

탄소 및 복합계 리튬이차전지 음극

김형선, 정경윤, 조병원(한국과학기술연구원)

1. 탄소계 음극활물질

리튬 금속은 낮은 전위와 단위 무게당 높은 전기용량으로 인해 이차전지용 음극으로 가장 각광 받는 물질이며 사실상 지난 30여년간 리튬이차전지에서 음극으로 많이 이용되고 있는 물질이다. 그러나 계속되는 충·방전 과정에서 발생하는 리튬금속의 수지현상은 이차전지용으로서의 안전성과 싸이클 특성을 저해하는 요소가 되고 있다. 많은 연구자들의 광범위한 연구에도 불구하고 리튬금속이 이차전지로서 이용되기에는 아직까지 해결되어야 할 많은 문제점을 가지고 있다 하겠다. 90년대 초에 일본의 소니 에너지텍에서 리튬금속을 대신하여 리튬이차전지용 음극활물질인 hard carbon계 음극을 발표한 후 리튬이차전지는 그간 꾸준한 발전을 거듭하여 지금은 흑연계 음극활물질의 이론적인 용량에 근접하는 350mAh/g을 상회하는 용량을 실현시키고 있다. 탄소계 전극에서의 충·방전 과정은 리튬이온의 전착과 용해를 반복하는 리튬금속과는 다른 방법으

로 진행된다. 즉 리튬이온은 탄소 전극내로 삽입과 탈리를 반복하게 되는데 통상 이 과정을 intercalation/deintercalation 반응이라 부른다. 이 전기화학적인 반응은 탄소의 결정화도, 형태, 결정방향 등의 특성에 따라 영향을 받게 된다. 탄소는 몇 가지 동소체(allotrope)가 있지만 흑연과 불규칙한 배열 구조를 갖는 hard carbon 등이 실제적인 리튬이온전지용으로 이용되고 있다. 흑연은 sp^2 카본 원자의 육각형격자 모양의 그래핀(graphene)면으로 잘 배열된 전형적인 층상 물질이다. 이 층상구조는 결정구조의 c축을 따라 ABAB...순으로 van der Waals 힘으로 약하게 서로 결합되어 있다. 리튬이온은 이 c축을 중심으로 직각방향으로 이동을 하며 반응을 하게 된다. 흑연은 다시 천연흑연과 soft carbon을 2,400°C 이상으로 열처리함으로써 만들어지는 인조흑연으로 나눈다. 인조흑연은 soft carbon을 고온에서 열처리함으로써 제조되고 이 열처리 온도에 따라 soft carbon의 방전용량이 다르게 나타나는데 2,400°C 이상에서 열처리된 흑연은 300-370mAh/g의 방전용량을 가지나 1,800-2,000

〈표 1〉 Diffusion coefficients of lithium ion in various carbonaceous materials^[1]

시료	확산계수(cm ² /sec)	측정방법
petroleum coke powder	$2 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-9}$	GITT
pitch-based coke powder	$3 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-9}$	CPR, PSCA
synthetic graphite powder	$1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-11}$	Impedance, PSCA
natural graphite powder	$2 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-9}$	Impedance
natural graphite powder	$2 \times 10^{-5} \sim 10^{-8}$	Impedance
carbon fiber	$2 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-13}$	CPR
glassy carbon plate	$\sim 10^{-8}$	ECP

GITT : Galvanostatic intermittent technique, CPR : Current pulse relaxation,
PSCA : Potential step chronoamperometry, ECP: Electrochemical permeation

