

1. 서론

최지원 선임연구원
(KIST 박막재료연구센터)

신동욱 학생연구원
(KIST 박막재료연구센터)

윤석진 책임연구원
(KIST 박막재료연구센터)

지구온난화 문제와 한정된 화석연료로 인한 문제 해결을 위해 새로운 에너지 전환 및 저장을 위한 물질이 부각되고 있다. 특히 에너지 소자 영역에서 나노물질은 전극과 전해질 물질에 새로운 특성을 부여할 것으로 기대되며, 특히 소형 휴대형 전자제품을 필두로 한 고전력, 고에너지 밀도 및 친환경적 에너지 저장 기술의 요구로 인해 전고상의 이차전지 기술의 수요는 점점 증가하고 있다. 새로운 리튬이차전지용 활성 물질은 향후 5, 6년 내에 충분한 전력밀도를 유지하면서 500 Wh/L, 200 Wh/kg 이상의 궁극적 에너지 밀도 및 비에너지를 목표로 하며 이와 관련해 박막 전지 및 음극 재료의 주요 연구 결과와 최근의 연구 성과에 대한 고찰이 필요하다. 셀의 에너지 저장량을 비교하기 위해 비에너지(Specific Energy, Wh/kg)와 에너지밀도(Energy Density, Wh/L) 값이 사용되고 방전속도(Rate Capability)를 비교하기 위해 비전력(Specific Power, W/kg)과 전력밀도(Power Density, W/L)가 사용된다. 비에너지와 에너지 밀도의 목표 값을

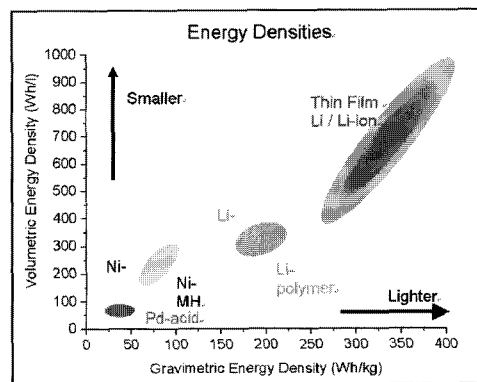


그림 1. Comparison of the volumetric and gravimetric energy density with other batteries.

달성하기 위해 전극물질의 높은 비전하(Specific Charge, Ah/kg)와 전하밀도(Charge Density, Ah/L), 즉 전극물질의 단위 질량 및 부피 당 가용 전하수와 각각의 전극의 산화환원반응에서 높은 셀 전압을 유도하는 높은 양극 및 낮은 음극 표준 산화환원 변위(Potential)가 요구된다. 또한, 충·방전 사이클 동안 비전하를 유지하기 위해 양극과 음극의 이차전지 셀 반응은 상당히 가역적이어야 한다. 리튬 전지는 그 높은 단위 부피 및 질량 당 에너지 밀도, 우수한 가용 전력(Power Capability) 및 휨 가능 디자인 때문에 가장 경쟁력 있는 에너지 저장 소자로 고려되고 있다. 그림 1은 리튬전지와 다른 전지의 단위 부피 및 질량당 에너지 밀도를 비교한 것이다.

금속 리튬은 가벼운 질량과 함께 매우 큰 음의 산화환원 변위(Potential) 특성을 가지므로, 고 에너지 밀도를 갖는 전지의 음극으로서 매우 유망하다. 전이금속산화물이나 칼코지나이드(Chalcogenide) 물질 같은 양극 물질과 함께 리튬 음극은 가역적 리튬 탈삽입 반응을 가능케 한다. 기본적인 전기화학은 두 양극과 음극사이의 리튬 이온의 전달을 포함하므로 전해질의 부피는 매우 얇은 박막을 위해 최소화될 수 있다. 리튬을 전달하는 셀의 전지 사이클 효율은 주로 리튬 이온이 탈삽입하는 동안의 호스트(Host) 물질의 구조적 안정성에 기인한다. 이는 일반적으로 전지의 충·방전 사이클 동안 기계적 스트레스가 크랙(Crack)을 유발하고 결국에는 전극 물질의 파괴를 가져오기 때문이다.

2. 박막 전지의 구조

박막전지의 개념은 기판 위에 음극, 전해질, 양극 고상 박막을 차례로 형성하는 아주 간단한 것이다. 그림 2는 박막전지의 간단한 단면도를 보여준다[1].

