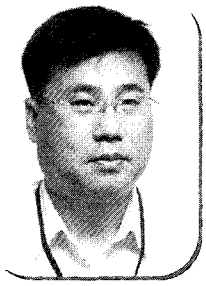
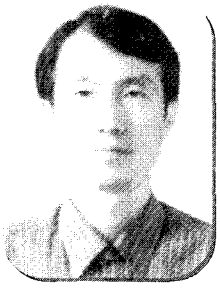
차세대 리튬2차전지용 재료

조원일
한국과학기술연구원
나노환경연구센터 책임연구원

김형선
한국과학기술연구원
나노환경연구센터 연구원

조병원
한국과학기술연구원
나노환경연구센터 센터장

1. 서 론

사람과 에너지의 문제는 서로 분리하여 생각할 수 없는 불가분의 관계로 많이 이해되고 있긴 하지만, 아직도 일반인들에게는 단순히 전문가 집단, 생산공장, 국제적 이슈로서 다가오는 쉬우면서도 어려운 문제 가운데 하나임에 틀림이 없다. 지난 세기에 일어났던 두 차례에 걸친 오일 쇼크로 인하여, 에너지는 우리에게 커다란 이슈로 부각되었으며, 삶의 질 향상과 관련하여 환경오염과 결부되어 더욱 그 무게를 더하게 되었다.

우리가 필요로 하는 에너지를 제공하는 것은 여러 가지의 형태가 가능하지만, 크게 열과 전기로 대별할 수 있으며, 이러한 열과 전기에너지를 제공하는 원료는 석유, 석탄, 천연가스와 같은 화석연료와 수력, 원자력 등을 들 수 있다. 이 가운데 물을 제외하고는 모두가 환경오염을 촉발하고 있으며, 이러한 에너지의 대안으로 점점 크게 떠오르고 있는 것이 태양에너지인 것이다.

전기에너지는 발전소와 송전탑 등의 사회적 인프라가 필요한데, 불행스럽게도 전기를 소모하는 것이 주로 저녁이나 밤보다도 사람의 활동이 가장 빈번한 낮 시간이며, 태양에너지를 쓸 수 있는 시간도 동일하다. 따라서 필요로 하는 전기를 만들 수 있는 설비를 구축하거나 태양에너지를 사용하더라도 일정량의 전기를 저장할 수 있는 장치가 필요하며, 이 가운데 가장 대표적인 것이 '2차전지' 라 할 수 있다. 2차전지는 전기에너지를 화학에너지의 형태로 변화시켜 비축하였다가, 필요할 때 다시 전기에너지의 형태로 바꾸어서 사용하는 것이다.

2차전지의 대명사로는 자동차의 SLI(start, light, and ignition)용 전지인 납축전지를 들 수 있는데, 이 전지는 거의 100년의 역사를 자랑하고는 있지만, 무게가 무겁고 상대적으로 용량이 작아서, Ni-MH, 리튬이온전지와 같은 용량이 크고 무게가 가벼운 고성능 전지가 주류를 이루어가고 있다. 이 가운데 가장 막내로 지난 세기 말에 등장하여 엄청난 속도로 시장을 석권하고 있는 리튬이온전지는 21세기로 넘어오면서 세계시장을 독점한 일본제품을 비집고 국산전지가 첫선을 보이는 분수령을 만들었다. 각종 전지에 대한 에너지 밀도 및 비밀도를 그림 1에 나타냈는데, 리튬폴리머전지의 경우 리튬금속을 사용함으로써 현재의 리튬이온전지나 리튬이온폴리머전지보다 더 높은 에너지밀도를 가질 수 있다.

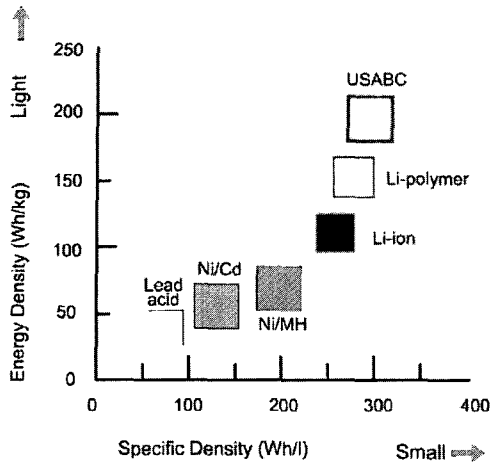


그림 1. Energy Density (Wh/kg) vs. Specific Density (Wh/l) for portable batteries. The energy target fixed by the United States Advanced Battery Consortium, USABC, for optimum EV performance is also reported[1].

2차전지는 각종 전자제품의 경박단소화 및 휴대화와 함께 거대한 시장형성을 이룩하고 있으며(1999년 기준, 2차전지 국내시장 1조원, 세계시장 45억불, 노무라연구소), 끊임없는 성능, 특히 전지용량과 수명 향상을 요구하고 있기 때문에, 대폭적인 성능향상과 경제성 있는 상업화를 위해서는 신개념, 신구조의 소재 개발이 반드시 이루어져야 하며, 이의 개발을 통하여 새로운 산업구도가 창출될 수 있을 것이다.

그러나, 불행하게도 이러한 전지의 주요 구성품인 카본계 음극재료, 리튬산화코발트계 양극재료의 대부분을 외국으로부터 수입하여 사용하고 있으며, 국내 고유기술에 기반을 둔 생산업체가 만든 것은 아직까지 별다른 인정을 받고 있지 못한 것으로 알려져 있다. 또한 리튬이온전지의 최대 장점 중의 하나인 커다란 에너지밀도를 더욱 크게 하여 전지의 소형화와 고용량화를 달성하게 하거나, 단점의 하나로 지적 받고 있는 긴 충방전시간을 단축시킬 수 있는 재료의 개발에 대한 끊임없는 요구가 소비자 및 전지팩 제조업체로부터 밀려오고 있는 실정이다. 그림 2에 현재 포터블 기기에 쓰이는 각종 2차전지의 시장점유율 및 예상치를 나타냈는데, 카드뮴 규제와 전지무게가 상대적으로 무거운 니켈-카드뮴과 니켈-금속수소 전지를 대체하여 리튬이온전지와 리튬폴리머전지의 성장이 이루어지고 있다.

1990년대 초반 SONY사에서 리튬이온 2차전지의 상업화에 성공한 후, 시장에 진입한 전극 소재는 $LiCoO_2$, modified $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$ (이상 양극)과 난흑연화성 탄소재 및 흑연계 탄소재 (이하 음극)만이 성공적으로 진입하고 있으나 2차전지 소재의 기술 발전 속도는 타 분야에 비해 약 1/5이하에 그치고 있는 실정이다. 현재 많은 분야, 특히 소형전자기기의 기술적 발전에서 병목 기술로서 평가받는 것은 에너지 저장 및 공급장치 기술이며, 이는 전지의 고용량화와 고에너지 밀도화가 동시에 진전되지 못하고 있는 데에도 기인하고 있다. 음 양극 소재의 경우, mAh/g

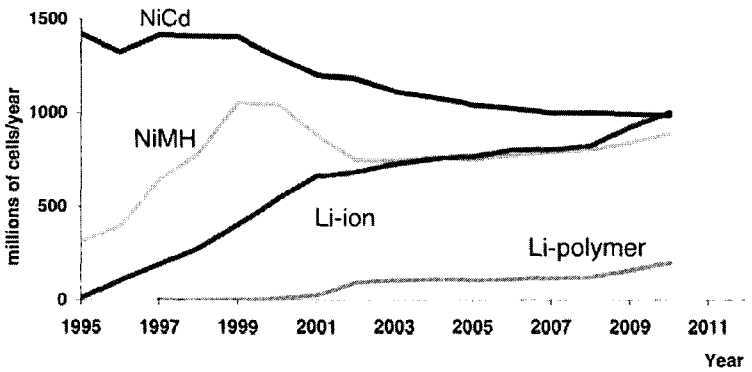


그림 2. Market forecast for portable batteries.

