

전 전기자동차용 리튬이온 이차전지 기술동향

조 만*[†] · 나도백** · 길상철** · 김상우**

*한국과학기술정보연구원 ReSEAT 프로그램 전문연구위원, **한국과학기술정보연구원 책임연구원
(2011년 3월 23일 접수, 2011년 6월 13일 수정, 2011년 6월 14일 채택)

Li-Ion Traction Batteries for All-Electric Vehicle

Mann Cho*[†], Do-Baek Nah**, Sang Chul Kil**, and Sang Woo Kim**

**Senior Research Fellow, ReSEAT Program,*

***Principal Investigator, Korea Institute of Science and Technology Information*

(Received 23 March 2011, Revised 13 June 2011, Accepted 14 June 2011)

요 약

온실가스배출억제와 수입원유저감을 위하여 전 전기자동차의 도입이 활발하게 추진되고 있다. 이의 가속거리 연장을 위한 리튬이온 이차전지 소재와 공정개발 등의 연구개발 동향, 그리고 양산체제 구축 중에 있는 리튬이온 이차전지 메이커의 계획도 조사하였다. 완성차메이커와는 수평분업적인 협력관계가 형성되고 있음을 볼 수 있었다.

주요어 : 전 전기자동차, 리튬이온 이차전지, 양극, 음극, 고체전해질

Abstract—The production capacity of EV models should be sufficient to achieve the goal of one million EVs by 2015. Large-Format lithium-ion battery are expected to find a prominent role as ideal electrochemical storage systems in traction power train for sustainable vehicles such as all-electric vehicles. This review focuses first on the present status of production lithium-ion battery technology and cooperative relations of between battery and EV makers, then on its near future development.

Key words : Electric Vehicle, Lithium-ion Battery, Cathode. Anode, Solid State Electrolyte

1. 서 론

2015년까지 플러그인 하이브리드자동차나 전전기 자동차 100만대가 미국의 도로에서 주행토록 하겠다는 오바마 대통령의 계획은 실현되고 있다. 이들 자동차를 그때까지 생산 판매하겠다고 발표한 완성차메이커의 누계는 122만대를 넘었다.

Table 1은 DOE가 각 완성차메이커의 발표를 기초로

작성한 2015년까지의 전기자동차 생산계획 추정치이다. 3종의 플러그인 하이브리드 자동차이외에는 모두 전 전기자동차이다. GM의 Chevrolet Volt는 range extender EV이다.

오바마 정부는 이들 자동차나 전기자동차에 탑재될 축전장치 관련 소재와 배터리를 미국내에서 제조하는 경우 이에 소요되는 개발비용, 신규공장의 건설비용, 기존공장의 개수비용 등의 자금을 융자해주는 「Advanced Technology Vehicles Manufacturing Loan Program(AVTM 프로그램)」과 「American Recovery and Reinvestment Act of 2009(AARA, 미국재생·재투자법)」을 적극적으로 활용하면서 지원하고 있다.

[†]To whom corresponding should be addressed.
Senior Research Fellow, ReSEAT Program, Korea Institute of Science and Technology Information 66, Hoegi-ro, Dongdaemun-gu, Seoul 130-741, Korea
Tel : 010-8902-9619; E-mail : mcho@reseat.re.kr

Table 1. 2011년부터 2015년까지 생산되는 EV 추정 대수 [1]

완성차메이커	모델 명	2011	2012	2013	2014	2015	합계
Fisker	Karma PHEV	1,000	5,000	10,000	10,000	10,000	36,000
	Nina PHEV		5,000	40,000	75,000	75,000	195,000
Ford	Focus EV		10,000	20,000	20,000	20,000	70,000
	Transit Connect EV	400	800	1,000	1,000	1,000	4,2000
Tesla	Model S EV		5,000	10,000	20,000	20,000	55,000
	Roadster EV	1,000					1,000
GM	Chevrolet Volt	15,000	120,000	120,000	120,000	120,000	505,000
Nissan	LEAF EV	25,000	25,000	50,000	100,000	100,000	300,000
Smith	Newton EV truck	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	5,000
Think	City EV	2,000	5,000	10,000	20,000	20,000	57,000
Navistar	eStar EV truck	200	800	1,000	1,000	1,000	4,000
누계							1,222,200

Tesla가 휴대형 전자기기용 18650 실린더 형 리튬이온 이차전지 6,800여개를 묶어 탑재한 스포츠카 Roadster를 시판한 것을 계기로 전 전기자동차의 개발이 갑자기 활기를 띠게 되었다.

Nissan은 전 전기자동차 ‘LEAF’를 캘리포니아에서 시판하면서 \$20,000의 가격이면 구입할 수 있게 했다. 미국 연방정부와 캘리포니아 주정부의 각종 지원제도를 활용할 경우의 판매가격이기는 하나 파격적인 것이다. 각종 정책적 지원이 있는 기간에 양산체제를 갖추어 국제경쟁력을 확보한 Toyota의 하이브리드자동차 세계화 전략을 전 전기자동차분야에서 답습하겠다는 Nissan의 개발전략으로 보인다.

이것이 또 다른 세계적인 전 전기자동차 개발시판 경쟁을 촉발시킨 것으로 보인다.

1회 만충전으로 500 km를 주행할 수 있게 하는 고용량의 혁신적인 이차전지는 2030년경에나 실현될 것으로 전문가는 보고 있다. 현재 양산중이거나 계획중에 있는 전 전기자동차에 탑재될 이차전지는 리튬이온 이차전지가 되며 휴대형 전자기기용으로 양산되고 있는 18650실린더 형으로부터 개량형의 리튬이온 이차전지가 되며 현재 공급능력을 확보했거나 양산체제 구축중인 것이 된다.

Fig. 1은 2개 이상의 메이커로부터 리튬이온이차전지를 조달하고자 하는 전 전기자동차 개발 완성차메이커들이다. 내연기관자동차사업의 전통적인 수직계열화가 아니고 IT기기분야에서 전개되던 수평분업형의 산업구조로 있다. 이는 완성차메이커가 가격경쟁력을 확보하기 위한 사업전략을 취하는 것이고 이차전

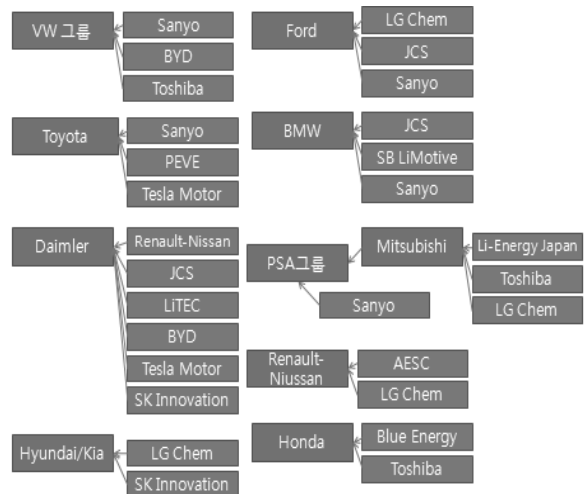


Fig. 1. 2기업이상의 전지메이커로부터 조달하는 완성차메이커 [2]

지 메이커는 성능의 비교우위만이 아니라 양산체제구축을 통한 가격 경쟁력도 조속히 갖추어야 하는 치열한 경쟁에 돌입하였음을 단적으로 보여준다.

2011년 1월에 개최된 미국 자동차공학회 ‘AABC 2011’에서 LG Chem은 차량탑재용 대용량 폴리머 리튬이온 이차전지를 휴대형 전자기기용 리튬이온 이차전지 가격과 유사한 kWh당 \$350-400에 발매한다고 발표했다. 이는 일본정부의 2015년 가격목표인 30,000엔/kWh를 LG화학이 2011년에 먼저 달성한 것이 되어 가격 파괴가 이미 일어나고 있음을 보이고 있다.

양산체제가 구축 중인 것과 이의 개량형인 리튬이온 이차전지 기술개발동향을 리뷰한다.

2. 양산체제 구축중인 리튬이온 이차전지

2-1. 시판 또는 양산체제 구축중인 리튬이온 이온 이차 전지

2-1-1. 일본정부 로드맵의 리튬이온 이차전지 성능 향상과 개발과제

양극재료로는 실용화단계에 있는 Ni-Co계 등 층상 산화물계는 열적 안전성 향상과 저비용화가, spinel계, olivine계는 추가적인 용량, 출력 및 수명 향상 등이 개발과제이다. 실용화 개발이 진전되고 있는 것으로는 층상 Ni-Mn-Co계, 층상 Mn계, V계 등과 2전자 반응을 이용하는 poly-anion계의 새로운 재료 등이 있다. 이들은 저 비용화와 사이클 특성의 향상이 과제이다. 양산하고 있거나 또는 양산체제를 구축 중인 기업들은 이들 과제들을 독자기술로 개발하여 실용화에 진입하였다.

음극재료로는 용량 향상과 저온 입출력특성 및 저 비용화가 과제인 hard carbon, 흑연 등의 입력특성 개선과 리튬 석출방지, 수명 개선 등의 과제가 남아 있는 graphite, 그리고 티탄산 리튬 등은 실용화단계에 진입하였다. SiO계, SnO계 등의 새로운 재료 개발이 있었

고 이들은 초기 불가역 용량과 신뢰성 향상 및 전해액과의 반응성이 해결과제이다. Si계, Sn계, S계 등의 재료 개발도 활발하다. 이들은 장수명화, 신뢰성 향상 및 체적 변화의 흡수가 실용화 장애요인이지만 탄소와의 복합화로 수명 등이 개선되고 있다.