리튬이온 전도 셀에서 두 전극은 가역적 리튬 탈삽입을 가능케 한다. 두 양극과 음극 사이의 화학 전위(Potential) 차 때문에 방전 시 리튬이온은 음극에서 전해질을 통해 양극으로 이동하며, 반대방향으로 충전 시 가역적으로 리튬이온이 이동한다. 그림 3은 리튬이차전지의 충·방전 과정을 간단히 보여준다.

전지가 방전될 때 리튬이온은 음극에서 양극으로 이동하여 방전 전류가 흐르며, 반대로 전지가 충전될 때 리튬이온은 양극에서 음극으로 이동하여 충전 전류가 흐른다. 박막 전지를 구성하기 위해서는 고상의 음극, 전해질, 양극 및 전류 리드(Lead)선을 적절한 기술로 다층박막 속에 설치해야 한다. 일반적으로 음극용 리튬 금속은 Vacuum Thermal Vapor Deposition (VD)으로 제조되고, 고상전해질과 양극 및 산화물계 음극 물질은 RF Sputtering (RFS)이나 RF Magnetron Sputtering (RFMS) 같은 여러 Sputtering법으로 제조된다. 경우에 따라 Chemical Vapor Deposition (CVD)법이나 Electrostatic Spray

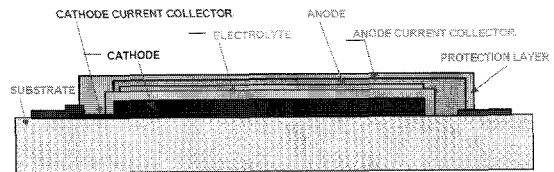


그림 2. Schematic cross-section of a thin film lithium battery structure.

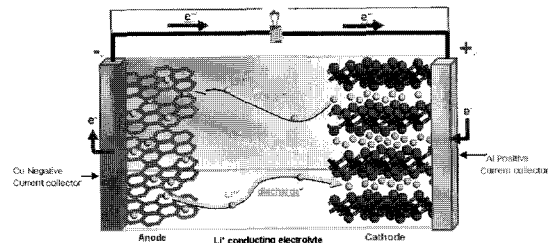


그림 3. Schematic illustration of the discharge and charge processes of a lithium rechargeable battery.

Deposition (ESD)법이 사용되기도 하며 최근에는 Pulsed Laser Deposition (PLD)법이나 Sol-gel법이 종종 양극 박막 형성에 사용된다. 벌크형 전지는 최고의 비전력, 충분한 비에너지 및 긴 사이클 특성 때문에 카본계 음극과 금속산화물계 양극이 사용되어 왔으나[2-11]. 박막형 전지에서는 오염 문제 때문에 카본계의 음극 박막은 응용이 불가능하므로 박막 공정이 가능한 리튬계, 산화물계 전극에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 리튬 금속 자체는 화학적 활성이 매우 커서 대기 중 습도에 매우 민감하므로 셀 조립공정을 어렵게 하고 심지어 사이클 중에도 잔여 리튬 금속이 남아있을 수 있기 때문에 안정성 문제가 확실하지 않다. 따라서 이러한 리튬이온 전달 시스템은 작은 형태의 코인셀에 제한된다 [10,12]

리튬이온전도셀 조립 후 한 번 내지 그 이상의, 전지 전극 형성을 위한 충·방전 사이클이 일반적으로 시행된다. 첫 번째 사이클 동안 고상전해질계면(Solid Electrolyte Interface, SEI)막이 음극 표면에 형성되고, 또한 그 계면 혹은 막에 의한 영향이 양극에서 발생한다. 고상 전해질 계면막의 형성은 비가역적으로 전하를 소비한다. 따라서 셀의 실제 비에너지는 초기 Built-in 전기활성 물질의 질량에 비례하여 80-90%로 감소한다. 물론 음극과 양극 물질 질량의 균형을 면밀히 조절하여 최고 성능 치에 도달해야 한다.[13,14].

최근 15년 동안 반도체 기술의 발전은 CMOS, FE-RAM 및 액정 디스플레이 같은 저전력 소자의 사용을 가능케 하였으므로 박막 전지를 도입하여 몇 가지 소형전기소자를 구동할 수 있게 되었다. 게다가 착용 가능한 컴퓨터(Wearable Computer), RF-IC Tags, Micro-machine 등과 같은 마이크로 전기소자의 최근 개발이 이뤄져 고에너지 밀도를 갖는 마이크로 전력 소자가 요구되고 있다. 다행히도 오늘날 Solid State Ionics분야의 발전으로 전지 구성요소 재료의 선택 폭이 넓어 가까운 미래에 박막 전지의 실용화가 기대된다[15-22].

