

신형 2차전지 기술과 개발 현황



김 상 필

(세방전지 기술연구소)

- '85 - '89 부산대학교 전기공학과(학사)
- '89 - '91 부산대학교 전기공학과(석사)
- '93 - '99 부산대학교 전기공학과(박사)
- '91 - 현재 세방전지 기술연구소 주임연구원



하 국 현

(KIMM 재료기술연구부)

- '80 - '84 부산대학교 금속재료공학과(학사)
- '84 - '86 부산대학교 대학원 금속재료공학과(석사)
- '95 - '98 경상대학교 대학원 재료공학과(박사)
- '89 - 현재 한국기계연구원 선임연구원

1. 서 론

전지란 전기에너지를 화학에너지로 일시 저장하였다가 필요할 때에 전기에너지의 형태로 변환하여 사용할 수 있도록 만든 장치로서 두개의 금속 전극을 동일한 전해액 중에 세워 놓은 형태로 이루어진다. 전지는 크게 화학 전지 및 물리 전지로 구별되며, 화학 전지는 1차 전지, 2차 전지 및 연료 전지로 구별된다. 충전이 불가능하여 1회의 방전으로 끝나는 1차 전지에 비하여, 충전과 방전을 계속 반복시킬 수 있는 2차 전지는 휴대폰, 캠코더, 노트북 등의 휴대용 전자 기기 등에 많이 사용되고 있다. 또한 전자 기기의 소형화, 경량화 및 무선화에 따라 이들 전자기기의 전원으로 사용되는 전지로서 에너지 밀도가 높은 2차 전지가 강하게 요구되고 있으며, 환경 오염 문제가 없는 무공해 전지 개발의 필요성과 중요성이 대두되고 있다. 현재 전체적인 전지 시장은 확대되고 있으며, 밀폐형 Ni/Cd 전지, Ni/MH 전지, Li ion 전지 및 리튬 1차 전지, 알칼리 건전지 등이 널리 사용되고 있다. 소형 2차 전지를 대표하는 Ni/Cd 전지는 많은 전자기기에 적용되고 있지만, 작동 전압이 1.2V로 낮고, 에너지 밀도가 낮으며, 공해 물질인 중금속 카드뮴을 함유하고 있기 때문에 새로운 전지의 개발을 가속화 시켰다. 이 결과 1989년에 수소 흡장 합금을 음극으로 한 Ni/MH 전지가 개발되었으며, 1991년에 Sony사에 의해 세계 최초로 Li ion 2차 전지의 상품화에 성공하였다. 1990년 미국에서 대기 보존법이 통과되면서 전기 자동차의 개발이 필수 불가결하게 됨에 따라 이것의 전원으로

서 고성능 2차전지의 개발이 강하게 요구되고 있다. 또한 미래의 클린 에너지 전원인 태양광 발전용 전원으로써 기대가 커져 가고 있다. 장차 전자기기의 발달과 에너지 자원이나 환경문제의 관점에서 전지의 중요성과 수요량은 계속 증가하고 있으므로, 여기에서는 현재 새로운 전지로서 관심을 모으고 있는 Ni-MH, Li-ion전지를 비롯하여 주요 2차 전지의 구조 및 개발 현황에 관하여 고찰하였다.

표 1. 전지의 역사

1800 1836	Volta 전지 발명 Daniel 전지 발명	
	[일차전지]	[이차전지]
1859		
1868	망간전지 고안	
1882	알칼리 망간전지 고안	
1886	망간전지 발명	
1899		Ni/Cd전지 발명 Ni/Zn전지 발명 Ni/Fe전지 발명
1901		
1912	알칼리 망간전지 발명	
1917	아연/공기 전지 발명	
1941	산화은 전지 개량	
1942	수은 전지 발명	
1945	알칼리 망간전지 실용	
1970	CFn리튬전지 실용	
-	MnO ₂ 리튬전지 실용	
1980		편평리튬전지 실용
1990		Ni/MH전지 실용
1991		Li ion전지 실용
1998		LIPB전지 실용

2. 2차 전지의 구조 및 개발 현황

2.1 연축전지(Lead-Acid Battery)

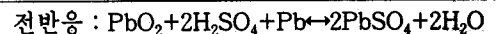
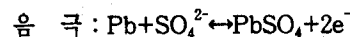
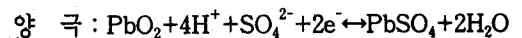
프랑스의 Plante에 의하여 최초의 연축전지가 개발된 이후로 1981년에 최초의 페이스트(paste) 식 연 축전지가 C.Faure에 의해 개발되었으며,

표 2. 전지의 분류

화학전지	1차 전지 :	망간건전지, 알칼리망간전지, 리튬1차전지, 산화은전지, 열전지
	2차 전지 :	연축전지, Ni/Cd, Ni/MH, Ni/Zn, Ni/Fe, Na/S, Zn/Br, Li ion전지
	연료전지 :	고체전해질연료전지, 인산형연료전지, 고분자 전해질 연료전지, 용융탄산염 연료전지
물리전지		태양전지, 원자력전지, 열기전력전지, 광전지

1883년 H.Tudor에 의해 튜브형 연축전지가 개발되었다. 현재의 연 축전지는 대부분 페이스트식과 clad식 극판을 사용하고 있다. 현재 연축전지의 기술 수준은 완성 단계에 와 있으며, 산업용 및 자동차 시동용, 전력저장 시스템, 비상 전원용, 무정전 전력용등 수요가 급증하고 있다.