2-1-2. 양산체제 구축중인 이차전지제조업체

세계적으로 전기자동차용 리튬이온 이차전지의 양산체제 확립을 위한 경쟁이 전개되고 있으며 이미 1조 엔 이상의 투자가 이루어져 양산체제가 구축되어 있다 [3].

Table 2은 일본 전지제조업체들의 양산화 움직임을 정리한 것이다.

이들이 양산에 착수한 것은 전기자동차의 실용화 전망이 밝다는 판단과 양극재료 등의 소재 제조업체가 본격적으로 양산을 시작하여 이차전지 재료가 특별한 주문품이 아니고 구입시기와 구입량을 제시하면 복수의 재료 제조업체들로부터 비용 대비 성능이 우수한 재료를 선정할 수 있게 되었기 때문이다 [5].

GS Yuasa/Mitsubishi Shoji/Mitsubishi 자동차의 합작

Table 2. 일본 주요기업들의 리튬이온 이차전지투자계획 [3]

기업	생산능력	투자액	비고
소니	-	1,000억 엔	2009년 11월 자동차용 2차전지 생산 방침 발표
산요전기	15 MWh(2009년) 150 MWh(2015년)	800억 엔	2015년까지
파나소닉	-	1,230억 엔	2008년부터 4년간
닛산자동차	2,000 MWh(2012년)	900억 엔	미국 Smyrna공장에서 2011년부터 양산
닛산-르노	프랑스 공장: 2,000 MWh(2012년)	780억 엔	2012년부터 양산
	포르투갈 공장: 1,200 MWh(2012년)	208억 엔	2010년 공장 건설
	영국공장: 1,200 MWh(2012년)	290억 엔	2009년부터 5년간
AESC	200 MWh(2009년) 1,000 MWh(2011년)	134억 엔	2008년부터 3년간
NEC토건	AESC에 전극 제조·공급	110억 엔	2008년부터 3년간
GS유아사	-	500억 엔	2010년부터 3년간(용도 미정)
리튬에너지저팬	40 MWh(2009년) 120 MWh(2010년)	30억 엔(2008년)	-
블루에너지	100~150 MWh(2011년경)	250억 엔	2009년 공장 건설
히나치비히클에너지	50 MWh(2009년)	150억 엔	2009년 10월 신형라인 완성
도시바	60 MWh(2011년)	250억 엔	2010년부터 공장 건설
미쯔비시중공업	66 MWh(2010년) 300 MWh(2013년)	100억 엔	2009년 10월 신규 진입 발표

회사인 Lithium Energy Japan(LEJ)은 양산제품으로는 세계 1호인 Mitsubishi의 전기자동차 “i-MiEV”용 리튬이온 이차전지에 대한 양산을 2009년 6월부터 개시했다. i-MiEV 2,300대에 해당하는 연산 200,000셀의 생산용량으로 출발하여 2010년 6월에는 4,500대용의 400,000셀로 생산용량을 증가시켰다. 2012년 초부터는 50,000대에 공급할 수 있는 4,400,000셀을 제조할 계획이다.

Nissan자동차/NEC그룹 합작회사인 Automotive Energy Supply (AESC)는 2010년 12월부터 시판 예정인 전기자동차 LEAF용 리튬이온 이차전지의 양산체제를 구축하였다. LEAF 1대당 196셀을 탑재하여 연간 50,000대를 생산할 수 있는 9,800,000셀의 생산체제를 구축했다. 또한 2012년에는 미국에서의 생산을 개시하여 일본과 미국에서 연간 39,200,000셀(자동차 20만 대)을 양산할 계획이다. 미국의 오바마 정부는 Nissan의 “LEAF” 자동차와 이에 사용될 리튬이온 이차전지 생산시설을 미국의 Smyrna, Tennessee에 유치하기 위해 ARRA 자금을 지원하였다.

Fig. 2은 Nissan LEAF에 탑재된 24 kWh 이차전지 팩이다. Mn계 셀 묶음(pouch cell) 4장으로 구성된 모듈 48개, 즉 192 셀로 구성되어 있다.

뒷좌석 밑에 장착된 모듈은 수직으로 놓여 있고, 앞좌석과 바닥 밑에 놓인 것은 수평으로 장착되어 있다. 무게는 600파운드(약 272 kg)이다. 이 전지 모듈은 10년 후의 잔존용량이 70~80% 정도이다. 2012년에는 50만 대의 LEAF를 생산한다. 이를 위한 전지 팩 용량은 10 GWh이며 현재의 전 세계 리튬이온 이차전지 생산량과 같다. 미국 정부로부터 1.61억 달러의 ARRA 자금을 지원받고 있는 KD ABG(Kokam-Dow Advanced Battery Group)는 총액 6억 달러를 투자하여 2011년 중



Fig. 2. Nissan LEAF에 탑재된 리튬이온 이차전지 팩 [6]

반부터 양산을 개시한다.

Samsung SDI는 2020년까지 약 5조 원의 투자계획을 가지고 있고, 중국의 BYD와 Tianji Lishen은 2010년까지 연간 1,000 MWh(i-MiEV 65,000대 해당)로 생산용량을 높이기 위해 모두 2,000억 엔을 투자할 계획이다.

하이브리드자동차용 니켈-수소 이차전지의 독점 공급업체인 Panasonic과 Sanyo도 차량탑재용 리튬이온 이차전지의 양산체제를 구축하고 있다. Panasonic은 Sanyo를 자회사로 만들어 차량탑재용으로 2,000억 엔을 투자하고, 리튬이온 이차전지의 실용화를 달성한 Sony도 1,000억 엔을 투자하여 차량탑재용 리튬이온 이차전지의 양산체제를 갖춘다. Fig. 3는 Sanyo가 개발한 리튬이온 이차전지 팩의 사진이다.

SB LiMotive [8]- EV용 셀 공급을 계약한 완성차 제조업체는 BMW이며, 현재 Honda 등 일본 완성차 제조업체를 비롯하여 세계 각국의 완성차 제조업체들과 교섭단계에 있는 것으로 알려져 있다. 한국과 독일은 셀 생산을 한국에서 하고, 독일은 Bosch 본사가 있는 Stuttgart 공장에서 제작한 전지 관리시스템을 포함한 주변기기를 장착하여 최종제품으로 만들고 있다.

Fig. 4과 Fig. 5는 Samsung SDI와 Bosch의 합작회사인 SB LiMotive가 eCarTec(2010년 뮌헨)에서 공개한 PHEV 30 km용의 리튬이온 이차전지이다. BMW의 전기자동차 Megacity Vehicle에서는 12개 셀을 한 모듈로 하지만 PHEV 30 km에서는 6개 셀을 한 모듈로 하고 있다 [8].

SK Innovation(구명 SK 에너지) [9] - 20 kWh 용량의 전기자동차 기준으로 5,000대를 공급할 수 있는 연간 100 MWh 생산시설을 대덕단지에 보유하고 있다. SK Innovation나 LG화학과 같은 소형 전지부문을 가지고 있지 않았으나 현재는 기아차의 고속 전기자동차 양산모델인 i10 및 차기 모델에 배터리를 공급할 예정이다. CT&T, Mitsubishi Fuso 및 미국 USABC 컨소시엄

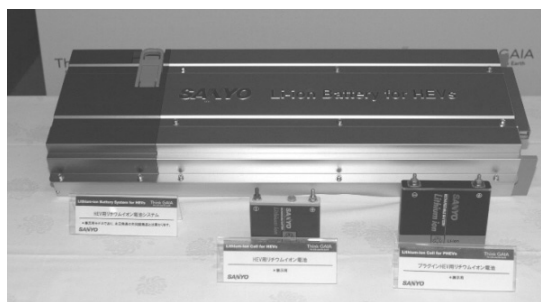


Fig. 3. Sanyo의 차량탑재용 리튬이온 이차전지 팩 [7]



Fig. 4. PHEV 30 km-용 SB LiMotive 7 kWh 이차전지 팩 [8]

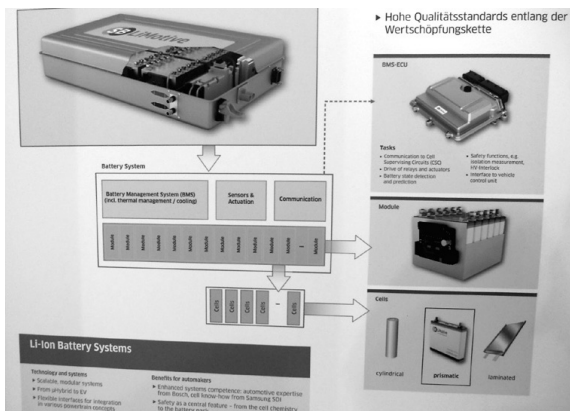


Fig. 5. SB LiMotive PHEV 30 km 용 7 kWh 이차전지 팩 구성 [8]

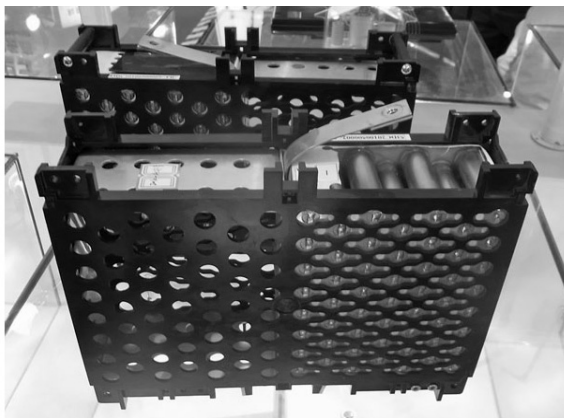


Fig. 6. 중국 BAK 40 kWh 18650형 이차전지 팩 [10]

의 기술평가 프로그램에 참여하여 평가를 받고 있다. 제2호 생산라인 구축을 위한 부지를 확보한 상태이다.

