

리튬이차전지용 양극재 개발 동향

박홍규*

LG화학기술연구원 배터리 연구소

(2008년 8월 12일 접수 : 2008년 8월 19일 채택)

The Research and Development Trend of Cathode Materials in Lithium Ion Battery

Hong-Kyu Park*

Battery Research & Development, LG Chem, Ltd. / Research Park

(Received August 12, 2008 : Accepted August 19, 2008)

초 록

리튬이차전지용 양극재는 전지 성능발전과 더불어 다양하게 발전되어 왔다. 처음으로 채용된 LiCoO_2 는 초기의 부족한 성능을 도핑이나 표면개질이라는 기술을 채용하여 지속적인 발전을 거듭하면서 최근 4.3 V에 가까운 충전전압에서도 적용 가능하게 되었다. 한편으로 응용기기가 복잡해지면서 요구되는 특성도 한층 강화되었다. 높은 작동전압 뿐만 아니라 고용량이 요구되면서 새로운 재료에 대한 연구개발이 시작되었고, 그 중에서도 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 등 다양한 재료들이 개발되기에 이르렀다. 최근에는 고유가에 따라 전기자동차용 개발이 활발해지면서 고안전성의 새로운 재료가 필요하게 되었고, 이러한 요구에 수렴하여 LiMn_2O_4 , LiFePO_4 와 같은 안전성이 매우 우수한 재료가 개발되었다. 향후 양극재 부분은 이외에도 다양한 상들이 고용량과 동시에 안전성이 뛰어난 고용체를 이루고 있는 복합체 양극재를 비롯하여 다양한 재료들이 개발될 것으로 여겨진다.

Abstract : The cathode materials for lithium ion battery have been developed in accordance with the battery performance. LiCoO_2 initially adapted at lithium ion battery is going to be useful even at the charging voltage of 4.3 V by surface treatment or doping which drastically improved the performance of LiCoO_2 . On the other hand, the complicate and multiple functions of recent electronic equipments required higher operational voltage and higher capacity than ever, which is going to be driving force for developing new cathode materials. Some of them are $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$. Other new type of cathode materials having high safety is also developed to apply for HEV (hybrid electrical vehicle) and power tool applications. LiMn_2O_4 and LiFePO_4 are famous for highly stable material, which are expected to give contribution to make safer battery. In near future, the various materials having both capacity and safety will be developed by new technology, such as solid solution composite.

Keywords : Cathode, Materials, Performance, Lithium, Battery.

1. 서 론

리튬이차전지는 충전시 리튬을 제공하는 양극물질

과 리튬을 받아들이는 음극물질, 리튬이온 전달 매개체인 전해질, 양극과 음극을 분리시켜주는 분리막 및 기타 부품으로 이루어진 에너지 저장기이다. 높은 에너지 밀도와 구동전압으로 최근 휴대폰 등을 비롯한 정보전자 기기에 있어서 소리뿐만 아니라 화면전

*E-mail: hkpark1@lgchem.com

달을 해주는 주요 에너지 원이며 향후 자동차를 비롯한 산업 전반에 걸쳐서 다양하게 응용될 것으로 예상된다.¹⁻⁵⁾ 최근 정보통신기기의 급속한 발달과 더불어 리튬이차전지 시장도 빠른 속도로 증가하고 있다. 리튬이차전지는 1991년 소니(Sony)가 처음으로 상용화한 이래 전지의 구조를 비롯하여 부품 및 소재개발을 바탕으로 지속적인 발전을 거듭하여 그 성능이 매년 10% 이상의 빠른 속도로 향상되어 왔고, 현대인의 생활에서는 없어서는 안될 중요한 부품이 되었다.

리튬이차전지는 제조공정이 길고 복잡하기 때문에 다양한 학문과 기술의 종합적 산물이라고 해도 지나치지 않다. 특히 원료에서부터 전지 제조의 전체공정을 살펴보면 기계적인 조립과정으로 얻어진 제품에 반도체적인 특성을 부여하는 격이기 때문에 전지제조공정이 더욱 어렵다고 할 수 있다. 최근 잘 발달된 자동화 공정을 이용하여 전지의 특성이 크게 향상되었으며, 리튬이차전지의 구동전압, 성능 등 다양한 특성들은 구성요소 중 양극재에 의해 가장 많은 영향을 받는다. 따라서 리튬이차전지 분야에서 새로운 양극재를 개발하려는 다양한 시도들이 진행되어 왔으며,¹⁻²⁰⁾ 본 고에서는 이들 양극재와 그 관련기술에 대해서 간략히 소개하고자 한다.

2. 리튬이차전지용 양극재

2-1. 양극재의 발전 동향

리튬이차전지의 구성요소 중에서 양극재는 전지 내에서 전지의 용량 및 성능을 좌우하는데 중요한 역할을 한다. 소니(Sony)가 초기에 사용한 양극재는 LiCoO₂ 리튬금속 복합산화물로서, 리튬이차전지의 개

발초기부터 주요 양극재로 사용되어 왔다.⁶⁻⁹⁾ LiCoO₂는 높은 전위와 리튬이온 확산계수 및 용량을 가지고 있어 리튬이차전지의 지속적인 발전가능성을 열어 놓았으며 현재까지도 좋은 성능을 보여주고 있다.

한편 응용기기의 성능도 급속도로 발전하여 기기의 경량화, 복합화 고성능화가 추구하고 있고 그 에너지 원인 리튬이차전지도 요구되는 에너지가 증가하면서 고용량화 및 고성능화를 위한 재료개발에 많은 관심이 집중되고 있다.¹⁰⁾ 그 중에서도 LiNiO₂는 70% 이상의 리튬이 가역적으로 충·방전할 수 있어 대표적인 고용량 재료로서 알려져 많은 연구가 진행되었으나 충전시 불안정한 결정구조로 인해 전지의 안전성이 취약하다. LiMn₂O₄ 스피넬은 용량은 조금 낮지만 구조적으로 안정하여 전지의 안전성을 향상시킬 뿐만 아니라 LiCoO₂의 높은 가격 문제를 해결할 수 있어서 대체재료로 각광받아 왔다.^{11,12)} 이 스피넬은 산소가 α-NaFeO₂ 층상 구조와 비슷한 입방조밀충진 구조를 가지지만 충전상태에서도 안정한 구조를 유지하고 있어서 전지의 안전성이 향상되는 특성으로 보였다. 그러나 이 재료는 용량의 한계를 극복하지 못할 뿐만 아니라 Mn이 전해액으로 용출되어 나오면서 고온성능이 열악하다는 연구가 발표되면서 상용화의 개발이 지연되거나 중단되었다.^{11,12)} 최근에는 HEV등과 같은 중 대형 전지에서 전지의 안전성이 중요시 되는 응용 분야에서 다시 주목을 끌고 있으며 또한 고온성능을 개선하기 위한 다양한 연구도 진행되고 있다.¹³⁻¹⁵⁾

이러한 노력에도 불구하고 LiCoO₂를 대체할 만한 양극재가 개발되지 못하였지만 일본의 Ozuku교수팀은 최근에는 LiCoO₂, LiNiO₂ 및 LiMn₂O₄의 장점을 혼합한 3성분계 Li[NiMnCo]O₂ 양극재에 대해서 광범위한

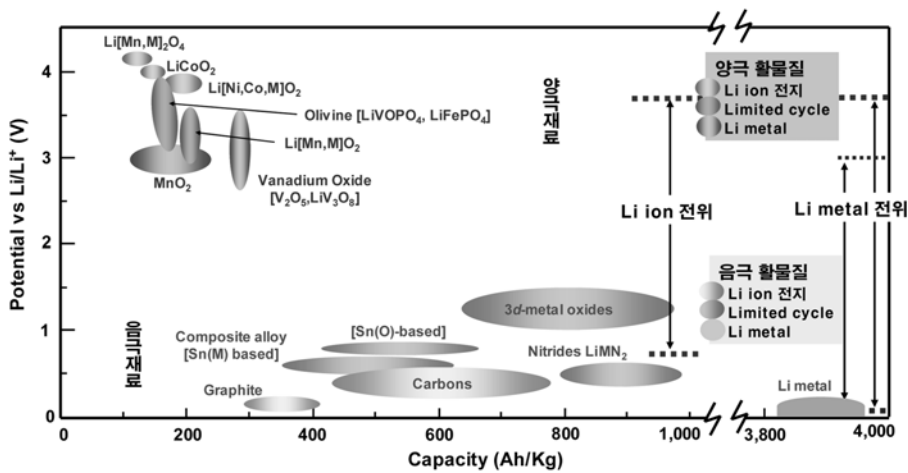


Fig. 1. 양극 및 음극활물질의 전극전위와 용량과의 관계⁵⁾.

연구를 통하여 새로운 특징들을 발표하였다.¹³⁻¹⁵⁾ 이 재료는 Co를 부분 대체함으로써 가격을 낮출 수 있으며, Mn을 사용함으로써 안전성을 향상시키고, Ni를 사용함으로써 용량을 증가시킴으로써 기존에 노출되었던 문제를 일부 해결하고 있다. 이외에도 지구상에 가장 풍부하며 환경친화적인 원소인 Fe(철)을 포함하고 있는 비산화물 양극재인 올리빈 LiFePO₄에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다.¹⁶⁻²⁰⁾ 특히 이 재료는 평균구동전압은 기존에 비해 약 0.2 V정도 낮지만 안전성이 매우 우수하여 특히 자동차용이나 전동공구용 등 에너지가 큰 전지에서의 응용이 기대되고 있다. Fig. 1은 지금까지 연구된 3~4 V 영역의 주요 양극활물질의 전극 전위를 용량과 함께 나타내었다. 다음에서 이들 주요 양극재에 대해서 보다 더 구체적으로 살펴보고자 한다.

