

리튬이온 2차전지용 전극재료 개발 동향



· 김정식 ·
서울시립대
신소재공학과 부교수



· 유광수 ·
서울시립대
신소재공학과 부교수

1. 서론

고성능 2차전지는 21세기를 주도할 3대 핵심 전략 산업의 하나로 두뇌인 반도체, 눈인 액정표시 소자(LCD)와 함께 심장에 비유될 정도로 그 중요성이 크게 부각되고 있다. 반도체의 집적기술 향상과 액정 디스플레이의 박형화 및 신뢰성 향상으로 인해 비디오 카메라, 무선 전화기, 핸드폰, 노트북 컴퓨터 등의 휴대용 전자기기가 일상생활에 광범위하게 보급되었고, 그에 따라 휴대용 전자기기의 전원으로 사용되는 높은 에너지 밀도를 지닌 소형 전지의 연구 개발이 활발하게 이루어졌다.

현재 전자기기에 사용되고 있는 2차전지에는 납축 전지, 니켈-카드뮴전지(Ni-Cd battery), 니켈-수소전지(Ni-MH battery), 리튬 이온전지(Lithium Ion battery, LIB) 등이 있으나 최근 들어 고성능을 요구하는 휴대용 전자기기의 증가로 니켈-카드뮴전지나 니켈-수소전지의 단점을 보완한 리튬 이온전지가 소형 2차전지의 주역이 되고 있다. 리튬 2차전지는 기존의 2차전지에 비해 공해물질을 사용하지 않아 환경친화적이고 메모리 효과가 없기 때문에 같은 무게 또는 체적을 기준으로 더 오래 사용할 수 있으며, 높은 작동전압(초기 개로전압: 4.1~4.2V, 평균작동전압:

3.6~3.7V)과 높은 에너지 밀도(125~130 Wh/kg)를 가지는 장점을 지니고 있다. 그밖에 자기방전율이 상온에서 10%/M 이하로 매우 작으며, 사이클 특성이 우수하고 사용온도 범위가 넓다.

리튬 2차전지는 정극(cathode)과 부극(anode), 전해질(electrolyte, 리튬을 함유한 유기물이나 고분자), 분리막(separator), 그리고 안전장치(PTC, 과충전 회로)로 구성된다.

리튬 이온전지의 정극(양극) 활물질로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 등이 사용되고 있고, 부극(음극) 활물질로는 주로 흑연이나 카본계열의 재료가 사용되고 있다. 흑연은 적층구조를 하고 있으며 이 층간에 여러 가지 원자나 원자단을 삽입(intercalation)할 수 있으며, 이러한 삽입에 의해서 형성되는 화합물을 층간화합물(Graphite Intercalation Compound, GIC)라고 부른다. 흑연과 리튬도 LiC_6 라고 하는 조성의 GIC를 형성하며 Li-GIC는 전해질 내에서 층간의 리튬을 전기화학적으로 탈리(de-intercalation)시킬 수 있고 또 역으로 전해질내의 리튬을 삽입하는 것이 가능하기 때문에 리튬전지의 부극으로 사용된다. 즉, 충전 시에는 리튬 이온이 흑연층안으로 삽입되고 방전 시에는 탈리된다.

그러나, Li-GIC를 대량 합성하는 것은 쉬운 일이

아니기 때문에 실용전지에서는 흑연을 그대로 부극 재료로서 사용하고 있다. 이 경우 정극재료는 리튬 소스가 될 수 있도록 리튬을 포함하는 화합물을 사용한다. 따라서, 정극물질 내에 있는 리튬도 역시 전기화학적으로 삽입/탈리되어야 하며 이러한 기능을 지닌 전극재료로서 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 등이 있다. 이들 화합물은 흑연과 마찬가지로 리튬을 삽입/탈리할 수 있는 층상구조나 스피넬 구조를 지니고 있다.

리튬 2차전지의 작동은 일반적인 다른 전지와 같이 그 작동원리가 매우 간단하다. 그림 1에 LiMn_2O_4 와 흑연(graphite)을 각각 정극과 부극으로 사용한 리튬 2차전지의 작동 원리를 나타내었다. 방전 시에는 리튬 이온이 부극에서 정극으로 삽입되며, 충전 시에는 리튬 이온이 정극에서 부극으로 삽입되는 삽입/탈리(intercalation/deintercalation) 메카니즘에 의해 작동한다. 이러한 리튬 이온의 삽입/탈리 과정을 비유하여 “shuttling” 또는 흔들의자에 비유하여 “rocking chair battery” 등으로 불리기도 하였으나 일본의 Sony에서 이 전지를 시장에 내놓으면서 리튬이온전지로 명명하였고, 이후 점차 이 용어가 널리 쓰이게 되어 지금은 공용어가 된 상태이다.

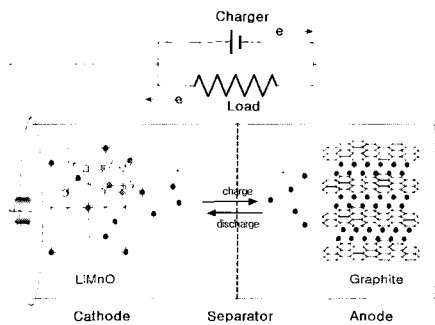


그림 1. Schematic diagram for the operation of a Li-ion battery.