중국 BAK Battery Inc(미국) - 18650형 3원계(CoNiMn) 리튬이온 이차전지를 개발하여 중국/대만 합작 완성차 제조업체 Dongfeng Yulon Motor(東風裕隆)의 전기자동차 LUXGEN EV에 탑재하고 있다. 셀 전압 3.6 V, 전

류용량 2 Ah이며 질량은 45 g인 셀 2개를 직렬로, 53개를 병렬로 연결하여 Fig. 6와 같은 모듈을 구성하였다. 모듈의 전압은 7.2 V, 전류용량은 106 Ah이다.

LUXGEN EV는 2011~2012년경에 시판될 예정이며 최고시속 145 km로서 40 kWh의 이차전지를 탑재하고 있다. 1 kWh 당 가격은 3.7만 엔이며 크기는 266 mm × 245 mm × 72 mm이다.

2-1-3. 양산체제 구축중인 주요 이차전지재료 제조업체

Automotive Energy Supply그룹과 Nissan [11]- NEC Tokin은 2009년부터 3년간 110억 엔을 투자하여 양극 재료 양산공장을 신설하고 Nissan의 전기자동차 LEAF 용으로 공급한다. NEC는 LiMn_2O_4 계의 고온용량 특성을 개선하기 위해 LiNiO_2 계와의 혼합계를 개발하였다. LiNiO_2 계와의 혼합비를 10~16%로 하여 Mn과 HF의 용출량이 크게 개선됨을 확인했다. 셀 용량은 164 Wh/kg을 달성하였다. Nissan의 LEAF 탑재용으로 10년간 사용을 보증한다. Nissan 그룹은 4.5V 이상의 방전전압을 얻을 수 있는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_3\text{-LiMO}_2$ (M: Fe, Ni, Co, Mn 등의 천이금속) 등 고용체 양극재료의 기술개발과제인 초기 충/방전에서의 열화가 결정표면에서의 균열과 결정구조의 변화에 기인한 것으로 보고 이를 전기화학적 전처리로 해결한 후에 양산계획을 검토 중에 있다. 이들이 개발한 것은 $\text{Li}[\text{Ni}_0.7\text{Li}_0.2\text{Co}_0.07\text{Mn}_0.56]$ 의 조성으로 표시되는 고용체 양극재료인 것으로 알려져 있다.

Toda Kogyo - 현재의 양극 생산능력 1,000~2,000톤/년을 2015년까지 4,000톤/년으로 증설할 계획이며 미국에 양산공장을 신설한다. 총 투자액 70억 엔 가운데 미국 정부로부터 약 35억 엔을 지원받는다.

JFE Materials [12]- 고용량화가 기대되는 니켈산 리튬은 과충전 시 등에 온도 상승에 따라 활물질 결정속의 산소 이탈이 용이하여 열적으로 불안정하고 탄산리튬 등의 알칼리화합물이 남아 전극제작 등의 대기 분위기 속에서의 작업에 어려움이 많다. JFE Material은 독자적으로 조합 조성의 최적화와 고결정화제어기술 등으로 니켈계 양극 활물질인 LiNiCoAlMO_2 (M: 알칼리계 금속)를 개발하여 이들 과제들을 해결하였다. 차량 탑재용의 대형 전지를 위해 100톤/년의 생산설비를 증설할 계획이다.

Sumitomo Osaka Cement[13]- 수열합성법으로 열역학적으로 안정한 LiFePO_4 만을 선택적으로 생성하고 밀폐용기 내에서 반응시킴으로써 Fe가 산화의 영향을

받지 않도록 하였다. 또한 생산비용과 에너지비용을 저감하였고 탄소 피복을 위한 소성시간도 단축할 수 있었다. 소립 경화한 1차 입자를 구형화함으로써 수 μm 의 2차 입자로 조입하고 바인더(binder) 양을 줄여 두터운 막의 도공도 가능하게 하였다. 현재 150톤/년의 생산능력을 1,000~1,500톤/년으로 증설하고 있다.

Mitsui Shipbuilding[14]- LiFePO₄ 양극 활물질의 도전성 향상을 위하여 탄소 코팅이 널리 사용되어 왔다. 도전성 소재로서의 탄소양이 증가하면 슬러리 제조, 도공의 번잡화 및 흡습, 전극밀도의 저하를 가져온다. 미세분산기술을 활용하여 동등한 성능이면서도 탄소 양을 1/5인 1.2 wt%로 저감시킨 Low Carbon Content LiFePO₄ 제품을 개발하여 생산 공정의 간소화를 달성하였다. 20C의 고용량 방전에서도 120mAh/g의 용량을 얻었다. 1만 사이클 후에도 80% 이상의 용량유지율을 보였다. 또한 저온특성에 우수하여 -30°C의 환경 하에서도 0.2C의 방전에 90 mAh/g의 값을 얻었다. 현재 36톤/년의 준 상용화공장을 운용하여 수 kg부터 수백 kg의 시제품을 만들고 있다.

Hitachi Kasei [15]- Hitachi Chemicals가 개발한 MAG (Massive Artificial Graphite)은 고결정 구조의 graphite 미립자가 임의적으로 집합된 유사등방성 구조를 가지고 있다. 이것으로 여러 방향으로부터의 충/방전이 가능하게 되고 입자 내부는 nm- μm 의 세공을 형성하고 있어 세공 내부로 전해액이 스며들어 입자내부에서도 리튬의 탈리와 삽입이 일어난다. 고입출력 특성과 장수명을 보이는 음극재료를 개발했다.

Showa Denko - Mitsubishi 자동차의 전기자동차 i-MiEV 용 리튬이온 이차전지의 음극재료 생산을 위하여 현재의 1,000톤/년 생산능력을 2012년에 3배인 3,000톤/년으로 증설할 계획이다. 독자적인 분체 처리기술로 최적의 형상으로 가공한 탄소원료를 특수한 고온 흑연화로에서 처리한 인조흑연 음극재료 SCMG(Shape-Controlled-Micro-Graphite)를 개발했다. 고부하 전류와 장기적인 충/방전 사이클 수명을 특징으로 하는 제품을 개발했고, 소입경화로 고속 충전특성을 개선한 제품도 개발했다.

망간스피넬(LMO)계 양극 활물질 [16]- 망간계 리튬이온 이차전지는 희소자원인 코발트를 양극 활물질로 사용한 리튬이온 이차전지의 대체 활물질로 주목을 받아 여러 기업들이 개발하고 있다.

특히 기업경쟁력은 NEC, Sanyo Denki, Mitsubishi Chemical, GS Yuasa, Nippon Kagaku Kogyo 순위이다.

NEC가 크게 앞서 있다. NEC는 Nissan과 공동 설립한 Automotive Energy Supply(AESC)에 망간계 리튬이온 이차전지 셀을 공급한다. 여기서 생산된 전지 팩은 Nissan의 전기자동차 LEAF에 탑재된다. 2010년 7월 23일에 연산 200만 kWh를 초과하는 laminate형 리튬이온 전지 셀의 생산을 시작했다. 높은 공기청정도 유지기술, 생산 공정의 자동 감시기능, 품질의 안정화 기술 등이 축적된 반도체 제조업체를 배경으로 고품질의 대용량 전지 대규모 양산시설을 완성하였다. 자동차용과 전력저장용의 정치형 이차전지를 주축으로 2012년도의 매출액 목표를 1,000억 엔으로 하고 있다. AESC는 4장의 셀을 하나의 모듈로 만들고 Nissan에 납품한다. Nissan은 Oppama 공장에서 48개의 모듈을 전지 팩에 넣어 차체에 장착한다.

Fig. 7은 일본 Mainichi신문이 조사한 2009년 말 시점에서의 리튬이온 이차전지 제조업체별 세계시장 점유율이다.

차량 탑재용 리튬이온 이차전지는 안전성이 높고 장수명이며 고출력이면서 가격이 저렴하도록 요구되고 있으며, 휴대형 전자기기용 리튬이온 이차전지에 사용되는 것과는 다른 소재의 전지가 개발되고 있다 [18]. 휴대형 전자기기용으로는 LiCoO₂가 주류이고 3원계의 LiNiMnCoO₂계나 LiNiCoAlO₂계도 사용되고 있다.