용량을 증가시키면 전위가 낮아지고, 음극 소재의 경우, mAh/g 용량을 증가시면 전위가 높아져서 실제 에너지 밀도측면에서 낮아지는 문제점이 있으며, 주기율표에 나타난 원소 중 화학전지의 전극 반응 활성을 가질 수 있는 원소종이 국한되어 있어서 구조 및 조성의 정밀한 제어를 통하지 않고서는 신형 에너지 저장 소재 개발이 어렵다.

2차전지 분야에 있어서 지금까지의 기술개발 동향은 주로 새로운 전지시스템 개발, 전지제조 기술개발, 전지상용화 기술개발에 초점을 맞추어 왔으며, 현재 산업체에서도 생산공정의 최적화에 의한 전지 성능과 전지수율의 향상에 주력하고 있고, 연구소 및 대학에서도 새로운 전지시스템 개발, 기존 전지 소재의 성능향상 및 새로운 소재개발에 대한 연구가 주종을 이룬다. 현재까지 개발되거나 개발중인 음 · 양극 재료는 수 ㎛ ~ 수십 ㎛ 크기의 입자로서, 활물질의 실제 이용율은 이론용량의 60% 에 불과하여, 용량이 매우 낮고 출력 및 싸이클 수명에서 한계를 나타내고 있어 대폭적인 성능향상이 요구되고 있다.

리튬계 전지시스템은 현재 리튬이온전지, 리튬이온폴리머전지가 상용화되어 있으며, 차세대 전지시스템으로 거론되고는 있지만 상용화되고 있지 않은 전지는 리튬-황 전지, 리튬메탈폴리머전지, 리튬박막전지 등이 있다. 본 고에서는 이러한 차세대 전지로서 유망한 전지시스템에 대한 각론 보다는 이들 전지시스템에서 사용가능한 전극소재와 현재 상용화되어 쓰이고 있는 $LiCoO_2$를 대체할 수 있는 소재들을 중심으로 하여 연구동향 및 전망에 대하여 기술하고자 한다.

2. 양극소재

2.1 $LiNiO_2$

두 개의 삽입 소재로 구성되는 리튬이온전지의 한 쪽을 구성하고 있는 양극소재는 주지하다시피 일반 화학식 $LiMO_2$ (M = Co, Ni. Mn, 등)의 층상 리튬금속 산화물이 많이 연구되었으며(표 1 참조), 이 가운데 비교적 합성이 용이하고 방전용량이 안정한 $LiCoO_2$가 처음으로 상용제품에 적용되었다[2]. 그러나 이 양극활물질은 가격이 비싸고, Co 때문에 환경친화성이 떨어지며, 가용 에너지밀도가 137 mAh/g로 적용 전자제품의 고성능화에 다소 장애가 되고 있는 실정이다.

따라서, 이를 대체하기 위한 많은 연구가 진행되었으며 $LiNiO_2$가 가격이 다소 저렴하고 높은 충방전 용량을 나타내기 때문에 주목받았었다. $LiNiO_2$에 관해서는 두 가지의 난제가 있으며 그 가운데 하나는 정확한 화학당론을 갖기가 어렵고, 다른 하나는 싸이

표 1. Comparison of cathode materials for rechargeable lithium battery

종류	$LiCoO_2$	$LiNi_{1-x}Co_xO_2$	$LiMn_2O_4$	$LiFePO_4$
구 조	2차원 층상구조	2차원 층상구조	3차원 스피넬구조	Ordered olivine
이론용량/ 실제용량 (mAh/g)	274/130	274/160	145/120	170/130
장점	- 상업화 재료 - 낮은 과전압, 가장 높은 전자전도도를 가짐 - 높은 에너지 밀도	- 높은 에너지 밀도 - 가격이 저렴 - 니켈과 코발트의 조성비에 따라 물성 조절 가능	- 가장 저렴한 가격 - 가장 높은 작동 전위 - 열 안정성 우수 - 환경 친화적 물질	- 신양극소재 - 가격이 저렴 - 열 안정성 우수 - 친환경적
단점	- 비싼 가격 - 코발트 매장량 불확실	- 합성이 다소 어려움 - 합성법에 따라 양이온 혼합의 가능성	- 높은 작동전위로 인한 전해질 산화 문제 - 용량 개선의 여지가 없음	- 낮은 전기전도도

클 수명이 나쁘다는 것이다. 즉 리튬자리에 2가의 니켈이 전혀 없이 합성하기가 매우 힘들고 위상반응에 따른 비가역적 상변화가 일어나며 또한 고온에서 과충전 상태에서 가연성 가스의 발생으로부터 기인하는 안정성 등의 문제가 있다[3]. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 순수 $LiNiO_2$의 열성을 우성으로 바꿀 수 있는 많은 원소를 도핑하는 연구가 진행되었다.

2.2 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$계 화합물

$LiNi_{1-x}Co_xO_2$계의 수많은 화합물에 대해서 연구되었으며[4], Zhecheva와 Stoyanova는 코발트 대체는 $LiNiO_2$의 비화학당론성을 급격히 감소시키며 교차되는 층상구조를 안정화시킨다는 사실을 발표하였다[5]. 더 나은 전기화학적 특성을 얻기 위해서는 코발트의 도핑 양을 $x \geq 0.3$으로 하는 것이 필요하지만, 니켈을 비싼 코발트로 바꾸는 만큼 재료합성에 드는 경비가 추가된다. 리튬화 니켈-코발트산화물 고용체, $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ $(0 \leq x \leq 1)$는 α-$NaFeO_2$ 구조로 결정화되며, 전 고용체 구역에서 니켈-풍부 상들이 $(0.1 \leq x \leq 0.3)$ 싸이클 수명 특성과 용량이 높은 가장 촉망받는 재료로 알려졌다[6].

제조공정과 배터리-활성 산화물의 전기화학 사이에는 깊은 관계가 있으며, 이러한 산화물의 제조에는 대부분 고상반응법이 채택되고 있다. 최근에 리튬전지용 양극활물질의 합성에 액상법을 사용하는 것이 커다란 관심을 모으고 있다[7]. 고상법은 제조되는 분말의 입경이 조대하고, 불균일한 분포를 가지며 화학당론적인 조절이 어렵다는 등의 단점을 지니고 있다. 따라서 액상법을 이용하면 이러한 단점을 극복하고 일정한 소재를 균일한 분포로 제조할 수 있으며 화학당론적인 제어가 잘된 마이크론 크기 이하의 입자를 만들 수 있다.

유망한 액상법인 졸-겔 공정은 비록 양산성이 부족하기는 하지만 다양한 활물질재료의 제조에 이용되었으며[8], $LiNi_{1-x}Co_xO_2$에서 니켈-풍부 상들이 액상에 기초한 루트를 통해 합성되었다[9]. 젤 형성을 용이하게 하고 상 분리를 억제하여 미세한 다결정 분말이 되도록 하기 위하여 다양한 카복실 산과 고분자 재료가 킬레이트 시약으로 첨가되었다. 대만의 국립중앙대학에서 이러한 킬레이트 시약의 영향에 대한 자세한 연구가 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$에 대하여 이루어졌다.

그림 3에 졸-겔 합성된 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$에서 x의 변화에 대한 결과를 보였는데[10], 이들의 보고에 의하면 $LiNi_{0.7}Co_{0.3}O_2$가 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$보다 더 나은 전기화학적 특성을 갖지만 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$의 전기화학적 특성이 가장 좋은 것으로 나타났으며, $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$의 용량감소는 구조 안정화에 필요한 코발트 이온의 양이 충분하지 못하기 때문으로 사료된다. 코발트 양을 더 늘여서 x = 0.2가 되면, $LiNi_{1-x}Co_xO_2$의 전기화학적 특성이 가장 크게 좋아졌다가, x = 0.3으로 더 증가시키면, 다시 저하된다. FMC사가 내놓은 상용제품의 특성이 x = 0.2의 조성을 갖는 소재와 유사하므로, 이 조성에 가까운 제품인 것으로 판단된다.