℃에서 열처리된 soft carbon은 불과 200mAh/g 내외의 용량을 나타낸다. 1,000℃이하에서 열처리 하면 500~1,000mAh/g의 높은 용량을 가지나 실제로 비가역적인 용량이 크게 작용함으로 통상 가역적인 용량이 큰 흑연을 사용하고 있다. 상대적으로 열처리를 통해 흑연화가 어렵고 불규칙한 결정구조를 갖는 hard carbon의 경우에는 고온 열처리를 하여도 방전용량이 200mAh/g이내이며 1,000℃부근에서 열처리하면 방전용량이 500~700mAh/g으로 높은 편이나 이 역시 비가역적인 용량이 크고 방전전압곡선이 흑연전극처럼 낮은 전위에서 평탄하지 않고 높은 전위에서 기울기를 갖고 방전되기 때문에 현재는 리튬이온전지용으로는 많이 채택되지 않고 있다. 탄소 음극내로 전기화학적인 리튬의 intercalation 반응은 전해액내에서의 리튬이온의 확산, 전극과 전해액 사이에서 형성된 계면에서의 리튬이온의 이동과 전하이동, 탄소 전극내로 확산 등의 여러 가지 과정을 거치게 된다. 카본 전극 내에서 리튬이온은 전자에 의해 중

성화 되고 전자의 유동성은 리튬이온의 유동성보다 훨씬 크기 때문에 탄소 내에서 전기장에 의한 전하이동 요소는 무시된다. 따라서 탄소 전극 내에서 리튬이온의 물질전달 요소만 고려되고 전극 내에서의 확산은 매우 느리기 때문에 확산속도가 전지 반응을 지배하게 된다. 이 확산속도는 전지의 성능을 결정하는 중요한 요소가 되고 <표 1>과 같이 탄소전극의 구조에 따라 좌우된다.

탄소전극에서 형성된 표면막은 리튬 intercalation반응의 안정화 및 가역성의 정도에 상당한 영향을 끼친다. 이 표면막은 전극과 전해액의 분해반응에 의해 발생되며 리튬금속이나 다른 귀금속전극에서 형성되는 표면막과 유사하다. 최소한의 비가역적인 용량으로 표면막이 형성되는 것이 바람직한데 이것은 탄소전극과 전해액의 조성에 따라 차이가 나고 있다. 이 표면막은 통상 solid electrolyte interface(SEI) 라고도 불리는데 지속적인 전해액의 분해를 억제하고 리튬이차전지의 안전성과 싸이클 특성을 향상

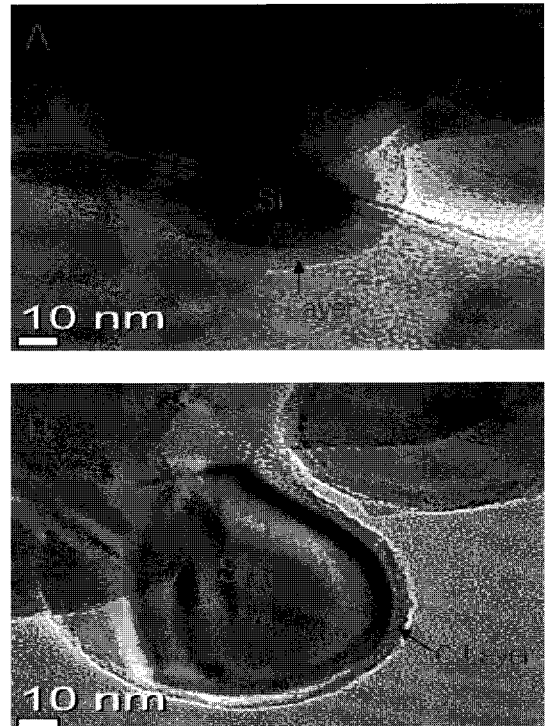
시키는 역할을 하게 된다. 주로 리튬이차전지에 사용되는 propylene carbonate (PC)를 흑연전극에 이용할 경우 PC가 흑연전극내로 같이 co-intercalation 되면서 흑연전극의 표면을 계속 파괴하게 되고 이는 전지의 사이클 특성을 저하시키는 요인이 된다. 따라서 리튬이차전지에 흑연음극을 이용할 경우에는 ethylene carbonate(EC)를 기본으로 한 전해액이 채택되고 있다. 많은 연구자들의 노력에도 불구하고 SEI의 조성, 안정성과 그것이 전지에 미치는 영향들, 특히 안정성에 대한 연구들이 논의 되고 있으나 아직까지 논쟁의 여지가 많다. 또한 하이브리드 전지자동차를 위한 대용량 리튬이온전지의 출력밀도를 향상시키기 위해서라도 앞에서 언급된 여러 종류의 탄소 전극내에서의 확산계수를 정확히 측정할 수 있는 방법들이 양극 전극과 더불어 개발되어야 할 것으로 사료된다.