자동차용으로는 LiMn₂O₄와 3원계 및 LiFePO₄ 등이 주류를 이루고 있다. i-MiEV와 LEAF용으로는 LiMn₂O₄를 기본으로 한 양극소재를, GS-Yuasa와 Honda의 합작기업인 Blue Energy와 Sanyo는 하이브리드자동차와 플러그인 하이브리드자동차용으로 3원계를 사용하고 있다. BYD 등 중국기업은 거의 모두가 LiFePO₄ 양극소재를 사용하고 있다. LiCoO₂는 과충전 시 양극소재로부터 리튬이 빠져나갈 때의 발열로 산소가 방출될 우려가 있다. 또한 내부 단락 등의 이상 시에 고온이

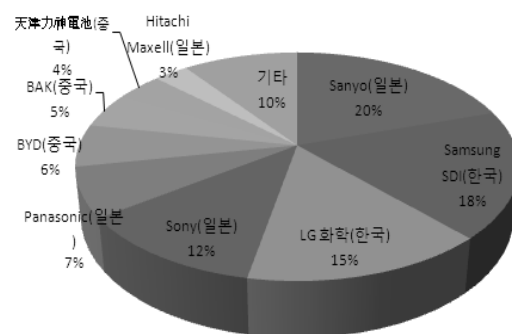


Fig. 7. 리튬이온 이차전지 제조업체별 세계시장 점유율 [17]

되면 산소가 발생되어 방화의 위험이 있다.

열적 안전성이란 관점에서 양극소재를 비교하면, 3원계 $LiMn_2O_4$ <math>< LiFePO_4</math>의 관계가 성립한다. $LiFePO_4$ 계는 안전성이 우수하고 가격도 저렴하여 중국기업이 양산체제를 구축하고 공급을 시작했다. Sumitomo-Osaka Cement는 2010년 3월에 $LiFePO_4$ 와 같은 Olivine계로서 안전성이 우수하면서도 출력전압을 4.2 V로 높일 수 있는 $LiMnPO_4$ 의 개발에 성공했다고 발표하였다. 방전 전압은 4.1 V이고 전류용량은 162 mAh/g로 보고되고 있다. Sumitomo-Osaka Cement가 $LiFePO_4$ 의 양산을 개시하고 2010년 4월부터는 정지용 리튬이온 이차전지 제조업체인 EriPower에 소재를 공급하고 있다. $LiFePO_4$ 의 출력전압은 3.4 V로서 기타 양극소재보다 낮다. 따라서 3원계나 $LiMn_2O_4$ 와 비교하여 에너지밀도가 낮아진다.

SB LiMotive가 밝힌 환경친화형 자동차의 구상 [19] - 2008년의 판매대수는 480만 대였다. Flex Fuel, CNG, LNG등의 대체연료 자동차 420만 대, 하이브리드자동차(HEV) 60만 대, EV와 PHEV가 2,000대였다. 2012년에는 예상 판매대수 940만 대 가운데 대체연료 자동차 720만 대, HEV 190만 대, EV와 PHEV가 30만 대로 예상되고 있다. 2020년 시점에서의 세계시장 예상 판매량 1억 300만 대 가운데 환경친화형 자동차는 1,920만 대의 판매량을 보일 것으로 전망된다. 대체연료 자동차 1,020만 대, HEV 600만 대, EV와 PHEV 300만 대로 예상하고 있다. 그러나 2015년의 동향에 따라 크게 달라질 수 있다. 2015년의 예측으로서 3개 시나리오를 밝혔다. 전동화 보급이 지체될 경우 HEV 320만 대, EV와 PHEV 80만 대로 전망하고, 보급이 진척될 경우 EV와 PHEV의 합계가 600만 대로 HEV 시장과 같아지며, HEV 480만 대, EV와 PHEV를 120만 대로 보고 있다.

3. 개량형 리튬이온 이차전지

3-1. 개량형 리튬이온 이차전지 재료

3-1-1. 양극재료

Fig. 8은 NEDO의 리튬이온 이차전지 양극재료 개발의 우선순위를 나타낸 기술 로드맵이다.

최근의 새로운 움직임으로서 Li_2MO_3 (M: Ni, Co, Mn, Fe 등 천이금속)으로 조성을 나타내는 재료연구가 활발하다. 이들 재료는 방전용량이 250 mAh/g로 매우 큰 것 등의 뛰어난 성능을 보이는 것들이 보고되고 있다. Fig. 9는 새로운 양극재료의 용량밀도와 전압과의 관

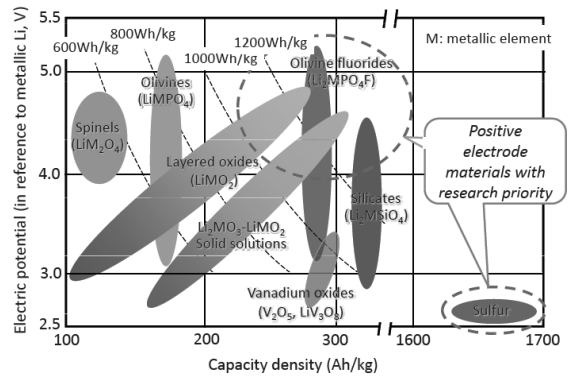


Fig. 8. 연구개발 우선순위가 높은 양극 활물질 [20]

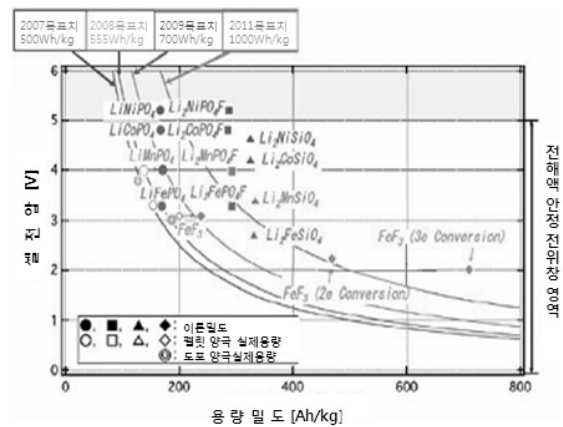


Fig. 9. 신규 양극재료의 용량밀도와 전압 관계 [21]

계를 상세하게 나타내고 있다.

현재 널리 사용되고 있는 유기용매 전해질의 안전 전위창 영역에 속하는 신규 양극재료로는 Li_2MPO_4F 와 Li_2MSiO_4 (M: Ni, Co, Mn, Fe 등의 천이금속)과 다전자 반응을 보이는 FeF_3 불화물 등이 있다 [22].

- (1) $xLi_2Mn_2O_3 \cdot (1-x)LiMO_2$ (M: Li, Ni, Co, Al, Mg 등 천이금속)계 재료 개발 [23]

층상 구조의 양극소재는 3.0 V보다 높은 전압에서 280 mAh/g의 높은 이론 방전용량을 갖는다. 그러나 높은 산화특성과 구조적인 취약성 때문에 이러한 방전 용량을 얻기가 힘들고 산소를 방출하기 때문에 전해액과의 발열반응 등이 발생한다.

$LiMn_2O_4$ 등의 스피넬 구조를 갖는 양극소재는 고전위상태와 실온 이상의 고온에서는 Mn 이온이 전해액 속으로 녹아 나오는 특성이 있어 전기화학적으로 불안정하다는 약점을 가지고 있다. 이 때문에 온도 상승에 따라 용량 감소경향을 보인다. 또한 리튬이온이

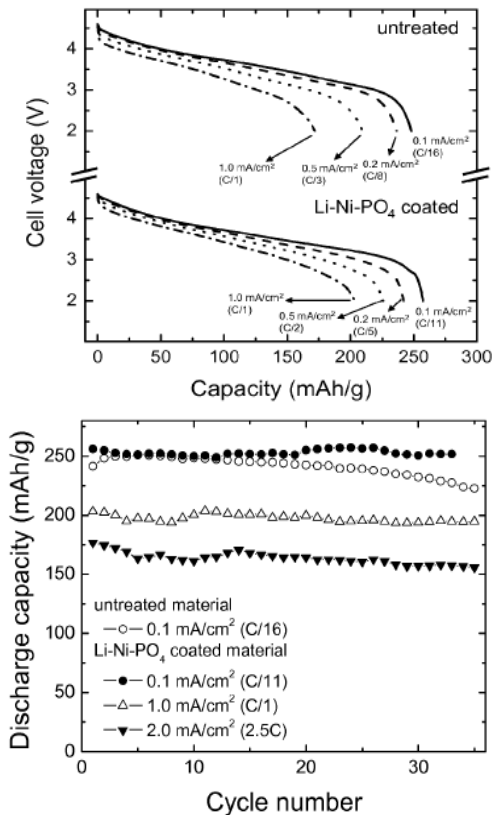


Fig. 10. Li-Ni-PO₄ 비코팅과 코팅 0.5Li₂MnO₃ · 0.5LiNi_{0.44}Co_{0.25}Mn_{0.31}O₂ 양극재료의 방전특성과 사이클 특성

모두 빠져 나간 상태에서는 강한 산화제인 MnO₂가 형성되며, 이는 전해액을 산화시킨다. 이 약점을 보완하기 위하여 고용체인 xLi₂Mn₂O₃ · (1-x)LiMO₂가 개발되었다.

xLi₂Mn₂O₃ · (1-x)LiMO₂의 구조를 갖는 양극재료에서는 충전 시에 층상 구조의 LiMO₂ 부분으로부터 리튬이온의 탈리에서 발생하는 구조적인 불안정성을 Li₂Mn₂O₃으로부터 리튬이온을 공급함으로써 산소 배열의 구조적인 안정성을 확보하는 역할을 한다.