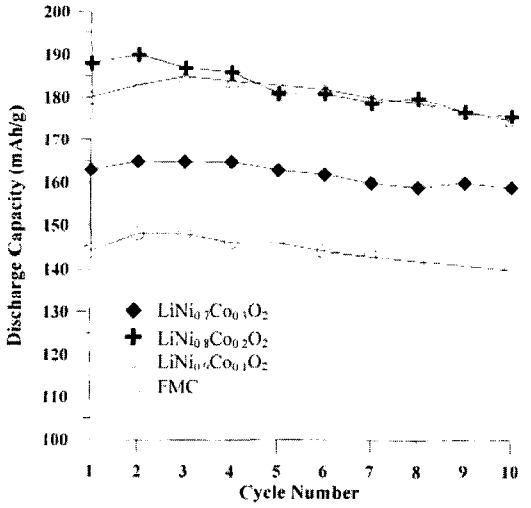


그림 3. Cycling performance of nickel-rich phases prepared in flowing oxygen. Heat treatment conditions: 800℃, 12h. Charge-discharge: 0.1 C rate; 3.0 - 4.3 V.

그림 4에 가장 우수한 전기화학적 특성을 갖는 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$소재의 열처리 시간을 12 h로 고정하고 열처리온도를 변화시킨 결과를 보였는데, 700의 열

처리 온도가 가장 좋지 않게 나타났다. 첫 번째 싸이클에서의 높은 비가역적 용량이 발생하였으며, 이는 리튬의 삽입과 탈삽입 자리의 규칙성이 다소 떨어지기 때문인 것으로 보고 되었으며, 이러한 저온 소성은 리튬 자리의 규칙화도가 부족하게 하고 용량 감소의 원인이 된다. 소성온도를 750℃로 높이면, 용량이 증가하는데, 이는 위상반응을 쉽게 하는 구조적인 개량과 밀접한 관계가 있다. 800℃의 소성온도에서 가장 큰 용량을 가지며, 850℃와 900℃의 소성온도에서는 오히려 용량이 감소하는 것으로 나타났다. 이런 고온에서의 용량 감소는 주로 리튬의 휘발에 기인하는 리튬이온의 부족에 기인한다.

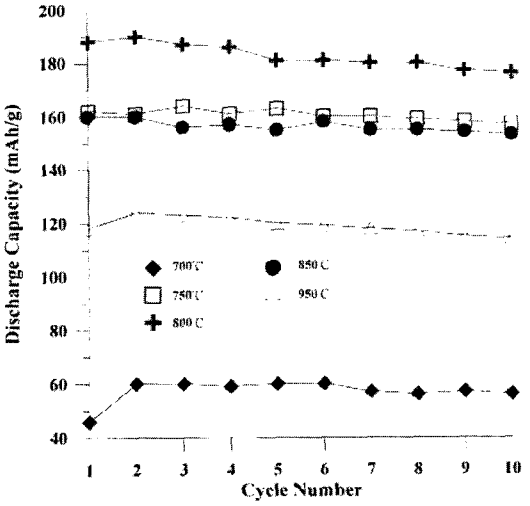


그림 4. Cycling performance of $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ phases calcined at different temperatures. Duration of calcination: 12 h. Charge-discharge: 0.1 C rate; 3.0-4.3 V.

니켈의 일부를 코발트로 치환하는 것 또한 고가의 코발트를 사용하는 것이므로 니켈의 일부를 저가의 금속인 망간으로 대체하려는 연구도 있다[11]. 이러한 연구결과에 따르면 $LiMn_xNi_{1-x}O_2$의 용량감소는 $LiNiO_2$보다 작으나 전체적인 용량은 작다. $LiMn_xNi_{1-x}O_2$의 상대적으로 낮은 용량을 극복하기 위하여, 코발트를 도핑하는 것이 연구되었는데, 이는 코발트가 구조를 안정화시키기 때문이다[12]. Ohzuku 등[13]과 Yoshio 등은[14] 고상용액법을 이용하여 제조한 단상의 $LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$와 $LiCo_xMn_xNi_{1-x-y}O_2$에 관한 연구를 하였다.

2.3 층상 $LiMnO_2$

$LiMn_2O_4$는 가격이 싸고 독성이 낮기 때문에 $LiCoO_2$의 대체물질로 관심을 끌어 왔다. 그러나 리튬망간산화물의 3차원 스피넬구조는 낮은 용량을 가지며 싸이클 수명특성이 나쁘기 때문에 층상 리튬망간산화물이 최근 연구되고 있다[15]. α-$NaMnO_2$ 구조를 갖는 $LiMnO_2$는 전기화학적 싸이클링에 따라서 더 안정한 스피넬 구조로 변태하지만, α-$NaMnO_2$와 다른 적층 순서를 갖는 비화학당론적 층상 나트륨망간산화물, $Na_{0.7}MnO_{2+y}$는 이온-치환되어 싸이클링에 따른 스피넬 변태가 일어나지 않는 전극을 만들 수 있게 한다[16].

알칼리 금속이온으로써 나트륨과 직접적으로 합성하면 P2구조를 갖게 되며, 여기서 P는 알칼리 금속이온에 대한 사방정계의 산소 환경을 의미하고, 2는 단위 셀 내에서 MO_2판의 숫자를 뜻한다. 이온치환에 의하여 층들의 적층이 O2 혹은 리튬이온이 팔면체 자리에 있게 되는 O6으로, 혹은 리튬이온이 4면체 자리에 있는 T2 구조로 변한다[17]. 이러한 소재들은 높은 초기 방전용량을 갖는 유망한 전기화학적 거동을 보여 주지만, 충분한 이온치환이 이루어지지 못하면 싸이클 특성이 복잡하게 된다.

초기 연구에서 만들어진 소재는 10 ㎛ 이상으로 크기가 제법 컸으며[18], P2-$Na_{0.7}MxMn_{1-x}O_2$ (여기서 M은 금속치환체임)화합물 전구체를 만들기 위하여[19], 글리신-질산염 연소합성을 채택하였으며[20], 이 방법에 의하여 일반적인 고상법에 의해 만들어지는 커다란 입자들보다 심하지 않은 조건에서 이온치환이 쉽게 일어나는 작은 입자를 만들 수 있다. 적당한 이온 치환에 의한 소재의 제조는 층상 망간산화물 전극에서 안정한 충방전 특성을 얻게 하며[21], 또한 망간에 대한 부분적 치환이 싸이클 수명특성을 증진시킨다.

Kang 등은[22] Ohzuku 등에[13] 의하여 제안된 $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.5})O_2$ 소재가 상업적으로 이용 가능할 수 있

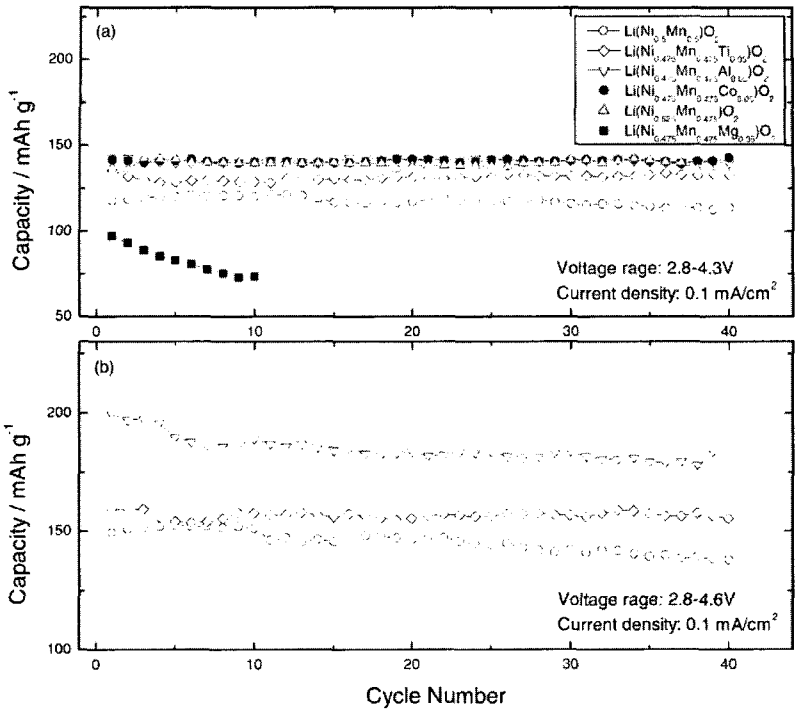


그림 5. Discharge capacities of Li/Li($Ni_{0.5-x}Mn_{0.5-x}M_{2x}'$)(M′ = Ma, Al Co, Ni, Ti; x = 0, 0.025) cells in the voltage range of (a) 2.8-4.3 V and (b) 2.8-4.6 V at a current density of 0.1 ㎃/㎠.

