도를 가진다.

그러나  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 Li ion의 흡장에 따라 구조가 Jahn-Teller distortion에 의해 입방정에서 사면체로 바뀌고 부피가 약 6.5% 정도 증가하여 가역성이 떨어지는 단점이 있다. 이러한 구조 변화를 억제하기 위하여  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에 다른 전이금속을 치환하는 방법등이 연구되고 있다. 특히 스핀넬형  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에 과잉의 리튬을 삽입하여  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 합성이 가능하기에, 부극인 탄소전극의 비가역 용량을 보상할 수 있는 잇점이 있다. 리튬 2차전지에서는  $\text{MnO}_2$ 에 리튬을 도입하여 Li-Mn-O의 삼원계 화합물을 사용하며, Li-Mn-O의 상관계는  $\text{Li}_2\text{Mn}^{2+}\text{O}_3$ 와  $\text{Mn}^{2+}\text{O}$ ,  $\lambda\text{-Mn}^{4+}\text{O}_2$ 의 3성분을 기본으로 하는 3각도

의 중앙에서 설명된다.(그림 13) 기본이 되는 구조는 층상구조( $\alpha$ - $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  類似構造)의  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , 지그재그 층상구조의  $\text{LiMnO}_2$  및 스핀넬 구조의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 이다.

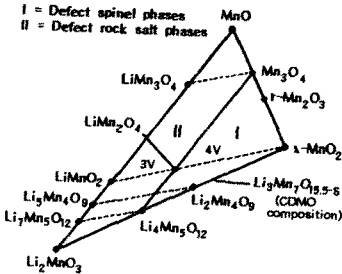


그림 13. Li-Mn-O 상관계도

#### 4.5.1. 이산화망간( $\text{MnO}_2$ )

Leclanche 전지부터 시작하여 알칼라인 Zn/ $\text{MnO}_2$  전지에 이르기까지  $\text{MnO}_2$ 는 리튬 1차전지용 전극 재료로 많이 사용되고 있다. 이산화망간은 산화수에 따라 다양한 구조를 가진다. 전지에 사용되는  $\text{MnO}_2$ 의 경우만도 가장 안정한 rutile 구조의  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 부터 시작하여 channel 모양에 따라 단사정  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , 정방정  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , 사방정  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ ,  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  등의 여러가지 결정형태가 존재한다. 이 중에서  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  형은 산화물 이온의 육방밀집 배열로 되어 있다. 주로 전지에 사용되어지는  $\text{MnO}_2$ 는  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ 로  $[2 \times 1]$ 의 channel과  $[1 \times 1]$ 의 channel이 함께 불규칙적으로 배열되어 있다.

#### 4.5.2. $\text{LiMnO}_2$

$\text{LiMnO}_2$ 는 3V급 정극 재료로, 고온상은 비활성이지만, 구조 결합을 지닌 저온상에서 190 mAh/g가 얻어진다.  $\text{LiMnO}_2$ 는 비층상구조를 가진 세 가지의 동질이상 변이에 의해 구조가 결정되며, 다른  $\text{LiMeO}_2$ 와 달리 층상구조를 가지지 않은 유일한 리튬전이금속산화물이다.  $\text{LiMnO}_2$ 는

표 5. 각 연구 기관별  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 합성 방법

연구 기관	출발 물질	열처리 조건
Sony	$\text{LiCO}_3 + 2\gamma\text{-MnO}_2$ (CMD)	850°C-24hr, $\text{O}_2$
日本電池	$\text{LiNO}_3 + 2\gamma\text{-MnO}_2$ (CMD)	750°C-72hr, 공기
AEA, Tosoh	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\gamma\text{-MnO}_2$ (CMD)	750°C-16hr, 공기
CSIR	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\gamma\text{-MnO}_2$ (CMD)	450°C-96hr, 공기
大阪市立大	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{LiOH}, \text{LiNO}_3 + \text{MnO}_2, \text{MnOOH}, \text{MnCO}_3$	650~900°C, 공기
佐賀大学	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{OH})_2 + \gamma\text{-MnOOH}$	900°C-24hr, 공기

$\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1, \text{HS})$ 의 Jahn-Teller distortion에 의해  $\langle 100 \rangle$  사방정계 방향으로 Li와 Mn이 정렬되어 있는 구조를 가지고 있다.