이상적인 경우에는 LiMO₂ → MO₂ + Li⁺ + e⁻ 과 Li₂MnO₃ → MnO₂ + 2Li⁺ + 1/2O₂ + 2e⁻ 의 전기화학적 반응이 4.6 V에서 일어난다. Li₂MnO₃으로부터 리튬과 산소가 탈리되나 MnO₂는 원래의 상태로 머물게 된다. M이 Co 나 Ni인 경우 강한 산화제인 MO₂와 MnO₂는 입자표면에서 산소의 이탈이 발생하여 전극표면을 손상시키고 전해질의 산화를 촉진한다. 이는 용량 감소와 사이클 수명의 단축을 초래한다.

(2) Li₂MO₃계 재료 개발

최근에는 리튬을 2개 갖는 재료 Li₂MO₃(M은 한 중

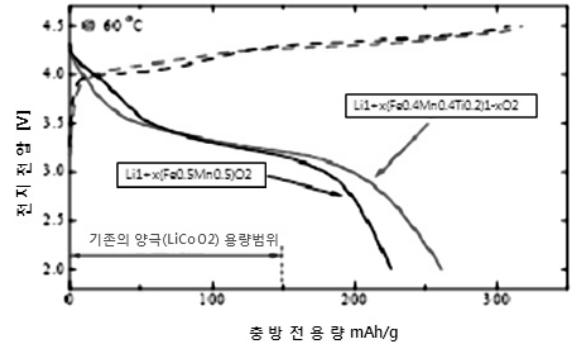


Fig. 11. Li1+x(FeMnTi)1-O₂ 충/방전특성 [25]

류 또는 복수종류의 천이금속 이온)의 조성으로 표현할 수 있는 재료연구가 수행되고 있다. C.S. Johnson 등은 이들의 방전용량이 250 mAh/g로서 매우 크고 우수한 성능을 나타내는 것으로 보고하고 있다 [24].

Li1-x(Fe_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2})1-xO₂에서 초기 방전용량 226 mAh/g을 개발하여 가능성 있는 새로운 양극재료를 찾아냈다. 이들은 고용량이며 가격 저감 가능성을 지녔으나 사이클 수명과 저온에서의 용량 저하 과제를 극복해야 한다. M Tabuchi 그룹은 Co를 Ti로 치환하여 Fig. 11와 같은 262 mAh/g의 고용량의 양극재료를 개발하였다.

(3) LiMPO₄(Fe, Mn, Ni, Mg, Co 등 천이금속)계 재료 개발

결정구조가 매우 안정하여 충/방전 특성이 우수한 Olivine 구조의 LiFePO₄가 양극재료로 양산되고 있다. 그러나 작동전압이 3.4 V로 상대적으로 낮아 에너지밀도가 낮다는 결점과 전기전도도가 매우 낮아 실용화에 어려움이 많았으나 나노화와 탄소 코팅기술의 개발로 실용화 수준에 도달하였다.

Fe를 Mn으로 치환한 LiMnPO₄는 LiFePO₄와 같은 171 mAh/g의 전류용량을 가지면서 작동전압은 4.0~4.1 V로 높아 차량 탑재용으로 기대를 받고 있어 여러 곳에서 개발하고 있었다.

Sol-gel법, poly-ole 공정, 수열합성법, 고상반응법, 최근의 마이크로파 가열 등 여러 공정으로 합성이 시도되었다. sol-gel법과 poly-ole 공정은 적절한 전기성능을 보이나 합성공정이 복잡하여 실용화의 가능성이 낮고, 수열합성법, 고상반응법 및 마이크로파 가열법에 의하여 얻어진 재료는 이론치의 40~60% 정도의 성능밖에 얻지 못하고 있었다.

Taniguchi 그룹은 미량의 Mg를 첨가한 LiMn_{0.96}Mg_{0.04}PO₄를 에어로졸 프로세스와 분체기술을 사용하여 나노 입

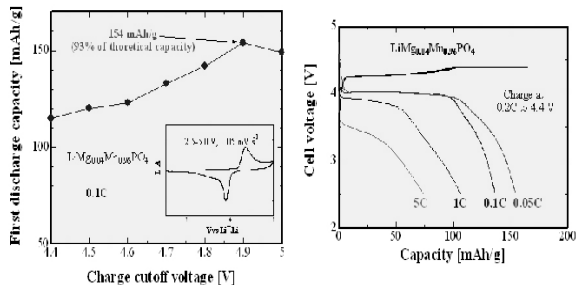


Fig. 12. LiMn_{0.96}Mg_{0.04}PO₄ 전지 특성 [26]

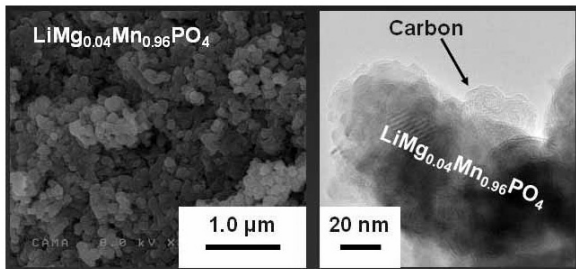


Fig. 13. LiMn_{0.96}Mg_{0.04}PO₄/C 양극재료의 복합화 나노입자 사진 [26]

자화하고 탄소와 복합화 함으로써 전하이동 저항을 저감시키며 리튬이온의 확산거리를 줄인 새로운 양극 재료를 개발했다. 입자크기는 평균 99 nm, 작동전압은 4.9 V로서 이론적인 에너지용량의 약 90% 수준에 도달하였다. 에어로졸 공정과 분체기술: 원료 염 용액을 300~500°C의 비교적 저온에서 분무 열분해하여 목적물의 전구체를 얻고 이를 나노 입자화하여 탄소와 복합화한 후에 이를 소성하는 방법이다.

Fig. 12는 초기 충/방전효율과 cut-off voltage 및 충/방전특성이다. Fig. 13은 LiMg_{0.04}Mn_{0.96}PO₄/C 나노 콤포짓화 입자상이다.

(4) FeF₃계 재료 개발 [27,28]

불화철(FeF₃)은 LiFeF₃의 리튬이온 삽입/탈리 반응인 Li⁺+e⁻+ FeF₃ → LiFeF₃에 의한 이론적 용량이 237 mAh/g 이지만 역반응 3Li⁺+3e⁻+FeF₃ → Fe+3LiF에서는 이론 용량 711 mAh/g, 에너지밀도가 1400 Wh/kg로서 대폭적인 용량 증대를 기대할 수 있다.

3전자 반응까지는 실용화가 어려울 것이나 2전자 반응까지는 리튬이온 삽입/탈리 반응을 실용화시킬 가능성이 보인다. 불화철 가격 등의 재료비는 약 1,700엔/kg으로 NEDO의 목표비용인 5,000 엔/kg을 크게 밑돈다. Fig. 14은 FeF₃의 Li 및 Na 대극에서의 충/방전 특성을 보여준다.

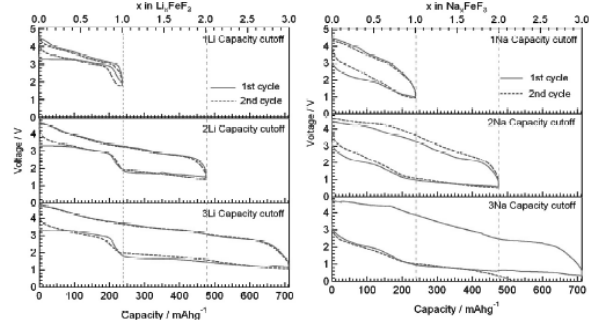


Fig. 14. FeF₃의 Li 및 Na 대극에서의 충/방전 특성 [27]

FeF₃와 아세틸렌 블랙(black)을 혼합한 시료에서는 340°C 이상에서 발열 피크(peak)를 발견할 수 있었으나 그 밑의 온도에서는 발열 피크가 전혀 발생하지 않아 안정화되었다 [28]. 방전상태인 LiFeF₃에서는 500°C 까지 발열피크가 없어 열적으로 안정한 재료임을 확인하고 있다.

MF₃계인 FeF₃, VF₃, TF₃의 열적 안전성을 시차주사 열량계(DSC)로 측정한 결과, FeF₃가 가장 발열량이 작았으며 일반적인 산화물 양극재료와는 달리 전해액 공존 하에서 전해액보다 발열량이 작아 안전성 관점에서 매우 우수한 양극소재임이 밝혀졌다. LiFeF₃ 양극을 사용한 laminate형 셀에서 130°C로 10분간 유지하는 Hot-box 시험과 못 박기 시험에서 파열·발화가 일어나지 않음을 확인했다.

(5) Li₂MSiO₄계 양극재료 개발 [29]

Li₂MSiO₄계 양극재료는 Li₂Mn₂ + SiO₄ ↔ Mn⁴⁺SiO₄ + 2Li⁺ + 2e⁻ 전극반응에서 보듯이 2전자 반응이며 333 mAh/g의 이론용량을 보이는 매력적인 양극 활물질이다. 그러나 리튬이온의 탈리로 결정구조가 붕괴하여 반복적인 충/방전을 할 수 없다. M. Yasutomi 그룹은 Mn의 일부를 Fe로 치환하거나 SiO₄의 일부를 PO₄로 치환함으로써 반복 충/방전이 가능함을 밝혔다.

3-1-2. 음극재료

Fig. 15은 NEDO가 밝힌 음극재료 개발방향을 도식화 한 것이다.