2. 리튬이온 2차전지용 부극재료

리튬 이온 전지 상용화의 초기 단계에서는 부극(anode) 재료로서 리튬 금속을 사용하였다. 그러나 방전과정에서 금속 상태의 리튬이 유기 전해액과 반

응하여 전극 표면에 부동태 피막(passivation film)을 형성시키고, 충전과정에서 리튬 금속에 수지상(dendrite)을 형성하여 전기화학적 반응특성을 저하시키고 심한 경우 분리막(separator)을 뚫고 정극(cathode) 재료에 이르기까지 성장하여 내부 회로 단락을 일으키는 문제점이 발생하였다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 대체용 부극 재료 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되었고, 현재에는 리튬을 가역적으로 삽입/탈리할 수 있는 카본 재료가 부극 재료로서 활발하게 연구 개발되고 있다. 카본 재료는 금속 리튬에 비해 안정성과 충·방전 특성이 우수하고, 리튬 금속의 전위(potential)와 거의 동일한 전위를 나타내어 리튬 이온 전지의 부극 재료로서 적합하다. 카본 재료는 결정성과 미세구조, 표면 형태에 따라 전기화학적 반응특성이 매우 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다.

실용적인 측면에서 요구되는 카본 전극재료의 조건은 (1) 리튬의 충·방전 양이 클 것, (2) 리튬의 충·방전 속도가 클 것, (3) 초기 충·방전 효율이 높을 것, (4) 활물질의 충전성이 높을 것 등이 요구된다. 최근에 리튬 이온 2차전지에 사용되는 카본재료로서는 MCMB (mesocarbon microbeads), 흑연(graphite), 카본섬유, 수지 소성카본, 코크스(cokes), 열분해 기상성장카본, mesophase계 카본섬유, graphite whisker 등이 있다.

2.1 흑연(graphite)

흑연의 구조는 그림 2에 나타낸 것처럼 hexagonal 구조와 rhombohedral 구조를 가진다. 가장 일반적인 구조는 카본층(carbon layer)이 A층에 대해 B층이 약간 벗어난 형태를 갖는 ABAB.....의 형태로 적층되어 있는 hexagonal 구조이다. rhombohedral 구조는 B층과 C층이 각각 A층과 B층에 대해 동일한 거리만큼 수평 이동한 형태로 ABCABC.....의 적층구조를 갖는다. hexagonal 구조와 rhombohedral 구조에서 카본층 간거리는 3.36 \AA , 카본 층내의 카본-카본간의 거리는 1.42 \AA 으로 동일하다. 이들 두 상은 기계적 분쇄에 의해 hexagonal 구조에서 rhombohedral 구조로, 2000 이상의 고온 열처리에 의해 rhombohedral 구조에서

hexagonal 구조로 상전이(transition)가 이루어진다.

흑연의 최대 이론용량은 6개의 탄소원자에 대해 1개의 리튬원자가 삽입되었을 경우, 즉 LiXC_6 ($0 \leq x \leq 1$)에서 $x=1$ 일 때 372 mAh/g이며, 현재 상용화되고 있는 흑연전극은 일반적으로 320~360 mAh/g의 용량을 갖는다.

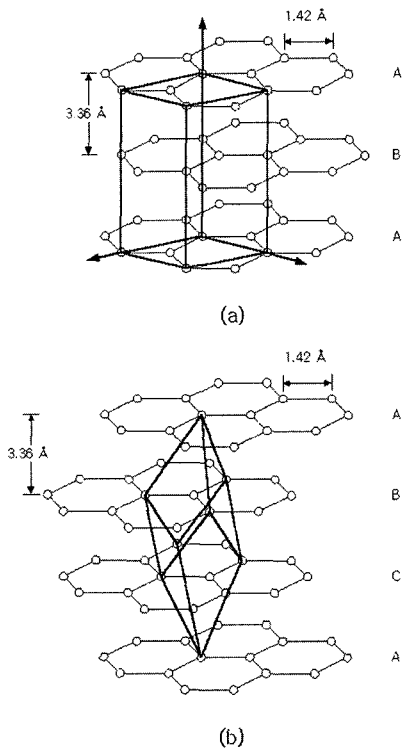


그림 2. Graphite crystal structure (a) hexagonal (b) rhombohedral.

2.2 흑연성 탄소

대부분의 탄소는 결정질의 크기가 작고, 인접한 탄소층은 흑연의 적층 구조를 갖지 않는 무질서한 구조(disordered structure)를 가지며, 탄소층 사이에 불규칙한 회전과 평행이동이 되는 무질서한 형태인 turbostratic disorder가 존재한다. 무질서한 탄소를 일반적으로 2000°C 정도까지 열처리하면 turbostratic disorder를 쉽게 제거할 수 있고, 탄소층의 측면폭이 성장하며 매우 평행한 적층구조를 얻을 수 있다. 일

부는 2000°C에서도 여전히 turbostratic disorder가 존재하지만 3000°C까지 열처리를 하게 되면 거의 제거되어 흑연화가 이루어진다.

2.3 난흑연성 탄소

유기물질을 열분해하는 동안 준액상(semi-liquid phase)이 형성된다면 흑연 층들은 대체로 평행한 형태로 쉽게 재배열될 수 있으며, 3000°C 정도의 고온 열처리를 통하여 흑연화 될 수 있다. 그러나 난흑연성 탄소는 유기물질이 교차결합(cross-link)되어 있기 때문에 열분해하는 동안 준액상이 형성되지 않고 흑연 층들이 서로 평행하게 배열될 수 없어 3000°C 이상의 고온 열처리를 통해서도 흑연화가 이루어지지 않은 탄소를 말한다.