연 축전지의 전기화학 반응식은 1883년 Gladstone과 Tribe에 의하여 양극 황산연설(double sulphate theory)이 제시되었으며, 1935년 실험적으로 증명되었다. 연축전지의 양극과 음극은 동일 재료로 출발하며 화성(Formation)공정에 의해 PbO₂, Pb로 되며 개로 전압(open-circuit voltage)은 약 2.041V이다. 연축전지의 반쪽 전지 및 전 반응식은 다음 식과 같다.



연축전지의 구조는 양극(PbO₂), 음극(Pb), 격리판및 전해액, 기타 부품으로 구성되어 있다.(그림 1)

2.1.1 기판 (Plate)

기판은 화학적 에너지를 전기에너지 또는 전기에너지를 화학적 에너지로 변환되는 과정에서, 전하의 이동을 원활하게 하는 전기적 도체로서

의 역할과 전극 표면에서 실제 전극 반응에 참여하는 반응 활물질을 물리적으로 지지하는 지지체로서의 역할을 한다. 연속전지용 기판 합금으로 Pb-Sb, Pb-Ca 합금이 대표적으로 사용되며, 이 두 합금을 모체로 Sn, Se, Bi, As, Ag, Cu, Al 등의 합금 원소를 첨가하여 사용한다. Pb-Ca 합금은 자기방전이 Pb-Sb 합금보다 작고, 충전말기 전압이 높아서 과충전 전류가 적다. 또한 충전시 가스 발생이 적어서 전해액의 감소가 적고 전해액 보수가 필요 없다.

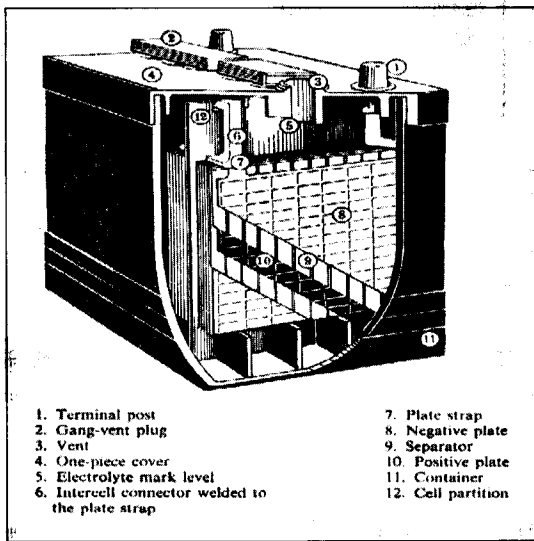


그림 1. 연속전지의 구조

2.1.2 양극 (PbO₂ electrode)

연속전지용 양극 활물질은 정방정형의 β-PbO₂ 및 사방정계의 α-PbO₂로 구성되어 있으며, α-PbO₂ 전위가 약 0.01V 높고, 사이클 수명도 길다. 연속전지용 양극 극판은 페이스트식과 clad 식으로 제조된다. 페이스트식 극판은 연분과 황산 수용액을 혼합하여 반죽 상태로 만들어 기판에 도장한 후, 숙성/건조 및 화성 공정을 통하여 암갈색의 PbO₂로 된다. Clad식 극판은 유리 또는 합성수지제의 다공성 튜브 중앙에 집전용 연합금 봉을 삽입한 후, 연분을 충전하여 제조된다. Clad식 극판은 페이스트식 극판에 비하여 구

조적으로 안정하여 활물질 탈락 등이 없으므로 Deep cycle용으로 사용된다.

2.1.3 음극 (Pb electrode)

연속전지용 음극은 모두 페이스트식으로 제조되며, 음극 활물질은 해면상(sponge type)의 납이며 회색을 띠고 있다. 저온 및 고율 방전 성능 향상을 위하여 황산 바륨 및 carbon, lignine계 유기물등을 첨가하며, 다공도는 45~60%정도이다.

2.1.4 격리판 (Separator)

격리판은 양극과 음극간의 전기적 단락을 방지하며, 양극에 대하여 전해액 및 활물질을 유지하고, 음극에 대하여 활물질의 팽창등을 막는다. 격리판 재질은 내진성, 내산화성, 기계적 강도 및 낮은 전기 저항등이 요구되며 주로 PE, PP, Glass Mat등이 사용된다.