흑연계 등은 전해액과의 반응성 억제, 합금과의 복합화기술에 의한 에너지밀도 향상 등이 개발방향이다. 2,500 Wh/kg의 에너지밀도를 실현시킬 수 있는 SiO계, SnO계, 산화물계 재료의 실용화는 초기 불가역 용량의 저감과 신뢰성 향상 및 전해액과의 반응성 억제가

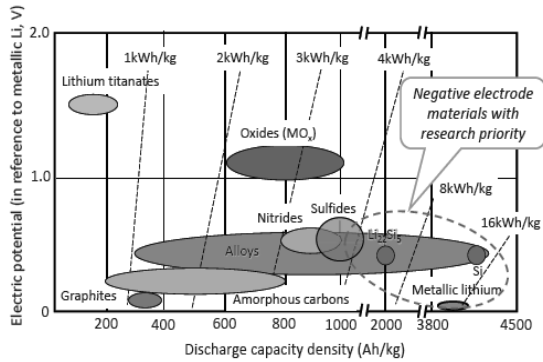


Fig. 15. 연구개발 우선순위가 높은 음극 활물질 [20]

개발방향이다. 4,000 Wh/kg의 에너지밀도를 실현할 수 있는 Si계, Sn계 등의 합금계 재료는 추가적인 장수명화와 신뢰성 및 열적 안전성 향상이 개발과제이다 [4].

휴대형 전자기기용으로는 고용량의 연한 탄소(soft carbon)가 널리 사용되었으나 충전 말기에 리튬 덴드라이트(dendrite) 석출이 일어나 분리막 관통의 위험이 있어 EV용 등에서는 용량이 작아지지만 충/방전특성이 약간 향상되는 저 결정성의 경한 탄소(hard carbon)가 널리 이용되고 있다 [30].

흑연계 재료의 2배 이상의 고용량화가 가능하고 급속 충/방전특성이 우수한 실리콘계와 주석계 등의 합금계 음극도 나노화 기술과 박막화 기술로서 개발되고 있다. Sony는 비정질 SnCo/탄소음극을 사용하여 30%의 용량향상과 -20°C에서의 방전용량을 40% 향상시켰다. Hitachi Maxell은 나노 실리콘 복합화/흑연음극의 상품화를 2010년으로 예정하고 있다. Fig. 16는 Hitachi가 개발한 하이브리드 음극의 개념도이다.

Panasonic은 실리콘 음극을 사용하여 용량을 30% 향상시킨 18650형 원통형 4 Ah 리튬이온 이차전지의 양산을 2012년에 개시하여 휴대형 전자기기뿐만 아니라 가정용, 자동차용으로도 판매할 계획이다.

P. Kumta [32]는 석영기판 위에 탄소 나노튜브를 화학기상도금법(CVD: Chemical Vapor Deposition)으로 성장시킨 뒤에 CNT 위에 다시 CVD법으로 실리콘 나노 클러스터를 형성시켰는데, Fig. 17은 음극 활성물질의 투과전자현미경 사진이다.

2.5C의 충/방전에서 1,000 mAh/g의 에너지용량을 보였으며 99.9%의 쿨롱(coulomb) 효율을 보였다. 또한 리튬이온의 흡착/탈리에 수반되는 체적 팽창과 수축을 효과적으로 수용하고 있어 사이클 수명의 향상을 확인하였다.



Fig. 16. Hitachi Maxell이 개발한 Si 음극구조 [31]

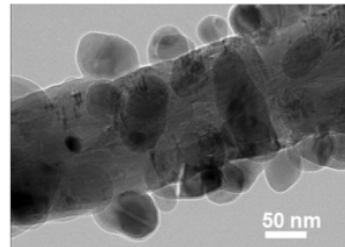


Fig. 17. 탄소 나노튜브에 실리콘 클러스터를 CVD로 정착시킨 저가/고용량 음극 활물질 [32]

3-2. 고체전해질을 사용한 전고체 리튬이온 이차전지

3-2-1. 고분자고체전해질[33,34]

리튬이온 이차전지의 전해질로서 고체전해질을 사용한 것을 전 고체 리튬이온 전지라고 한다. 활물질이 기체 또는 액체인 고체산화물형 연료전지나 소듐·유환전지에서 고체전해질이 사용되었으나 활물질이 고체인 리튬이온 이차전지에서는 전해질과 활물질 계면에서의 리튬이온 수송문제와 고체전해질의 리튬이온 이동도 향상 등의 과제 해결이 실용화의 관건이 된다.

전 고체전지는 전해질 용액을 사용한 전지와 비교하여, (1) 안전성, (2) 최적화된 구조, (3) 높은 에너지밀도, (4) 높은 출력밀도 등의 장점이 있다. 고체전해질은 고분자 고체를 사용한 것과 세라믹 전해질을 사용한 것으로 대별된다.

실온에서 작동되는 고분자 고체로는 고분자구조의 자유도를 향상시키기 위하여 분기가 많은 구조를 갖도록 하는 연구와 블록 공중합체를 사용하여 상 분리 구조로서 고분자의 운동을 활발하게 하는 연구가 진행되었다.

Polystyrene과 polyethylene oxide(PEO)로 된 블록 공중합체 구조를 갖는 고분자를 용해하여 캐스팅(casting)함으로써 자기 집합적으로 Polystyrene끼리와 polyethylene oxide끼리 상호작용하여 나노 크기로 균일한 미크로상 분리구조가 만들어진다.

polyethylene oxide(PEO) 부분에 리튬 염을 용해시키면 전해질로서 기능한다. polyethylene oxide(PEO)의 사슬길이가 짧을수록 고분자의 운동성이 증가하여 이온

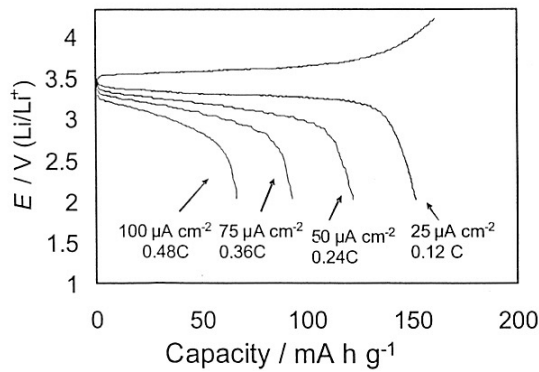


Fig. 18. Li/블록 공중합체 고체전해질/LiFePO₄ 동전형 셀의 충/방전 특성 [35]

전도성이 커지지만 기계적 강도는 낮아진다.

미크로 상 분리구조를 갖는 구조에서는 polystyrene 기리 강하게 결합되어 있어서 기계적 강도를 유지하면서도 이온전도도를 높게 유지할 수 있다.

양극 활물질로 LiFePO₄를, 음극으로는 리튬금속을 사용한 동전형(coin) 전지를 제작하여 충/방전특성을 측정한 것이 Fig. 18이다. 높은 에너지 밀도를 실현할 가능성을 지니고 있다.

3-2-2. 세라믹고체전해질

세라믹 고체전해질로는 LLT(Li_{0.35}La_{0.55}TiO₃) 등의 결정성 고체전해질과 실리카계통의 비정질 고체전해질이 있다. 비정질 고체전해질은 리튬이온이 이동할 수 있는 비교적 넓은 공간을 가지고 있고, 결정성 고체전해질은 격자 결합으로 인해 리튬이온이 쉽게 이동할 수 있는 경로가 형성되어 높은 이온전도성을 보인다. 그러나 고체입자 간의 입계 저항인 접촉 저항이 리튬이온 전도성을 저해하는 경우가 많다. 그럼에도 10³ S/cm⁻¹의 이온전도성이 가능하여 LLT를 사용한 전 고체 리튬이온 이차전지를 구성할 수 있게 한다.

2[Li_{1-x}Ti₂Si_xP_{3-x}O₁₂]-AlPO₄(LTP)나 LGP(Li_{1-x}Al_xGe_{2x}(PO₄)₃)과 같이 많은 인산염 화합물은 높은 리튬이온 전도성을 보인다. 이들은 조성에 따라 크게 달라지기는 하지만 10³ S/cm⁻¹에 가까운 이온전도성을 보여 전해질로 유망하다. 인산염계 전해질은 산화물계 전해질과 달리 결정화 유리상태로 얻을 수 있다. 입자와 입자 사이가 유리질로 존재하기 때문에 입자간 저항을 감소시킬 수 있어 높은 도전성을 보인다.

황화물계 고체전해질은 분극이 용이한 유황이온 S²⁻가 anion이 되어 있어 리튬이온의 이동에 적합한 구조

를 가지고 있다.

thio-LISICON은 유리상태로 얻어지는 고체전해질의 대표적인 것으로서 10⁻⁴ S/cm⁻¹ 이상의 이온전도성을 얻을 수 있어 유망하다. J. Kim 등 [36]의 연구에서는 LiCoO₂를 양극 활물질로, 리튬과 합금을 형성할 수 있는 In을 음극으로 하여 황화물계 고체전해질을 사용한 이차전지를 만들고 방전용량을 측정한 결과, LiCoO₂의 이론용량인 163 mAh/g의 약 80%인 130 mAh/g를 얻었다고 보고하였다. 황화물계 전해질은 리튬 속과 접촉시킬 수 있으나 산화물계 재료에서 Ti를 함유하는 경우에는 전해질이 리튬 속으로 환원되기 때문에 사용할 수 없다.