II. 실리콘계 음극활물질

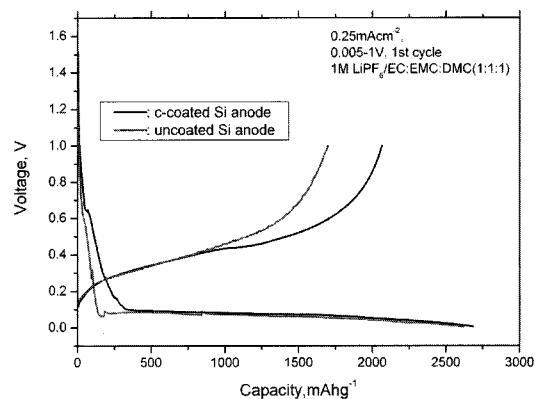
탄소계 전극의 이론적인 용량 한계를 극복하기 위한 가장 유망한 음극활물질 중의 하나가 실리콘 음극활물질이다. 실리콘계 음극활물질의 이론적인 전기용량은 4,200mAh/g으로 흑연계 음극활물질의 용량에 비해 10배 이상 크다. 이는 실리콘 1몰(mol)이 4.4몰(mol)의 리튬을 흡장할 수 있고 또한 리튬이 실리콘내로 삽입되거나 탈리되는 전위구간이 0.5V vs Li/Li⁺ 이내에서 이루어지기 때문에 에너지밀도 측면에서 전위상승에 따른 손실 없이 충·방전용량의 증가에 의한 전지의 에너지 밀도 상승을 구현시킬 수 있다.

그러나 이 같은 장점에도 불구하고 상용화에 가장 걸림돌이 되는 것은 충·방전 중에 발생하는 실리콘의 높은 부피 변화율(-300%)로 인한 실리콘 구조변화 때문에 지속적으로 전지의 사이클 성능을 유지하는 것이 어렵다는 점이다. 따라서 이 문제를 극복하기 위한 연구가 중점적으로 연구되고 있는데 현재로는 보다 더 작은 크기인 나노 크기의 실리콘입자를 사용하는 방법^[2]과 실리콘 입자 표면을 카본이나 금속첨가 등의 표면개질방법으로 실리콘의 반도체적 성질을 도전체로 전환시키는 방법^[3,4], 혹은 실리콘 박막전극^[5] 등을 통해 개선하려는 연구가 최근의 추세이다. 나노 크기의 실리콘 입자를 사용하는 방법은 충·방전에 따른 실리콘 입자의 기계적인 스트레스를 줄이는 가장 효과적인 방법이나 이것만으로는 완전히 전지의 사이클 성능 문제를 해결하기가 어렵다. 따라서 다소 용량의 감소를 감수하고 기존의 흑연계 음극활물질과 일정비율로 혼합한 형태인 복합형 음극활물질을 이용하는 것이 바람직하다. 통상 전체 음극활물질 비중에서 실리콘의 함량이 30%이내로 조절하는 것이 사이클 성능면에서 우수한 결과를 나타내는 것으로 보고되고 있다^[6]. 한편으로는 실리콘 합금을 이용하는 방법들이 추진되고 있는데 주로 코발트, 니켈, 철 등의 금속과의 합금형태로 이용되고 있다. 이들 합금재료는 기계적인 방법으로 제조되고 있으며 순수한 실리콘 음극활물질에 비해 전지 성능이 대폭 향상되는 것으로 보고되고 있다^[7,8]. 이 경우 니켈이나 코발트 등의 원소는 리튬에 비활성적이고 단지 실리콘만이 리튬과 반응하여 Li_xSi 형태의 합금을 형성시