2.1.5 전해액 (Electrolyte)

사용되는 전해액은 묽은 황산수용액(H₂SO₄)이며, 전극반응에 직접 참여한다. 만충전시 전해액 비중은 1.26~1.30(25°C)이며, 방전시 1.10 이하로 떨어진다.

2.2 Sodium/Sulfur(Na/S) 전지

Na/S 전지의 기본원리는 1966년에 Ford Motor Co.의 Kummer와 Weber에 의해 처음 발표 되었다. 이 시스템은 음극 활물질로 용융 나

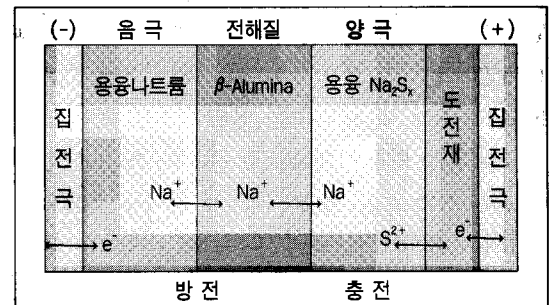
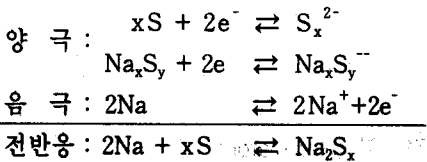


그림 2. Na/S 전지의 동작 원리도

트륨을, 양극 활물질로 용융황 및 나트륨 이온 선택적 전도성 전해질 및 격리막의 기능을 갖는 고체전해질로 구성되어 있다. 그림 2는 Na/S 전지의 동작 원리도이다.

Na/S 전지의 반쪽 전지 및 전지 전체의 총방전 반응식은 다음과 같다.



방전 반응에서 나트륨은 나트륨전극/고체전해질 계면에서 산화되어 나트륨 이온이 형성되며, 나트륨 이온은 고체전해질을 통과하여 황 전극 쪽으로 이동하여 S_x^{2-} 이온과 결합하여 Sodium Polysulfide(Na_2S_x)가 생성한다. 초기 방전 생성물인 Na_2S_5 는 용융유황과 잘 섞이지 않기 때문에 2상 혼합물이 형성된다. 방전이 진행함에 따라 먼저 유리된 Sulfur가 소모되면서 Na_2S_5 는 Na_2S_3 의 단상으로 변하며, 기전력은 급격히 감소하게 되어 1.782V에 이르면 그 이상 방전이 진행되어도 기전력은 감소하지 않는다. 충전시에는 양극쪽에서 비전도성의 유황 액체상이 형성되므로 과충전을 계속하면 전해질에 충격을 주어 균열이 발생한다. Na/S 전지의 이론 에너지 밀도는 760Wh/kg이며, 자기방전이 없기 때문에 쿨롱 효율은 100%이다. Na/S 전지는 나트륨, 유황 등의 반응물질을 액체상태로 유지하고, 적당한 이온전도성을 얻기 위하여 작동 온도는 300~350℃이다. 사용되는 고체전해질은 β -알루미나 ($Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$) 세라믹 튜브이며, 최근 NASICON에 대해 연구를 진행하고 있다.

그림 3은 원통형 Na/S 전지이며, Sulfur 전극은 Graphite mat 혹은 Carbon fiber에 Sulfur가 함침된 구조이다. 음극 Current collector로는 FeS 혹은 SUS봉을, 양극측은 외부 Case 자체를 사용한다. Na/S 전지는 β -알루미나 중간에 나트

륨을 넣는 방식과 유황을 넣는 방식이 있다. 후자는 Na_2S_x 에 대한 금속용기의 부식문제를 피할 수 있는 잇점이 있으나 β -알루미나의 직경에 의해 주입되는 유황량 즉 전지 용량이 한정되기 때문에 현재 대부분 전지는 β -알루미나 내측에 Sodium을 담구는 방식을 사용하고 있다.

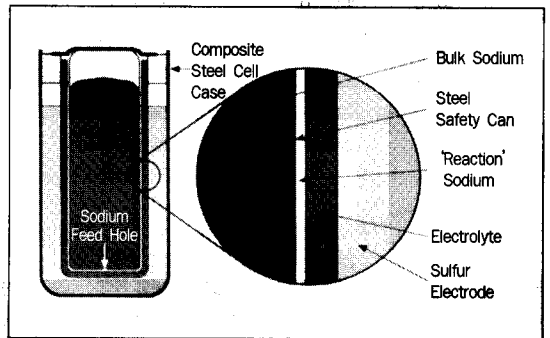
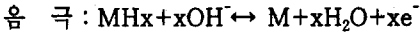
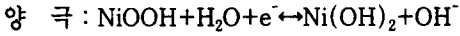


