

# 6 리튬이온전지용 양극 활물질의 설계 원리 및 현황

글\_김용선 교수 | 인하대학교

## 1. 서론

스마트폰으로 대표되는 모바일 전자 기기의 구동 에너지원으로 널리 사용되고 있는 리튬이온전지 시장이 이제는 전기자동차, 전력 저장 등 중-대형 영역으로 빠르게 확장되고 있다. 특히 자동차업계의 애플이라 불리는 테슬라를 필두로 하여 전기자동차의 보급이 급격하게 확산되고 있으며, 적자 기업인 테슬라의 시가 총액이 전통의 강자인 포드, GM 등의 그것을 넘어설 정도로 전기자동차 사업의 미래 가치는 긍정적으로 판단되는 분위기이다 [1]. 내연기관으로부터 전기 구동 모터로 자동차의 동작 양식이 변화하면서, 자동차 제조업에 대한 진입 장벽의 완화 역시 감지되며, 이에 따라 구글, 애플 등의 거대 기업들이 자율주행을 화두로 하여 연구개발을 시작하였고 국내에서도 IT 분야의 기업들이 자율주행 및 전장 관련 사업을 수종 사업으로 설정하여 치열한 개발 경

쟁을 벌이고 있다. 자동차는 이제 이동 수단이라는 전통적 관념을 초월하여, 지금의 스마트폰이 그러하듯이 모바일 플랫폼으로서의 확장된 역할을 하게 될 것이 전망된다. “자동차는 궁극의 모바일 기기다”라는 제프 윌리엄스 애플 부사장의 말에서 자동차 및 그 산업에 대한 패러다임의 변화를 읽을 수 있을 것이다 [2].

대기 질이 “불편”에서 점차 “공포”로 변해가고 있는 상황에서, 배기 가스가 없는(물론 전기의 생산 방식에 대해서도 함께 고찰되어



그림 1 ▶ 자동차의 구조 및 산업의 패러다임 변화.

야 하겠지만) 전기 자동차에 대한 인식이 매우 긍정적으로 변해가고 있고, 자동차의 유지비가 대폭 절감된다는 경제적 이점까지 고려해볼 때, 현재의 전기자동차 보급 속도는 상대적으로 느려 보인다. 아직은 불편한 충전 인프라, 언젠가 자동차 충전용 전기 요금이 인상될지도 모른다는 정책에 대한 불신 등도 영향을 미치겠지만, 개인적 견해로는 여전히 짧은 1회 충전당 운행 거리와 차량 가격, 아직은 소형차 중심의 라인업 등이 소비자의 선택을 망설이게 하는 주 요인이 아닌가 생각된다. 그리고 그 이면에는 전기자동차의 핵심인 배터리의 가성비라는 근원적 문제가 자리잡고 있다. 즉, 현재 사용되는 리튬이온배터리의 부피당 및 무게당 에너지 저장 용량이 여전히 만족스럽지 못한 것이 이유가 될 것이다. 본 원고에서는 특히 리튬이온전지의 에너지밀도를 결정하는 핵심인 양극 활물질의 화학적 구성 및 설계 요소, 전지 성능과의 연계성 등에 대해 일반적인 수준에서 소개하고자 한다.

## 2. 리튬이온전지의 원리 및 구성 소재

양극재, 음극재, 전해질, 그리고 분리막을 흔히 리튬이온전지의 4대 소재라고 이야기한다. 전해질 및 분리막은 전지의 출력, 안전성 등의 성능에 영향을 미치는 중요한 소재이나, 전지의 에너지 밀도를 직접적으로 결정하

는 것은 양, 음극의 전극 활물질 소재이다. 물론 활물질의 지지체인 집전체나 분리막의 두께를 줄이는 등의 방식으로 전지의 에너지 밀도를 증가시키는 것도 가능하지만, 이것은 한계가 명확한 간접적 방법이며, 따라서 에너지 밀도의 증가를 위해서는 전극 활물질 소재에서의 발전이 필요하다.  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) 및 흑연이 현재 가장 널리 사용되고 있는 양, 음극 소재이다. 근래에 와서는  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  (NCM-xyz),  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  (NCA)와 같이 LCO와 같은 층상의 결정 구조를 가지면서 가용 용량의 증가가 가능한 Ni계 양극재의 사용량이 증가하고 있으며, 고용량의 Si을 음극재로 사용하기 위한 노력도 계속되고 있다. 이외에도  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO),  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) 등의 스피넬계 및  $\text{LiFePO}_4$  (LFP),  $\text{LiMnPO}_4$  (LMP) 등의 올리빈계 양극재와 Sn,  $\text{Li}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$  (LTO) 등의 음극재에 대한 연구 개발도 지속되고 있다.