도록 고에너지와 고출력을 부여하는 연구를 하였으며, Mn-Ni 수화물의 전구체에 다양한 도판트를 첨가하여 망간과 니켈의 산화수 상태와 전기화학적 특성에 대하여 연구하였으며, 특히 고전압에 대한 연구도 병행하였다. 이 결과에 의하면, 마그네슘을 제외한 모든 도판트에 의해 방전용량이 10-23% 이상 증가하였으며[그림 5], 충방전 싸이클 안정성도 증가한 것으로 나타났다. 특히 Paulsen 등이[18] 주장한 Mn^{3+}/Mn^{4+}의 혼재에 의한 산화-환원 피크의 부재를 내세워 망간이 전기화학적으로 불활성화되고 순수 이온상의 가상 하에 니켈이 Ni^{2+} 상태로 가정하여 XPS 분석에 의해 이를 뒷받침하였다.

2.4 S-복합물

황원소는 리튬전지에 대해서 알려진 양극 가운데, 거의 최고의 이론적인 용량인 1,672 ㎃h/g과 이론적인 비에너지 2,600 Wh/kg을 가진다. 자원도 풍부하고 가격도 싸며, 환경친화성이기 때문에 리튬-황 전지가 고성능 리튬전지의 차세대 주자로 각광을 받고 있다. 그러나 액체전해질을 사용하는 리튬-황전지는 활물질의 이용률이 매우 떨어지고 재충전성이 나쁘기 때문에 상온에서의 리튬-황전지의 이용을 어렵게 한다는 것이 알려졌다[23]. 이러한 난제들이 많은 연구자들로 하여금 황 원소대신에 DMcT (2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole), FeS_2 및 CuS와 같은 황화합물을 이용하도록 만들었으나, 이들의 이론적인 용량은 낮아지는 결점이 있다[24].

황 원소의 낮은 이용률은 폴리황화물, Li_2S_x ($1 \leq x \leq 8$)가 전해질에 용해되어 전도도를 감소시키고 반응물이 황 입자의 표면을 둘러싸서 더 이상의 전기화학적인 반응을 막기 때문인 것으로 판단된다. 전형적인 황 양극에서 나타나는 황 '불활성 섬(inert islands)' 이 SEM과 XPS를 이용한 연구를 통하여 로렌스 버클리국립연구소의 Cairns 그룹에서 발견하였

으며, 황-탄소 나노복합체를 만들어 이러한 문제를 해결하려는 시도도 있다[25].

열처리에 의하여 만들어진 황-탄소 나노복합체의 전기화학적 특성은 1차 방전곡선에서 두개의 평탄부가 존재하며 30 wt.%의 황을 함유하는 양극의 경우 800 mAh/g의 용량을 보이다가 2-3회의 싸이클 후에 440 mAh/g으로 안정화되며, 장기 싸이클 특성에서도 유사하게 나타난다[그림 6]. 이러한 황화합물은 제조방법에 따라서 많은 성능의 차이가 나타나며, 440 mAh/g의 용량은 황의 이용률이 $2Li + S = Li_2S$ 의 가역적인 반응식에 따라 약 90% 정도라는 것을 의미한다. 한편 초기 2회 이후의 충방전효율은 거의 100%에 이르는 것으로 나타났다.

2.5 $LiFePO_4$

올리바인 구조의 $LiFePO_4$소재가 경제성 및 환경적인 측면에서 새로운 양극소재로 대두되었으며, 리튬금속에 대하여 3.5 V의 평탄한 전위를 따라서 리튬은 $LiFePO_4$로 부터 탈삽입되고 $FePO_4$ 로 삽입된다. 가역적인 모드로 삽입과 탈삽입이 일어나는 것은 0.7 까지 이며[26], 율속단계는 단일 입자 내에서의 리튬의 낮은 확산성 및 낮은 전기전도도이다. 사실상 일반적으로 고온방법에 의한 제조는 입자들의 소결과 응집을 유발하며 이것이 입자들의 전기화학적 성능을 나쁘게 한다. 소결온도를 낮추거나 전도성 입자를 첨가하면 $LiFePO_4$의 입자 크기가 감소하여 소재의 용량이 개선되는 것으로 알려졌다[27].

그러나 Fe^{3+}의 불순물이 있으면, 이러한 효과들이 없어지며, 이는 X-ray 분석으로도 항상 찾아지지는 않는다[27]. 따라서 수용액 계를 사용하는 저온에서 이 소재를 합성하는 연구가 시작되었으며[28], 석출법, 졸-겔 공정 및 수열법이 포함되며 구성 원소들을 액상에서 혼합할 수 있으므로 미세한 입자와 높은 순도를 갖는 재료가 빠른 균일 핵생성에 의해 만들어 진다.

최근에 비정질의 $FePO_4$가 리튬 2차전지의 3 V급 양극으로 제안되었으며[29], 모두 상업적으로 이용가능한 인산철화합물을 사용하거나 수용액계에서 준비하였는데, 그 결과는 서로 꽤 맞는다. 비정질 인산철 이수화물을 탈수화시켜 형성된 비정질 $FePO_4$가 좋은 전기화학적 성질을 갖는 것이 발견되었으며, 결정질 인산철은 반응물의 결정성과 철이 사방정 배위에 있게 되어 활성이 떨어진다. $FePO_4$의 삼방정 석영상은 700℃로의 가열에 의해 모든 용량을 잃어버리며, 이는 표면에 형성되는 석영상이 형성되기 때문으로 여겨진다[29]. 비정질 무수 $FePO_4$를 화학적으로 리튬화하여 만들어진 비정질 $LiFePO_4$를 열

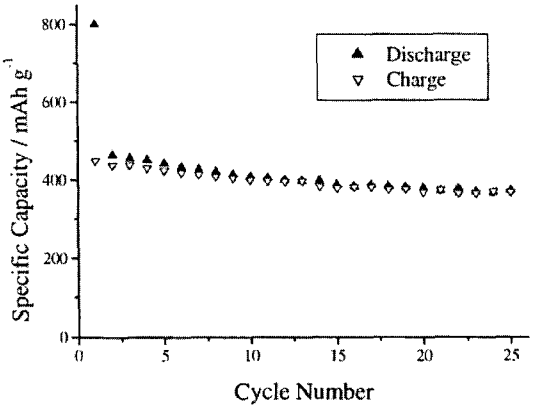


그림 6. Cycling performance of the composite containg 30 wt.% sulfur prepared by thermal treatment.

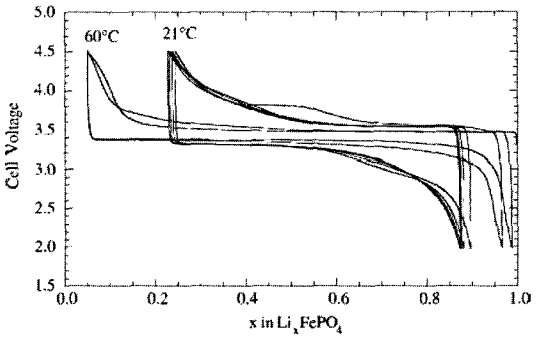


그림 7. Electrochemical cycling of a Li/LiFePO4 cell at 60 and 21 both at 1 mA/㎠. The first two cycles are 60 and the subsequent ones are at room temperature. A similar behavior is observed when the first cycles were run at 0.1 mA/㎠ and subsequent ones at 1.

처리하여 만든 나노결정은 거의 $LiFePO_4$의 이론적 용량에 가까운 용량을 저전류에서 나타낸다[30].