그림 3. Na/S 전지 구조도

2.3 Nickel-Metal Hydride(Ni-MH) 전지

Ni-MH 전지는 Ni/Cd 전지가 지닌 낮은 에너지밀도, 환경문제등을 해결하기 위하여 10여년간의 연구 끝에 1990년에 일본에서 세계 최초로 실용화 되었으며, 수소흡장합금을 음극으로 사용하여 전지 용량을 향상시키는 동시에 환경 문제를 해결하였다. Ni/MH 전지는 충전에 의해 양극 활물질인 $Ni(OH)_2$ 가 수소원자를 방출하여 $NiOOH$ 로 산화되고, 수소원자는 수소이온이 되어 음극인 수소 흡장 합금에 도달하여 합금 내에 흡장된 상태로 된다. 역으로 방전시에는 음극인 수소 흡장 합금에서 수소원자가 방출되고, 역시 수소이온이 되어 양극에 도달하여 반응하여 원래의 상태로 된다. 실제로 수소 흡장 합금 전극은 충전 시에 전해액내의 물에서 수소원자를 빼내어 MH를 형성하고, 방전 시에는 수소원자가 방출되어 수산이온과 반응하여 물로 되돌아간다. 따라서 실제 반응 물질은 수소이고, 수소 흡장 합금은 수소를 흡장함으로써 마치 고체 수소와 같이 행동한다. Ni/MH 전지는 충전전에

의한 전해액 농도 변화는 없고, 또 과충전이나 과방전에 대하여 독특한 보호기능을 원리적으로 갖추고 있다. Ni/MH 전지의 충전 반응식은 아래와 같고, 방전전압은 1.2~1.3V이다.



Ni/MH 전지의 구조

○ 양극활물질

니켈 전극에 사용되는 니켈 분말은 다음과 같은 특성이 요구된다.

- ① 균일한 입자 분포
- ② 입자 및 외관 밀도가 작아야 한다.

종래 니켈 전극용 활물질은 무정형 입자로서 겔보기 밀도가 1.6g/cc이지만, 최근 개발된 분말은 구상으로 겔보기 밀도가 1.9~2.0g/cc로 종래보다 약 20% 정도 활물질을 더 많이 충전 가능하게 되었다. 따라서 이것을 사용한 니켈 전극은 극판의 유동성이 우수하고, 충전성 및 충전율이 양호하여 활물질의 이용률 및 방전율이 향상되어 성능이 우수한 전극의 제조가 가능하게 되었다.

○ 양극 집전체(Substrate)

대형 2차전지의 개발에 있어서 전지의 고용량화가 필수적이며, 활물질의 효과적인 증대가 필요하다. 이는 전극 제조 방법의 개선으로 해결할 수 있는데, Ni/MH, Ni/Zn, Ni/Fe 전지들은 Ni/Cd 전지에 비하여 음극 용량이 크기 때문에, 니켈 양극의 고용량화를 달성하여야 한다. 기존의 소결식 니켈전극은 기판에 활물질인 수산화니켈을 생성시켜 제조하였다. 이러한 소결식 니켈양극은 집전체로써 니켈망이나 expanded Ni metal을 사용하여 2차원적인 집전 효과만 얻어지므로 전극을 두껍게 할 수 없고, 도전체를 일정량 첨가해야만 하며, 집전체로부터 먼 부분에 미반응물이 생성되어 이용률이 저하한다. 최근에

개발된 Ni foamed metal, Ni fiber mat를 집전체로 사용함에 따라, 3차원적인 다공체를 집전체로 사용 가능하게 되었다. 즉 3차원적으로 균일하게 형성된 구조에 활물질을 직접 충전 할 수 있고, 기공의 크기에 의해 집전 효과가 결정되므로 전극의 이용률을 극대화 할 수 있었다. 따라서 3차원 구조의 니켈 다공체망을 사용하여 다음과 같은 목적을 달성 할 수 있었다.

- ① 전도성 향상에 의한 이용률 증대
- ② 도전재 감소 및 그에 따른 활물질 증대
- ③ 3차원 구조로 인한 전극의 대형화 및 고용량화 가능
- ④ 구형 입자의 수산화 니켈을 사용하여 활물질 이용률 극대화

○ 양극 전극 (Nickel electrode)

알칼리 전지용 니켈 전극은 종래에는 포켓식과 소결식이 사용 되었지만, 최근 발포상(foamed) 니켈을 사용한 페이스트식 니켈전극이 널리 사용된다. 포켓식은 다공성 강판제 용기에 활물질인 수산화니켈, 도전재인 흑연 및 니켈분말을 충전한 것으로 극판의 기계적 강도는 높으나, 활물질과 도전재 사이의 전기적 접촉이 불량하기 때문에 급속 충전전이 곤란하다. 소결식 전극은 익스팩트, 금속등의 집전체와 활물질 지지체인 다공질 니켈 분말 소결체의 기공내에 질산니켈 용액으로부터 화학적 함침 혹은 전기화학적 함침에 의하여 활물질인 수산화니켈(III)을 석출, 밀착시켜서 제조하는 것이다. 소결식 전극은 활물질인 도전성 기공내에 강하게 부착되어 있으므로, 고율 방전특성이 우수하고 수명이 긴 장점이 있다. 그러나 이 방법은 제조공정이 복잡하고, 가격이 비싸며 고용량화에 문제점을 지니고 있다.