난흑연성 탄소는 흑연 층들이 서로 평행한 방향으로 배열되어 있지 않고 무질서한 형태를 이루고 있으며, 무질서하게 배열된 흑연층 사이에 형성된 직경 약 15 Å 정도의 큰 미세기공(nanoporosity)을 갖는다. 이러한 미세기공들의 계면에 리튬이 흡착될 수 있으며, 흑연성 탄소에 비해 높은 충전용량을 얻을 수 있으나 충·방전 횟수에 따른 비가역 용량손실이 매우 큰 것으로 알려져 있다.

2.4 탄소-리튬의 전기화학적 특성

2.4.1 탄소로의 리튬 삽입 거동

흑연에 리튬이 삽입되는 현상은 1972년에 Herold에 의해 처음 발견되었다. 리튬은 흑연이나 탄소재료의 층상사이로 삽입되며, 또 역으로 삽입된 리튬 원자가 층상 밖으로 쉽게 빠져나올 수 있기 때문에 리튬금속과 같이 리튬 이온 2차전지의 부극으로 사용될 수 있다.

탄소재료의 결정성과 미세구조, 표면 형태에 따라 전기화학적 반응특성이 매우 다르게 나타난다. 흑연(graphite)의 경우 흑연층의 탄소원자 6개당 1개의 리튬원자가 LiC_6 의 형태로 삽입되어 다음과 같은 반응식이 이루어진다.



여기서 x 는 $0 \leq x \leq 1$ 의 값이며, 흑연의 최대 이론용

량은 $x=1$ 일 때 다음식과 같이 패러데이 법칙에 의하여 372 mAh/g을 가지며 LiC_6 의 구조를 그림 3에 나타내었다.

$$\begin{aligned} & 96,500,000 \text{ mA} \cdot \text{sec} / (6 \cdot 12) \text{g} (1 \text{ hr} / 3,600 \text{ sec}) \\ & = 372 \text{ mAh/g} \end{aligned} \quad (2)$$

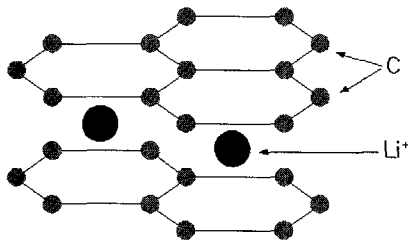


그림 3. The structure of LiC_6 .

2.4.2 Staging phenomena

흑연으로의 Li intercalation 과정 중 중요한 특징 중의 하나는 stage 현상(staging phenomena)이다. Stage 현상이란 n개의 흑연층(graphite sheet)과 하나의 리튬이 삽입된 층(Li-intercalated layer)의 연속된 적층현상을 말하며 이를 stage-n으로 나타내며 이를 그림 4에 나타내었다. 이러한 stage 현상은 흑연의 층간으로 삽입된 리튬층 사이의 반발력(interlayer repulsive interaction)과 흑연층 내부의 리튬원자 사이에 발생하는 인력(in-plane attractive interaction)의 상호작용에 기인한 결과라고 알려져 있다.

카본 내부로 삽입될 수 있는 리튬의 최대량은 카본의 결정구조에 의존하며, Li_xC_6 에서 x가 증가함에 따라 연속적인 stage 상이 형성된다. 지금까지 Raman spectroscopy와 XRD 분석 연구를 통해 밝혀진 리튬 삽입량 x의 증가에 따른 stage 상전이는 dilute stage-1 (LiC_{72}) \rightarrow stage-4 (LiC_{36}) \rightarrow stage-3 (LiC_{27}) \rightarrow stage-2L (LiC_{18}) \rightarrow stage-2 (LiC_{12}) \rightarrow stage-1 (LiC_6)의 순서로 이루어지는 것으로 밝혀졌다. 흑연 내부로의 리튬 이온의 삽입과 탈삽입은 주로 0.5V vs. Li/Li^+ 이하의 전위에서 형성되는데, 이때 전지의 전압은 $V(x) = -\mu(x)/e$ 로 주어지기 때문에 $V(x)$ 의 평탄면(plateaus)에서

는 두 상간의 화학 퍼텐셜이 같아 두 개의 stage 상이 공존하게 된다. 여기서 는 금속 리튬에 대한 상대적인 삽입된 $\text{Li}^+(\text{Li/Li}^+)$ 의 화학 퍼텐셜이다.

흑연 전극재료에서의 대부분의 비가역 용량손실은 주로 stage-2와 stage-1 사이의 평탄면이 짧아지기 때문에 발생하는 것으로 알려져 있으며, stage-2는 서로 다른 카본층에서 intercalated islands가 리튬 이온들을 가능한 멀리 이동시키려는 반발력 때문에 발생한다.

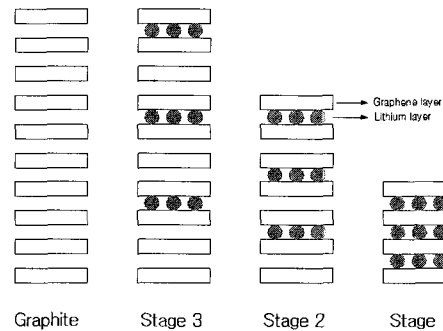


그림 4. Schematic diagram of the staged phases.