2-2. 양극의 구성

서론에서 언급한 양극재가 실제 전지에 사용되기 위해서는 전극으로 구성되어야 한다. 이를 양극전극이라고 하며 전극의 구성요소로는 활물질인 양극재, 전기가 모이는 집전체, 전자전도 통로인 도전재 및 전극 내에서 구성요소들에 대해 결합력을 제공하는 바인더로 구성된다. 전극을 만드는 공정은 양극재 도전재 및 바인더를 일정한 비로 혼합한 후 유기용매인 NMP(N-methyl pyrrolidone)를 사용하여 슬러리를 제조한 후 집전체에 코팅 및 건조하여 얻어진다. 우수한 전극을 만들기 위해서는 슬러리 공정과 코팅공정에 대한 충분한 이해가 바탕이 되어야 하며, 레올로지(rheology) 및

유체 역학에 대한 지식도 필요하다. 특히 전극용 슬러리에서는 여러가지 고형분들이 섞여 있고 또한 고형분이 50% 이상으로 높기 때문에 유체특성에 대한 이론적인 접근이 쉽지 않다. 따라서 다양한 경험을 바탕으로 한 know-how가 많을 수 밖에 없으며 전극의 특성은 양극재의 종류, 전극 formula, 기기의 종류 등에 따라 달라질 뿐만 아니라 심지어 전지를 만드는 기업의 능력 및 문화에 따라서도 그 방법이 조금씩 차이가 날 수 도 있다.

전극에서의 최대목적은 주어진 공간 내에 최대한의 용량을 구현하는 것이기 때문에 성능을 저해하지 않는 범위 내에서 양극재의 적재량을 최대로 하여 전극 밀도를 높이는 것이다. 이러한 전극밀도는 양극재의 특성에 의해서도 많이 좌우된다. 특히 입자크기, 크기 분포, 입자의 밀도(탭 밀도, 진밀도)등은 중요한 요소이기 때문에 연구단계에서부터 이러한 요소들에 주의를 기울여야 한다. Fig. 2는 리튬이차전지의 전극 및 전지제조공정에 대한 모식도이다.

양극전극은 슬러리를 알루미늄 호일과 같은 집전체에 코팅한 후 압연하여 원하는 크기로 재단(slitting)함으로써 얻어진다. 좋은 성능을 얻기 위해서는 전극의 코팅상태가 균일하여야 하며 불균일한 전극은 전지를 구성할 경우 음극과의 부분적 전하균형이 맞지 않아 전지의 성능을 나쁘게 할 수 있다.

2-3. 층상구조 금속산화물 양극재

층상구조를 갖는 LiMO₂ (M: 전이금속) 형태의 리튬

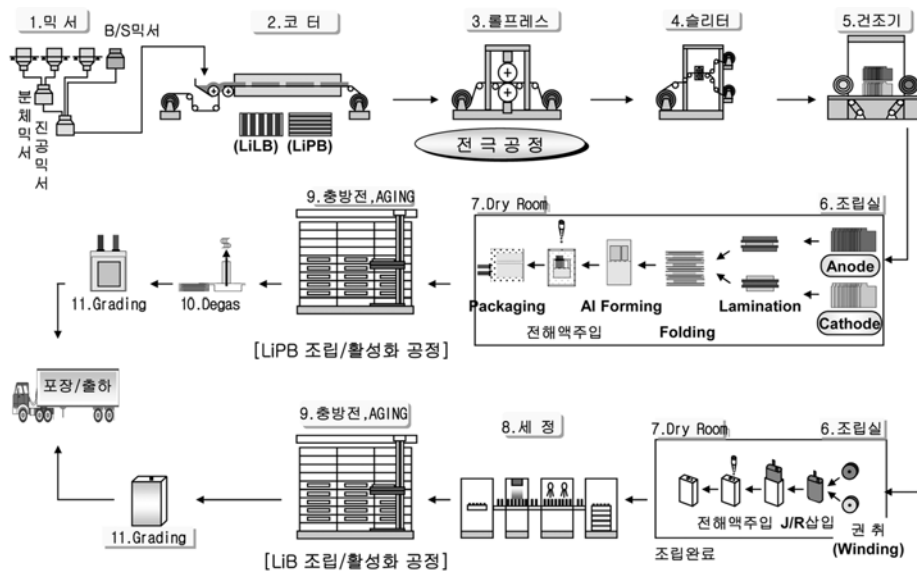


Fig. 2. 리튬이차전지 제조공정 모식도.

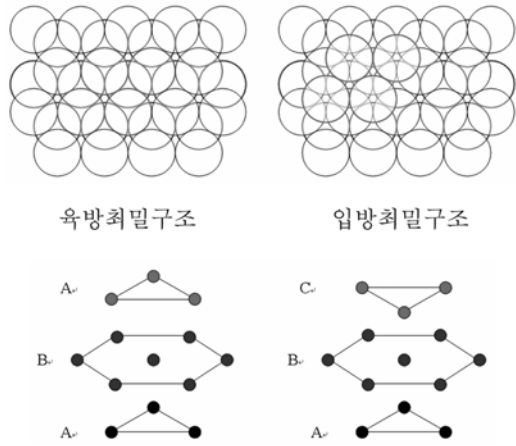


Fig. 3. 가장 치밀한 산소 층 쌓기 방법 .

금속산화물은 산소원자의 배열방법에 따라 구조가 달라지며 산소 층을 가장 치밀하게 쌓는 방법에 따라 Fig 3 처럼 ABABAB의 육방최밀층진 배열과 ABCABC의 입방최밀층진 배열이 있다. 이 구조들은 최고로 밀집된 층진 구조를 형성하며 산소들 사이에 사면체 틈새 자리와 팔면체 틈새자리를 형성한다.

두 구조에서 결정의 기본단위인 단위세포(unit cell) 내에 존재하는 산소가 n 개이면 $2n$ 개의 사면체 틈새자리와 n 개의 팔면체 틈새자리가 존재하므로 층상형 $LiMO_2$ 에는 4개의 사면체 자리가 2개의 팔면체 자리가 있다. 일반적으로 3d 전이금속(Co, Ni, Mn)의 산소이온에 대한 이온 반경비는 0.5397~0.7024이며 리튬이온은 0.7143이기 때문에 기하학적으로 $LiMO_2$ 에서 2개의 팔면체 자리들은 전이금속과 리튬이온으로 채워진다. 이 경우 팔면체 자리와 사면체 자리는 서로 가깝기 때문에 사면체 자리에 추가로 리튬이온을 삽입시키기 어렵게

된다. 즉 ABCABC의 입방최밀층진 구조의 팔면체 자리를 리튬이온과 전이금속이 50%씩 차지하게 된다. 이 구조는 단위세포 내에서 MO_2 층이 세 번 반복될 때마다 리튬이 팔면체 자리를 차지하면서 반복되기 때문에 O3-구조라고 한다.²¹⁾

산소로 배열된 두 최밀층진 구조의 에너지는 같지만 전이금속이 팔면체 자리의 50%를 차지하게 되면, 전이금속과 산소에 의해 형성된 팔면체 MO_6 들 간의 정전기적 상호작용에 의해 최밀층진 구조에 있어서 에너지의 차이가 발생하게 되어 실제로 두 구조에서 MO_6 팔면체들은 2차원적인 모서리 공유로 연결된 MO_2 층을 형성한다. 2차원 모서리 공유는 층상구조를 형성할 뿐만 아니라 직접적인 M-M 상호작용으로 전자 전도도를 향상시키고 층·방전에 따른 부피변화를 감소시키는 효과도 있다. 따라서 일반식 $LiMO_2$ 화합물들은 리튬, 전이금속, 산소가 암염(rock salt) 구조의 [111] 면을 따라 규칙적인 O-Li-O-M-O-Li-O-M-O 배열을 갖는 층상 구조를 형성한다. Fig. 4는 전형적인 층상구조인 R-3m의 구조를 보여주며 금속산화물로 된 Slab 층과 이들 층 사이를 리튬 층이 차지하는 교대구조를 이루고 있다.

MO_2 (M = Co)층 내부는 강한 이온결합을 형성하며, MO_2 와 MO_2 층 사이에는 쿨롱 반발력이 작용하기 때문에 리튬이온은 삽입·탈리가 가능하며 2차원 평면을 따라서 확산하므로 이온전도도가 크게 된다.