3-2-3. 계면제어와 전 고체 리튬이온 이차전지

전 고체 리튬이온 이차전지를 만들 경우에는 활물질 고체와 고체전해질이 접촉하는 계면이 매우 중요하며, 이는 계면에 장애가 발생하는 경우와 계면 접촉량의 문제로 파악해야 한다.

N. Ohta 등 [37]은 벌크(bulk) 조성과는 다른 고체전해질을 활물질 표면에 형성시켜 계면 저항을 감소시킨 결과, 대전류로 충/방전이 가능하였음을 보고하고 있다. 입자와 입자를 압착하여 계면을 형성시키는 것 이외에 A. Sakuda 등 [38]은 졸(sol)을 사용하여 높은 접촉을 얻기도 하였다. R. W. Hart 등 [39]은 두께 증가에 따른 임피던스 증가의 억제와 에너지용량 확보를 위해 3차원 구조의 전 고체 리튬이온 이차전지를 제안하고 있다. Colorado 주립대학의 A. Prieto [40]는 J. W. Long 등 [41]이 제안한 바 있는 Fig. 19와 같은 3차원 구조의 이차전지 가운데 (c)구조의 3차원 리튬이온 이차전지를 개발하였다.

음극 전극판 위에 음극 활물질을 전해석출법으로 나노선재를 성장시켰다 [42]. 이 음극 활물질 나노선재 위에 역시 전해석출법으로 고분자 고체전해질을 코팅하여 침봉 구조를 갖도록 했다. 그리고 양극 활물질을 침봉 구조의 빈 공간을 채워 3차원 리튬이온 이차전지를 개발하였다. 이 전해석출법에 의한 제작방식은 신속하고 저렴하여 자동차용의 대용량 이차전지 제작에도 적용할 수 있다. 2010년에는 시작품을 생산할 계획이다. Fig. 20은 Prieto 전지의 개념도이다.

고체전해질을 사용하면 보다 안전하고 고 에너지밀도의 리튬이온 이차전지를 만들 수 있다. 이를 위해서는 도전율의 향상을 위한 새로운 재료의 개발이 필요하다. 이러한 전지는 재생에너지 보급을 지원하고 전기자동차의 전원으로 사용할 수 있어 가까운 장래에

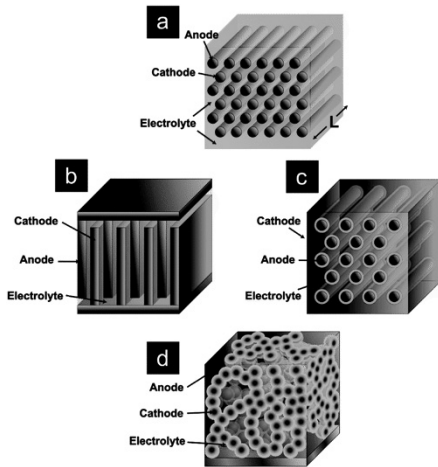


Fig. 19. 고체전해질을 사용한 3차원 리튬이온 이차전지 [40]

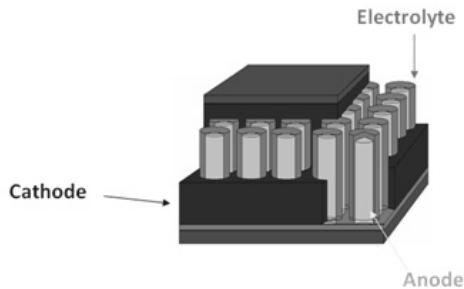


Fig. 20. Prieto 3차원 구조 리튬이온 이차전지 [40]

사회를 혁신시키는 원동력이 될 수 있을 것이다.

3-3. 이온액체 전해질을 사용한 리튬이온 이차전지

3-3-1. 이온액체의 물리화학적 특성과 양이온 음이온 구조

이온만으로 구성된 액체를 이온액체라고 한다. 양이온과 음이온의 구성을 조절하여 실온에서도 액체 상태로 존재하는 이온액체를 설계할 수 있다. 상온 용융염이 그러한 이온액체이다.

이온액체는 일반적으로 난연성, 난휘발성, 넓은 액체온도 영역, 높은 이온전도성, 높은 이온농도, 전기화학적 및 열적 안정성 등의 특성들이 있어 리튬이온 이차전지의 유기용매 전해질에 대한 대체 전해질로서 활발하게 연구되고 있다.

대부분의 실온 이온액체는 유기 양이온과 유기 음이온으로 구성되어 있기 때문에 용도에 맞는 설계를 할 수 있다. 여기서는 리튬이온 이차전지에 사용할 목적으로 개발되고 있는 실온 이온액체의 물리화학적 성질과 액체구조를 분석하고 또한 리튬이온 이차전지

전해질로서의 특성을 소개한다.

이온액체는 실온에서 분자용매 없이 이온전도성을 보인다. 이온전도율은 단위면적당의 전하 캐리어(charge carrier)의 수, 캐리어 1개당의 전기량 및 캐리어의 이동도에 비례한다.

이온액체는 이온만으로 구성되어 있어 이온농도가 높지만 점성물이 크기 때문에 캐리어 이동도가 낮아져 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ S/cm 정도의 전도율을 보인다. 이는 수용액계통이나 유기용매에 염을 녹인 유기계 전해액과 비교하여 높지 않은 편이다.

이온액체 속의 모든 이온이 이온전도도에 기여하고 있는 것은 아니다. 이온 간의 쿨롱 상호작용과 van der Waals 힘도 작용하고 있어 이온전도도에 기여하는 전하 캐리어의 종류와 이온액체 속에서의 평균적인 자기확산계수를 사용하여 이온액체의 이온도를 정량화할 수 있다. 또한 이를 사용하여 이온전도도, 이온 비율, 증발 엔탈피, 표면장력 등의 물리화학적 현상을 설명할 수 있다.

양이온의 루이스 산도(Lewis acidity)가 낮으면서 음이온의 루이스 염기도(Lewis basicity)가 낮은 이온액체로 조합이 되면 이온액체 속의 이온이 효과적으로 이온전도도에 기여하게 된다. 이온액체를 리튬이온 전도체로 이용하기 위해서는 리튬 염(Li-X, X는 음이온)을 다량으로 첨가해야 한다. 일반적으로 리튬 염을 첨가하면 점성물이 크게 증가하여 물질의 수송속도를 제한하기 때문에 이온전도율이 감소하며, 이는 실용화의 장애요인이다. 전체 이온농도에서 차지하는 리튬이온의 농도는 높지 않다. 그리고 이러한 시스템에서는 농도 분극이 발생하여 전지 성능을 저하시킨다.

3-3-2. 이온액체 속 리튬이온 이차전지의 음극반응

리튬이온 이차전지는 음극/이온액체/양극으로 구성되어 있어 이온액체가 리튬이온의 통로 역할만 하는 것은 아니며, 전극 계면에서의 전하이동 과정도 중요하다. 리튬이온 이차전지에서는 음극전위가 낮기 때문에 전형적인 이온액체의 내환원 안정성은 방향족계 양이온보다는 지방족계 양이온이 더 안정적이다. 이차전지에서 널리 사용되는 탄소음극을 위해서는 적절한 고체전해질 계면(SEI: Solid Electrolyte Interphase)를 형성시켜 성능을 향상시켜야 한다.

이온액체의 내산화성은 음이온의 종류에 의해 결정된다. 이온액체의 산화 한계전위는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 등의 전형적인 양극소재의 작동전압보다 높

기 때문에 충/방전이 가능한 것으로 보고되고 있다.

2009년에 V. Borgel 등 [44]은 5 V급 양극소재인 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 를 사용한 이차전지에서도 충/방전이 가능함을 보고하였다. H. Matsumoto 등 [45]은 2009년에 5-azoniapiro[4,4]nonane 양이온, $[(\text{FSO}_2)\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)]^+$ 음이온을 사용할 경우에 55°C 의 충/방전특성이 1M의 LiPF_6 를 녹인 EC/DMC(1:1)의 실온에서의 충/방전특성보다 더 좋은 것으로 보고하였다.

3-3-3. 리튬이온 액체

리튬이온을 양이온으로 하는 이온액체를 설계할 수 있다면 리튬이온 농도와 리튬이온 수송률이 높고 안정성이 높은 리튬이온 이차전지를 실시할 수 있다.

M. Watanabe 연구그룹 [46]은 2004~2008년 동안 전자 흡인기로 리튬이온 배위능을 가진 루이스 염기의 poly-oxy-ethylene 구조를 4가의 붕산염 에테르 음이온 구조에 도입하여 실온에서 액체인 리튬이온 액체를 개발했다. 상기의 리튬이온 액체는 점성률이 $300\sim 1,200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 초 이상으로 높지만 이온전도도가 $10^{-5}\sim 10^{-4}\text{ s/cm}$ 를 보여 리튬 염이 상온에서 해리하고 있음을 나타냈다. 또한 핵자기공명(NMR: Nuclear Magnetic Resonance) 측정치를 이용하여 분석한 리튬이온 수송률이 높게 나타났다. Li/리튬이온 액체/ LiFePO_4 로 구성된 리튬이온 이차전지를 제작하여 충/방전특성을 측정한 결과, 80사이클에서도 97% 이상의 충/방전효율을 유지하고 있음을 확인하였다.