#### 4.5.3. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

##### 가. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 결정 구조

스핀넬 구조는  $\text{AB}_2\text{O}_4$ 의 일반식을 가지며, 산소는 입방최밀충진의 격자를 이루고 A는 사면체 자리에, B는 팔면체 자리에 들어가는 구조로 사면체 자리의 1/8과 팔면체 자리의 1/2만이 차 있고 나머지 자리는 비어 있는 구조이다. 이 형태를 normal 스핀넬이라고 하고, 팔면체 자리에 A와 B의 1/2이 차고, 나머지 B의 1/2이 사면체 자리에 들어간  $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$ 를 inverse 스핀넬이라고 한다. Cubic 스핀넬 구조를 갖는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (Li=8a,  $\text{Mn}^{3+}$  과  $\text{Mn}^{4+}=16d$ ,  $\text{O}^{2-}=32e$ )는 normal 스핀넬 구조를 가지며, 산소가 팔면체 배열을 형성하는 모서리공유(edge sharing)를 이루며 결정 구조를 형성한다. 망간은 전체 octahedral site(32개) 중의 절반인 16d 자리에 잡고, 리튬은 전체 tetrahedral site(64개) 중의 1/8인 8a 자리에 채워지게 된다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 0.25  $\text{Li}^+$ 와 0.75  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ 의 비로 이루어진 층과 0.75  $\text{Li}^+$ 와 0.25  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ 의 비로 이루어진 층이 교대로 배열하고 있는 구조를 한다. 여기서 리튬은 층상구조와는 달리 사면체 자리를 차지하고 있으며, Mn은 팔면체 자리를 점유하고 있다.

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 8개의 방향으로 채널이 발달되어 있어 Li ion의 이동 경로를 제공한다. 이러한 구조적 특징으로 인해 응력에 의한 구조 변형은 적다. 그러나 터널 구조를 가지므로 Li ion의 확산 속도가 층상구조산화물보다 느리다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 Mn 한 개당 Li 이용율이  $\text{LiCoO}_2$ 의 절반인 0.5이며, Li가 다 빠져나간  $\square\text{Mn}_2\text{O}_4$ 는  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  구조를 가지고 있으며, Li intercalation에 대해 가역적인 거동을 보인다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 이론적으로 3가 및 4가의 Mn 이온이 포함되어 평균 산화수가 3.5이지만, 실제로는 반드시 그렇지 않다. 만약  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에서 Mn 이온

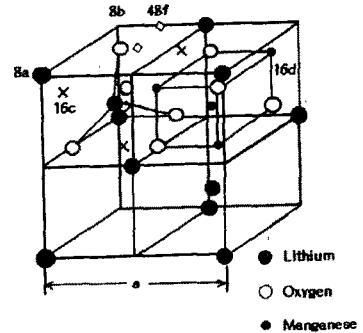


그림 14.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  구조도

의 산화수가 3.5 이하가 될 경우, Jahn-Teller distortion이 발생하여 결정구조가 cubic 스핀넬 구조에서 사면체 스핀넬 구조로 바뀌게 되고 결국 부피팽창이 일어나게 되어 전극활성을 잃게 된다.



**나. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 충방전 반응**

Li<sub>1±δ</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 Li ion이 [Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] framework 안으로 흡장 및 탈리가 가역적으로 일어난다. 과충전이 되면 λ-MnO<sub>2</sub>로 구조 변화가 일어나며, 역으로 방전시에는 Li ion이 λ-MnO<sub>2</sub>로 흡장되면서 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 구조로 복귀된다. 그림 15는 Li<sub>1-δ</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/흑연 전지의 충방전 곡선이다. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 충전시 2개의 전위평탄영역이 나타난다. 4V에서는 단상 반응이 일어나며, 4.15V에서는 두 개의 격자 크기가 다른 입방상간의 2상 반응이 일어난다고 알려져 있다. 과충전시 리튬 조성 (1-δ)가 0.2 이하가 되더라도 λ-MnO<sub>2</sub>는 ε-MnO<sub>2</sub>로 분해되면서 열이나 산소를 거의 발생시키지 않는다. 그러나 Mn은 Mn<sup>3+</sup>의 이온 상태로 유기 용매에 용해된다. 방전 말기에 망간산화수가 +3.5 이하로 내려가게 되면 CFSE (crystal field stabilization energy)에 의해 팔면체 구조를 가지는 MnO<sub>6</sub>가 z축 방향으로 늘어나는 상전이를 하며, 이것을 Jahn-Teller distortion이라 한다.

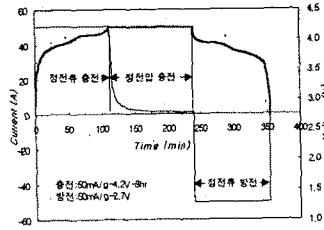


그림 15. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphite 전지의 충방전 곡선

**다. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 문제점과 개선 방향**

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>계는 4V 영역만을 사용하면 용량이 작아, 용량을 증가시키기 위하여 3V 영역까지 사용하면 수명 성능이 저하된다. 이 원인은 Jahn-Teller distortion에 의한 대칭성의 저하이다.