그림 7에 탄소에어로젤을 이용하여 만든 $LiFePO_4$ 소재의 전기화학적 순환전위곡선을 나타냈는데, 그림에서 보듯이 60℃의 고온에서 거의 이론용량을 나타내며, 두 싸이클 후 21 의 온도로 낮춘 결과 충전과 방전 모두에서 용량의 감소가 일어나고 있다. 이러한 경향은 이온확산율속의 경우나 몇몇 입자들의 접점이 좋지 않을 때 나타나는 것과 유사하며, 같은 온도에서 전류밀도를 10배로 한 실험에서도 동일한 경향으로 감소한다. 이는 다시 확산율속에 기인한다는 것과 토마스가 주장한 불완전한 재료이용에 대한 모델과[31] 잘 일치한다.

3. 음극소재

리튬2차전지의 상용화는 바로 이 음극소재의 선택이 좌우했다고 해도 과언이 아니다. 과거 미국, 특히 아르곤국립연구소를 중심으로 한 리튬2차전지 연구에서 채택된 음극은 바로 리튬금속이었다. 그러나 이 전극을 유기용매의 액상 전해질과 사용하게 되면 충방전 싸이클이 지남에 따라서 심각한 안전 문제와 용량저하가 일어나기 때문에 개발 연구가 거의 중단되었다. 일본의 소니사에서 바로 이 리튬음극을 탄소소재로 대체함으로써 현재의 리튬이온전지 및 리튬폴리머전지가 가능했던 것이다.

상용 리튬2차전지의 음극은 탄소계이며, 흑연계와 비흑연계로 나누어지는데, 흑연의 경우 통상적으로 알려진 이론적인 용량은 372 mAh/g이다. 그러므로 리튬금속이 갖는 3000 mAh/g 이상의 이론용량에 견주어볼 때, 용량이 작고, 또 고율충전시 안전에 다소 문제가 있다. 따라서 주석을 비롯한 다양한 음극소재의 사용이 검토되고 있는 실정이다.

3.1 Sn계

우선적으로 에테르 전해질에서 잘 동작하는 알루미늄이 검토되었지만[32], 카보네이트 전해질에서는 좋지 않았으며, 주석이 관심을 모았다. 주석은 0.8 V 이하에서 $Li_{4.4}Sn$의 반응이 가능하여 이론적인 용량이 각각 790 mAh/g, 2,000 mAh/㎤ 으로써 흑연이 갖는 용량보다 각기 2.3배 및 2.7배가 크다. 많은 주석화합물이 심도있게 연구되었으며, 주석 입자의 크기가 싸이클에 따라서 성장한다는 것과 Li_xSn이 형성될 때 커다란 부피의 변화를 동반하기 때문에 가역성이 떨어진다는 것은 일반적으로 알려진 사실이다[33].

이러한 문제점을 피하기 위하여, 주석산화물의 사용이 Idota와 그 공동연구자들에 의해 제안되었으며[34], 형성되는 리튬산화물이 형성되는 나노크기의 주석의 팽창을 도와주는 부드러운 매트릭스로 작용하게 된다. 이러한 주석산화물의 동작기구에 대해서 심도있는 연구가 이루어졌으며[35], 음극의 첫 충전 동안에 양극 이외의 다른 리튬원으로부터 제공되지 않는 한 리튬산화물의 초기 비가역적 형성이 주석산화물의 사용을 방해한다.

X-ray 회절과 시차 용량 데이터를 이용하여, Dahn 등은 주석계 음극의 빠른 용량 감소에 기여하는 나노크기 주석의 응집에 대하여 주장하였다; 이 응집이 용량 감소를 크게 일으키는 산화물에서는 크게 감소하였다[35]. 이러한 전극은 표면적이 매우 넓어서 전해질과의 반응성이 증가되며, SEI(solid electrolyte interface) 층의 증가가 필연적이다. 게다가 이러한 전극은 전도성 희석제와 바인더가 필요하며, 어느 정도 성능이 좋아지게 된다[36]. 불활성 분산제로써 산화물을 사용하기 보다 오히려 Cu_6Sn_5[37],

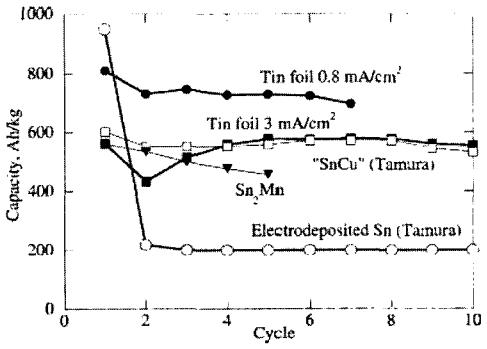


그림 8. Cycling of tin materials in lithium cells, compared with electro-deposited tin[74] and Sn_2Mn[75].

SnSb[38], $FeSn_2$[39] 등과 같은 합금을 사용하는 연구도 있다.

주석 호일에 대한 전기화학적 싸이클링 용량결과를 그림 8에 나타냈으며[40]. 전기도금된 주석과 Sn_2Mn과 비교하였다. 주석 호일이 다른 전극보다 더 좋은 성능을 보이고 있으며, 흑연의 그것보다 거의 두 배가 되는 약 600 mAh/g의 용량을 나타냈다. 우수한 충방전속도 특성은 상온에서의 높은 리튬확산속도계수에 기인하며[41], 3 mA/㎠의 충방전 속도에서도 구리에 도금된 주석박막 전극을 가열하여 제조된 Cu_6Sn_5[42]와 버금가는 성능을 보였으며, Sn_2Mn[43] 금속간화합물보다 더 우수한 용량을 나타냈다.

S.C. Nam et al.[44]은 스퍼터링법으로 SnO_2 박막, Sn과 Li_2O를 교차적으로 혹은 동시 증착한 다음 실시한 충방전 싸이클 시험을 통하여 부피팽창에 의한 용량 및 수명 감소가 어느 정도 감소함을 보고하였으며, 와세다대학의 H. Mukaibo et al. [45]은 SnS_2에서 SnO_2와 유사한 경향이 나타나는 것을 보고하였다. Li_2S가 Li_2O와 유사한 매트릭스 역할을 하며, SnO_2 보다 더 우수한 싸이클 안정성을 가지며, 특히 400 에서 열처리하면 더욱 성능이 좋아졌다.

3.2 Si계

리튬-카본 계보다 우수한 성능을 나타내는 소재를 찾기 위한 노력이 많았으며, 이러한 개선은 더 큰 전류밀도에서 안전하게 동작하는 능력, 첫 싸이클 비가역 용량손실의 저감, 싸이클 진행에 따른 용량 감소의 저감, 작은 비표면적, 저가격 등을 포함하고 있다.

금속-금속 합금 혹은 화합물 반도체 대신에, 금속과 메탈로이드의 합금들이 몇몇 연구실에서 관심을 보였으며[46], 보론과 보론화합물(AlB_6, B_4C, BN, CaB_6, LaB_6, SiB_3), 실리콘화합물($CaSi_2$, $CoSi_2$, $FeSi_2$, $NiSi_2$, Mg_2Si), 결정질 및 비정질 Si과 SiO에 대한 초기 실험도 포함되어 있다.

리튬이 Si 원소와 반응한다는 사실은 오래전부터 알려졌으며, Li-Si 합금이 400℃ 근처에서 동작하는 고온의 용융염 전지의 음극으로 관심을 받아왔다[47]. 리튬과 Si이원합금계와의 반응도 고려되었으며, 열역학적 고려에 의한 예측도 이루어졌다. Mg_2Si는 유망한 우보로 예측되었으며, 이에 관한 실험은 고온에서 유용한 전위영역에서 매우 큰 용량을 나타냈다[48]. 상온에서의 리튬과 Mg_2Si의 반응에 대한 실험이 이어서 보고 되었다[49].

실리콘, 실리콘산화물과 리튬실리카 유리[50] 및 기계적 합금에 의한 비정질 SiO-SnO 혼합물[51]등을 포함하는 비정질 음극에 대한 연구도 있으며, 매우 높은 리튬활성을 갖는 산화물 혹은 합금전극의 작동중에 결정질과는 전혀 다른 성질을 갖는 비정질 상이 형성되는 것이 발견되었다. 표 2에 몇몇 실리콘계 소재에 대한 비용량을 소개하였다.