2.4.3 카본전극의 비가역 특성

Li_xC_6 를 설명하는 식은 (1)처럼 매우 단순하지만, 실제의 반응에서는 훨씬 더 복잡하며, 부반응(side reaction)이 발생하므로 전극의 충전 손실이나 비가역 용량이 발생한다. 이러한 손실은 전극과 전해질의 비가역적인 소모와 관련이 있으며, 이러한 손실은 전지의 비에너지(specific energy)에 영향을 끼치며, 최적의 전지 성능을 위해서는 이를 최소화시켜야 한다.

고체 상태의 폴리머 혹은 유기 액상 전해액과 접촉하고 있는 Li/carbon 전극의 계면 특성은 전지의 성능, 수명 및 안정성에 매우 중요한 역할을 한다. 카본과 전해액이 반응하면서 카본 전극의 표면에 solid electrolyte interphase(SEI)나 부동태 피막(passivation film)이 형성되며, 이로 인해 전지의 용량 및 가역성이 저하된다. 이러한 부동태 피막은 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) - 디에틸 카보네이트

(diethyl carbonate, DEC) 전해질 용액을 사용한 경우 1차 충전 과정에서 리튬의 삽입전위인 0.5V vs. Li/Li⁺ 이상의 높은 전위인 약 0.7~0.9V의 전위에서 형성된다. 부동태 피막의 형성과정을 살펴보면 먼저 전해액 중에서 분해된 리튬염이 용매화되어 카본 전극면에 흡착되고 충전반응이 진행되어 가면 용매화된 리튬 이온이 카본층으로 들어가게 된다. 이때 약 0.7~0.9V vs. Li/Li⁺의 전위에서 전해액의 환원반응이 시작되어 리튬의 이동통로에 부동태 피막이 형성된다. 이때 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)와 같은 일부 전해질에서는 전해액의 분해와 함께 카본층의 박리현상이 나타나기도 한다.

이러한 부동태 피막은 전기적으로는 부도체이며, 리튬 이온을 전도시킬 수 있는 이온 전도체로, 균일하게 형성된 부동태 피막은 용매는 통과시키지 않고 리튬 이온만을 카본 전극으로 삽입/방출시킬 수 있으며, 전자 터널링을 방지하기 위해 필요한 피막의 두께는 45Å 정도로 알려져 있다. 부동태 피막의 주 성분은 주로 리튬 카보네이트(lithium carbonate)와 리튬 알킬 카보네이트(lithium alkyl carbonate)이다.

그러나 불균일하고 두꺼운 부동태 피막이 형성된다면 카본 입자를 전극 표면으로부터 떨어뜨릴 수 있으며 저항이 크기 때문에 리튬 이온의 주된 삽입과정을 제한하게 되어 전극의 비가역성을 높이고 전극의 용량 및 사이클 안정성을 저하시킨다. 또한, 부동태 피막 형성과정에서 소비되는 리튬 이온은 불활성이 되어 역시 비가역 용량의 원인이 된다.

3. 리튬이온 2차전지용 정극재료

리튬2차전지 정극재료로서 요구되는 조건은 (1)반복적인 Li 이온의 삽입/탈리 과정이 안정적으로 진행, (2)높은 Li 이온 수용에 의한 고용량, (3)높은 전압, (4)Li 이온의 삽입/탈리에 따른 전위 평탄성, (5)전해질과의 비반응성, (6)환경친화적이고 경제적인 특성 등을 들 수 있다. 이러한 조건들을 지닌 대표적인 재료들로서 층상구조의 LiCoO₂, LiNiO₂, LiNi_{1-x}Co_xO₂ 및 스피넬형 구조의 LiMn₂O₄ 금속산화물들이 있다. 각 정극재료의 물성 및 전기화학적 특성치들은 표 1에 나타낸 바와 같다.

표 1. Comparison of cathode materials for rechargeable lithium battery.

종류	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiMn ₂ O ₄	LiNi _{1-x} Co _x O ₂
결정구조	layered	layered	spinel	layered
이론용량 (mAh/g)	274	275	148	275
실제용량 (mAh/g)	~135	~142	~110	~190
에너지 밀도 (mAh/cm ³)	1380	1310	635	1340
평균방전전압 (V)	3.6	3.6	3.8	3.6
환경 친화성	독성 Co 함유	Ni 함유	무독성	독성 Co 함유
Cycle 수명(회)	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000
장점	- 전도성 우수 - 전위 변화 원만 - 합성 용이 - Li ion 확산 용이	- 전해질 산화 - Co 대비 가격 저렴	- 자료 가격 저렴 - 열적 안정성 우수 - 합성 용이 - 높은 작동전압	- 재료비 절감 - 넓은 전해질 선택폭 - Ni 대비 열적 안정성 우수
단점	- 재료가격 고가 - 유해 원소, Co 함유 - 열적안정성 문제 (O ₂ 방출)	- 합성 어려움 - 열적안정성 문제 (O ₂ 방출) - 수명특성 나쁨	- 낮은 전도성 - 낮은 이론용량 - 전해질과 분해반응	- 낮은 충방전 전압

3.1. LiMO₂ (M=Co, Ni)

3.1.1 결정구조

LiMO₂(M=Co, Ni)는 이상적인 층상구조로 cubic close-packing (HCP)에서 약간 뒤틀린 close-packed oxygen array를 가진다. 구조는 trigonal (R $\bar{3}m$) symmetry이며, 층상구조로 육방정의 결정구조를 가진다. LiCoO₂는 최초로 상용화된 리튬이온 2차전지의 정극재료이다.