이것을 해결하기 위하여 몇가지 방법이 제안되었다.

- ① Jahn-Teller distortion으로 인한 용량 감소를 방지하기 위하여, Mn<sup>3+</sup> 이온 농도를 감소 시켜서 3.5 이상으로 Mn의 원자가를 증가시키는 방법이다. 이것은 Mn 자리에 다른 전이금속 원자로 치환하는 것이 가장 효

율적이다. 그러나 Mn 이온의 평균 가수가 3.5보다 높게 되면 충전에 사용 가능한 Li ion 수는 감소되어 초기 에너지밀도는 저하하지만, 싸이클 수명 성능은 개선된다.

- ② 구조내에 결함을 도입한다.

Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>계나 Li과 Mn의 비를 변화시킨 Li<sub>1+y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub> 고용체의 합성이다.

- ③ 지그재그 층상 구조를 갖는 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 사용하는 방법이다. 지그재그 층상 구조는 충방전시에 스펀넬로 상변화하기 때문에 실제의 충방전에 기여하는 것은 스펀넬 구조이다.

이와같이 망간계에서는 싸이클 특성을 저하시키지 않고 4V급 영역을 증가시켜 용량을 증대하는 것이 필요하지만, 용량과 싸이클 성능은 상반되는 인자이기 때문에 이 밸런스를 어떻게 맞추는가가 문제가 된다.

**4. 6. 리튬철산화물(LiFeO<sub>2</sub>계)**

LiFeO<sub>2</sub>계는 고온상 α-(불규칙 배열), 저온상 γ(정방정규척 배열), 중간 이온 분포를 가진 β상이 존

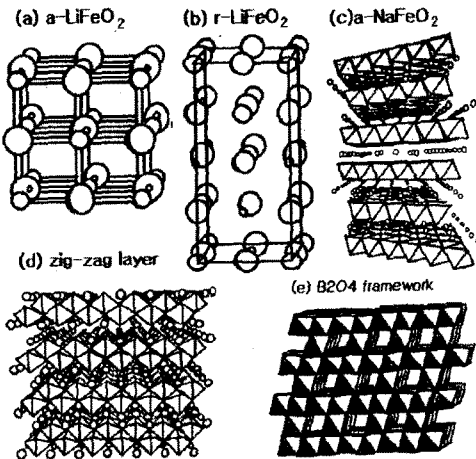


그림 16. LiFeO<sub>2</sub> 결정 구조

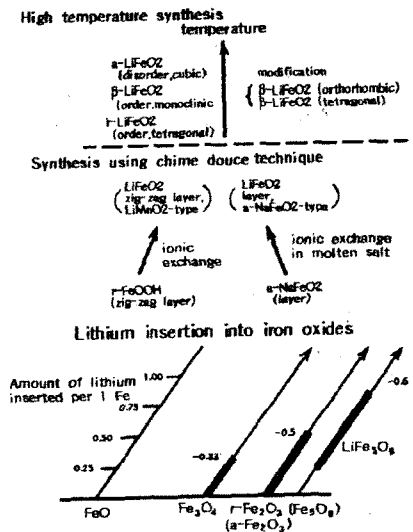


그림 17. Li-Fe-O 화합물의 상전이도

재한다. 중간 이온 분포를 가진 물질  $\beta'$ ,  $\beta''$ 상등도 보여지지만, 모든 상도 리튬의 흡장·탈리 반응은 확인되지 않고 있다.

$\text{LiFeO}_2$ 은 층상암염구조와 불규칙 배열 암염구조의 경계 영역에 위치하기 때문에 통상 소성법으로 준안정상의 층상암염구조를 얻는 것은 곤란하다. 그러나 리튬보다 큰 Na cation의 경우에는  $r(\text{Na}^+) / r(\text{M}^{3+})$ 이 크게 되기에  $\text{NaCoO}_2$ 에서  $\text{NaYO}_2$ 에 이르기까지 모두 육방정 층상암염구조가 안정상으로 얻어진다. 이것에 착안하여 水島 등은 층상 구조  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 의 용융염중에서 이온교환법에 의해 층상 암염 구조인  $\text{LiFeO}_2$ 의 합성에 성공하였다. 이것은 host 격자중의 이온 확산이 빠른 것을 이용한 합성법의 일례로써, 이 구조는 H와 Li이 가역적으로 교환된다. 철산화물에는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiF}_5\text{O}_8$  등 스핀넬형 구조를 가진 것이 다수 있고, 이 구조중에 Li intercalation에 가 보고되고 있다. 그러나 산화물 이온의 입방최밀충진 배열중의 4배위 위치를 Fe 이온이 점하는 확산경로를 나타내기 위하여 빠른 가역적인 리튬의 출입은 확인되지 않고 있다. 그러나 철은 자원적으로 거의 무한정 존재하며, 이론용량 280mAh/g을 지닌 새로운 정극재료로 기대된다.