2-3-1. $LiCoO_2$ 양극재

R-3m 능면정계(rhombohedral) 구조를 가진 $LiCoO_2$ 는 제조가 쉬워 대량 생산이 용이하고, 신뢰성이 높기 때문에 비싼 원료임에도 불구하고 현재 상용화된 리튬이차전지의 주요 양극재로 사용되고 있다. 800°C 이상에서 합성할 경우 층상구조의 $LiCoO_2$ 가 형성되며

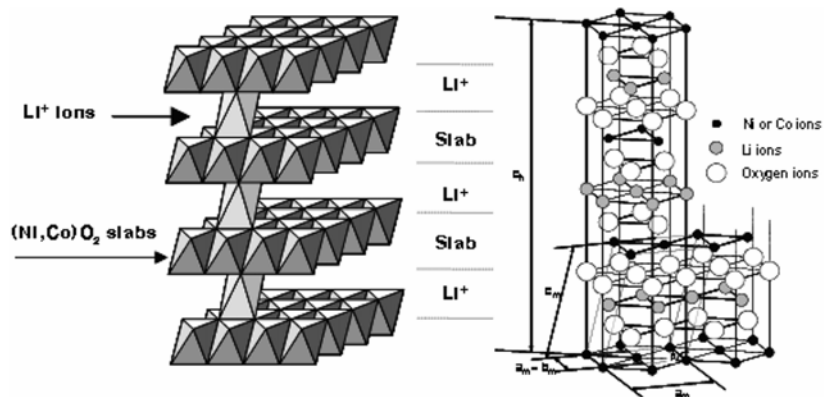


Fig. 4. 층상형 $LiMO_2$ (M = Co) 양극재의 구조.

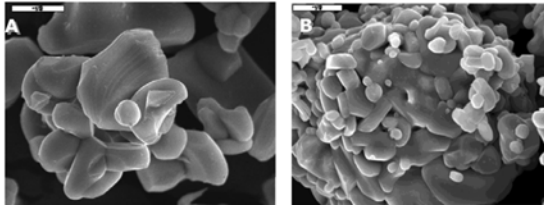


Fig. 5. 상용 LiCoO₂ 입자모양 (A: 낮은 비표면적, B: 높은 비표면적).

상업적으로 응용되는 것은 1,000°C 이상의 고온에서 장시간 소성하여 입자의 크기를 10 μm 이상으로 성장시킨 것이다. 한편 400°C 정도에서 합성할 경우 스피넬 [Li₂]_{16c}[Co₂]_{16d}O₄ 구조가 형성되지만 결정 내부의 결합 및 낮은 결정성으로 인해 전기화학적 특성이 열악하기 때문에 적용되지 못하고 고온에서 합성한 층상구조의 LiCoO₂가 양극재로 사용한다.^{4,6)} Fig. 5는 상용화되고 있는 LiCoO₂ 양극재의 입자 형상이다.

LiCoO₂ 양극재는 밀도가 5.1 g/cm³으로 리튬이차전지 양극재 중에서 가장 높은 값을 보이므로 높은 부피당 에너지 밀도를 가진 전극을 얻는데 유리한 점을 지

니고 있다. 하지만 높은 밀도로 인해 강도가 높고 또 합성과정에서 얻어진 LiCoO₂ 덩어리를 분쇄하는 과정에서 기기의 마모에 의한 이물질 혼입가능성이 크기 때문에 불순물 관리에 세심한 주의를 기울여야 한다.

Fig. 6은 LiCoO₂를 포함한 양극재들의 충방전 곡선과 LiCoO₂의 충전 전압에 따른 수명특성이다.

평균전압이 Li^{+/L}대비 약 3.9 V 정도를 보이며 용량은 4.25 V로 충전시 약 150 mAh/g 정도를 보이고 있다. 이 재료는 우수한 수명특성 및 고온성능을 가지고 있기 때문에 가장 많이 사용되고 있는 양극재이지만 최근 원재료 가격의 급등한 상승으로 인해 그 매력을 조금 상실하고 있는 실정이다.

LiCoO₂는 충전과정에서 리튬이 빠져나가면 MO₂ 층의 산소원자들 간의 반발력에 의해 c축 방향으로 결정구조가 팽창하며, 충전과정에서 리튬의 조성에 따라서 구조적으로 안정한 결정구조를 갖는 상으로의 전이가 일어난다. 이 때 양극재로 사용할 수 있는 영역은 상전이가 없는 단일상 영역이며 Fig. 7에 충·방전에 따른 여러 가지 리튬코발트 복합산화물의 상전이를 도식적으로 나타내었다.

충전이 진행되면서 리튬의 양이 0.5 이하가 되면 O3

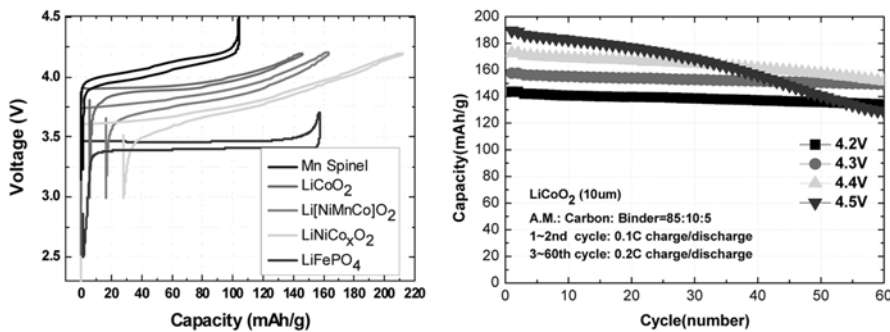


Fig. 6. 양극재의 충방전 곡선과 LiCoO₂의 전압에 따른 수명특성.

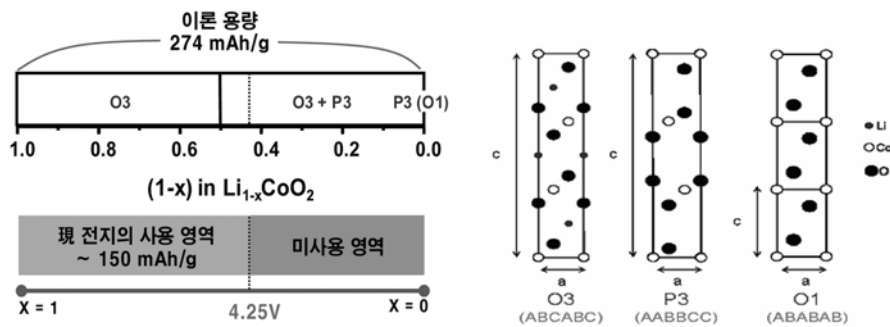


Fig. 7. LiCoO₂의 사용가능 용량과 충방전에 따른 상변화.

에서 P3로 구조변화가 일어나면서 다른 두 상이 존재하기 되고 구조 내에 응력(stress)이 축적되기 시작한다. O3와 P3의 층상구조가 섞인 상태에서 일부는 단상정계 구조로 상전이 되기 때문에 비가역 용량이 나타나게 되며 결과적으로 LiCoO₂는 약 50%의 리튬 이온만이 가역적으로 삽입·탈리된다고 보면 된다. 추가적인 충전에 의해 리튬이온이 완전히 탈리된 CoO₂에서는 육방조밀 구조의 O1 층상구조로 전이하면서 비가역적 상전이가 일어난다. 따라서 LiCoO₂의 이론 용량은 274 mAh/g이지만, 실제 용량은 축적된 응력을 견딜 수 있는 정도인 4.25 V까지 충전하여 약 150 mAh/g 정도이다.

최근에는 용량을 증가시키기 위한 방법으로 충전전압을 증가시키는 방법이 사용되고 있다. 따라서 양극의 입장에서 보면 구조적으로 더 큰 응력이 축적되며 그 만큼 성능의 퇴화가 가속화 된다. 4.5 V정도로 충전되면 Co의 산화수가 증가하여 O-Co-O 결합길이가 감소하고 xy 평면의 격자상수 a 는 0.3% 정도 감소하지만, CoO₂와 CoO₂ 층 사이의 정전기적 반발력에 의해 격자상수 c 는 2% 이상 증가하기 때문에 전체적으로는 부피가 팽창한다.

리튬이 구조로부터 빠져나갈수록 부피가 증가하지만 탈리된 리튬의 조성이 0.72이상에서는 Co의 산화보다 격자 내 산소의 탈리에 의하여 전하가 보상되기 때문에 가역용량이 감소하게 된다. 특히 4.4 V이상의 높은 충전전압과 50°C 이상의 고온에서 충방전시킬 경우 Co의 용출을 수반하면서 산소의 탈리가 더욱 심화되어 구조붕괴가 가속화 되어 성능이 급속도로 나빠진다.²²⁾ 최근 이러한 단점을 극복하기 위해 LiCoO₂의 표면에 다른 원소를 도핑하거나 부분적으로 피복하는 기술이 개발되어 많이 사용되고 있다. Fig. 8은 LiCoO₂에 다양한 산화물을 코팅했을 경우의 2.75~4.4 V 영역에서의 충·방전 특성이다.

순수한 LiCoO₂에 비해 표면개질을 한 경우가 월등히 향상된 충·방전 특성을 나타낸다. 일반적으로 금

속산화물이 코팅된 양극재 입자에서 코팅물질은 양극재의 표면 전체를 완전히 감싸고 있는 것이 아니라 국부적으로 일정한 부분만 피복하고 있기 때문에 단순한 피복효과로 보기 어렵고 코팅물질이 그 주변의 결정구조의 안정성을 변화시켜 Co의 용출을 막아 주기 때문으로 보여진다. 향후 LiCoO₂의 용량을 증가시키기 위한 표면개질 기술은 지속적으로 발전할 것으로 여겨진다.^{23,24)}

2-3-2. LiNiO₂ 양극재

LiNiO₂ 구조적으로 LiCoO₂와 매우 유사하나 한가지 차이점은 Ni은 3가의 원자가 보다는 2가를 선호하는 경향이 있어서 합성과정에서 정확한 상을 구현하기가 쉽지 않다는 것이다. LiCoO₂의 경우에는 Co³⁺가 안정하여 합성과정에서 Li/Co의 비에 따라 약간씩은 차이가 있지만 일반적으로 공기 중에서 합성시 화학양론조성의 LiCoO₂가 안정적으로 형성되지만 LiNiO₂의 경우에는 Li_{1-x}Ni_{1+x}O₂가 형성되어 항상 일부의 Ni가 2가로 변하면서 층상구조에서 리튬 층을 차지하게 되어 전기화학적 특성이 저하된다. 특히 리튬 층에 존재하는 Ni²⁺는 리튬의 이동을 방해할 뿐만 아니라 비가역을 크게 증가시켜 가역용량을 감소시킨다.