3. 음극 재료의 문제점 및 전망

리튬전지를 위한 나노전극 개발과 관련하여 몇 가지 장단점이 있다. 장점은 (i) 나노전극은 리튬이온의 탈삽입시 발생하는 변형(strain)에 적응할 수 있다; (ii) 벌크(Bulk) 재료에서 발생하는 새로운 반응(부반응)이 일어나지 않는다; (iii) 전극과 전해질의 접촉 면적이 넓어 더 높은 충·방전율을 나타낸다; (iv) 전자의 이동 거리가 짧다(낮은 전자전도도와 높은 전력 구동이 가능하다); (v) 리튬이온 전달 거리가 짧다는 점이 있다. 단점은 (i) 나노전극의 넓은 비표면적 때문에 전극과 전해질 간에 원하지 않는 반응이 증가한다; (ii) 특수한 패키징이 도입되지 않으면 입자의 열악한 패키징으로 인해 단위 부피당 에너지 밀도가 낮아진다; (iii) 잠재적으로 나노물질의 합성 공정이 매우 복잡하다[23,24]는 점이 있다.

나노전극으로 리튬 저장 금속은 리튬이온전지에서 새로운 형태의 음극(Anode) 재료에서 가장 각광받는 재료 중 하나이다. 많은 금속과 반도체, 가령 알루미늄, 주석 및 실리콘 등은 전기화학과정에서 리튬과 반응하여 합금을 형성한다. 그 결과 부분적으로 충·방전이 가역적으로 진행되고 낮은 전압을 보이게 된다. 또한 포몰러 단위(Formular Unit)당 많은 원자를 포함하게 되고 벌크전지의 흑연(Graphite)보다 훨씬 높은 비저장용량을 제공한다[25-29]. 예를 들어 리튬-실리콘 합금은 완전 리튬이 삽입된 조성인 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 조성일 때 금속 리튬이 3600 mAh/g인데 반해 4200 mAh/g의 이론적 비저장용량(Theoretical Specific Capacity)을 갖는다.

최초의 상용화된 음극은 1980년대 Matsushita에 의해 소개되었고, 그 물질은 Bi, Pb, Sn 및 Cd의 저용점 합금에 기반하고 있다. 그러나 이들 물질은 방전량을 늘릴수록 사이클 성능이 현저히 저하되었으며 대부분의 경우에 Li-M의 이성분계 구조라도 매우 복잡하다. 한 예로서 그림 4는 Sn-N 이성분계 음극 물질인 SnN_x 화합물의 충·방전 사이클 특성이 그 조성예 매우 민감함을 보여준다. 여기서 순수한 Sn은 리튬저장용량이 사이클 수에 따라 급격히 떨어지는 것으로 보아 충·방전을 위한 음극으로 사용될

수 없고, 리튬 금속은 우수한 사이클 특성을 보이거나 높은 화학적 활성으로 대체되어야 할 물질이다. 모체 금속(Matrix Metal) 중 전기화학적으로 리튬 합금을 형성하는 Al, Si, Sn, Pb, In, Bi, Sb, Ag 및 몇몇 Multinary 합금[30]과 알루미늄 합금[31]이 가장 면밀히 연구되었다. 리튬합금 $LixM$ 은 강한 이온결합을 하므로 부피 변화에 의한 기계적 스트레스는 음극의 기계적 특성을 곧바로 감소시켜 전극이 가루로 부서지고 만다. 또한 리튬 합금의 야금 구조(Metallurgical Structure) 및 형상(Morphology), 즉 입자크기(Grain Size), 형상(Shape), 조직(Texture) 및 배향성(Orientation)은 구조적 안정성에 크게 영향을 미친다[32]. 큰 합금 입자로 구성된 두꺼운 전극은 충분한 휨성을 갖지 않고 사이클 동안 구조적으로 퇴화하므로 매우 얇은 반응 층에 대한 사이클링 깊이(Cycling Depth)의 제한은 사이클 특성을 향상시키거나[33,34], 전체 전극 질량에 대한 비전하량은 낮다. 이런 연구적 접근은 리튬이차전지 코인셀(Coin Cell)에서의 합금 전극에 적용되어왔다[34,35].