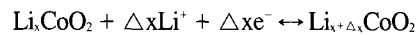
그림 5에 LiMO₂ (M = Co, Ni)의 개략적인 구조를 나타내었다. LiMO₂ (M = Co, Ni)는 M원자가 음영으로 구분되어있는 8면체 layer내에 존재하고, 리튬원자가 나머지 layer에 존재하는 구조로 이루어져 있다.

LiCoO₂의 경우, 산소원자들은 조밀 적층형 네트워크(layered close packed network)에 기초를 두고, Li ion(Li⁺)과 Co ion(Co³⁺)이 각각 입방암염(cubic rock salt) 구조의 (111)면 위에 각층마다 교대로 적층하여 육방정계형의 초격자를 구성한다. 따라서 LiCoO₂는 -ABCABC-형의 -O-Li-O-Co-O-Li-O- 삼각판을 쌓아 놓은 모양을 하고 있다. 그림 7(b)에 나타낸 바와 같이, CoO₆ octahedra는 위쪽의 Li octahedra과 면

(face)을 공유하고, CoO₆ 층상 사이로 O 자리를 점유하고 있는 Li ion이 층상 구조로 이루어져 있다. 단의 격자에는 결정학적으로 두 개의 사면체가 있는데, 리튬 층에 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.

3.1.2 전기화학적 특성

Li_xCoO₂의 경우, 전기화학 반응은 아래 반응식과 같이 일어나고, 삽입 반응은 전지 반응에서 방전반응이며 역으로 탈리 반응은 전지 반응에서 충전반응이다.



Li_xCoO₂의 이론 용량은 274 mAh/g이지만, 사용 가능한 충전 전 범위는 0 ≤ x ≤ 0.55이기 때문에 실제 에너지 밀도는 약 135 mAh/g이 된다. 만약 x를 0.5 이상 탈리할 경우, 결정구조의 변화 및 전해액 분해 반응이 발생하여, 전지의 안정성에 문제가 발생한다. 현재까지 알려진 LiCoO₂ 제조 방법으로 Li₂CO₃, LiOH와 CoCO₃, Co 금속, CoO, Co₃O₄, Co(OH)₂등을 혼합하여 열처리 온도, 분위기, 시간 등을 달리하면서 제조하는 방법과 유기산을 사용하는 제조방법이 있다.

LiNiO₂는 LiCoO₂보다 충전 전 전위가 0.2V 낮아 전해질이 분해 될 가능성이 적고, 비용면에서도 유리하다. 그러나 암염상 혼입에 의한 충전 전 용량의 저하 및 화학양론적 조성의 LiNiO₂ 합성이 어렵기 때문에 LiCoO₂보다 실용화가 늦게 되었다. 이것은 Ni²⁺는 Co³⁺에 비해 Ni²⁺로 환원하기 쉽고, 고온 소성 때 원료 리튬염의 휘발에 의한 리튬 결손이 발생하기 쉽고, 이 공간자리에 Li⁺(0.90)과 이온반경이 거의 같은 Ni⁺(0.83)이 혼입하여 비화학양론 조성 [Li_{1-x}Ni_x]_{1/2}[Ni]_{3/2}{O₂}_{6c}로 되기 쉽기 때문이다. 만약 비화학양론 조성이 되면, 리튬의 층에 니켈이 침입하여 불규칙한 배열이 되고, 충전 전 수명 성능이 열화 된다. 이 때문에 리튬 손실을 방지하기 위하여 원료 리튬염을 탄산리튬에서 보다 저온 반응성이 높은 과산화리튬, 수산화리튬과 초산화리튬, 구연산 리튬 등의 유

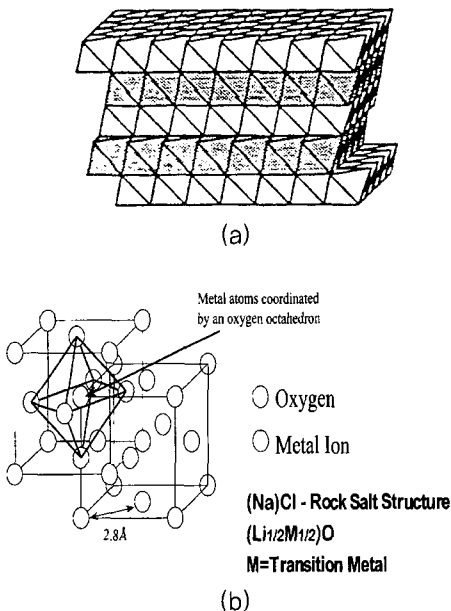


그림 5. (a) Layered LiMO₂(M=Co, Ni) compounds and (b) Rock salt structure of LiMO₂.

표 2. Electrochemical reactions of LiCoO₂, LiNiO₂ and LiMn₂O₄ as cathode materials.