또한 LiNiO₂는 충전과정에서 다양한 종류의 상변화를 겪게 되기 때문에 구조적인 안정성이 크게 저하되어 수명특성도 좋지 않다. 이러한 문제점은 Ni의 일부를 Co로 치환함으로써 부분적으로 해결될 수 있었다. 소량의 Co도핑만으로도 상당수의 Ni³⁺를 구조 내에서 안정화시킬 수 있다.^{25,26)} 그러나 여전히 리튬 층에서 Ni²⁺를 형성하기 때문에 양산규모의 합성이 용이하지 않으며 과량의 리튬을 첨가하거나 산소분위기에서 오랫동안 열처리하여야 화학양론 조성의 상을 생성시키게 된다. Fig. 9는 LiNiO₂와 LiNiO₂에 Co를 도핑한 LiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂ 충방전 곡선을 나타낸 것이다.

Co가 도핑된 경우 충전과정에서의 상변화도 줄어들고 또한 충방전 과정에서의 분극에 의한 저항도 줄어들음을 알 수 있다. 일반적으로 Ni의 함량이 증가할수록 Ni²⁺의 형성이 쉬워져서 입방정의 스핀넬 구조로 바뀌기가 쉽기 때문에 온도에 따른 층상구조의 안정성이 저하된다. 따라서 소성온도가 낮아지게 되고 이온의 확산속도가 감소하여 층상구조의 상을 형성하는데 많은 시간이 걸릴 뿐만 아니라 합성 후에도 미반응물이 잔류할 가능성이 높다. 일반적으로 Ni계를 양극재로 사용할 경우 고온에서 가스발생에 의한 전지의 swelling이 많이 일어나게 되는데 이러한 미 반응물도 가스 발생에 크게 기여한다. 또한 충전된 Li_{1-x}NiO₂의 경우 온도에 따른 상 안정성이 열악하여 낮은 온도에서도 쉽게 발열 반응을 일으키며 상변화에 의한 전지의 안전성 문제를

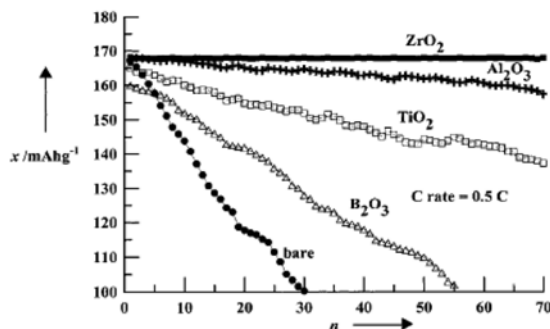


Fig. 8. 여러가지 산화물로 표면개질된 LiCoO₂.

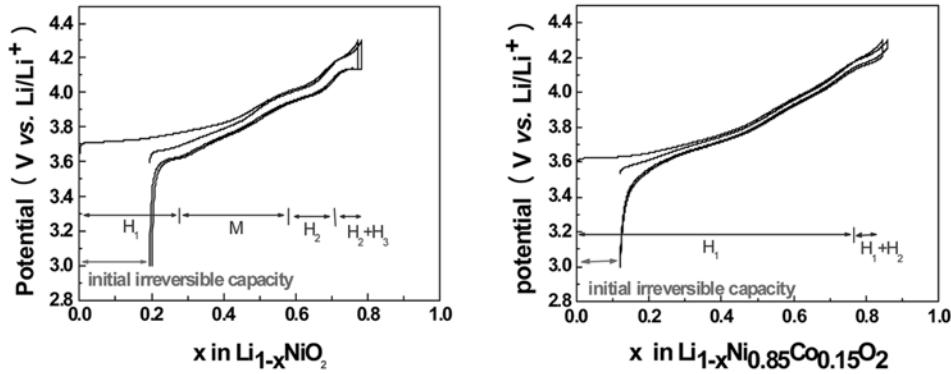


Fig. 9. LiNiO₂ 및 LiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂의 충전방전 곡선 .

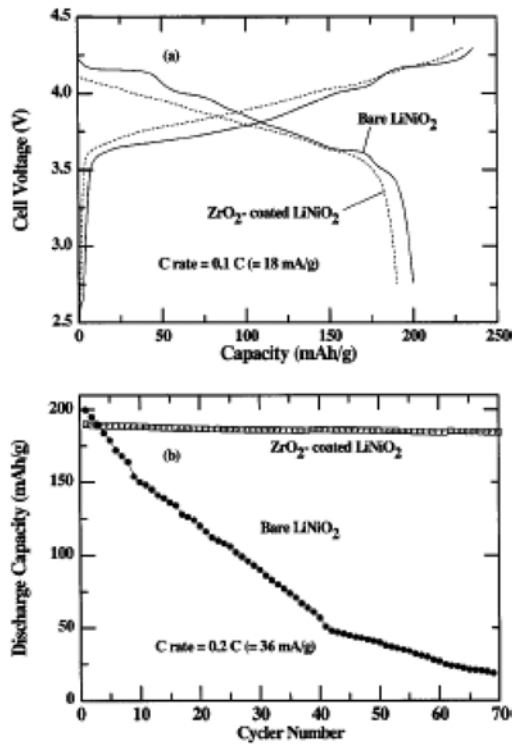


Fig. 10. ZrO₂ 로 표면개질한 LiNiO₂의 전기화학 특성 .

초래한다. 그러나 이러한 단점에도 불구하고 Ni계는 높은 에너지 밀도를 가지고 있기 때문에 고용량화에 유리한 장점을 지니고 있어 지속적으로 연구되고 있다. 최근 표면개질 기술이 개발되면서 이러한 단점을 극복하고 높은 용량의 Li[Ni_{1-x}M_x]O₂ (M = Co) 가 개발되고 있다.²⁶⁾

LiCoO₂에 적용된 것과 유사하게 산화물 등으로 표면 개질 하면 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다. Fig. 10

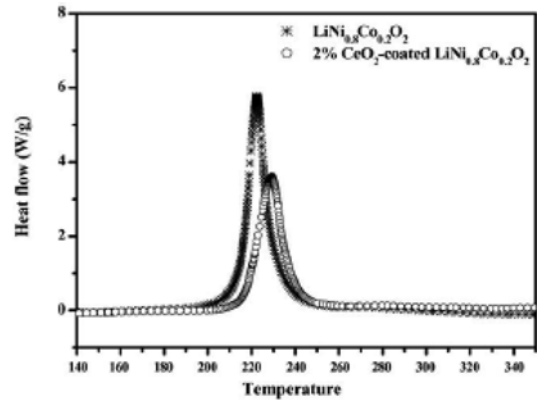


Fig. 11. CeO₂ 로 코팅된 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂의 4.5 V 충전 후의 DSC.

은 ZrO₂산화물을 코팅한 LiNiO₂의 전기화학적 특성을 나타낸다. 코팅한 경우 초기 충·방전 곡선이 안정적이고 사이클 특성이 크게 향상된 것을 볼 수 있다.

이러한 표면개질은 표면구조를 안정화시키기 때문에 열적인 구조 안정성도 기대된다. 즉 표면개질을 통하여 표면구조를 안정화시킴으로써 표면에서부터 발생하는 구조붕괴와 상전이 반응에 대한 활성화 에너지를 증가시켜 반응자체를 지연시키는 효과가 있는 것으로 보여진다.

Fig. 11은 CeO₂로 코팅된 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂의 DSC (differential scanning calorimetry) 열분석 결과를 나타낸 것이다. 코팅한 재료에서 발열반응에 의한 피크의 높이가 크게 감소하며 또한 발열 시작 온도도 증가하는 것을 볼 수 있다.²⁷⁾

2-3-3. Li[NiMnCo]O₂ 3성분계 양극재

Ni, Mn 및 Co를 바탕으로 한 3성분계는 단일성분의 LiNiO₂, LiMnO₂ 및 LiCoO₂ 각각의 장점을 지닌

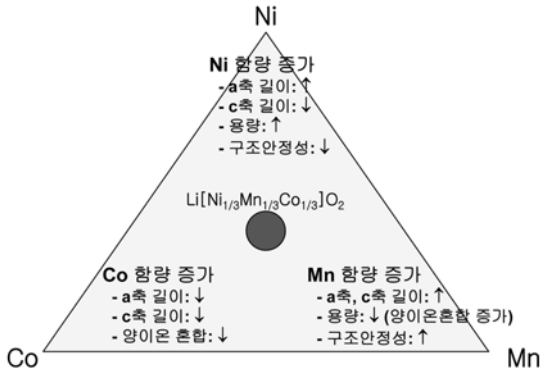


Fig. 12. 3 성분계의 조성과 조성에 따른 특징 .