리튬이온전지는 그림 2와 같은 구조로 나타

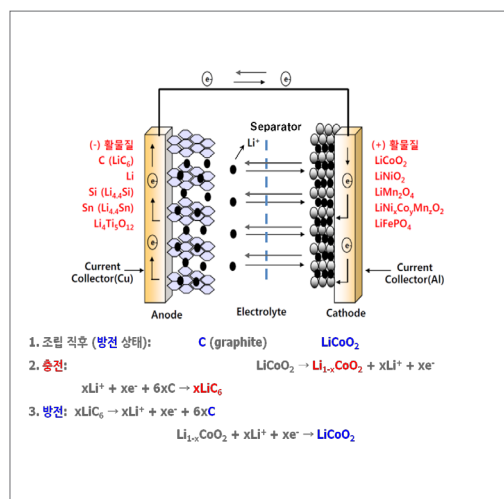


그림 2 ▶ 리튬이온전지의 작동 원리 및 화학 반응.

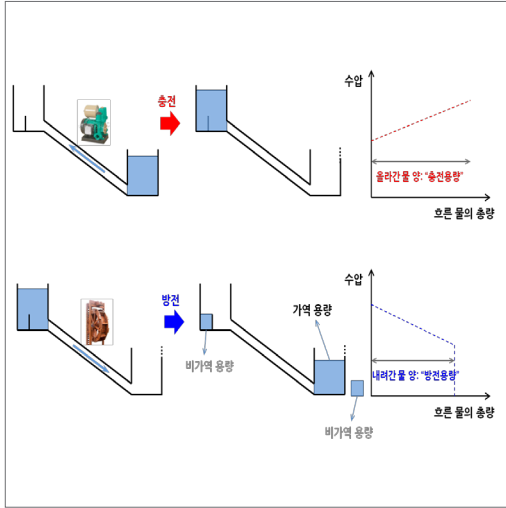


그림 3 ▶ 물의 위치에너지를 이용하는 시스템으로 비유되는 리튬이온전지의 구동 원리.

낼 수 있으며, 충전 시 양극의 리튬 이온이 전해질을 통해 음극으로 이동하여 외부 도선을 따라 이동한 전자를 통해 환원되어 흑연 층 사이에 저장되며, 방전 시에는 역의 반응이 일어나면서 전기 에너지를 사용할 수 있게 된다. 이러한 과정은 그림 3에 제시한 것과 같이 물을 길어 올려 두었다가 다시 흘러내리면서 그 위치에너지를 저장 및 활용하는 과정에 비유할 수 있다. 이때 흐른 물의 양 및 수압은 전지의 평가 시 흔히 관찰하는 성능 지표인 용량 및 작동 전압과 대응시킬 수 있을 것이다. 현재 상용화된 리튬이온전지에서는 “물”의 역할을 하는 리튬이 시초에 양극에 포함되어 있으며 따라서 전지가 담을 수 있는 “물의 양”, 즉 전하의 저장량은 양극 소재에 의해 결정된다. 물론, 고용량의 음극을 채용하여 음극재의 사용량을 줄이면 단위 부피의 전지에 상대적으로 많은 양극 소재를 투입함으로써 전지의 에너

지 밀도를 증가시킬 수도 있겠지만, 기본적으로는 양극 활물질 자체의 용량이 전지의 에너지 밀도에 직접적 영향을 미치는 명확하다.