Cathode Materials	Crystal Structure	Electrochemical Reaction
LiCoO ₂	Hexagonal (layered st.) R $\bar{3}$ m	$\text{LiCoO}_2 \xrightarrow[-e^-]{-\text{Li}^+} > \frac{1}{3}\text{Co}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3}\text{CoO} + \frac{1}{3}\text{O}_2(\text{g})$
LiNiO ₂	Hexagonal (layered st.) R $\bar{3}$ m	$\text{LiNiO}_2 \xrightarrow[-e^-]{-\text{Li}^+} > \text{NiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$
LiMn ₂ O ₄	Cubic (Spinel st.) Fd $\bar{3}$ m	$\text{LiMn}_2\text{O}_4 \xrightarrow[-e^-]{-\text{Li}^+} > 2\text{MnO}_2(\text{g})$

기 리튬염으로 바꾸어 소성 온도의 저감과 소성 시간의 단축 등 효과를 얻을 수 있다.

LiCoO₂와 LiNiO₂는 리튬이온 2차전지의 정극재료로 이상적인 층상구조를 가지고 있으나, 과충전 시 표 2에 나타낸 반응에 의해 산소가스가 발생할 뿐만 아니라, LiCoO₂에서는 인체에 해로운 CoO와 Co₂O₃이 생성된다는 단점을 가지고 있다.

그림 6은 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄ 정극재료들의 전형적인 방전전압곡선을 보여주고 있다.

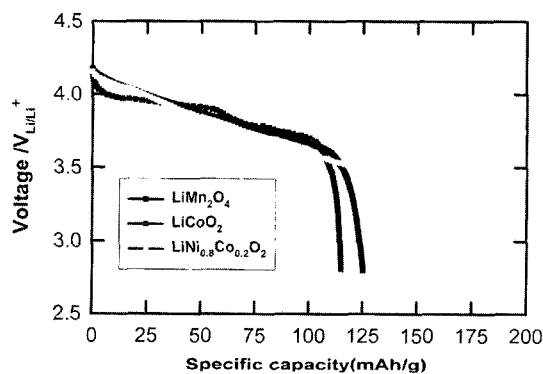


그림 6. Typical voltage profile for cathode materials.

3.2 리튬니켈코발트 산화물 (LiNi_{1-x}Co_xO₂)

LiMM'O₂(M, M' = Co, Ni, Mn, Cr, Fe, V 등) 중 가장 알려진 재료는 LiNi_{1-x}Co_xO₂로서 LiCoO₂의 가격 문제와 LiNiO₂의 합성조건 문제를 동시에 해결한 재료로 부각되고 있다. 제1세대 정극재료인 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄를 뛰어넘는 물성을 가진 제2세대 재료로써

LiNi_{1-x}Co_xO₂는 LiNiO₂와 LiCoO₂가 같은 구조를 갖기 때문에 쉽게 합성이 가능하다. 또한 음이온 혼합이 적고, 전기 화학적 특성이 우수하며, LiNiO₂에 비하여 열적 안정성도 좋다. LiNi_{1-x}Co_xO₂는 이상적인 조밀입방충진(cubic close-packing)에서 약간 변이된 조밀충진 산소 층을 포함하는 결정 구조를 가진다. Ni와 Co 이온들은 6개의 산소 이온에 둘러싸여 Ni_{1-x}Co_xO₂ 층을 형성하며, Li ion은 Ni_{1-x}Co_xO₂ 층 사이에 위치한다. LiNi_{1-x}Co_xO₂의 경우, Li ion 층에 존재하는 Ni 이온들은 전극의 전기화학적 반응성 특히 Li ion의 확산에 큰 영향을 미치게 된다. LiNi_{1-x}Co_xO₂에서 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. LiNi_{1-x}Co_xO₂는 3.6V 부근에서 전위평탄영역이 나타난다. 충방전 전위가 상대적으로 낮은 전위에서 일어나므로 전해질 산화에 대한 염려는 적다.

3.3 LiMn₂O₄

3.3.1 결정구조

LiMn₂O₄는 그림 7(a)과 같이 Mn₂O₄가 framework을 구성하는 구조로 형성되어 있다. 또한 LiMn₂O₄는 그림 7(b)과 같이 cubic spinel 구조를 지닌다. 스피넬 구조는 산소가 cubic close-packing(ccp)된 구조로 이 ccp 구조의 두 배의 격자상수를 가지는 단위세포가 스피넬구조의 이상적 단위정이다. 이 단위정은 32개의 산소를 포함하고 있으며(32e-site of the Fd $\bar{3}$ m space group), 리튬이 64개의 tetrahedral site(8a)의 1/8을 차지하고, 망간이 octahedral site(16d)의 반을 차지하고

있는 구조이다. 그리고 16c octahedral과 8b, 48f tetrahedral site에 vacancy가 존재한다. 16c octahedral site가 8a, 48f tetrahedral site와 면을 공유하면서, 리튬 이온이 가역적으로 스피넬구조를 이동할 수 있는 연속적으로 연결된 interstitial 공간을 제공한다.