1997년 음극으로 비정질 주석 복합 산화물을 사용하여 Fuji社에서 새로운 리튬이온 기술의 상용화를 발표하였다. 이 새로운 음극물질은 0.5 V에서 리튬과 가역적으로 반응하였고, 흑연의 두 배의 비저장용량을 가졌다. Fuji Film Celltech社는 음극으로 비정질 주석계 복합 산화물(TCO or ATCO)의 사용을

발표하였다[36]. 이 비정질 주석계 복합 산화물은 유망한 사이클 수명, 높은 비전하량(>600 Ah/kg) 및 전하 밀도(>2200 Ah/L)를 나타내었다[37]. 그러나 비정질 주석계 복합 산화물에서 Sn^{2+} 화합물만이 리튬 탈삽입을 위한 전기화학적 활성 센터(Center)를 형성한다. 여기서 높은 비전하 용량을 충족시키기 위해 주석산화물이 반응하여 Li_2O 와 금속 Sn을 형성한다는 메커니즘(Mechanism)이 제안될 수 있다[32,38]. 이 반응은 Li_2O 의 비가역적 형성에 따른 큰 전하 손실을 일으키고 다음 단계로 가역적으로 리튬과 주석 합금을 형성한다. 반면 Fuji Film Celltech에 따르면 리튬 삽입 후 이 복합 산화물에서 어떤 Li_2O 도 형성되지 않는다는 것이 알려졌다[37]. 그러나 주석 복합 산화물의 높은 비전하량은 금속상 주석이 리튬 합금 음극의 연구 개발에 혁신적이라는 것을 말해준다[38,39].

특히 거칠게 처리된 구리 호일 위에 스퍼터링으로 증착된 비정질 실리콘 박막은 3000 mAh/g 이상의 저장 용량을 100% 가까이 가역적으로 나타낸다는 것이 알려졌다. 매우 우수한 저장 용량의 유지에 입자 크기의 제한이 입자 변형과 전극이 부서지는 것을 감소시키기 때문에 나노기둥(Nanopillar) 형태의 표면 형상을 가진 실리콘 전극에서 나타난다. 아마도 개별 나노입자의 가장 큰 단점은 전해질과 중대한 부반응을 일으킬 소지가 있다는 것이며 이는 리튬전지의 열악한 저장수명에 대해 가장 중요한 이슈(Issue)이다. 표 1은 리튬 탈삽입 물질의 비전하량과 전하 밀도가 이론적으로 금속 리튬보다 낮은 것을 보여준다. 그러나 금속 리튬의 사이클 효율이 99% 이하라는 것을 고려하면 충분한 사이클 수명에 도달하기 위해 상당 초과량의 리튬을 적용해야 한다[6,7,40]. 따라서 리튬이차전극의 실제 전하 밀도는 이론값보다 훨씬 낮으므로 대체물인 리튬을 함유하는 화합물의 전하 밀도와 비교할 수 있다. 그러나 음극의 Li/Li^+ 에 대한 높은 전위는 낮은 셀 전압을 의미하므로 전극 물질의 가능성이 이에 따라 고려되어야 한다. 예를 들어 여러 리튬 합금의 Li/Li^+ 대비 전위는 대략 0.3에서 1.0 V인데 반해 흑연 전극은 대략 0.1 V에 불과하다.

초기 리튬이온전도 시스템은 낮은 산화환원 전위

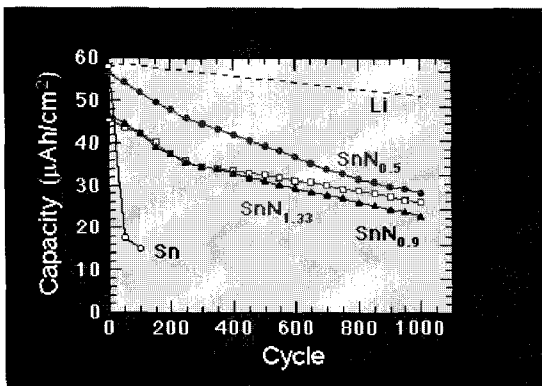


그림 4. Capacity retention properties of Li, Sn and SnNx compounds.



표 1. Characteristics of a few negative electrode materials for lithium battery.

Alloy	Specific capacity (Ah/g)	Volumetric capacity (Ah/cm ³)	Volume at charged state (m ³ /Ah)	Volume at discharged state (cm ³ /Ah)	Variation (%)
Li	3.861	2.06	0.485	-	-
Li ₂ Sn ₅	0.790	2.023	0.494	0.138	259
Li ₂ Si ₅	2.012	2.374	0.421	0.102	312
Li ₃ Sb	0.564	1.788	0.559	0.227	147
Li ₃ As	0.840	2.041	0.490	0.163	201
LiAl	0.790	1.383	0.723	0.373	94
LiC ₆	0.339	0.760	1.316	1.195	10