표 2. Specific capacity data for several materials[52].

Precursor	Molecular weight	First delithia -tion(Li/mol)	Delithiation (mAh/g)
$CoSi_2$	115.11	0.25	58
$FeSi_2$	112.03	0.25	60
$NiSi_2$	114.87	0.85	198
$CaSi_2$	96.26	1.15	320
SiB_3	60.52	1.0	443
SiO	44.09	1.1	669
α-Silicon	28.09	1.05	1002

3.3 질화물 복합 음극

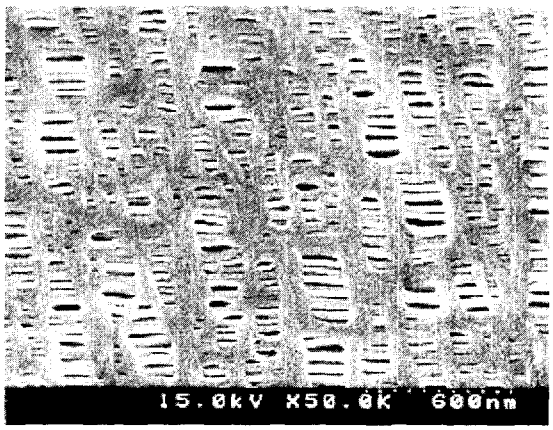
리튬천이금속질화물 가운데, $Li_{2.6}Co_{0.4}N$은 800 mAh/g 이상의 가역 용량과 꽤 좋은 싸이클 안정성을 갖고 있다[53]. 바나듐과 크롬산화물과 같은 Li-free(Li-poor) 양극과 직접적으로 결합하여 셀을 형성할 수 있다. 이러한 셀의 결점은 질화물의 평균전위가 0.7 V vs. Li 이기 때문에 작동 전압이 낮다는 것이다. 전기화학적 혹은 화학반응을 통한[54] 리튬의 사전-추출에 의해 $Li_3Co_{0.4}N$ 화합물을 얻어 $LiCoO_2$와 같은 고전위 양극과 어울리게 하여 셀 전압을 높일 수 있는데, 불순물에 의한 오염을 피하고 싸이클 진행에 따른 용량 감소를 줄이기 위한 연구가 진행되고 있다.

4. 전해질

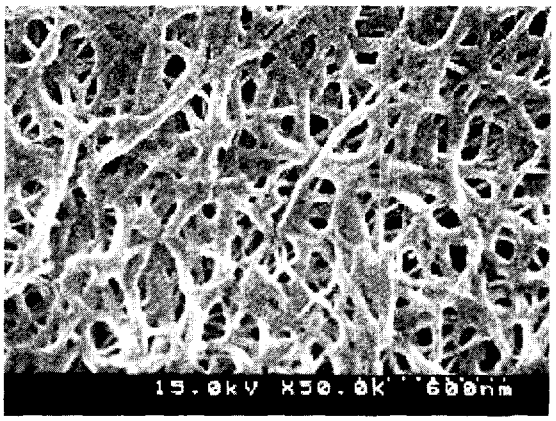
현재 리튬이온2차전지에 주로 사용되고 있는 액체 전해질의 구성을 보면 유전상수(dielectric constant)가 높아 리튬염을 쉽게 해리 할 수 있는 EC(ethylene carbonate), PC(propylene carbonate) 등의 환상형 탄산 에스테르 계와 해리된 리튬이온의 원활한 이동(mobility)을 하게하는 저점도(low viscosity) 성질을 갖는 DMC(dimethyl carbonate), EMC(ethyl methyl carbonate), DEC(diethyl carbonate) 등의 쇄상형 탄산 에스테르 계 유기용매들의 혼합물을 사용하고 있으며 리튬염으로는 $LiPF_6$가 주로 이용되고 있다. 이 같은 액체 전해액은 이온전도도가 상당히 높고 전극에 대한 화학적 및 전기화학적인 안정성이 높으며 사용 가능한 온도영역이 넓기 때문에 리튬이온 2차전지에 상용화 되어 있는 실정이다 [55].

한편 리튬이온 2차전지에는 음극과 양극을 분리하기 위하여 분리막(separator)을 사용하는데 전기적 저항을 최소화하기 위하여 얇은 막과 높은 기공도(porosity)가 요구되고 있는 미세 다공성막(microporous membrane) 형태이다. 일반적으로 사용되는 분리막의 두께는 약 25 ㎛이며 재질은 주로 PP(polypropylene), PE(polyethylene) 혹은 이들을 혼합한 형태로 구성된 폴리올레핀 (polyolefin) 계이다. 이들 막에는 그림 9에서 보는 바와 같이 수십 나노미터의 기공(기공도 : 38%~55%)들이 존재하여 충방전 중에 상기의 전해액 내에 존재하는 리튬이온들을 통과시키는 역할을 하게한다. 분리막은 또한 전지단락에 의한 이상전류, 급격한 압력상승 및 온도상승을 효과적으로 차단하는 기능을 담당하고 있는데 이 같은 기능을 유지하기 위해서는 충분한 기계적 강도와 균일성이 있어야만 전지의 안전성이 보장된다.

1980년대 초반에 M. Armand [56]가 PEO(polyethylene oxide)를 이용하여 기존의 액체 전해액을 사용하는 분리막 대신에 리튬이온 전도체로써 사용될 수 있다는 연구결과를 발표한 이래로 지금까지 폴리머 전해질 대한 관심이 높아지고 있다. 초기의 폴리머 전해질은 액체 전해액에 비하여 상온에서 이온전도도가 낮아서 (60℃ 이상의 고온에는 액체 전해액과 유사함) 실용화에 의문이 제기되었으나 그간



(a)



(b)

그림 9. SEM images of commercialized (a) PP separator and (b) PE separator.

에 PAN(polyacrylonitrile), PVdF (polyvinylidene fluoride), PMMA(polymethyl metahcrylate) 등의 폴리머에 리튬염이 용해된 가소제 (plasticizer)를 함침 시켜서 액체 전해액과 유사한 전도도를 유지하는 것이 가능하게 되었다[57]. 이들 젤(gel) 형태의 폴리머 전해질은 전극간의 밀착성이 좋고, 이로 인하여 전극간의 계면저항을 상당히 감소시킬 수 있기 때문에 액체 전해액에 비하여 고율 충방전 및 싸이클 수명 등 전지의 성능이 향상되는 이점이 있다. 또한 누액이 발생되지 않기 때문에 전지의 안전성이 향상되고 전지의 형태를 자유롭게 설계할 수 있게 된다. 그러나 이 같은 젤 전해질도 앞에서 언급한 분리막과 같

이 기계적 물성이 뒷받침 되어야만 한다. 현재로는 젤 전해질만으로는 분리막을 찢는데 필요한 힘의 척도인 침파강도가 낮기 때문에 충분히 지지체로 사용하는 것이 어렵고 따라서 분리막과 젤 전해질을 동시에 사용하는 하이브리드 (hybrid) 형태의 전해질이 활발히 연구되고 있다[58].

하이브리드 형태의 전해질은 기존의 미세다공성 막이나 부직포를 지지체로 하여 올리고머 (oligomer)나 용해 형태의 모노머 (monomer) 등을 열 경화나 자외선 경화방법 등을 통해 젤 화 시켜서 이용되고 있다. 이와 같은 시스템은 리튬금속을 부극으로 사용할 경우에 덴드라이트 (dendrite)로 인한 전지의 단락을 억제할 수도 있고 또한 젤 층은 전극과 분리막을 연결시키는 다리 역할을 하기 때문에 젤 전해질의 장점을 충분히 유지하면서 기존의 분리막을 이용하는 것이 가능하게 되었다.