재료로서 안전성과 수명 및 가격측면에서 많은 이점이 있기 때문에 활발하게 연구되고 있는 재료이다.¹³⁻¹⁵⁾ 3성분계 양극재료는 각 구성 성분들의 함량에 따라 다른 특성과 구조를 지니고 있다. Fig. 12는 조성에 따른 구

조 및 특성의 변화를 도식적으로 보여준다. 특히 이중에서도 각 성분이 동일하게 첨가된 Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂의 3성분계는 최근 성공적으로 상업화되어 사용되고 있는 재료이다. 이 재료는 a축이 2.8626Å, c축이 14.2411Å로 구조적으로는 LiCoO₂와 동일한 층상구조를 이루고 있지만 superlattice라는 거대 구조로 이루어져 있어서 구조적으로 안정하여 높은 전압에서 구동하여도 성능이 좋다.

이 재료는 용량이 약 152 mAh/g(4.25 V vs Li⁺/Li) 정도이고 밀도가 4.75 g/cc로 LiCoO₂에 비해 다소 작기 때문에 전극밀도에서 약간 어중간한 상태이지만 최근 고출력을 요구하는 응용분야가 증가함에 따라 새로운 분야로의 응용이 기대되고 있다. Fig. 13은 전압에 따른 충방전 곡선과 수명특성을 보여준다.

4.5 V의 높은 전압에서 구동하더라도 안정한 수명특성을 보이며 4.6 V에서의 수명저하는 셀 분해 후 3성분계의 구조를 분석해보면 변화가 없는 것으로 보아 전해액의 분해에 기인되는 것으로 생각된다. 향후 이

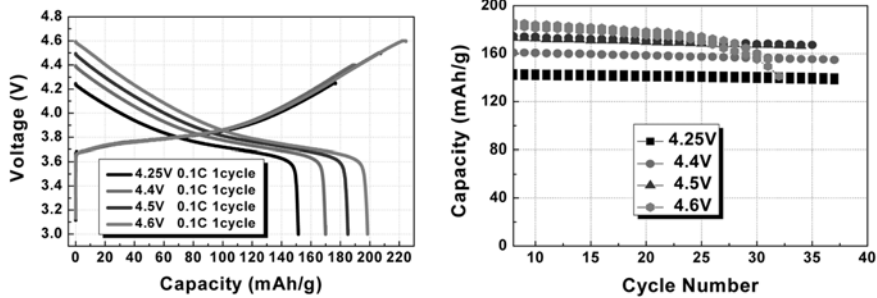


Fig. 13. Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂의 전압에 따른 충방전 및 수명특성 .

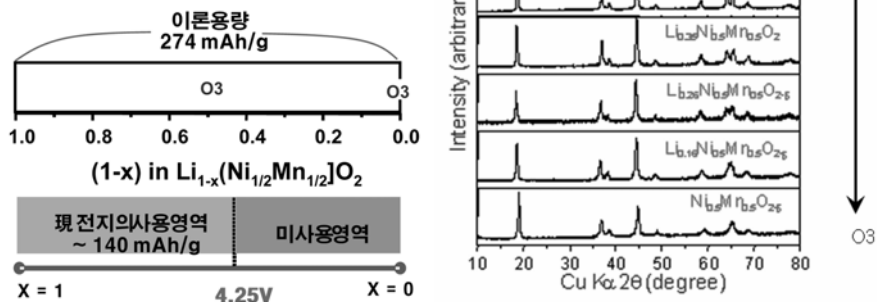


Fig. 14. Li_{1-x}[Ni_{1/2}Mn_{1/2}]O₂의 구조변화 및 충전에 따른 X-선회절 분석 .

분야에서는 다양한 조성의 재료들이 개발될 수 있는 가능성이 높으며 각각의 성분을 조절함으로써 수많은 다양한 재료들이 개발 될 수 있을 것으로 여겨진다.¹³⁾

이외에도 현재 개발가능성이 있는 재료는 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2]$ 로써, $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2]$ 와 마찬가지로 니켈과 망간의 비가 1:1이므로 유사한 특징을 많이 보이지만 리튬 층에 Ni^{2+} 가 차지하면서 불순물로 NiO 와 Li_2MnO_3 가 쉽게 형성되어 율속특성을 저하시킨다. $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2]$ 의 이론 용량은 동일한 층상구조이기 때문에 LiCoO_2 와 같은 274 mAh/g이지만 $\text{Li}_{1-x}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2]$ 에서 $0 \leq x \leq 1$ 전체영역에 걸쳐 동일한 O3 구조를 유지하기 때문에 4.5 V이상까지 충전시 실제로 260 mAh/g의 용량을 얻을 수 있을 것으로 보여진다.²⁸⁾ Fig. 14는 $\text{Li}_{1-x}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2]$ 의 충전에 따른 구조변화에 대한 도식적 표현 및 X-선회절 분석결과이다.

향 후 고전압에 견딜 수 있는 전해액들이 개발될 경우 높은 용량을 얻을 수 있는 양극재로 보여진다.

2-4. LiMn_2O_4 스피넬 화합물 양극재

입방정계의 스피넬 구조를 갖는 LiM_2O_4 ($M = \text{Mn, Ti, V}$) 화합물에서 산소는 ABCABC 골격의 면심입방구조를 형성하면서 결정학적으로 32e 자리를 차지한다. 대표적인 스피넬 양극화합물은 $(\text{Li})_8[\text{Mn}_2]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$ 이며 격자상수는 $a = 8.245 \text{ \AA}$ 이다. Mn은 자원이 풍부하여 가격이 저렴하고 환경친화적이며, 구조의 안정성으로 인해 전지의 안전성이 우수하여 전기자동차(HEV: hybrid electrical vehicle)와 같은 고안전성 대용량 전지에 적합한 재료이다. 그러나 Mn의 산화수는 Li/Mn의 비율, 열처리 온도, 합성 분위기 등에 따라서 +2~+4가 가능하며, 스피넬 구조에서 Mn이 사면체 혹은 팔면체 자리를 차지할 수 있기 때문에 다양한 조성의 산화물이 합성되며 이에 따라 전기화학적 특성이 크게 달라진다. Fig. 15는 다양한 조성과 산화수의 망간 산화물을 나타낸 것이다.

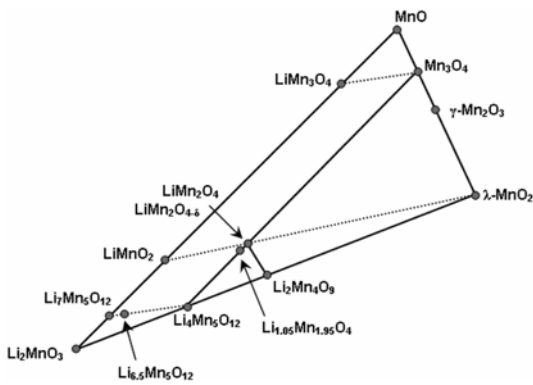


Fig. 15. 다양한 조성과 산화수를 갖는 망간 산화물.

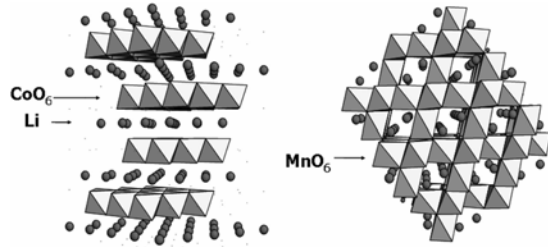


Fig. 16. 층상 구조와 스피넬 구조에서의 MO6 팔면체의 배열

층상 및 스피넬 구조를 가진 양극재의 전이금속 이온들은 모두 팔면체 자리를 차지하지만, 층상 구조에서는 하나의 MO₆ 주위로 6개의 MO₆들이 2차원적으로 배열되어 있는 반면에 스피넬에서는 하나의 MO₆ 주위로 6개의 MO₆들이 Fig. 16에서 보여지는 바와 같이 3차원적 배열을 이루고 있다. 이러한 차이는 전이금속 이온의 산화수의 차이에 기인한다. 즉 Mn^{3+}O_6 와 Mn^{4+}O_6 는 전하 분포와 Mn-O 결합 거리가 다르기 때문에 편방향성인 평면 배열보다 전하와 결합 거리가 더 균일하게 분포될 수 있는 전방향성인 팔면체 배열을 더 선호하는 것이다.

또한 $(\text{Mn}_2\text{O}_4)^{1-}$ 의 3차원 구조에서 전하중성을 위한 리튬이온은 Mn^{3+} 과 Mn^{4+} 로부터 가장 멀리 떨어져 있어 정전기적 반발력이 가장 작은 8a 사면체 자리에 위치한다. 따라서 리튬이온과 Mn^{3+} , Mn^{4+} 들은 각각 8a 사면체 자리와 16d 팔면체 자리를 차지하여 $(\text{Li})_8[\text{Mn}_2]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$ 와 같은 결정학적 분포를 갖는다. 스피넬 화합물 구조는 면을 공유하고 있는 팔면체들이 3차원적으로 연결되면서 1×1 의 터널을 형성하며, 이것은 충·방전에서 리튬 이동의 통로가 되기도 한다.¹²⁾

일반적으로 Mn 스피넬의 전기화학적 특성은 리튬에 대해 4.0 V영역과 3.0 V영역으로 나누어진다. $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 $0 \leq x \leq 1$ 에서는 사면체 자리의 리튬이온이 입방정 구조를 유지하면서 4 V 근처에서 삽입·탈리되며, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 $1 \leq 1+x \leq 2$ 에서는 16c 팔면체 자리의 리튬이온이 3 V 영역에서 입방정 LiMn_2O_4 와 정방정 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 사이에 상전이가 일어나면서 삽입·탈리된다. Fig. 17은 전형적인 LiMn_2O_4 스피넬의 충방전 순환전류곡선이다. 즉 같은 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 의 산화·환원이지만 입방정 LiMn_2O_4 의 8a 사면체 자리 리튬과 정방정 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 16c 팔면체 자리 리튬의 위치에 너지의 차이에 의해서 약 1 V의 전위차가 발생한다.