를 가진 WO₂[31,41], TiS₂[42] 또는 MoO₂[43] 같은 전이금속산화물이나 칼코지나이드를 포함하는 음극이 사용되었다. 이들 물질은 다소 낮은 비전하량을 나타내고, 산화물 양극과 조립될 경우 다소 낮은 셀 전압을 나타낸다. 그러나 이런 낮은 셀 전압(~1.5 to ~2 V)은 셀이 안전하게 작동하도록 하는데[43-45] 예를 들어 낮은 전압을 보이는 산화물인 TiO₂가 특별한 응용을 위해 연구 개발 중에 있다[46]. 최근에 산화물 음극 물질로 높은 비전하량을 가지는 LiMVO₄[47] (M=Co, Cd, Ni, Zn), MnV₂O₆[48] 또는 리튬/금속 질화물(nitride)[47-49]이 연구되고 있으나 이들 새로운 물질에 대한 실질적 우수성은 아직 평가 중에 있다. 전이금속 바나듐산화물(vanadate) M-V-O는 처음 Fuji사에 의해 제안되었고 그 후 몇몇 그룹에 의해 연구되었다[50]. Poizot 등은 리튬금속산화물의 반응성에 대해 고찰하였는데[51] 예를 들어 암반염 구조(Rock Salt Structure)를 가지고 리튬과 합금을 형성하지 않는 금속원소(M)를 가지는 MO형 화합물 (M=Co, Ni, Fe, Cu, Mn)은 카본보다 두 세 배의 저장용량을 가지고, 100 사이클까지 100%의 저장용량 보존성을 보인다. 전이금속산화물계 나노구조 음극이 최근 보고되고 있는데 3d-금속 당 2개 이상의 전자를 포함하는 CoO, CuO, NiO, Co₃O₄ 및 MnO와 같은 산화물들의 리튬에 대한 완전한 전기화학 환원은 비정질 Li₂O 매트릭스에 분산된 나노크기의 금속 클러스터(Cluster)로 구성된 복합체에서 나타난다[52]. 이들 전극의 나노복합 특성 때문에 '전환반응(Conversion Reaction)'으로 명명되는 반응은 대단히 가역적이다. 이런 새로운 결과

들은 산화물에 그치는 것이 아니라 황화물, 질화물, 플루오르화물에도 적용되며[53] RVO₄ (R=In, Fe)나 A_xMoO₃를 포함하는 복잡한 산화물의 리튬에 대한 비정상적인 반응성에 대해 잘 설명해준다[54,55]. 이런 전환 반응은 셀 전위가 양이온-음이온, M-X 결합 강도와 직접적으로 연관되어 있다는 사실 때문에 셀의 전압과 저장용량을 상호 조절할 수 있는 단서를 제공해준다. 약한 M-X 결합은 큰 전위를 나타내며 저장용량은 최고 산화수일 때 최고 저장용량을 보이는 것처럼 금속산화 상태와 직접적으로 관련이 있다. 따라서 음이온 뿐 만 아니라 Mn 및 Fe와 같은 저가의 원소에 기초한 금속의 특성과 그 산화수를 고려하면 특정 전위를 갖는 반응을 유추할 수 있다. 플루오르화물은 일반적으로 산화물, 황화물, 질화물보다 높은 전위를 나타낸다. 특히 전도성을 갖는 RuO₂와 같은 산화물에서 우수한 특성이 보고되었는데, RuO₂는 4e-를 포함하여 100% 가역적 전환 과정을 보여준다. 또한, 플루오르화물에서도 고무적인 결과가 보고되었으나[56-58] 아직 해결해야 할 문제점들이 많이 있다. 나노 수준에서의 향후 연구 방향은 근본적으로 무기물의 화학적/전기화학적 반응 경로를 바꾸는 것일 것이다[59] 이 점에서 많은 물질들이 리튬에 대한 기본적인 인터칼레이션 호스트로서의 기준을 만족시키지 못하기 때문에 배제되었으나 이제는 다시 고려해 볼 필요가 있다. 나노입자의 형상과 크기를 조절하면 많은 이점을 가져다 줄 것인데, 최근의 40-60 nm의 지름과 수 마이크로미터의 길이를 갖는 TiO₂-B 나노튜브(Nanotube)나 와이어(Wire)에 대한 보고에서도 알 수 있듯이 TiO₂-B 다형

체(Polymorph)는 리튬에 대한 매우 우수한 인터칼레이션 호스트로 알려져 있다.