## 5. 결 론

지금까지 Li ion 2차전지의 구조, 원리 및 4V급 리튬전이금속산화물의 특성등에 관하여 알아 보았다. Li ion 2차전지의 국내의 개발 현황을 살펴 보면, 일본에서는 LIBES 프로젝트로 장수명 및 고에너지 밀도형 상온형 리튬 2차전지를 부하평준화용 및 전기자동차용으로 개발중이며, 미국

에서는 USABC를 결성하여 전기자동차용 고성능 리튬 2차전지를 개발중이다. 국내에서는 G7 프로젝트로 전기자동차용 대용량 Li ion 2차전지를 개발하고 있다. 최근 정부에서는 전지, 반도체, 디스플레이를 정보통신 산업의 3대 핵심 부품으로 선정하여, 고성능 리튬 2차전지를 개발중이다.

Li ion 2차전지의 역사가 불과 몇 년 되지 않은 것을 감안할 때, 앞으로의 발전 가능성도 무궁무진하다. 현재의 상태가 최적일 수 없으며, 꾸준한 전극 재료의 개발을 통하여, 새로운 전극 재료가 나올 것으로 기대된다.

## 참 고 문 헌

1. 芳尾眞幸, 小澤昭弘, リチウム-イオン 二次電池-材料と應用, 日刊工業新聞社, 1996.3.
2. G. Pistoia, Lithium Batteries -New Materials, Developments and Perspectives, Elsevier, 1994
3. P.C. Jones, J.B. Goodenough, 水島公一, "高速イオン導電体に關する改良", 日本特許 昭 55. pp.136-131, 1980.10.
4. 官野了次, "2차전지 최신 노하우-리튬2차전지용 양극 재료", 월간전기기술, pp22-27, 1996.
5. 오승모, "리튬 2차전지용 산화물 정극의 개발동향", 전지기술, 1995. 9.
6. Tsutomu Ohzuku, "Insertion 재료와 Li-ion 2차전지", 일본금속학회지, 33권, 9호, pp.1134-1140, 1994.9.
7. 荒井創, "정극재료 개발의 최근 진보", 전지개발의 최신토픽, pp51-56, 1995.
8. 米澤正智, 田順次, "2차전지의 기술과 응용", Nikkei electronics, pp.61-80, 1996. 10.
9. 山本治, 武田保雄, "2차전지

전지용 전극재료의 개발동향", GS News, 52권, 1호, pp.1-6, 1993.6.

10. 官野了次, "전기전도성 산화물 II-층상암염형산화물의 구조, 상관계와 이온이동", 일본전기화학, vol.63, no.9, pp.779-785, 1995.
11. 能浴直昭, "리튬2차전지의 최근 동향-리튬 2차전지용 정극", 일본전기화학, vol.59, no.11, pp.1018-1021, 1994.
12. 外頼正, 小山昇, "차세대 리튬 2차전지용 정극", 일본전기화학, vol.65, no.10, pp.796-819, 1997.
13. 小槻勉, "Insertion 재료와 Li ion 전지", 일본금속학회지, 33권, 9호, pp.1134-1141, 1994.
14. A.Ueda, T. Ohzuku, "Solid state redox reaction of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2(\text{R}3\text{m})$  for 4V secondary lithium cells", J. Electrochem. Soc., vol.141, no.8, pp.2010-2014, 1994
15. B. Banov, "Cobalt stabilized layered lithium nickel oxides, cathodes in lithium rechargeable cells", J. Power Sources, vol.54, pp.268-270, 1995.
16. Tsutomu Ohzuku, Atsushi Ueda, "Why transition metal (di)oxides are the most attractive materials for battery", Solid state Ionics, vol.69, pp.201-211, 1994.
17. KERI, "'98 전기기술", 1998.
18. 변수일, "전이금속산화물 정극에서의 리튬인터칼레이션", 제1회리튬이차전지강습회, 한국과학기술원, pp.33-45, 1997.5.
19. 정의덕, 심윤보, "리튬이온 2차전지의 전극재료의 개발동향 및 특성", 한국에너지공학회지, 제 3권, 2호, pp.159-166, 1994.
20. 변수일, "리튬 2차전지의 정극, 부극, 전해질 재료에 대한 전기화학적 고찰", 한국부식학회지, vol.24, no.4, 1995.12.

< 김정식 위원 >