### 3. 양극 소재의 화학적 구성

그림 2에 제시한 바와 같이, 현행의 전지 시스템에서 리튬 이온은 시초에 양극재에 포함되어 있다. 전지를 충전하게 되면 양극의 리튬이 흑연 음극에 환원 상태로 저장되며, 양극은 산화 상태, 즉, 빠져나간 리튬 한 원자 당 하나의 전자를 잃게 된다. 이러한 변화를 완충시킬 수 없다면 양극 소재가 분해되거나 상전이 하는 등의 파괴적 변화가 일어날 것이며, 반복적인 충방전이 불가능하게 된다. 따라서, 파괴적 거동이 없이 산화 환원의 과정에 대한 완충 역할을 할 수 있는 원소가 필요하고, 산화수의 유연한 변화가 가능한 전이 금속 원소가 양극재의 화학적 구성 요소로 포함되게 된다. 또한, 리튬 이온이 가역적으로 드나들 수 있는 결정 구조가 유지되어야 하므로, 구조를 유지해 줄 프레임 구성 원소도 포함되어야 한다. 결과적으로, 리튬이온전지용 양극 소재는 양-음극을 오가며 전하 용량을 결정하는 리튬, 가역적 산화 환원 반응이 가능하도록 하는 전이 금속, 그리고 결정 구조를 유지하는 프레임 역할의 산화물의 세 축으로 그 화학적 구성의 설계가 도출된다.

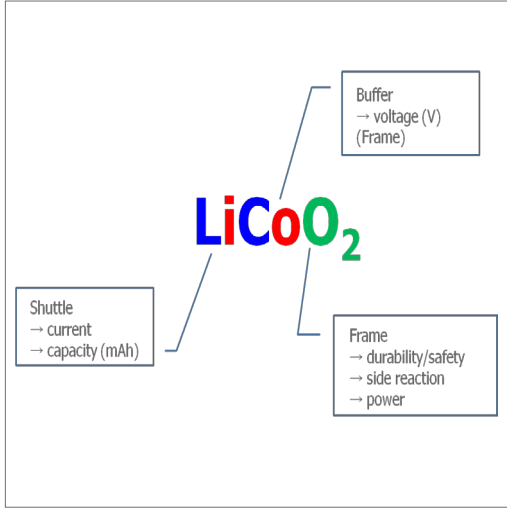


그림 4 ▶ 양극 활물질의 화학적 구성 요소 및 관련된 리튬이온전지의 물성.

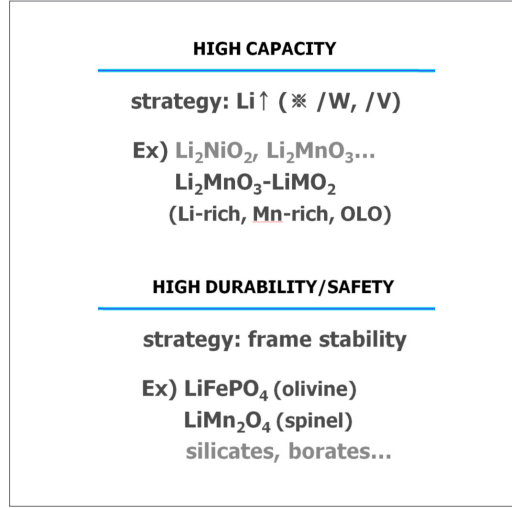


그림 5 ▶ 양극 활물질의 용량 및 안정성을 높이기 위한 화학적 설계 전략.

#### 4. 양극재 성능 개선 전략

현재의 리튬이온전지에 필요한 성능의 개선점은 여러 가지가 있겠지만, 아마도 용량의 증가 및 내구성과 안전성의 개선이 가장 큰 요구사항이 아닐까 생각된다. 이에 대한 대응은 전지의 설계 방식 또는 그 구성 소재 등에서 다양한 방법이 도출될 수 있겠지만, 여기서는 양극재에 국한하여 살펴보고자 한다.

먼저 용량에 있어서, 양극재의 이론적 용량을 결정하는 것은 앞 절에서 고찰한 바와 같이 양극재에 포함된 리튬의 양이 될 것이다. 리튬 이온 하나당 하나의 전자에 해당하는 전하량의 활용이 가능하므로, 주어진 부피 또는 질량 당 리튬 이온이 많이 포함된 화학적 구성이 양극재의 이론 용량을 증가시킬 수 있다. 이를 위해서는 양극재의 단위 화학식에 포함된 다른 원소의 양을 줄이거나 리튬의 양을 늘리는