카본 나노튜브는 음극으로서 개발되어왔는데 [60,61] 제조 단가가 경제성이 있는지 여부는 여전히 의문으로 남아있다. 나노입자나 나노구조 물질로 구성된 나노재료가 현재까지 보고되었으나 그 입자나 클러스터의 크기와 크기 분포를 조절하기가 어렵기 때문에 재현성있게 제조하기가 어렵다. 전해질과 과도한 부반응을 일으켜 저장용량 또는 저장수명을 감소시키는 큰 외부 표면적에 대한 잠재적인 결점이 입자가 나노도메인(Nanodomain)보다 훨씬 클 때에 발생한다고 보고되었다. 전해질과의 부반응을 감소 시키고 동시에 보다 높은 단위 부피당 에너지 밀도를 가질 수 있도록 하는 연구가 필요하다.

Thackeray 등에 의해 제안된 합금의 팽창문제를 완화하는 새로운 접근법은 Cu_6Sn_5 , InSb, Cu_2Sb 같은 Intermetallic 합금을 이용하는 것이며, 이들 Intermetallic 합금은 Sn 및 Sb 화합물에 대하여 리튬이 삽입된 Li_2CuSn 및 Li_3Sb 와 강한 구조적 친화력을 갖는다[7]. 특히, InSb 및 Cu_2Sb 전극은 리튬 탈삽입 과정에서 가역반응을 나타내므로 매우 유망한 후보 물질로써 InSb와 Cu_2Sb 전극은 250-300 mAh/g의 가역적 저장용량을 보인다. Intermetallic 화합물 전극 디자인에 대한 이러한 새로운 정연한 개념에도 불구하고, 리튬이 가역적으로 탈삽입될 수 있는 Cu_6Sn_5 는 리튬이온전지에서 유망한 합금형 음극이다[62]. 그 이유는 금속의 첨가가 유연한(Ductile) 합금을 형성하여 매우 감소된 부피 변화를 유발하기 때문이다[63,64].

화학반응성을 향상시키기 위해서는 입자 크기를 더욱 작게 만들어야 하는데, 이러한 연구는 입자 크기를 제한함으로써 전기화학론에서 가질 수 있는 유용한 효과를 극대화시킬 수 있다. 현재 연구 중인 나노입자 및 나노클러스터 시스템은 앞으로의 연구에서 좋은 성과를 보일 것으로 기대된다.

4. 결론

지금까지 벌크 재료에서 나노 재료로의 이동이

어떻게 전극의 특성을 변화시켜, 결국 에너지 저장과 전환에 대한 소자 성능을 변화시켰는지 살펴보았다. 작은 입자들 사이 계면에서의 공간-전하(Space-charge) 효과는 실질적인 성능 향상을 가져오며 작은 입자 크기에 의한 공간 제한(Spatial Confinement) 및 물질 표면의 영향이 여러 물질 특성에 상당한 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 따라서 리튬전지에 대한 연구는 나노물질을 연구하는데 필요한 재료 화학 및 표면 과학에 대한 발전을 이끌 것으로 기대된다.

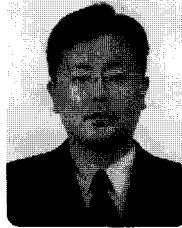
참고 문헌

- [1] Zhang et al. US Patent 10,207,445 2002.
- [2] K. Zaghib and X. Song, J. Power Sources 119-121 (2003) 8.
- [3] Doron Aurbach and Hanan Teller, J. Power Sources 119-121 (2003) 2.
- [4] A. Concheso and R. Santamaria, Carbon 44 (2006) 1762.
- [5] F. Beguin and F. Chevallier, Carbon 43 (2005) 2160.
- [6] K. Brandt, Solid State Ionics 69 (1994) 173.
- [7] K. Brandt, J. Power Sources 54 (1995) 151.
- [8] S. Basu, US Patent 4,423,125, 1983.
- [9] K. Brandt and R. Herr, GDCh-Monogr. 3 (1996) 429.
- [10] S. A. Megahed and W. B. Ebner, in Proc. of the 9th Annual Battery Conf. on Applications and Advances, Long Beach, CA 1994, p. 129.
- [11] B. Scrosati, Nature 373 (1995) 557.
- [12] Y. Asami, K. Tsuchuya, H. Nose, and S. Suzuki, in Progress in Batteries and Battery Materials, Vol. 14 (Ed: R. J. Brodd), JEC Press, Brunswick, OH 1995, p. 151.
- [13] C. N. Schmutz, J. M. Tarascon, A. S. Gozdz, P. C. Warren, and F. K. Shokoohi, in Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries (Eds: S. Megahed, B. M. Barnett, L. Xie), Electrochemical Society, Pennington, NJ 1995, PV94-28, 330.
- [14] D. Fouchard, L. Xie, W. Ebner, and S. Megahed, in Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries (Eds: S. Megahed, B. M. Barnett, L. Xie), Electrochemical Society, Pennington, NJ 1995, PV94-28, p. 349.