페이스트식 니켈 전극은 활물질인 수산화니켈 분말과 도전성 분말을 혼합하여 페이스트를 제작한 후, 집전체인 Ni foamed mat 혹은 Ni fiber mat에 도장하여 제조하여 높은 에너지밀도를 가

진다. 따라서 이 전극은 집전체의 두께, 다공도, 기공 크기, 활물질 조성 및 충전 방식이 매우 중요하다.

표 3. 소결식 및 페이스트식 전극 장단점

	소결식 니켈전극	페이스트식 니켈전극
장 점	○ 높은 활물질 이용율 ○ 제조공정 보편화 ○ 수명 길다	○ 제조공정 간단 ○ 체적당 용량 크다 ○ 에너지밀도 높다
단 점	○ 제조 공정 복잡 ○ 제조 비용 고가 ○ 에너지밀도 낮다 ○ 체적당 용량 작다	○ 활물질 이용율 낮다 ○ 활물질 탄력이 많다 ○ 수명이 짧다

○ 음극 전극 (MH electrode)

음극 전극의 제조법으로는 수소흡장합금 분말과 도전재 및 결합재를 혼합하여 집전체인 다공질 니켈판에 압착하여 제조하는 방법과 CMC 등으로 페이스트화하여 집전체중에 충전 압착하여 사용하는 방법이 있다. 그외에 합금분말에 PTFE 분산액을 혼합하여 압연기로 판상화하여 제조하는 방법이 있다. 최근 수소저장합금을 무전해도금하여 micro-encapsulation 하는 방법이 개발되었다.

○ 수소흡장합금(Metal Hydride 합금)

수소저장합금이란 수소와 가역적으로 반응하여 금속수소화물을 형성하는 금속간 화합물을 말한다. 2차전지용 음극으로 사용되는 MH 합금의 요구조건은 다음과 같다.

- ① 전기화학적용량(수소의 저장 및 방출량)이 클 것
 - ② 평형수소압이 전지사용온도에서 10^{-3} ~수기압 범위일 것
 - ③ 강알칼리에서 전기화학적 안정성이 우수하고, 수명이 길 것
 - ④ 수소 확산 속도가 크고, 전극 반응의 가역성이 양호할 것
 - ⑤ 과전압이 작고, 저가일 것
- 이 가운데 전기화학적 용량 및 수명이 가장

중요한 인자이다. Ni/MH 전지용 수소저장합금은 크게 AB₅ 및 AB₂계로 구분된다.

1) AB₅형 : 널리 알려진 AB₅ 합금으로 LaNi₅, MnNi₅이 있다. LaNi₅는 전기용량이 300mAh/g 이상이나 싸이클 수명과 가격에 문제가 있다. 합금 가격의 저렴화가 기대되고 있는 MnNi₅ 합금은 수소평형압력이 높고, 상온상압 하에서의 충전이 곤란하기 때문에 전기용량이 매우 작다. 이 문제를 해결하기 위하여 Ni의 일부를 타원소로 치환하여 성능 향상을 도모 하였다.

2) AB₂형 : 이 합금은 AB₅계 합금에 비하여 초기 활성화에 수싸이클을 요하는 전기화학 반응의 활성화에 문제가 있으나, AB₅계 합금보다 20~30% 고용량화가 가능하다.

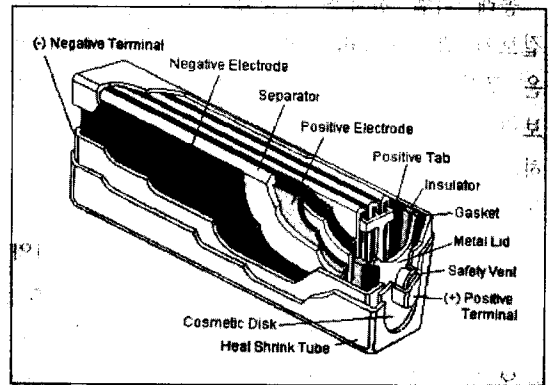


그림 4. 전기자동차용 Ni/MH 전지

2.4 Li-ion 2차전지

Li 2차전지는 70년대초부터 연구 개발이 진행되었지만, 리튬 부극을 사용하여 싸이클 수명 및 안정성이 낮아 실용화 되지 못하였다. 이를 극복하기 위하여 1991년 일본 Sony사에 의해 리튬금속 대신 탄소를 부극으로 사용한 Li ion 2차전지가 개발되었다. 현재 Sony, Sanyo, 松下電池, ATB, Moli Energy등에서 양산중이며, 국내에서는 LG 화학, 삼성전관, 선경등에서 양산준비중이다.