Ethylene glycol dimethyl ether(glyme)는 산소의 고립 전자쌍을 루이스 산인 리튬이온에 공여하여 루이스 염기로 기능한다. 즉, 루이스산·염기형의 양이온($[\text{Li}(\text{glyme})]^+$)을 형성한다. $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_4)_2\text{N}]$ 과 glyme을 같은 몰(mol)로 혼합하면 $[\text{Li}(\text{glyme})]^+$ 와 $[(\text{CF}_3\text{SO}_4)_2\text{N}]^-$ 의 양이온·음이온 액체가 형성된다. 30°C 에서 액체 상태이며 이온전도율은 10^{-3} s/cm 로서 전형적인 이온액체의 물성을 보였고, 난연성과 난휘발성도 보였다. Li/ $[\text{Li}(\text{glyme})][(\text{CF}_3\text{SO}_4)_2\text{N}]/\text{LiFePO}_4$ 로서 4 V급의 리튬이온 이차전지를 구성하여 충/방전특성을 측정한 결과, 200사이클 이상에서도 안정적으로 충/방전이 가능하다고 보고되고 있다. 이온액체는 액체이면서도 난연성, 난휘발성을 띠는 전해질이기에 때문에 안전성이 획기적으로 개선된 리튬이온 이차전지를 만들 수 있다.

그러나 유기용매를 사용한 전해질과 비교하여 저온 특성, 출력특성 및 가격 등을 크게 개선시켜야 한다. 이온액체/음극 계면에서의 SEI 피막구조와 이온액체/전

극계면에서의 전하이동 과정, 전기이중층 구조도 더욱 구체적으로 연구되어야 한다. 이러한 연구를 통하여 전해액 설계의 지침을 제시할 수 있게 되고 리튬이온 이차전지에 적합한 이온액체를 찾을 수 있게 될 것이다.

4. 결 론

양산중에 있거나 양산계획 중에 있는 전 전기자동차용 리튬이온 이차전지와 개량형 리튬이온 이차전지의 최근동향을 분석하였다. 1회 충전으로 500 km를 주행할 수 있을 것으로 기대되던 리튬-공기 이차전지 등의 혁신적인 이차전지의 실용화는 2030년경이 될 것으로 전문가들은 전망하고 있어 분석범위를 리튬이온으로 한정하였다.

양산체제를 구축 중에 있는 이차전지 메이커의 투자계획과 완성차 메이커와의 협력관계도 도 아울러 조사하였다.

완성차메이커는 성능대비 가격경쟁력이 우수한 이차전지를 탑재하여야 만 살아남을 수 있어 수직계열적인 분업구조가 IT기기관련 산업구조에 가까운 수평분업적인 구조로 변모하고 있음을 볼 수 있었다.

고용체 전극 등 에너지용량 증대를 약속할 수 있는 신규 활물질 개발이 활발하였고 공정의 단순화와 저가격 원자재를 사용할 수 있는 수성공정과 수성 바인더의 개발도 볼 수 있다.

양산체제의 구축으로 20~30%의 가격저감을 이룩한 뒤에는 다시 생산비의 50% 가까이를 차지하는 리튬이온 이차전지 소재개발과 제조공정 개발로 연구방향이 변할 것이다.

참고문헌

- DOE, 'One Million Electric Vehicles By 2015, February 2011 Status Report', 2011.
- 狩集浩志: '價格崩壞의 車載用電池, 最新의 搭載例 續續', Nikkei Electronics 2011年 3月 7日号.
- 김재규, "일본의 리튬이온이차전지 시장 및 기술개발동향", KIEP 지역경제포커스, Vol. 4, No. 10, 2010년.
- NEDO, "NEDO 二次電池技術開發ロードマップ(Battery RM2010)", 2010년 5월 <https://app3.infoc.nedo.go.jp/informations/koubo/other/FA/nedoothertnews.2010-05-17.7840439413/Battery%20RM2010.pdf>
- 電氣自動車眞實の特集, "二次電池のコストダウンウ", Nikkei Monozukuri, Sep. 2009.
- Details on Nissan Leaf battery pack, including how recharging speed affects battery life by Sebastian Blanco (RSS feed) on

- May 27th 2010, <http://green.autoblog.com/2010/05/27/details-on-nissan-leaf-battery-pack-including-how-recharging-sp/>
7. 車載用リチウムイオン2次電池で今, 何か起こっているのか, 日本經濟新聞, 전자판, 2010년.
 8. SB LiMotive社, “PHEV用のLiイオン2次電池パックを公開”, <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20101021/186715/>
 9. 박재철, “Mirae Asset, 26 July 2010”, 기업평가.
 10. <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20101107/187187/>
 11. 大澤康彦 等, “固溶体系正極材料(Li₂MnO₃-LiMO₂)の研究”, *Materials Integration*, V.23, No. 6, 2010년.
 12. 浜野嘉昭, “ニッケル系正極活物質503LP”, *Materials Integration* V.23, No. 6, 2010년.
 13. 中野雅繼, 齊藤光正, “リン系正極材料の特性改善と安全性”, *Materials Integration*, V.23, No. 6, 2010년.
 14. 坂口善樹, “三井造船の低炭素被覆・LiFePO₄正極材料(LCC)”, *Materials Integration*, V.23, No. 6, 2010년.
 15. 石井義人, “日立化成のリチウムイオン電池カーボン負極材料”, *Materials Integration*, V.23, No. 6, 2010년.
 16. <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20101022/186757/>
 17. <http://mainichi.jp/select/biz/nesw/20101010k000e020001000c.html>
 18. <http://techon.nikkei.co.jp/article/FEATURE/20100513/182577/>
 19. <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20101021/187615/>
 20. H. Kawamoto, “Trends of R&D on materials for High-power and Large-capacity Lithium-ion Batteries for Vehicles Applications”, <http://www.nistep.go.jp/achiev/ftx/eng/stfc/stt036e/qr36pdf/STTqr3603.pdf>
 21. NEDO蓄電技術開發平成20年度成果報告會(平成21年 5月), https://app3.infoc.nedo.go.jp/gyouji/events/FA/nedoevent.2009-05-12.5433825802/NEDO4e887a3f96c6_s.pdf
 22. <https://app3.infoc.nedo.go.jp/informations/koubo/other/FA/>
 23. M. M. Thackeray, et al, “Surface protected Lithium-Metal-Oxide Electrode”, PAT, US2010/0190058A1, Jul. 29, 2010.
 24. C. S. Johnson, *Journal of Power Sources*, 165, 559(2007).
 25. K. Tatsumi, “車載用リチウムイオン電池の開發動向”, 近畿大學 工学部 研究公開フォーラム2010, www.chugoku.mti.go.jp/event/sangakukan/h221029_pdf
 26. Zhumabay Bakenov and Izumi Taniguchi, “Electrochemical Performance of Nanocomposite LiMnPO₄/C Cathode Materials for Lithium Batteries”, *Electrochem. Commun.*, Volume 12, 2010.
 27. 弦 卷茂 等, “ポスト鐵オリビン系高性能リチウム二次電池の研究開發”, NEDO蓄電技術開發平成20年度成果報告會(平成21年 5月), https://app3.infoc.nedo.go.jp/gyouji/events/FA/nedoevent.2009-05-12.5433825802/NEDO4e887a3f96c6_s.pdf
 28. 弦 卷茂 等, “ポスト鐵オリビン系高性能リチウム二次電池の研究開發”, NEDO蓄電技術開發平成21年度成果報告會, 2010. 06.
 29. M. Yasutomi, et al., GS Yuasa Technical Report 2009-6 Vol 6, No 1, pp21-26, DOE Energy Storage Annual Progress Report 2009, 156-159, 2010.
 30. 境哲男, “Liイオン二次電池の現状と將來”, *Material Integration* Vol. 23, No. 06, 2010.
 31. <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20100422/182109/>
 32. Nanoscale Heterostructures for Low-Cost, High-Capacity Lithium-Ion Batteries, <http://batt.lbl.gov/2010/>
 33. A. Stephan and K.S.Nahm, *Polymer*, 47, 5952(2006).
 34. T. Niitani, et al., *J. Power Sources*, 146, 386(2005).
 35. 金村 聖志, “全固体リチウムイオン二次電池の開發狀況と課題”, *電氣化學および工業物理化學(Electrochemistry)*, 78(4), 2010.
 36. J. Kim and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, 145, L53(1998).
 37. N. Ohta, et al., *Electrochem. Comm.*, 9, 1486(2007).
 38. A. Sakuda, et al., *Electrochemical and Solid State Letters*, 11, A1(2008).
 39. R. W. Hart, et al., *Electrochemistry Communications*, 5, 120, 2003.
 40. www.greencarcongress.com/2009/12/prieto-20091217.html
 41. Jeffrey W. Long, Bruce Dunn, Debra R. Rolison, and Henry S. White (2009) Three-Dimensional Battery Architectures. *Chem. Rev.*, 104 (10), pp 4463-4492 doi: 10.1021/cr020740l.
 42. James M. Mosby and Amy L. Prieto, Direct Electrodeposition of Cu₂Sb for Lithium-Ion Battery Anodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 130(32), 2008.
 43. 立川直樹, 獨古 薫, 渡邊正義, “イオン液體を用いたリチウム電池”, *機能材料(日本)*, 30(6), 2010.
 44. V. Borgel, et al., *J. Power Sources*, 189, 331(2009).
 45. 松本 一, 等, 2009年 電池討論會講演要旨集, pp. 36(2009).
 46. T. Tamura, et al., doi:10.1016/j.jpowsour, 2009.