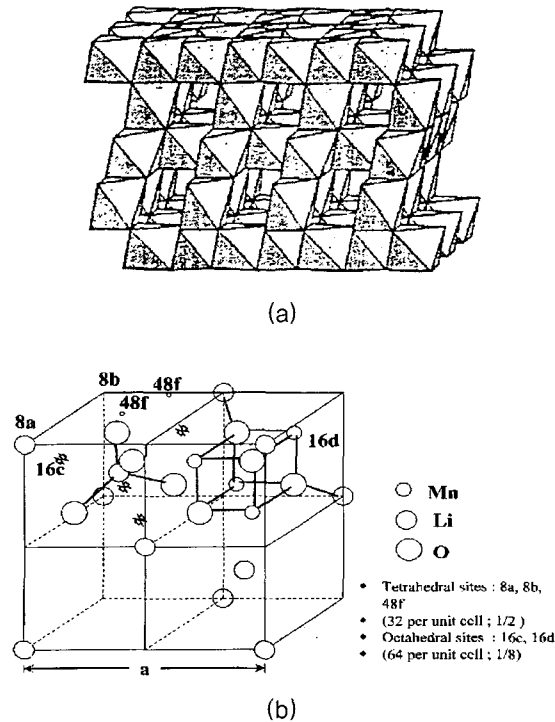


그림 7. (a) The M_2O_4 framework of a LiM_2O_4 , (b) cubic spinel structure of LiM_2O_4 .

3.3.2 전기화학적 특성

$Li|LiMn_2O_4$ 는 Li ion이 $[Mn_2O_4]$ framework 안으로 삽입 및 탈리가 가역적으로 일어난다. 과충전이 되면 $\lambda-MnO_2$ 로 구조 변화가 일어나며, 역으로 방전 시에는 Li ion이 $\lambda-MnO_2$ 로 삽입되면서 $LiMn_2O_4$ 구조로 복귀된다. $LiMn_2O_4$ 는 충전 시 2개의 전위평탄영역이 나타난다. 4V에서는 단상 반응이 일어나며, 4.15V에서는 두 개의 격자 크기가 다른 입방상간의 2상 반응이 일어난다고 알려져 있다. 과충전 시 리튬 조성 (x)가 0.2 이하가 되더라도 $\lambda-MnO_2$ 는 $\epsilon-MnO_2$ 로 분해

되면서 열이나 산소를 거의 발생시키지 않는다. 그러나 Mn은 Mn^{3+} 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_6 가 z축 방향으로 늘어나는 상전이를 하며, 이것을 Jahn-Teller distortion이라 한다.

$LiMn_2O_4$ 는 가스의 발생도 없고, 해로운 물질의 생성도 없기 때문에 많은 관심과 연구개발이 활발히 진행되어 왔다. 그러나 다른 cathode재료에 비하여 $LiMn_2O_4$ 는 충방전 용량이 좋지 않고, cycle performance가 좋지 않다는 단점을 가지고 있다.

Cycle performance가 좋지 않은 이유는, 충·방전이 계속됨에 따라, 리튬이온의 삽입으로 인하여 $Li_2Mn_2O_4$ 가 형성되어 정방정(tetragonal)으로 상전이가 일어나기 때문이라고 알려져 있다. 리튬의 삽입에 의하여 Mn이온의 평균원자수가 3.5이하로 떨어지고, 강한 Jahn-Teller distortion이 작용하여 결정구조가 입방정(cubic)에서 정방정으로 변형된다. 즉 3이 Mn이온(스피넬에서)의 배열($t^2g \cdot e_g$, high spin)이 octahedral symmetry보다 D_{4h} symmetry로 안정화되는 경향이 있기 때문에, 그 결과로 스피넬에서 octahedra의 강한 elongation으로 c/a 비율이 단위정당 16% 증가하고 그 증가로 인해 cycling동안 cathode가 구조적 평형을 유지할 수 없기 때문에 충·방전용량의 급격한 감소를 가져오는 것으로 알려져 있다.

이 문제점을 개선하기 위하여, 두 가지 방법이 많이 연구되었다. 하나는 Mn을 다른 전이원소로 치환하여 Jahn-Teller Effect에 의한 결정구조 전이를 억제하는 것이고, 다른 하나는 소량의 망간을 리튬으로 치환($Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$)하거나 결함스피넬(cation-deficient, $Li_{1-x}Mn_{2-2x}O_4$)을 형성하여 Mn 이온의 평균원자수를 3.5이상으로 유지하는 방법이 연구되었다.

4. 결론

카본의 종류 및 유기 물질로부터 흑연 생성 공정에 따라 서로 다른 결정 구조 및 물성을 갖고 있는 다양한 카본 재료가 얻어진다. LIB의 부극으로 사용되는 카본재료는 열처리에 따른 흑연화도, 기공의 크기

및 수소의 함량 등에 따라 각기 다양한 전기화학적 특성을 나타낸다. 높은 에너지 밀도를 지닌 LIB를 개발하기 위해서는 높은 용량 및 우수한 가역 특성을 지닌 부극 재료의 개발이 매우 중요한 과제로 선행되어야 하며, Li/carbon 재료가 이에 부응하는 대체용 전극으로 사용되려면 개선되어야 할 점들이 아직 많이 남아있다. 한 가지 예로서, 기존의 카본재료의 문제점을 해결하고 고용량화를 위한 새로운 카본재료의 개발은 기존의 흑연성 카본과 난흑연성 카본을 기지로 하여 다른 원소의 첨가, 금속 성분의 카본 표면 코팅, 카본의 표면 개질 등의 방법을 통해 이루어지고 있다.