킨다. 전기화학적으로 형성된 Li_xSi 합금형태에서 리튬은 원자 상태가 아니고 이온 상태로 존재하게 된다. 따라서 실리콘은 Si-1 가 되기 위해 전자를 받아들여게 된다. 첫 번째 방전 후에, 즉 리튬이 합금 전극으로부터 빠져 나올 때 니켈과 실리콘은 원소 형태로 유지되고 이 경우에 니켈은 계속되는 충·방전 과정에서 Li_xSi 형성을 유지하기 위한 완충 매트릭스로 작용하게 된다. 이 같은 완충작용으로 인해 합금형태의 실리콘 전극은 합금입자의 구조적인 변화를 방지하고 우수한 사이클 성능을 나타나게 된다. 실리콘 입자의 표면을 개질 하는 방법으로 자주 사용되는 카본 코팅방법은 매우 다양하게 실시되고 있다. 일반적인 방법은 탄화수소가스를 불활성 분위기에서 열처리하는 방법이 실시되고 있는데 열처리 조건에 따라 실리콘 나노입자 표면을 고배율의 투과전자현미경으로 관찰하면 수 나노크기의 탄소층이 <그림 1>과 같이 형성되어있고 이와 같이 형성된 탄소층은 실리콘 음극활물질의 이용률을 <그림 2>와 같이 향상시킬 뿐만 아니라 사이클 성능도 향상시킨다^[9]. 실리콘 박막의 경우 결정상(crystalline)의 실리콘 입자전극에 비해 비교적 양호한 사이클 특성을 지니고 있는데 이는 주로 박막형태의 실리콘 전극은 주로 비정질상(amorphous)구조로 되어 있기 때문이다. 비정질상 실리콘은 physical vapor deposition (PVD) 방법에 의해 구리나 티타늄 기관상에 증착되며 이때 기관 종류나 기관의 표면 상태에 따라 전기화학적 특성이 달라진다. 또한 티타늄, 니켈, 마나뎀, 몰리브덴 등의 완충층(buffer layer)



<그림 1> Carbon layer formed on the nanosized silicon powder at different heat treatment time(A : 10h B : 7h)

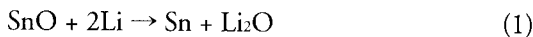


<그림 2> Charge/discharge voltage curves of carbon-coated Si anode and uncoated Si anode at the first cycle(lithium counter electrode)

을 실리콘 박막상에 다중층(multi layer)으로 증착함으로써 사이클 특성을 개선할 수 있으며 열처리 방법에 의해 실리콘과 완충층간의 계면에 새로운 합금형태의 화합물을 형성시켜 전지의 안정성을 향상시킬 수 있다.

III. 주석계 음극활물질

주석계 음극활물질도 이론적인 전기용량이 990mAh/g으로 흑연전극에 비해 2.7배 정도로 크기 때문에 실리콘계 활물질과 더불어 흑연전극을 대체할 수 있는 유망한 음극활물질의 하나이다. 그러나 실리콘 활물질과 같이 충·방전 시에 부피변화에 의하여 활물질 입자간의 분쇄로 인한 전기적인 접촉의 손실과 초기에 50%에 가까운 비가역적인 방전용량으로 인해 리튬이차전지용으로 범용화에 걸림돌이 되고 있다. 또 다른 주석계 음극활물질로는 SnO, SnO₂, SnSiO₃ 등의 산화물 형태의 활물질을 들 수 있는데 SnO 화합물의 경우, 이론적인 전기용량은 876mAh/g으로 다음과 같이 두 단계의 과정을 거쳐 반응이 완성된다.