4.0 V 영역인 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.73$)에서 리튬이온은 8a 사면체 자리에 있던 리튬이온의 약 50%가 탈리될 때까지는 주로 Mn의 평균 산화수에 의해 영향을 받지만, $x > 0.5$ 에서는 Mn의 평균 산화수 뿐만 아

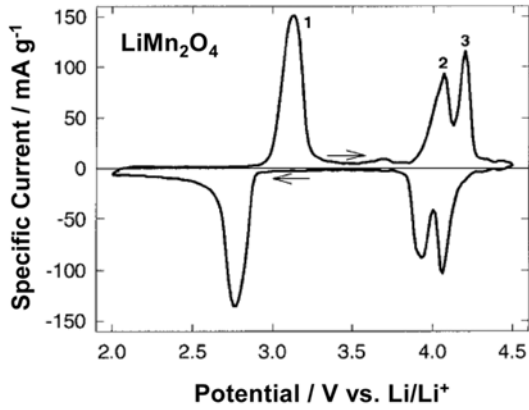


Fig. 17. LiMn_2O_4 의 충·방전 순환전류곡선.

니라 리튬이온의 탈리에 필요한 활성화에너지의 증가와 함께 8a 사면체 자리에 남아있는 나머지 리튬이온들이 재정렬에 의해 영향을 받게 된다. $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 인 상태에서 발생하는 이러한 변화가 4.0~4.1 V 영역에서의 두 개의 평탄전위로 나타난다.²⁹⁾

스피넬 구조의 LiMn_2O_4 양극재 응용에는 풀어야 할 몇 가지 문제가 있다. 가장 큰 문제점으로는 Mn^{3+} 에 의한 Jahn-Teller distortion에 의한 구조변화와 Mn 용출이다. 이미 이 현상에 대해서는 잘 알려져 있으며, 1가 또는 2가의 원소를 도핑하여 Mn의 평균원자가를 3.5 이상으로 증가시킴으로써 상당부분 개선되었다. 그러나 이 경우 산화·환원 반응에 참여할 수 있는 Mn^{3+} 의 양이 감소하기 때문에 용량이 감소하게 된다. 4 V 영역에서 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 의 이론 용량은 128 mAh/g이다.^{30,31)} Fig. 18은 1가 또는 2가 원소를 도핑한 경우의 수명특

성을 보여준다. 도핑한 경우에 수명특성이 크게 향상된다는 것을 볼 수 있다. 그러나 반쪽전지에서는 음극에서 일어나는 현상을 관찰할 수 없기 때문에 이러한 특성이 그대로 실제 전지에서 반영되지는 않는다는 것을 항상 생각하고 있어야 한다.

LiMn_2O_4 재료에서 가장 큰 문제는 고온에서의 Mn 용출문제이다. Mn의 용출은 방전시 전극 표면의 불균형화 반응(disproportionation, $2\text{Mn}^{3+} = \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$)에 의하여 Mn^{2+} 가 생성되는 것이다. 이 Mn^{2+} 가 산성인 전해액에 녹아 LiMn_2O_4 활물질의 양이 감소되며 또한 용출된 Mn^{2+} 은 음극에 금속으로 전착되어 리튬이온의 이동을 방해하거나, 전해액의 환원 분해를 조장하게 되어 성능을 급격히 저하시킨다. 특히 고온에서 과충전시 용량 감소가 크게 일어나는 것은 이러한 촉매반응이 촉진되기 때문이다. 최근에는 $\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 처럼 Mn의 일부를 Al 등으로 치환하여 Mn의 산화수를 더욱 높여 용량 감소가 있더라도 고온성능을 더욱 향상시켜 고출력 등의 특성을 필요로 하는 HEV용 전지에 적용하고 있다. 또한 용량의 감소를 줄이기 위해 표면에 이중원소를 코팅하는 방법들이 개발되어 응용되고 있지만 상업적으로 활용되지 못하고 있으며, 표면피복을 하더라도 열처리 과정에서 대부분의 피복원소가 내부로 확산하여 용량의 감소를 수반하는 도핑의 효과와 유사한 특성을 보인다.³²⁾ Mn 스피넬이 중요특징 중의 하나가 기존의 층상구조 산화물 양극재료에 비해 상대적으로 안정하며 과충전시에도 지속적인 리튬방출이 없어 전지의 안전성이 좋다는 것이다. 이러한 장점들은 향후 이 재료가 산업용 전지의 양극활물질로 가장 적합한 재료 중의 하나로 기대하게 하고 있다.

스피넬 구조의 다른 한 재료는 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 이며

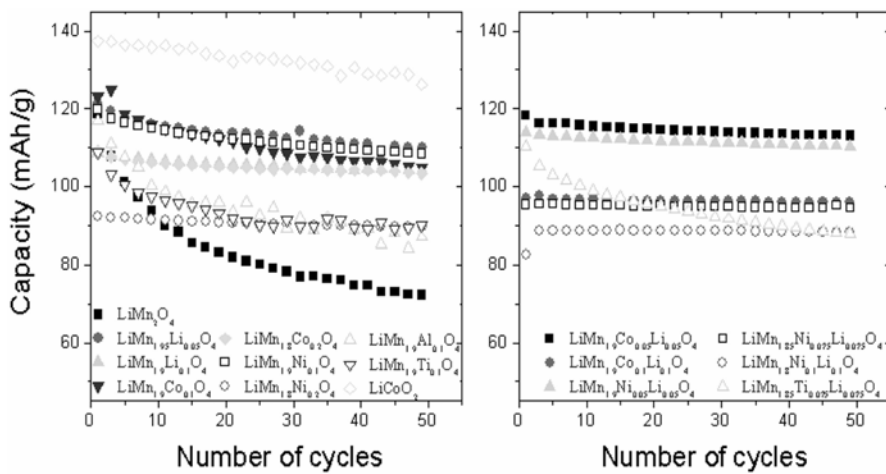


Fig. 18. 도핑된 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 의 수명특성.

$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 에서 $x = 0.33$ 인 경우로 LiMn_2O_4 구조에서 16d 팔면체 자리의 1/6이 리튬이온으로 치환된 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{5/3}]\text{O}_4$ 이다. 이 경우 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 의 Mn 산화수가 +4이므로 전기화학적으로 리튬이온이 삽입된다. $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 은 3 V 영역에서 양극활물질로 활용이 가능하며 이론 용량 163 mAh/g이고 실제 용량은 130~140 mAh/g이다. 그러나 Mn의 평균 산화수가 +4인 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 의 합성은 어렵기 때문에 일반적으로 산소 결함이 발생한다. 또한 LiMn_2O_4 에 비해서 용량이 크지 않기 때문에 대체용 재료로서는 미흡하다고 할 수 있다.

3. Fe계 올리빈 양극재료

대표적인 철계 올리빈 양극재료는 LiFePO_4 이며 철은 가장 풍부한 금속 중의 하나로서 Co 보다 훨씬 저가이며 환경 친화적인 금속이다. 원래 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 는 3.2 V 정도의 작동전압을 가지지만 다중산음이온 PO_4^{2-} 로 대체함으로써 강한 P-O 공유결합에 의한 유발효과에 의해 약 3.4 V의 전압을 얻을 수 있다.¹⁶⁻²⁰⁾ LiFePO_4 양극재료의 결정구조 공간군은 *Pmnb* 를 가지며 구조 내에서 Fe는 M_2 팔면체 자리 그리고 리튬이온은 M_1 팔면체 자리를 차지한다. Fig. 19는 LiFePO_4 구조를 도식적으로 나타낸 것이다. 리튬이온은 c축 방향으로 모서리 공유 팔면체의 선형사슬로 되어 있으며, Fe는 꼭지점을 공유하는 지그재그 면을 형성하고 있다. 각 리튬이온은 두 개의 철 이온과 두 개의 PO_4 사면체와 모서리를 공유한다.

이 구조에서 육방최밀구조 산소배열이 일그러져 있으며 이는 공유된 모서리를 가로 지르는 양이온-양이온 쿨롱 반발 때문이다. 모서리 공유 팔면체 사슬에서 리튬이온의 삽입/탈리는 층상화합물 LiMO_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$)에서의 이차원적 삽입/탈리와 비슷하지만 LiMO_2 에서는 Li-O 결합만이 MO_2 층 사이에서 리튬이온의 자유부피를 제한하는 반면 LiFePO_4 에서는 인접한 Fe 면을 연결하는 PO_4 사면체도 자유부피를 제한하게 되는 차

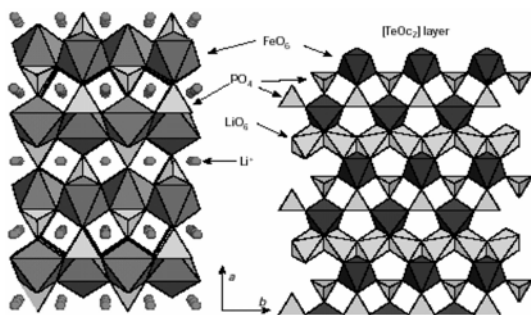


Fig. 19. 올리빈 LiFePO_4 의 구조.