- [15] J.-M. Tarascon and M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable batteries. *Nature* 414, 359-367 (2001).
- [16] W. Wakihara and O. Yamamoto (eds) *Lithium Ion Batteries? Fundamentals and Performance* (Kodansha-Wiley-VCH, Weinheim, 1998).
- [17] W. van Schalkwijk and B. Scrosati (eds) *Advances in Lithium-Ion Batteries* (Kluwer Academic/Plenum, New York, 2002).
- [18] R. Creus, S. J., and R. M., *Solid State Ionics* 53-6 (1992) 641.
- [19] S. D. Jones and Akridge, J. R., *Solid State Ionics* 53-6 (1992) 628.
- [20] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. D. Evans, *Solid State Ionics* 135 (2000) 33.
- [21] M. Duclot and J. L. Souquet, *Journal of Power Sources* 97-8 (2001) 610.
- [22] J. L. Souquet and M. Duclot, *Solid State Ionics* 148 (2002) 375.
- [23] Martin Winter, Jurgen O. Besenhard, Michel E. Spahr and Peter Novak *Adv. Mater.* 10 (1998) 725.
- [24] Antonino Salvatore Arico, Peter Bruce, Bruno Scrosati, Jean-Marie Tarascon and Walter Van Schalkwijk *Nature*, 4 (2005) 366.
- [25] Huggins, R. A. in *Handbook of Battery Materials* (ed. Besenhard, J. O.) Part III, Chapter 4 (Wiley-VCH, Weinheim, 1999).
- [26] Winter, M. & Besenhard, J. O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallic and composites. *Electrochim. Acta* 45, 31-50 (1999).
- [27] Min-Sik Park, S. Rajendran, Yong-Mook Kang, Kyu-Sung Han, Young-Soo Han and Jai-Young Lee, *J. Power Sources* Issue 1, 158 (2006) 650.
- [28] J. R. Dahn, A. K. Sleight, H. Shi, B. M. Way, W. J. Weydanz, J. N. Reimers, Q. Zhong, U. von Sacken, in *Lithium Batteries: New Materials, Developments and Perspectives* (Ed: G. Pistoia), Elsevier, Amsterdam 1994, p.1.
- [29] Masaki Yoshio, Satoshi Kugino and Nikolay Dimov, *J. Power Sources* Issue 2, 153 (2006) 375.
- [30] L. Bai, US Patent 5,480,740 (1996).
- [31] K. M. Abraham, D. M. Pasquariello, E. B. Willstaedt, G. F. McAndrews, in *Primary and Secondary Ambient Temperature Lithium Batteries* (Eds: J.-P. Gabano, Z. Takehara, P. Bro), Electrochemical Society, Pennington, NJ 1988, PV88-6, p. 669.
- [32] J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, *J. Power Sources* 1997, 68 ± 69, 87.
- [33] T. Nohma, S. Yoshimura, K. Nishio, Y. Yamamoto, S. Fukuoka, M. Hara, *J. Power Sources* 1996, 58, 205.
- [34] Sanyo Electric, US Patent 4,820,599 (1989).
- [35] *JEC Battery Newslett.* 1989, 3, 15.
- [36] *Nippon Denki Shinbun*, March 11, 1996.
- [37] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, *Science* 1997, 276, 1395.
- [38] R. A. Huggins, in *Batteries for Portable Applications and Electric Vehicles* (Eds: C. F. Holmes, A. R. Landgrebe), Electrochemical Society, Pennington NJ 1997, PV97-18, p. 1.
- [39] I. A. Courtney, J. R. Dahn, *J. Electrochem Soc.* 1997, 144, 2045.
- [40] Z.P. Guo, Z.W. Zhao, H.K. Liu and S.X. Dou *Carbon*, Issue 7, 43 (2005) 1392.
- [41] E. J. Plichta, W. K. Behl, *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, 46.
- [42] B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* 1992, 139, 2776.
- [43] J. J. Auborn, Y. L. Barberio, *J. Electrochem. Soc.* 1987, 134, 638.
- [44] C. Tsang, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 520.
- [45] A. Concheso, R. Santamaria, C. Blanco, R. Menéndez, J.M. Jiménez-Mateos, R. Alcántara, P. Lavela and J.L. Tirado, *Carbon*, Issue 5, 43 (2005) 923.
- [46] M. Grätzel, *Chemtech* 1995, 67, 1300.
- [47] D. Guyomard, C. Sigala, A. Le Gal La Salle, Y. Piffard, *J. Power Sources* 1997, 68, 692.
- [48] Y. Piffard, F. Leroux, D. Guyomard, J.-L. Mansot, M. Tournoux, *J. Power Sources* 1997, 68, 698.
- [49] T. Shodai, S. Okada, S. Tobishima, J. Yamaki, *J. Power Sources* 1997, 68, 515.
- [50] Idota, Y. et al. *Nonaqueous battery*. US Patent No. 5,478,671 (1995).
- [51] Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L. & Tarascon, J.-M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode material for lithium-ion batteries. *Nature* 407, 496-499 (2000).
- [52] Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L. & Tarascon, J.-M. Nano-sized transition metal oxides as negative electrode material for lithium-ion batteries. *Nature* 407, 496-499 (2000).