Li ion 2차전지는 정극활물질로 LiMeO₂

(M=Co, Ni, Mn 등)을, 부극 활물질로는 탄소를 사용한다. 충전 반응에 의해 정극으로부터 Li ion이 탈리하여 부극인 탄소내로 흡장되고, 역으로 방전 반응에서는 탄소내에 흡장되어 있는 Li-ion이 탈리하여 정극 활물질내로 흡장된다. Li-ion 2차전지의 반쪽 전지 및 전지 전체의 충전 방전 반응식은 다음식과 같다.

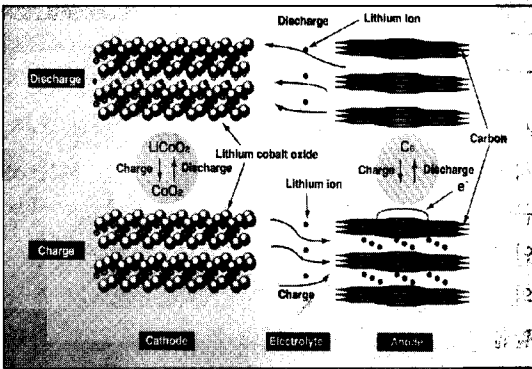
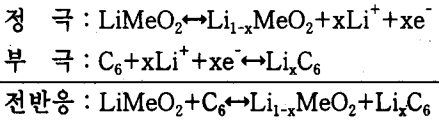


그림 5. Li-ion 2차전지의 동작원리도

Li ion 2차전지의 구조

Li-ion 2차전지는 원통형, 각형 2종류가 있으며, 원통형 전지 구조는 그림 6과 같다. Li-ion 2차전지는 정극, 부극 및 P.E. 격리판이 와권상으로 감기어 있으며, 정극은 집전체인 Al foil에 정극합제가 도포되어 있으며, 부극은 Cu foil에 부극합제가 도포되어 있다. 전해액으로는 1M LiPF₆/PC-DEC을 사용한다. 또한 전지 남용 및 단락등에 대비한 안전 장치로 Cap에 안전변(safety vent)을 장착 하였으며, 전지 내부에 과열과 과전류를 방지하기 위해 PTC 소자를 사용하였다.

○ 정극(LiMeO₂ electrode)

전기화학적으로 Li ion을 흡장/탈리 가능한 정극활물질로 층상전이 금속화합물이 있다. 주로

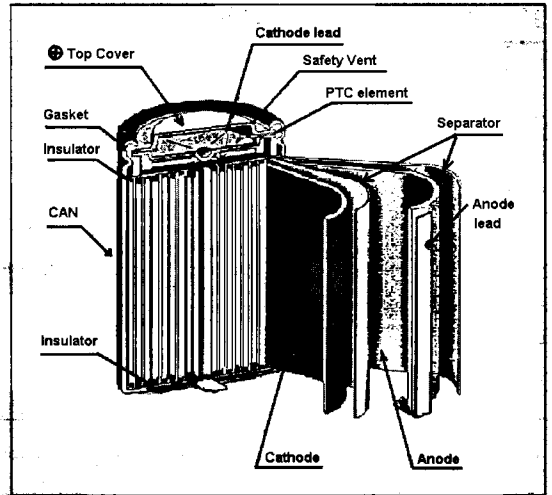


그림 6. Li ion 2차전지 구조

LiMeO₂ (Me = Co, Ni, Mn) 계열 화합물로서 LiCoO₂, LiNiO₂와 스피넬형 LiMn₂O₄가 있다. LiCoO₂는 층상암염 구조(α-NaFeO₂)를 가지며, 산소원자들의 최조밀충진 배열에 기초를 두고, Li ion과 코발트 이온이 각각 입방암염(cubic rock salt) 구조의 (111) 산소이온층간에 나란히 단독 층을 형성하고, 이것이 교대로 적층하여 육방정계형의 초격자를 구성하고 있다. 현재 LiCoO₂가 사용되지만 최근에 저가인 LiMn₂O₄ 활물질을 활발히 연구개발중이다.

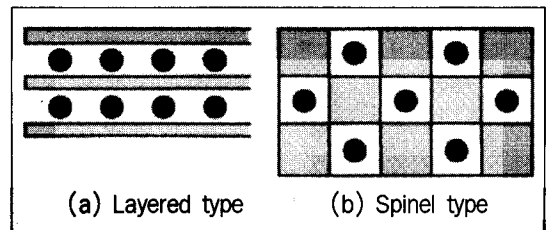


그림 7. 정극 활물질의 Li ion 흡장 형태도

정극활 물질의 주요 요구 성능은 다음과 같다.