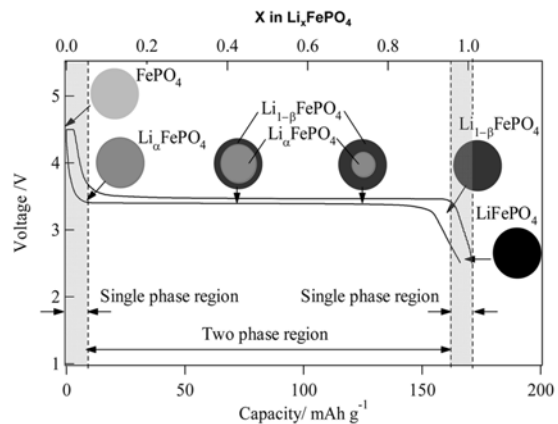


Fig. 20. LiFePO_4 의 충방전 곡선 및 상 경계의 이동에 관한 도식

이점이 있다.

LiFePO_4 의 이론밀도는 3.6 g/cm^3 으로 다른 양극재에 비해 상대적으로 낮은 편이며 이론용량은 170 mAh/g ($2.0\text{-}4.2 \text{ V}$)이다. Fig. 20은 LiFePO_4 의 충·방전 곡선이며 넓은 조성의 x 범위에서 전압곡선이 평탄하게 나타난다. 이는 충·방전 과정에서 리튬 이동이 상 경계 이동에 의한 것임을 의미하며, 상 규칙에 의하면 LiFePO_4 와 FePO_4 사이의 탈리·삽입 반응은 일차전인 2 상(two-phase) 산화·환원 반응이기 때문에 Gibbs 자유에너지 곡선에서 리튬의 화학 전위가 변하지 않기 때문이다.³³⁻³⁵⁾

이러한 반응은 완전히 방전된 형태인 LiFePO_4 와 완전히 충전된 상태인 FePO_4 의 결정구조가 같으며 충·방전 반응속도는 상 경계(phase boundary)가 이동하는 속도에 영향을 받는다. 즉 충전 시 입자 표면으로부터 리튬이 탈리되면서 리튬이 부족한 α 상이 형성되어 화학양론조성인 β 상과 공존하게 되며 충전이 진행되면서 상의 경계가 연속적으로 이동하게 된다. 충전말기에는 모두가 α 상으로 바뀌면서 추가적인 충전에서는 다시 단일상(one-phase) 영역이 되면서 확산에 의해서 진행되어 종료된다. 이러한 상 경계의 이동은 구조 내에서 리튬이온의 확산을 제한하여 율속특성을 크게 떨어뜨린다. 특히 구조 내에 결함이 존재할 경우에는 리튬의 이동채널이 막히게 되어 충방전이 극도로 나빠진다. 따라서 LiFePO_4 합성 시에는 결함이 없는 결정구조를 만드는 것도 중요하다.³³⁻³⁵⁾

LiFePO_4 의 가장 큰 문제점 중의 하나는, 전기 전도도가 상당히 낮다는 것이다. 이는 PO_4^{2-} 와 같은 다중산 음이온을 포함한 재료들의 일반적인 특징이며, 충방전시 심각한 분극 현상이 일어날 수 있을 뿐만 아니라 전극 내에서 도전제의 균일성이 확보되지 않

면 용량이 급격하게 나빠지게 된다. LiFePO_4 입자의 전도성을 높이기 위해서 입자크기 조절, 탄소막의 표면 코팅, Nb 등과 같은 원소를 도핑하는 방법 등이 적용되고 있다. 합성방법으로는 고상반응법이 가장 많이 사용되며, 이 방법에서는 과량의 질소 기체를 흘려 주거나 균일한 출발물질을 사용하여 Fe^{3+} 이온에 의한 Fe_2O_3 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 같은 불순물형성을 최소화하여야 한다. 그러나 고상반응법은 고온에서 합성하기 때문에 시료의 입자크기가 급격히 증가하여 표면적이 감소하고 리튬이온의 확산이 감소하여 전지성능이 저하되는 단점을 안고 있다. 따라서 입자성장을 최소화 하기 위해 저온에서 합성하는 방법들이 개발될 필요가 있다.

4. 고용체 화합물 양극재료

고용체 화합물이란 두 가지 이상의 구조를 지닌 화합물이 고용체를 형성하고 있는 경우이며, 대표적인 것으로는 Li_2MnO_3 와 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 의 고용체인 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ 가 있다. 이 외에도 $(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3-x\text{LiMO}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}$), $\text{LiMO}_2\text{-LiMnO}_2$ 및 $\text{LiMO}_2\text{-LiMnO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ 등이 있으며, 이 조성들은 3b 자리를 차지하는 양이온의 점유도가 1이며, 산화수의 합은 +3이다. 특히 기존의 망간 산화물에서는 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 의 산화·환원 반응이 일어나지만 이들 고용체 재료에서는 Mn^{4+} 의 산화상태를 유지하기 때문에 Mn^{3+} 의 Jahn-Teller 효과에 의한 성능저하가 나타나지 않는다.^{36,37,41)} 이 조성은 고용체로 알려졌지만, 조성변화에 따라 부분적인 고용체와 동시에 복합체의 특성을 갖는 다는 것을 알 수 있다. Fig. 21에서 보는 바와 같이 어느 임계 조성까지는 고용체이지만 그 이상에서는 복합체의 특성을

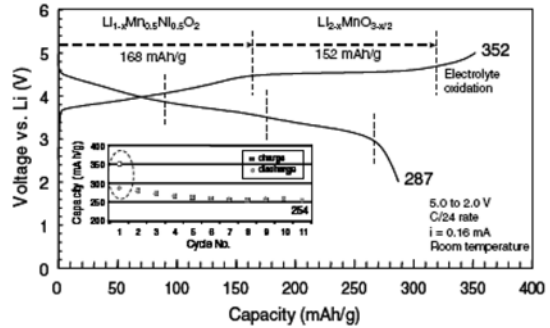
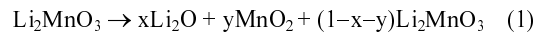


Fig. 22. $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 의 초기 충·방전 곡선 (5.0~2.0 V).

나타난다.

Fig. 22는 대표적인 고용체인 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 의 초기 충·방전 곡선이다. 충전전압을 4.8 V까지 충전하면, 충전과 방전용량이 각각 352와 287 mAh/g이며, 4.5 V 부근의 높은 전압영역에서 평탄전압이 나타난다. 이 평탄전압은 초기 비가역 용량과 관계가 있으며 충전에서 Li_2MnO_3 가 Li_2O 를 형성하는 반응에 기인한 것으로 보고되고 있다. 즉 초기의 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 에서 4.4 V까지 충전시 LiMO_2 로부터 리튬이 탈리하여 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}_2$ 를 형성하고 4.4 V 이상에서는 Li_2O 와 함께 $(x-\delta)\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \delta\text{MnO}_2 \cdot (1-x)\text{MnO}_2$ 상이 형성된다. 즉 식(1)처럼 Li_2MnO_3 에서 리튬의 탈리와 동시에 산소 발생에 의해 Li_2O 가 형성되고 또 MnO_2 생성도 동반되는 것이다.



방전과정에서는 방전에서는 Li_2MnO_3 가 생성되지 않고 $(x-\delta)\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \delta\text{LiMnO}_2 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$ 가 생성된

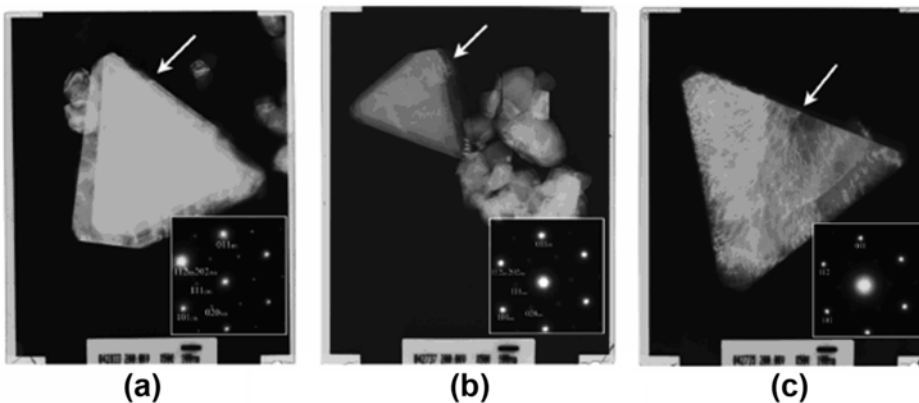


Fig. 21. 전자현미경의 회절 Spot 패턴, (a) $\text{Li}[\text{Cr}_{0.211}\text{Li}_{0.268}\text{Mn}_{0.520}]\text{O}_2$, (b) $\text{Li}[\text{Cr}_{0.290}\text{Li}_{0.240}\text{Mn}_{0.470}]\text{O}_2$ and (c) $\text{Li}[\text{Cr}_{0.338}\text{Li}_{0.225}\text{Mn}_{0.436}]\text{O}_2$.