것이 필요하다. 현재 널리 사용되는 양극재인  $\text{LiCoO}_2$ 를 예로 들어 보면, 필수 요소인 전이 금속(Co)과 두 개의 산소 원자로 이미 거의 최소 수준의 구성인 것으로 보이며, 따라서 여기서 리튬 이외의 다른 성분을 추가로 줄이기는 다소 어려워 보인다. 따라서 리튬의 양을 증가시키는 방향의 설계를 중심으로 연구가 진행되어 왔고, 대표적으로  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  등과 같은 조성이 검토되었다. 그러나 이들 조성은 이차전지에 사용이 거의 불가능할 정도로 내구성 등의 측면에서 저조한 물성을 나타내었다.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 와 층상계인  $\text{LiMO}_2$ 를 나노 스케일의 복합체(composite)로 합성할 경우(복합체인지 고용체인지에 대한 논의는 아직 진행 중이다) 높은 용량과 함께 가역적인 충방전이 가능한 것이 알려지면서 이 시스템에 대한 많은 연구가 진행되고 있다 [3].

양극재의 내구성 및 안정성을 향상시키기 위해서는 결정의 프레임 역할을 하는 원소들의 결정 구조 유지 역할을 강화할 필요가 있을 것이다. 이에 대한 대표적인 사례는  $\text{LiFePO}_4$ 가 될 것이다. 이 물질은 뛰어난 열적 안정성과 함께 충방전의 반복에도 안정된 용량 유지 성능을 보여주는데, 이는 P-O간의 강한 공유결합 특성으로 인해 결정의 구조적 안정성이 우수하기 때문이다 [3]. 유사한 개념으로 규산화물, 붕산화물 등 다양한 poly-anion계 양극재의 연구가 진행되고 있다. 한편, 결정 구조를 구성하는 프레임 원소의 조합에 따라 양극재의 전기 전도도 및 리튬 이온의 이동도 또한 영향 받는데, 이는 전지의 출력 특성에 영향을 미치는 주요 요인 중 하나이다. 대부분의 poly-anion계 양극재는 전기 전도성이 매우 낮으므로, 극판 제조 시 도전재로 사용되는 나노 카본의 함량을 늘리거나 양극재 표면에 전도성 코팅을 적용하는 등과 같은 별도의 방안이 병행되어야 하고, 도펀트의 도입을 통해 전도성 및 결정 구조의 안정성을 개선하려는 노력 역시 광범위하게 시도되어 왔다.

## 5. 양극-전해질 부반응

리튬이온전지를 비롯한 전기화학소자는 기본적으로 복수의 전극과 전해질, 그리고 전극 간 전기적 절연을 위한 분리막 등의 구성으로 이루어진다. 전해질은 이온의 이동 통로 역할

을 하면서, 이동한 이온을 전극의 활물질과 주고 받는 기능을 하는데, 이러한 기본적인 기능 이외의 원치 않는 반응을 흔히 부반응(side-reaction)이라 칭한다. 전해질에 사용되는 Ethylene carbonate, Dimethyl carbonate 등의 용매 성분의 HOMO-LUMO 준위의 위치를 고려할 때, 현재 사용되는 전극 시스템에서 산화 및 환원에 따른 부반응은 피할 수 없는 것으로 보인다.

양극재의 관점에서 문제를 극단적으로 단순화 시켜 살펴보면, 전지의 충전 시 바람직한 양극 반응은 그림 6의 윗부분에 제시된 식과 같이 전이금속의 산화수 증가에 의해 산화 반응의 충격을 보상하는 것인데, 그림의 아래 부분에 제시한 바와 같이 산소가 그 역할을 대신하면서 방출되는 경우 또한 고려될 수 있다. 이것은 결정 내 전이 금속 및 산소의 전자 에너지 준위의 배치와도 관계되며, 방출된 산소와 전해질의 반응성에 의해서도 영향을 받게 된다. 이러한 후자의 반응이 일어날 경우, 전해질의 산화 분해 및 그 분해 산물의 전극 표면 침착에 의한 SEI (solid-electrolyte interphase) 층의 형성,  $\text{CO}_2$  등의 부산물 가스에 의한 전지 스웰링 등이 연쇄적으로 발생하게 된다.