- ① Li ion의 흡장/탈리에 따라 구조가 파괴되지 않아야 함.(장수명)
- ② 많은 Li ion 흡장(고용량)
- ③ 고전압
- ④ 전압 평탄성 우수

표 4. 각종 Li-ion 2차전지 비교

	LiCoO ₂ /C	LiNiO ₂ /C	LiMn ₂ O ₂ /C
형 상	층상전이금속화합물		스핀넬형
결 정 구조	R $\bar{3}m$	R $\bar{3}m$	
이 른 용 량	274mAh/g	274mAh/g	184mAh/g
정 극 밀 도	5.04g/cc	4.78g/cc	4.29g/cc
이 른 용 량	1380mAh/cc	1310mAh/cc	635mAh/cc
작 동 전 압	3.6V	3.4V	3.7V
실 제 용 량	135mAh/g	150mAh/g	120mAh/g
에 너 지 밀 도	192Wh/l	181Wh/l	180Wh/l
	78Wh/kg	74Wh/kg	75Wh/kg
수 명	1,000이상	1,000이상	1,000이상
자 기 방 전	5~12%/月	1~3%/月	3%/月
환 경 성	독성 Co	Ni 함유	무독성
비 용	매우고가	고 가	저 가

⑤ 제조비용이 작고, 환경 문제 없음

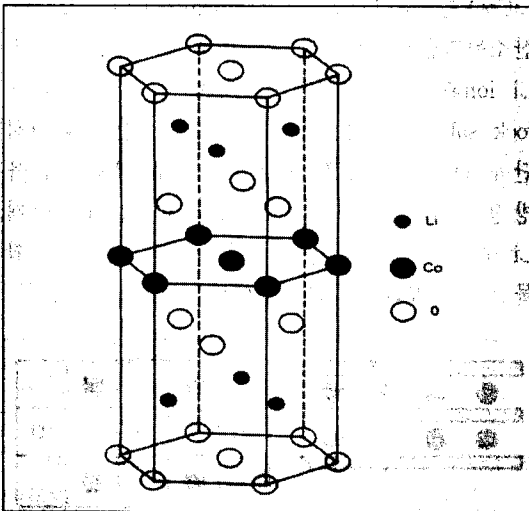


그림 8. LiCo₂ 구조도

○ 부극 (Carbon electrode)

종래 부극 활물질로는 Li-foil, Li-Al 합금등이 주로 사용되었지만, 리튬 금속은 충방전 사이클 중 부피 변화가 심하며, 화학적 활성이 높고, 제조 공정 및 보관에 제약이 따르는 등 취급에 주의가 필요하다. 또한 충/방전 사이클 진행에 의해 리튬 전극표면에서 Lithium dendrite 성장이 발

생하여 격리판을 관통하여 마침내 전지를 단락시켜 전지 수명을 짧게 하는 원인이 되었다. 최근 Li-ion 2차전지용 부극 활물질로 층상화합물인 탄소를 이용하여 상기 문제를 해결하여 전지의 장수명화를 실현 시켰다. 또한 탄소를 부극 활물질로 사용시 부피 변화가 매우 작으며, 화학적으로 매우 안정하며, 전극 전위로 리튬금속에 대해 약 0.3V로서 특성이 매우 좋다. 탄소 재료는 크게 2200°C 이상의 열처리에 의해 turbostatic disorder가 없어지는 soft carbon과 어떤 온도에서도 turbostatic disorder를 제거할수 없는 hard carbon으로 구분된다. Li ion 2차전지의 충전시 Li ion이 탄소 구조내로 흡장되어 LiC₆를 형성한다. 즉 in-plane 구조를 보면 흑연구조를 이루고 있는 6각형의 전체 절반에 해당하는 부분에 리튬이 위치하게 되고, 적층 구조를 보면 만층전지(LiC₆)때 각 층이 모두 일정하게 배열하여 intercalation된 리튬도 질서정연한 구조를 가지게 된다. Li ion 2차전지용 부극으로써 탄소의 요구 성능은 다음과 같다.

- ① Li ion의 흡장/탈리 가역성 우수(장수명)
- ② 많은 Li ion을 흡장/탈리(고용량)
- ③ 전압 평탄성 우수할 것

- ④ 리튬의 확산계수 클 것(급속 충전)
- ⑤ 과전압이 작고 충방전 효율이 높을 것.