첫 번째 단계는 SnO 활물질의 환원단계로 나노크기의 주석과 Li₂O 매트릭스를 형성하고, 두 번째 단계로는 환원된 Sn과 리튬과의 합금반응으로 구성된다. 첫 번째 단계에서 생성된 Li₂O 매트릭스는 초기에는 부피 변화

에 의한 주석의 분쇄를 막을 수 있으나 사이클이 진행됨에 따라 주석이 서로 응집하게 되고 이에 따라 Li₂O 매트릭스는 음극 활물질의 부피 변화에 대한 제어 역할을 상실하게 된다. 이 같이 주석들이 응집하는 것을 방지하기 위해 B₂O₃, P₂O₅와 같은 “spectator-ions”을 첨가하여 주석의 응집 현상을 막고 급격한 방전용량의 손실 없이 안정적인 사이클이 진행 되도록 하는 역할을 한다^[10]. 한편 주석계 활물질도 흑연 활물질과 함께 불활성 분위기에서 장시간 ball-milling 방법으로 복합 음극활물질을 제조하거나 다른 금속과의 합금 제조, 주석계 산화물에 대한 불소 도핑 등의 방법으로 전기전도도를 향상시켜 가역적인 전기용량을 증가시킨다. 주석계 음극 활물질도 전극과 전해액 사이에서 형성된 SEI 특성에 따라 전지 성능의 영향을 주게 된다.

주석계 음극에서 형성된 SEI는 카본전극에서 형성된 SEI와는 다르게 작용한다. 흑연 전극에서는 용매의 co-intercalation 현상 때문에 주로 EC를 이용한 용매를 사용하게 되나 실리콘과 리튬으로 구성된 합금 전극에서는 이 같은 용매의 co-intercalation 현상이 배제되기 때문에 PC가 포함된 전해액을 사용해도 무방하다. 그러나 충·방전 시에 전극의 부피변화에 의한 SEI의 균열 현상은 고려되어야만 하기 때문에 부피변화에 유연한 이상적인 SEI를 형성 시키는 것이 바람직하다. 이를 위해 ionic surfactants, aromatic surfactants, polymer surfactants 등과 같은 다양한 종류의 계면 활성제와 같은 첨가제 등이 개발되고 있다^[11]. <표 2>는 주석계 음극활물질들에 대한 전기화학적인 특성을

〈표 2〉 The electrochemical properties of various tin-based anode materials in comparison to graphite^[12]

Anode material	Lithiated anode material	Specific capacity (mAh/g)	Cycling stability
Graphite(C ₆)	LiC ₆	339.2	good
Sn	Li _{4.4} Sn	790.2	poor
SnO	Li _{4.4} Sn/Li ₂ O	658.4	fair
SnO ₂	Li _{4.4} Sn/2Li ₂ O	564.2	fair
TCO	Li _{4.4} Sn/Li ₂ O	475.8	good
Sn ₂ Fe	2Li _{4.4} SnFe	665.6	poor
Sn ₂ Fe/SnFe ₃ C	0.25(2Li _{4.4} SnFe)/ 0.75(SnFe ₃ C)	188.8	good
Sn/SnSb	0.88(Li _{4.4} Sn)/ 0.12(Li ₃ Sb)	764.1	fair

나타낸 것으로서 tin composite oxide(TCO)의 경우에 비활성 물질의 비중이 커짐에 따라 방전용량은 감소하나 사이클 특성은 향상되는 것을 보여주고 있다. Sn/SnSb 합금 형태의 음극활물질은 전체적으로 전기화학적으로 반응하기 때문에 방전용량은 높으나 사이클 특성은 TCO에 비해 다소낮아지는 특성을 나타내고 있다. 그러나 앞으로 이러한 합금형태의 활물질개발과 더불어 전해액 조성의 최적화, SEI 형성과정, 적합한 전극 porosity, 3차원 전극 집전체의 개발 등의 연구가 병행되면 차세대 전지의 음극활물질로 적용 가능성이 유망할 것으로 전망된다.