산화물계 양극활물질의 물성 및 전기화학적 특성이 출발물질의 종류 및 성분비, 구성원소의 혼합 조건, 열처리 조건, 첨가물 등에 따라 다양한 특성을 나타낸다는 사실은 국내외 많은 발표를 통하여 잘 알려지고 있다. 또한, 양극활물질도 전지를 구성하는 일종의 부분 소재로서 타부품소재와의 적합성도 크게 고려되어 설계되어야 하나, 단순한 성능 확보에만 치우치는 경향이 있어 우수한 특성을 지니고 있음에도 불구하고 실제로 전지에 적용될 수 있는 신개발제품으로의 진전단계까지는 아직 요원한 것들이 다수이다. 이러한 문제들이 종합적으로 해결되어 보다 우수한 특성의 양극활물질이 개발된다면 리튬2차전지의 구조 및 설계 특성상 제품의 성능향상이 급진전될 수 있을 것으로 기대된다.

국내 2차전지산업의 경우, 최근 비약적인 발전을 거듭하면서 관련 소재 부품 장비산업 등도 최근 활기를 띠고 있다. 그동안 전량 수입됐던 핵심소재의 국산화도 일부 진전되고 있다. 그러나 현재 국내 2차전지용 소재류는 국내 소모량의 90% 이상이 일본 등 선진국에서 수입되고 있다. 전지 기술력이 국내에 비해 한 단계 아래인 것으로 인식되는 중국 업체들까지도 자체 개발한 소재로 한국시장을 노크하고 있다. 실제 현재 2차전지 소재 부품 가격의 30% 이상을 차지하는 양극활물질인 LiCoO₂의 경우 대부분 외국에서 수입하고 있다. 앞으로 2차전지 산업의 급속한 팽창과 함께 치열한 국제시장 경쟁에서 이기려면 국내에서도 2차전지의 원천 소재인 LIB의 음극활물질과 양극활물질의 제조 기술 개발에 대한 과감한 투

자와 지속적인 연구를 수행하여야 될 것으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] Tatsumi K., Iwashita N., Sakaebe H., Shioyama H., and Higuchi S., "The influence of the graphitic structure on the electrochemical characteristics for the anode of secondary lithium batteries", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, p. 716, 1995.
- [2] Shu Z. X., McMillan R. S., and Murray J., "Electrochemical intercalation of lithium into graphite", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, p. 922, 1993.
- [3] 이중기, "최신 2차전지 기술", EMDEC, KAIST, 대전, p. 94, 1999.
- [4] Shi H., Barker J., Saidi M. Y., and Koksang R., "Structure and lithium intercalation properties of synthetic and natural graphite.", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, p. 3466, 1996.
- [4] T. Zheng, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, "Effect of turbo-stratic disorder in graphitic carbon hosts on the intercalation of lithium.", *Phys. Rev. B*, Vol. 51, No. 2, p. 734, 1995.
- [5] 김정식, 박영태, "리튬 2차전지의 부극재료", *전기전자재료학회지*, Vol. 12, No. 1, p. 35, 1999.
- [6] Xing W., Xue J. S., Zheng T., Gibaud A., and Dahn J. R., "Correlation between lithium intercalation capacity and microstructure in hard carbons", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, p. 3482, 1996.
- [7] M. Wakihara and O. Yamamoto, "Lithium Ion Batteries", Kodansha, p. 105, 1998.
- [8] 박영태, "리튬이온전지용 카본 부극재료의 합성 공정 및 전지반응 특성에 관한 연구", 서울시립대학교 석사학위논문, p. 14, 2000.
- [9] Levi S. C. and Scrosati B., *Lithium ion battery technology*, An Electrochemical Society Short Course, Sunday, August 31, Le Palais des Congres, Paris, France, 1997.
- [10] J. S. Kim and Y. T. Park, "Characteristics of

surface films formed at a mesocarbon microbead electrode in a Li-ion battery,” J. Power Sources, Vol. 91, p. 172, 2000.

- [11] Delmas, C., Saadoune, I., and Rougier, A., “The Cycling properties of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_y\text{O}_2$ electrode”, J. Power Sources, Vol. 64, p. 565, 1993.
- [12] Thackeray, M. M., “Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries”, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, p. 2558, 1995.
- [13] Gao, Y. and Dahn, J. R., “The high temperature phase diagram of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and its implications”, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, p. 1783, 1996.
- [14] Xia, Y. and Yoshio, M., “An investigation of lithium ion insertion into spinel structure Li-Mn-O compounds”, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, p. 825, 1996.
- [15] Gao, Y. and Dahn, J. R., “Synthesis and characterization of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ for Li-ion battery applications”, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, p. 100, 1996.
- [16] Thackeray, M. M., “Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries”, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, p. 2558, 1995.

성명 : 유 광 수

❖ 학 력

- 1981년 한양대 무기재료공학과 공학사
- 1983년 서울대 대학원 무기재료공학과 공학석사
- 1991년 Arizona State Univ. 재료공학과 공학박사

❖ 경 력

- 1984년 - 1987년 KAIST 무기재료연구실 연구원
- 1991년 - 1995년 KIST 세라믹스연구부 선임연구원
- 1995년 - 현재 서울시립대 신소재공학과 부교수

· 저 · 자 · 약 · 력 ·

성명 : 김 정 식

❖ 학 력

- 1987년 한양대 재료공학과 공학사
- 1989년 Purdue Univ. 재료공학과 공학석사
- 1992년 Purdue Univ. 재료공학과 공학박사

❖ 경 력

- 1993년 Purdue Univ. Post doctorate
- 1994년 한국원자력연구소 선임연구원
- 1995년 순천향대 전임강사
- 1996년 - 현재 서울시립대 신소재공학과 부교수