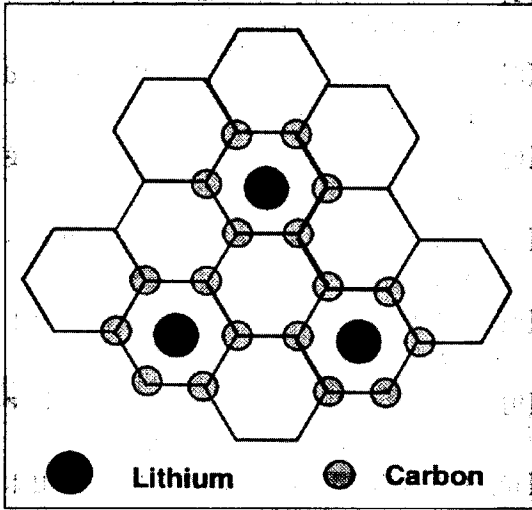


그림 9. LiC₆ 구조도

2.5 Lithium Ion Polymer(LIPB) 전지

고분자 전해질로 이용한 이온전도성 고분자는 1973년에 Fenton이 처음으로 발견하였으며, 1975년 영국의 Wright가 PEO(polyethylene oxide) 고분자의 알칼리금속염 복합체가 고분자의 자체 운동에 의해 리튬 이온의 이동이 가능하여 상온에서 이온전도도가 10⁻⁷S/cm를 나타낸다는 것을 발표하였다. 1978년 Armand에 의해 PEO based polymer electrolyte를 리튬 전지에 응용하기 위한 전도도 및 전기화학적 특성 연구가 진행되었다. SPE를 이용한 LPB는 80년대 중반에 Hydro-Quebec에 의해 완성되었다. 최근 LIPB 전지는 액체 전해질 전지에 대하여 큰 안정성 및 고밀도 에너지 밀도를 제공하기에 휴대용 전자기기 및 전기자동차용, 부하평준화용으로 큰 관심을 끌고 있다.

LIPB의 구조

LIPB 전지의 기본 구조는 정극, 고체고분자 전해질(SPE), 부극으로 적층되어 있으며 적층 두

께는 약 300 μ m 내외이다.

○ Composite 정극

정극 활물질로는 V₆O₁₃, TiS₂와 같은 2V급 및 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄ 등과 같은 4V급이 있다. 정극은 활물질과 도전제인 탄소 및 결합제(binder)를 혼합하여 슬러리를 제조한 후, 집전체에 도포하고, 용매를 증발시켜 전극을 제조하게 된다. LIPB용 정극은 다량의 SPE를 사용하여 전극을 제조하는데, 이것을 Composite Cathode라고 한다.

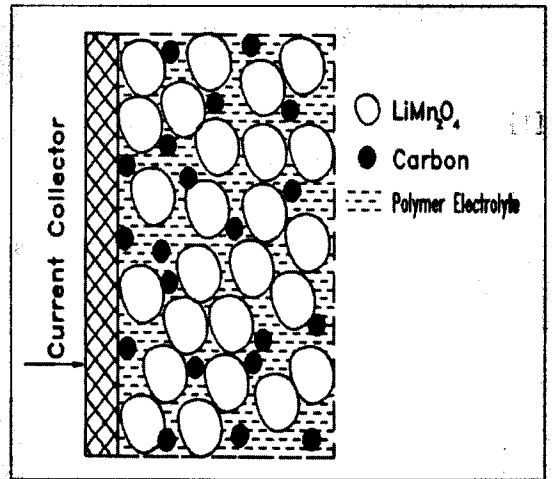


그림 10. Composite Cathode 구조

○ Composite 부극

LIPB용 부극은 composite carbon anode로 제조되며, 활물질인 탄소재료, 도전제, 결합제점 전해질인 SPE로 구성된다.

○ SPE(Solid Polymer Electrolyte)

SPE는 기존 전지의 전해액 및 격리판의 역할을 동시에 수행하며, 거대분자 및 리튬염등으로 구성된 이온 전도성 물질이다. SPE는 크게 가소제를 함유하지 않은 dry polymer형과 가소제를 함유한 gel polymer형 및 Hybride polymer형으로 구별된다. Dry형 SPE는 주로 PEO 계열의 고분자를 사용하며, 기계적 특성은 우수하나 이온전

도성이 낮은 단점이 있다. Gel형 SPE는 PAN, PMMA, PVC와 같이 극성이 있는 polymer를 구조체로 사용하며, 작은 분자량을 갖고 높은 유전율을 갖는 유기 용매(주로 PC 혹은 EC)를 가소제로 사용한다. 상온에서의 이온 전도도는 10^{-3} S/cm이다. Gel 형 SPE는 고분자/가소제/리튬염을 혼합하여 슬러리를 만들어 광중합 과정을 거쳐 polymer film을 만들거나, polymer를 용매에 녹여 casting 방법에 의해 film을 제작한 후, salt/solvent 용액을 swelling 시키는 방법이 사용된다.

참 고 문 헌

- [1] 芳尾眞辛, 小尺昭弘, 리튬-이온 二次電池-材料と應用, 日刊工業新聞社, 1996.
- [2] G. Pistoia, Lithium Batteries-New Materials, Developments and Perspectives, Elsevier, 1994.
- [3] 상공부, 전기자동차용 고성능 전지 기술 개발, 년차 보고서, 1995.
- [4] 川内晶介, 飯島孝志, 새로운 전지 기술 이야기, 성안당, 1995.
- [5] David Linden, Handbook of Batteries and Fuel cells, McGraw-Hill Book Co., 1983.
- [6] 日本電氣化學 電池便覽編執委員會, 電池 便覽, 1990.
- [7] Munshi, Handbook of solid state batteries & Capacitors, World Scientific, 1996
- [8] 山川正光, おもしろい 電池のはなし,,日刊工業新聞社, 1991.
- [9] 日本電池化學會, 高性能電池の最新技術 マニュアル, 綜合技術 CENTER, 1988.
- [10] 日本化學編, 電池-その化學と材料, 大日本圖書, 1988.