상기의 액체 전해질, 폴리머 전해질, 하이브리드 전해질 등은 처음에 언급한 유기용매나 리튬염을 사용한다는 공통점이 있기 때문에 향후의 전해액도 이들에 특화된 기능성을 부여하는 관점에서 출발하여야 할 것으로 보인다. 또한 리튬이온전지의 시장은 고성능, 고가격과 일반성능, 저가격으로 양분된다고 볼 때 천연 흑연을 사용하는 전지에서도 효율이 좋고 가스 발생이 없으며 4.5 V 이상의 높은 전위에서도 양극 활물질(positive active material) 용해현상이 발생하지 않는 전해액의 개발, 싸이클 특성을 향상시킬 수 있는 새로운 첨가제의 개발 등 기대되는 요소는 많다. 따라서 앞으로의 전해액 개발은 새로운 양극(positive electrode)과 음극(negative electrode) 개발과 병행하여 이에 상응하는 유기용매와 리튬염의 개발 및 이들 전해액과 서로 호환성(compatibility)이 부합되는 폴리머의 개발이 뒷받침 되어야 할 것으로 생각된다.

5. 결 론

상기에서 차세대 2차전지 시스템 보다는 현재의 2차전지 시스템, 특히 리튬전지 시스템에서 소재와 관련된 사항들을 부족하나마, 섭렵해 보았다. 현재 우리는 바야흐로 선진국 도약에 성공하느냐, 그렇지 않으면 추락하느냐하는 기로에 놓여있으며, 대만과 중국의 위협에 직면하고 있다. 지금까지 수출분야에서 효자 역할을 하던 반도체가 금년들어 상반기에만 17억불의 적자를 기록하고 있으며, 이를 타결하기 위하여 정부 각 부처에서도 포스트반도체와 차세대 성장엔진분야 육성 등과 같은 다양한 연구개발 프로그램을 준비하고 있다. 다행스럽게도 2차전지 분야는 이러한 공감대에 속하고 있다. 앞으로 많은 우수 연구자의 참여와 그 창의력을 바탕으로 일본 소니에서 이룩한 1990년대의 성공이 우리나라에서도 재연될 수 있기를 기원해 본다.

참고 문헌

[1] B. Scrosati, "The Italian contribution to battery science and technology", J. Power Sources, Vol. 116, p. 4, 2003.

[2] Zen-Ichiro Takehara and Kiyoshi Kanamura, "Historical development of rechargeable lithium batteries in Japan", Electrochimica Acta, Vol. 38, p. 1169, 1993.

[3] A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, K. Yamaura, M. Takano, K. Ohyama, M. Ohasi, and Y. Yamaguchi, "Relationship between non-stoichiometry and physical properties in $LiNiO_2$", Solid State Ionics, Vol. 78, p. 123, 1995.

[4] J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, and U. von Sacken, "Thermal stability of Li_xCoO_2, Li_xNiO_2 and -MnO_2 and consequences for the safety of Li-ion cells", Solid State Ionics, Vol. 69, p. 265, 1994.

[5] T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Koguchi, "Synthesis and characterization of $LiAl_{1/4}Ni_{3/4}O_2$ (R3m) for lithium-ion (Shuttlecock) batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 142, p. 4033, 1995.

[6] J. Cho, "$LiNi_{0.74}Co_{0.26-x}Mg_xO_2$ cathode material for a Li-Ion cell", Chem. Mater., Vol. 12, p. 3089, 2000.

[7] A. Manthiram, and J. Kim, "Low temperature synthesis of insertion oxides for lithium batteries", Chem. Mater., Vol. 10, p. 2895, 1998.

[8] G. T. K. Fey, K. S. Chen, B. J. Hwang, and Y. L. Lin, "High-resolution images of ultrafine $LiCoO_2$ powders synthesized by a sol-gel process", J. Power Sources, Vol.

68, p. 519, 1997.

[9] H. J. Kweon, G. B. Kim, H. S. Lim, "Synthesis of $Li_xNi_{0.85}Co_{0.15}O_2$ by the PVA-precursor method and charge-discharge characteristics of a lithium ion battery using this material as cathode", J. Power Sources, Vol. 83, p. 84, 1998.

[10] G. T. K. Fey, R. F. Shiu. T. Prem Kumar, and C. L. Chen, "Preparation and characterization of lithium nickel cobalt oxide powders via a wet chemistry processing", Mat. Sci. Eng., Vol. B100, p. 234, 2003.

[11] Y. Nitta, K. Okamura, K. Haraguchi, S. Kobayashi, and A. Ohta, "Crystal structure study of $LiNi_{1-x}Mn_xO_2$", J. Power Sources, Vol. 54, p. 511, 1995.

[12] T. Ohzuku, and Y. Makimura, "Layered Lithium Insertion Material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for Lithium-Ion Batteries", Chem. Lett., p. 642, 2001.

[13] M. Yoshio, H. Noguchi, J. Itoh, M. Okada, and T. Mouri, "Preparation and properties of $LiCo_yMn_xNi_{1-x-y}O_2$ as a cathode for lithium ion batteries", J. Power Sources, Vol. 90, p. 176, 2000.

[14] M. Yoshio, Y. Todorov, and K. Yamato, "Preparation of $Li_yMn_xNi_{1-x}O_2$ as a cathode for lithium-ion batteries", J. Power Sources, Vol. 74, p. 46, 1998.

[15] A. R. Armstrong, and P. G. Bruce, "Synthesis of layered $LiMnO_2$ as an electrode for rechargeable lithium batteries", Nature, Vol. 381, p. 499, 1996.

[16] J. M. Paulsen, R. A. Donaberger, and J. R. Dahn, "Layered Li-Mn-oxide with the O_2 structure: a cathode material for Li-ion cells which does not convert to spinel", J. Electrochem. Soc., Vol. 146, p. 3560, 2000.

[17] J. M. Paulsen, R. A. Donaberger, and J. R. Dahn, " Layered T2-, O6-, O2-, and P2-Type $A_{2/3}[M'^{2+}_{1/3}M^{4+}_{2/3}]O_2$ bronzes, A = Li, Na; M′ = Ni, Mg; M = Mn, Ti", Chem. Mater., Vol. 12, p. 2257, 2000.

[18] J. M. Paulsen, D. Larcher, and J. R. Dahn, "O_2 Structure $Li_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$: a new layered cathode material for rechargeable lithium batteries. I. electrochemical properties", J. Electrochem.. Soc., Vol. 147, p. 861, 2000.

[19] L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas, and G. J. Exarhos, "Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders", Mater. Lett. Vol. 10, p. 6, 1990.

[20] T. A. Eriksson, and M. M. Doeff, "A study of layered lithium manganese oxide cathode materials", J. Power Sourceses, Vol. 119-121, p. 145, 2003.

[21] A. D. Robertson, A. R. Armstrong, and P. G. Bruce, "Influence of ion exchange conditions on the defect chemistry and performance of cobalt doped layered lithium manganese oxide based intercalation compounds", Chem. Commun., p. 1997, 2000.

[22] S.-H. Kang, and K. Amine, "Comparative study of $Li(Ni_{0.5-x}Mn_{0.5-x}M_{2x}')O_2$ (M′ = Mg, Al, Co, Ni, Ti; x = 0, 0.025) cathode materials for rechargeable lithium batteries", J. Power Sources, Vol. 119-121, p. 150, 2003.

[23] H. Yamin, and E. Peled, "Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulfur cell" J. Power Sources, Vol. 9, p. 281, 1983.

[24] M. Liu, S. J. Visco, and C. D. Jonghe, "All-solid-state thin-film rechargeable lithium batteries based on solid redox polymerization electrodes", J. Electrochem. Soc., Vol. 138, p. 1891, 1991.

[25] J. Wang, L. Liu, Z. Ling, J. Yang, C. Wan, and C. Jiang, "Polymer lithium cells with sulfur composites as cathode materials", Electrochimica Acta, Vol. 48, p. 1861, 2003.

[26] A. K. Phadi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, "Phospho-olivines as positive- electrode materials for rechargeable lithium batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 144, p. 1188, 1997.

[27] A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, "Optimized $LiFePO_4$ for lithium battery cathodes", J. Electrochem. Soc., Vol. 148, p. A224. 2001.

[28] S. P. Simner, P. W. Wu, B. Dunn, "Solution processing approaches for solid electrolytes and electrode materials", J. Mater. Res., Vol. 13, p. 866, 1998.