- [53] Tarascon, J.-M., Grugeon, S., Laruelle, S., Larcher, D. & Poizot, P. In Lithium Batteries Science and Technology (eds Nazri, G.-A. & Pistoia, G.) Ch. 7, 220-246 (Kluwer Academic/Plenum, Boston, 2004).
- [54] Denis, S., Baudrin, E., Touboul, M. & Tarascon, J.-M. Synthesis and electrochemical properties vs. Li of amorphous vanadates of general formula RVO₄ (R = In, Cr, Fe, Al, Y) J. Electrochem. Soc. 144, 4099-4109 (1997).
- [55] Leroux, F., Coward, G. R., Power, W. P. & Nazar, L. F. Understanding the nature of low-potential Li uptake into high volumetric capacity molybdenum oxides. Electrochem Solid-State Lett. 1, 255-258 (1998).
- [56] Badway, F., Cosandey, F., Pereira, N. & Amatucci, G. G. Carbon metal fluoride nanocomposites: high capacity reversible metal fluoride conversion materials as rechargeable positive electrodes for Li batteries. J. Electrochem. Soc. 150, A1318-1327 (2003).
- [57] Li, H., Ritcher, G. & Maier, J. Reversible formation and decomposition of LiF clusters using transition metal fluorides as precursors and their application in rechargeable Li batteries. Adv. Mater. 15, 736-739 (2003).
- [58] Jamnik, J. & Maier, J. Nanocrystallinity effects in lithium battery materials. Aspects of nano-ionics. Part IV. Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 5215-5220 (2003).
- [59] Larcher, D. et al. Effect of particle size on lithium intercalation into α -Fe₂O₃. J. Electrochem. Soc. 150, A133-139 (2003).
- [60] J. Y. Eom, H. S. Kwon, J. Liu and O. Zhou, Carbon, Issue 12-13, 42 (2004) 2589.
- [61] Zhen Zhou, Xueping Gao, Jie Yan, Deying Song and Masahiko Morinaga, Carbon, Issues 12-13 42 (2004) 2677.
- [62] M.M. Thackeray, J.T. Vaughey, A.J. Kahaian, K.D. Kelper, R. Benedek, Electrochem. Commun. 1 (1999) 111.
- [63] J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, J. Power Sources 68 (1997) 87.
- [64] J. Yang, M. Wachtler, M. Winter, J.O. Besenhard, Electrochem. Solid State Lett. 2 (1999) 161.

저자약력



성명 : 최지원

◆ 학력

- 1989년 연세대 요업공학과 공학사
- 1994년 연세대 대학원 세라믹공학과 공학석사
- 2002년 연세대 대학원 세라믹공학과 공학박사

◆ 경력

- 1994년 - 현재 KIST 박막재료연구센터 선임연구원
- 2004년 - 2005년 미국 Cornell Univ., Visiting Scientist



성명 : 신동욱

◆ 학력

- 2003년 연세대 세라믹공학과 공학사
- 2003년 - 현재 연세대 대학원 신소재공학과 박사과정

◆ 경력

- 2006년 - 현재 KIST 박막재료연구센터 학생연구원



성명 : 윤석진

◆ 학력

- 1983년 연세대 전기공학과 공학사
- 1985년 연세대 대학원 전기공학과 공학석사
- 1992년 연세대 대학원 전기공학과 공학박사

◆ 경력

- 1988년 - 현재 KIST 박막재료연구센터 책임연구원
- 1995년 - 1996년 미국 Pennsylvania State Univ., Post Doc.
- 1995년 - 1996년 KIST 박막재료연구센터 센터장
- 2004년 - 2004년 미국 Pennsylvania State Univ., Visiting Professor