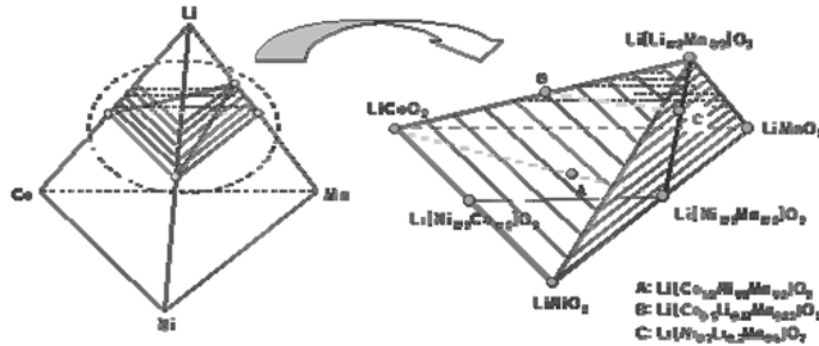


Fig. 23. 사면체 형태의 Li_2MnO_3 - $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ - LiNiO_2 - LiCoO_2 상 Phase Diagram.

다.^{38,40)} 이 재료는 충전의 중지(cut off) 전압에 따라 구조의 안정성을 좌우하는 잔류 Li_2MnO_3 양이 결정되기 때문에 적절한 중지 전압을 조절하는 것이 필요하다. 그러나 고용체는 전자전도성이 낮은 단점을 지니고 있으며 최근 이를 극복하기 위해 다양한 연구가 진행되고 있다. 즉 Y.S. Hong 등은 전자전도성을 향상시키기 위해 LiCoO_2 를 포함시켜 Li_2MnO_3 - $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ - LiCoO_2 고용체를 합성하여 성능을 향상시켰다.^{42,44)} 이것은 기존의 M^{3+} 산화 상태를 갖는 LiCoO_2 - LiNiO_2 - LiMnO_2 의 조성에 Li_2MnO_3 를 일부 첨가시켜 전이금속이 Ni^{2+} , Mn^{4+} 같은 여러 산화 상태를 갖도록 4 성분 고용체 산화물 (Li_2MnO_3 - LiCoO_2 - LiNiO_2 - LiMnO_2) 영역으로 확장시킨 것이다. $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ - LiNiO_2 - LiCoO_2 의 기존조성에 Li_2MnO_3 를 포함시키면, Fig. 23의 사면체 내에 있는 많은 조성이 양극활물질로써 가능해진다.^{42,44)}

이러한 조성들은 구조적으로 안정하여 LiCoO_2 에 비해 안전성이 뛰어나지만 양극활물질로 사용하려면 4.5 V 이상으로 충전해야 하기 때문에 최소한 4.6 V 이상의 전압에서도 안정한 전해질 개발이 필수적이다. 양극활물질의 용량만을 고려하면 리튬이온이 초과 혼입된 $\text{LiNi}_{0.20}\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.60}\text{O}_2$ 은 220 mAh/g 이상의 고용량을 갖지만, 탭 밀도와 같은 전극의 에너지를 증가시키기 위해 필수적인 요소들이 LiCoO_2 에 비해 낮기 때문에 실제 응용하기에는 어려움이 있다. 그러나 안전성과 함께 고용량을 요구하는 전지의 특성을 고려할 때 차세대 양극 활물질로 응용 가능성이 큰 재료라고 할 수 있다. 새로운 구조를 지닌 양극재료의 성능을 향상시키기 위한 연구개발이 지속적으로 이루어지고 있다.

5. 결 론

최근 유가의 상승에 따른 대체에너지와 이를 효율적으로 사용하기 위한 에너지 저장장치에 대한 관심이

전세계적으로 중요시 되고 있다. 특히 기존의 휴대폰이나 노트북용 전지 외에 전기자동차, 전력저장용 등 새로운 분야에서의 응용이 확대됨에 따라 다양한 형태의 전지가 개발되기 시작했다. 이러한 신규응용분야는 기존의 소형 정보전자기기에 요구되는 특성과 다른 특성을 요구하기 때문에 전지에 적용되는 소재에 있어서도 차별화가 되지 않으면 안 된다. 따라서 양극재의 경우에도 소형전지용으로 적용되던 LiCoO_2 에서 고출력과 고온에서 더 좋은 성능을 보이는 3성분계 등이 개발되었으며, 특히 안전성이 우수한 Fe계 등이 향후 새로운 응용분야의 축을 차지할 것으로 여겨진다. 결론적으로 리튬이차전지에 있어서 고용량과 안전성 및 고출력은 향후 지속적으로 유지되어야 할 특성으로 보이며 그 성장 정도에 따라 새로운 분야로의 진출이 결정될 것으로 여겨진다.

참고문헌

1. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 1159 (1993).
2. J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001).
3. M. Wakihara, *Materials Science and Engineering R33*, 109-134 (2001).
4. R. J. Gummow, D. C. Liles, and M. M. Thackeray, *Mater. Res. Bull.* **28**, 235 (1993).
5. Y. Nishi, *Journal of Power Sources*, **100**, 101-106 (2001).
6. M. mladenov, R. Stoyanova, E. Zhecheva, and S. Vassilev, *Electrochemistry Comm.*, **3**, 410-416 (2001).
7. D. D. MacNail and J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, **149**, A912-A919 (2002).
8. D. D. MacNail, L. Christensen, J. Landucci, J. M. Paulsen, and J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, **147**, 970-979 (2000).
9. R. J. Gummow, M. M. Thackeray, W. I. F. David, and S. Hull, *Mater. Res. Bull.* **27**, 327 (1992).
10. A. M. Adnerson, D. P. Abraham, R. Haasch, S. Maclaren, J. Liu, and K. Amine, *Journal of The Electrochemical*

- Society*, **149**, A1358-A1369 (2002).
11. A. M. Kannan *et al.*, *Electrochem. Solid State Lett.*, **5**, A167 (2002).
 12. (스피넬전기화학) J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 2859 (1991).
 13. T. Ohzuku, K. Ariyoshi, Y. Makimura, N. Yabuuchi, and K. Sawai, *Electrochemistry*, **73**, (2005).
 14. Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, and T. Ohzuku, *Journal of Power Sources*, **119-121**, 644-648 (2003).
 15. Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi, and T. Ohzuku, *Journal of Electrochemical Soc.* **151**, A1545-A1551 (2004).
 16. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
 17. D. Morgan, A. Van der Ven, and G. Ceder, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, A30 (2004).
 18. M. S. Whittingham, Y. Song, S. Lutta, P. Y. Zavalij, and N. A. Cheronva, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3362 (2005).
 19. A. Yamada and S.-C. Chung, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A960 (2001).
 20. A. Yamada, *et al.*, *J. Power Sources*, **119**, 232 (2003).
 21. L. Sebastiaian and J. Gopalakrishnan, *J. Mater. Chem.*, **13**, 433-441 (2003).
 22. S. Venkatraman, Y. Shin, and A. Manthiram, *Electrochem. Solid State Lett.* **6**, A9 (2003).
 23. J. Cho, Y. J. Kim, and B. Park, *Chem. Mater.*, **12**, 3788-3791 (2000).
 24. J. Cho *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 3367 (2001).
 25. T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1862 (1993).
 26. S. Sivaprakash, S. B. Majumder, S. Nieto, and R. S. Katiyar, *Journal of Power Sources* **170**, 433-440 (2007).
 27. K. Kim *et al.*, *Electrochem. Acta*, **50**, 3764 (2005).
 28. C. P. Grey, W.-S. Yoon, J. Reed, and G. Ceder, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7**, A290-A293 (2004).
 29. J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2859 (1991).
 30. H. Abiko, M. Hibino, and Tetsuichi Kudo, *Journal of Power Sources*, **124**, 526-532 (2003).
 31. K. Araki and N. Sato, *Journal of Power Sources*, **24**, Issue 1, 1 October 124-132 (2003).
 32. S.-W. Lee, K.-S. Kim, H.-S. Moon, H.-J. Kim, B.-W. Cho, W.-I. Cho, J.-B. Ju, and J.-W. Park, *Journal of Power Sources*, Volume 126, Issues 1-2, 16 February 2004, Pages 150-155.
 33. J. B. Goodenough, A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and C. Masquelier, *US pat.*, 5910382 (1999).
 34. A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinouma, *J. Electrochem. Soc.* **148**, A224 (2001).
 35. A. Yamada, Y. Kudo, and K.-Y. Liu *J. Electrochem. Soc.* **148**, A747 (2001).
 36. I. Z. Lu, D. D. MacNeil, and J. R. Dahn, *Electrochem Solid-State Lett.* **4**, A191 2 (2001).
 37. T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.* **7**, 642 (2001).
 38. Z. Lu, D. D. MacNeil, J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4**, A200 (2001).
 39. Z. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A815 (2002).
 40. A. D. Robertson and P. G. Bruce, *Chem. Mater.* **15**, 1984 (2003).
 41. C. W. Park *et al.*, *Materials Research Bull.*, **42**, 1374 (2007).
 42. J. Jiang, K. W. Eberman, L. J. Krause, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1879 (2005).
 43. 홍영식, 리튬이온 이차전지용 전극 재료 개발, *화학세계*, **46**, 45 (2006).
 44. Y.-S. Hong, Y. J. Park, K. S. Ryu, and S. H. Chang, *Solid State Ionics*, **176**, 1035-1042 (2005).