[29] Y. Song, S. Yang, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham, "Temperature-dependent properties of $FePO_4$ cathode materials", Mater. Res. Bull. Vol. 37, p. 1249, 2002.

[30] P. P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, S. Passerini, M. Pasquali, "A new synthetic route for

preparing $LiFePO_4$ with enhanced electrochemical performance", J. Electrochem. Soc., Vol. 149, p. A886, 2002.

[31] A. S. Anderson, and J. O. Thomas, "The source of first-cycle capacity loss in $LiFePO_4$", J. Power Sources, Vol. 97-98, p. 498, 2001.

[32] B. M. L. Rao, R. W. Francis, and H. A. Christopher, "Lithium-aluminum electrode", J. Electrochem. Soc., Vol. 124, p. 1490, 1977.

[33] M. Winter, and J.O. Besenhard, "Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites", Electrochim. Acta, Vol. 45, p. 31, 1999.

[34] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, and T. Miyasaka, "Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material", Science, Vol. 276, p. 1395, 1997.

[35] I. A. Courtney, J. R. Dahn, "Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites", J. Electrochem. Soc., Vol. 144, p. 2045, 1997.

[36] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi,, and O. Yamamoto, "Ultrafine Sn and $SnSb_{0.14}$ powders for lithium storage matrices in lithium-ion batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 146, p. 4009, 1999.

[37] K. D. Kepler, J. T. Vaughey, and M. M. Thackery, "$Li_xCu_6Sn_5$ ($0 < x < 13$): an intermetallic insertion electrode for rechargeable lithium batteries", Electrochem. Solid-State Lett., Vol. 2, p. 307, 1999.

[38] J. Yang, M. Wachtler, M. Winter, and J. O. Besenhard, "Sub-microcrystalline Sn and Sn-SnSb powders as lithium storage materials for lithium-ion batteries", Electrochem. Solid-State Lett., Vol. 2, p. 161, 1999.

[39] O. Mao, and J. R. Dahn, "Mechanically alloyed Sn-Fe(-C) powders as anode materials for Li-ion batteries: II. The Sn-Fe system", J. Electrochem. Soc., Vol. 146, p. 414, 1999.

[40] S. Yang, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham, "Anodes for lithium batteries: tin revisited", Electrochem. Commun., Vol. 5, p. 587, 2003.

[41] A. Anani, S. C. Baker, and R. A. Huggins, "Kinetic and thermodynamic properties of several binary lithium alloy negative electrode materials at ambient temperature", J. Electrochem. Soc., Vol. 134, p. 3098, 1987.

[42] N. Tamura, R. Ohshita, M. Fujimoto, S. Fujitani, M. Kamino, and I. Yonezu, "Study on the anode behavior of Sn and Sn-Cu alloy thin-film electrodes", J. Power Sources, Vol. 107, p. 48, 2002.

[43] M. S. Whittingham, Quarterly Report BATT program of DOE, http://berc.lbl.gov/BATT/ BATTquarterly4-01.pdf, 2001.

[44] S. C. Nam, Y. S. Yoon, W. I. Cho, B. W. Cho, H. S. Chun, and K. S. Yun, "Enhancement of thin film tin oxide negative electrodes for lithium batteries", Electrochem. Commun., Vol. 3, p. 6, 2001.

[45] H. Mukaito, A. Yoshizawa, T. Momma, and T. Osaka, "Particle size and performance of SnS_2 anodes for rechargeable lithium batteries", J Power Sources, Vol. 119-121, p. 60, 2003.

[46] W. J. Weydanz, P. M. Wilde, M. Wohlfahrt-Mehrens, R. Oesten, and R. A. Huggins, Proceedings of the symposium on exploratory research and development of batteries for electric and hybrid vehicles, Electrochem. Soc. Proc., Vol. 96-114, p. 223, 1996.

[47] S. C. Lai, "Solid lithium-silicon electrode", J. Electrochem. Soc., Vol. 123, p. 1196, 1976.

[48] A. Anani, R. A. Huggins, J.-P. Gabaano, Z. Takehara, P. Bro (Eds.), Proceedigs of the Symposium on Primary and Secondary Ambient Temperature Lithium Batteries, Electrochem. Soc., Vol. 88-6, p. 635, 1988.

[49] C.-K. Huang, B. V. Ratnakumar, S. Surampudi, and G. Halpert, "Rechargeable lithium and lithium-ion batteries", Electrochem. Soc. Vol. 94-28, p. 361, 1994.

[50] K. Tahara, H. Ishikawa, F. Iwasaki, S. Yahagi, A. Sakata, and T. Sakai, European Patent, 582173 A1 93111938.2, 1994.

[51] H. Morimoto, M. Tatsumisago, and T. Minami, "Anode properties of amorphous 50SiO 50SnO powders synthesized by mechanical milling", Electrochem. Solid-State Lett., Vol. 4, p. A16, 2001.

[52] A. Netz, R. A. Huggins, and W. Weppner, "The

formation and properties of amorphous silicon as negative electrode reactant in lithium systems", J. Power Sources, Vol. 119-121, p. 95, 2003.

[53] T. Shodai, S. Okada, S. Tobishima, and J. Yamaki, "Study of $Li_{3-x}M_xN$ (M:Co, Ni or Cu) system for use as anode material in lithium rechargeable cells", Solid State Ionics, Vol. 86, p. 785, 1996.

[54] T. Shodai, S. Okada, S. Tobishima, and J. Yamaki, "Anode performance of a new layered nitride $Li_{3-x}Co_xN$(x=0.2-0.6)", J. Power Sources, Vol. 68, p. 515, 1997.

[55] M. Motita, M. Ishigawa and Y. Matsuda, Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performance, WILEY-VCH, Kodansha Ltd., Tokyo (Japan), p. 156, 1998.

[56] M. B. Armand, Polymer Electrolyte review-1, Elsevier Applied Science, London, p. 1, 1987.

[57] K. M. Abraham and M. Alamgir, Lithium Batteries, Elsevier Science B. V. Amsterdam, p p. 93, 1994.

[58] H. S. Kim, K. S. Keum, W. I. Cho, B. W. Cho, and H. W. Rhee, "Electrochemical and physical properties of composite polymer electrolyte of poly(methyl methacrylate) and poly(ethylene glycol diacrylate)", J. Power Sources, in press, 2003.

· 저 · 자 · 약 · 력 · · · · · · · · · · · · · ·

성 명 : 조 원 일

❖ 학 력
- 1981년 고려대 금속공학과 공학사
- 1983년 고려대 대학원 금속공학과 공학석사
- 1992년 2월 고려대 대학원 금속공학과 공학박사

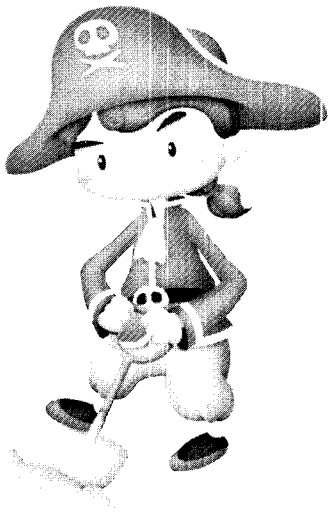
❖ 경 력
- 1993년 – 1994년 미국 노스웨스턴대 Post Doc.
- 1984년 – 현재 한국과학기술연구원 나노환경연구센터 책임연구원

성 명 : 김 형 선

❖ 학 력
- 1980년 서울시립대 화학공학과 공학사
- 1985년 고려대 대학원 화학공학과 공학석사
- 1996년 고려대 대학원 화학공학과 공학박사

❖ 경 력
- 1985년 – 현재 한국과학기술연구원 나노환경연구센터 연구원

성 명 : 조 병 원

❖ 학 력
- 1980년 서울대 화학공학과 공학사
- 1982년 한국과학원 화학공학과 공학석사
- 1987년 KAIST 화학공학과 공학박사

❖ 경 력
- 1982년 – 현재 한국과학기술연구원 나노환경연구센터 센터장