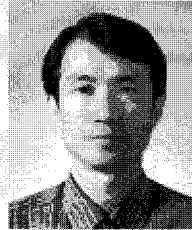
참고문헌

- [1] Z. Ogumi and M. Inabe in *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, pp. 79-101, 2002.
- [2] I.S. Kim, G.E. Blomgren, and P.N. Kumta, "Si-SiC nanocomposite anodes synthesized using high-energy mechanical milling", *J. Power Sources*, v. 130, pp. 275-280, 2004.
- [3] N. Dimov, S. Kugino, and M. Yoshio, "Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantage and limitations", *Electrochimica Acta*, v. 48, pp. 1579-1587, 2003.
- [4] J.H. Kim, H.S. Kim, H.J. Sohn, "Addition of Cu for carbon coated Si-based composites as anode materials for lithium-ion batteries", *Electrochemistry Communications*, v. 7, pp. 557-561, 2005.
- [5] V. Baranchugov, E. Markevich, E. Pollak, G. Salitra and D. Aurbach, "Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for Li-ion batteries

in ionic liquid electrolytes”, *Electrochemistry Communications*, v. 9, pp. 796-800, 2007.

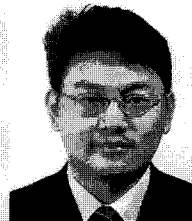
- [6] N. Dimov, S. Kugino, and M. Yoshio, “Mixed silicon-graphite composites as anode material for lithium ion batteries”, *J. Power Sources*, v. 136, pp. 108-114, 2004.
- [7] G.X. Wang, L. Sun, D.H. Bradhurst, S. Zhong, S.X. Dou and H.K. Liu, “Nanocrystalline NiSi alloy as an anode material for lithium-ion batteries”, *J. Alloys and Compounds*, v. 306, pp. 249-252, 2000.
- [8] H.Y. Lee and S.M. Lee, “Graphite-FeSi alloy composites as anode materials for rechargeable lithium batteries”, *J. Power Sources*, v. 112, pp. 649-654, 2002.
- [9] H. Kim, K. Chung, S. Oh and B. Cho, “Structural analysis of carbon-coated silicon/graphite composite anode for lithium secondary batteries”, *The Proceedings of the 211th Meeting of the Electrochemical Society*, Abstract No. 201, Chicago, USA, 2007.
- [10] J. Read, D. Foster, J. Wolfenstine and W. Behl, “SnO₂-carbon composites for lithium-ion battery anodes”, *J. Power Sources*, v. 96, pp. 277-281, 2001.
- [11] M. Wachtler, J.O. Besenhard and M. Winter, “Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium-ion cells”, *J. Power Sources*, v. 94, pp. 189-193, 2001.
- [12] M. Winter and J. O. Besenhard, “Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites”, *Electrochimica Acta*, v. 45, pp. 31-50, 1999.

저자소개



김형선

1980년 2월 서울시립대 화학공학과 졸업
 1985년 2월 고려대 대학원 화학공학과 졸업(석사)
 1996년 8월 고려대 대학원 화학공학과 졸업(박사)
 1986년 1월-2007년 2월 한국과학기술연구원 연구원
 2007년 3월-현재 한국과학기술연구원 선임연구원
 2007년 7월-2007년 10월 호주 울론공 대학 기술훈련
 주관심 분야 : 전기화학, 리튬이차전지용 전극 소재 및
 고분자 전해질



정경운

1998년 2월 연세대학교 금속공학과 졸업
 2003년 2월 연세대학교 대학원 금속공학과 졸업(박사)
 2003년 2월-2004년 1월 연세 나노기술연구단, 박사
 후 연구원
 2004년 1월-2006년 2월 Brookhaven National
 Laboratory(USA),
 Research Associate
 2006년 3월-현재 한국과학기술연구원 선임연구원
 주관심 분야 : 전기화학, 리튬이차전지용 전극소재,
 전극소재의 in situ 분석

저자소개



조 병 원

1980년 2월 서울대학교 화학공학과 학사
1982년 2월 KAIST 화학공학과 석사
1987년 8월 KAIST 화학공학과 박사
1982년 3월-1987년 8월 KIST 연구원
1987년 9월-1994년 2월 KIST 선임연구원
1994년 3월-2007년 11월 KIST 책임연구원((현)이차
전지연구센터 센터장)
주관심 분야 : 이차전지, 태양전지, 전기화학