본 원고에서는 전극-전해질 간 부반응을 양극재의 관점에서 단순화하여 고찰하였지만, 실상 이러한 부반응은 양극 활물질 표면에 잔존하는 탄산 리튬 및 수산화 리튬 등의 영향, 전해질 내 수분 및 이에 의해 생성된 불산의 영향, 전이 금속의 용출, 그리고 열과 같은 요소들이 관련된 매우 복잡한 과정이다. 부반응의

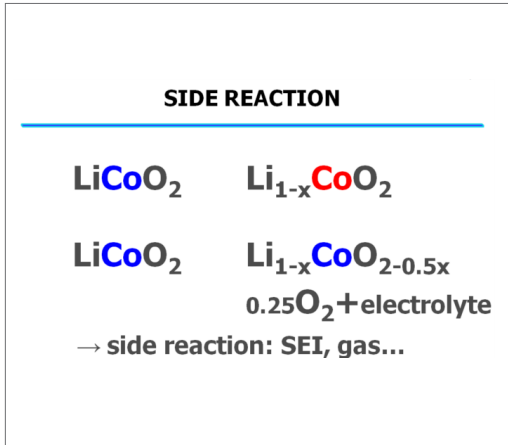


그림 6 ▶ 양극 관점에서의 양극-전해질 부반응.

억제를 위해, 정확하게는 부반응을 긍정적 방향으로 제어하기 위해 전해질에 첨가제를 포함시키는 연구가 널리 진행되었고, 현재 상용화된 전해액에는 전지의 용도에 따라 다양한 첨가제들이 적용되고 있다. 양극재의 관점에서, 가장 널리 연구되어온 대응 방안은 활물질의 표면을 안정한 다른 물질로 코팅하는 방식이다. 특히  $\text{Al}_2\text{O}_3$  코팅은 상용 양극재에 널리 사용되고 있다. 다양한 코팅 물질에 대하여 그 효과가 검토되어 왔고, 코팅층의 형상을 최적화하기 위하여 전통적 방식인 코팅 입자의 부착, 졸겔 또는 침전법을 이용한 코팅과 함께 ALD와 같은 박막 공정의 효과에 대해서도 꾸준히 연구되어왔다. 이러한 코팅 처리에 있어서는 코팅 물질의 안정성과 코팅층의 형상뿐 아니라, 표면처리 공정의 적용이 양극재의 원료 및 공정 단가에 미치는 영향이 함께 고려되어야 할 것이다.

## 6. 양극 재료별 특성 및 현황

리튬이온전지용 대표적 양극 활물질은  $\text{LiCoO}_2$ 로, 무게당/부피당 용량, 안전성, 싸이클 특성 등의 여러 측면에서 비교적 무난한 성능을 보이므로 지금까지 모바일 기기용으로 널리 사용되어 왔다. 코발트를 니켈, 망간 등으로 부분적으로 대체한 흔히 삼원계 또는 NCM이라 일컫는  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 의 사용량이 증가하고 있는데, Ni의 함량이 증가할수록 상용 전압 범위에서의 가용 용량이 증가하지만 안정성 측면에서는 취약해 지는 것으로 알려져 있다. 따라서 니켈의 분율이 1/3인 NCM-111 및 1/2인 NCM-523 등이 먼저 상용화되었고, NCM-622, NCM-811 등으로 니켈의 함량을 점차 증가시킨 조성의 NCM에 대한 개발이 진행되고 있다. 니켈 함량이 높은 대표적 활물질로 NCA가 있는데, 이 물질은 통상 80~90%의 니켈과 3~5%의 알루미늄을 함유하는 조성으로 이루어진다. 대표적 전기자동차 메이커인 테슬라에서 NCA를 채용한 리튬이온전지를 사용하면서 그 사용량이 크게 늘어난 양극재이다. 이상의 층상 결정 구조 양극재와 함께, 스피넬계의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 와 올리빈계의  $\text{LiFePO}_4$  등도 비록 용량은 다소 열세이지만 뛰어난 구조적 안정성에 주목하여 전기자동차, 전력저장장치(ESS)등의 중대형 전지로의 응용이 이루어지고 있다. 스피넬계의 경우 3차원의 리튬 이동 경로를 제공하는 구조적 특성으로부터 고출력 용도로도 관심을 받는다. 그림 7에 몇 가지 전기자동차 모델 별 사용된 전극 재료 및 전지 사양을 정리해 보았다 [4].

Maker/Model	Battery Maker	Anode/Cathode	Battery spec.	
Nissan Leaf	AESC	G/LMO-NCA (1 <sup>st</sup> G) ?/LMO-NCA (2 <sup>nd</sup> G)	Pouch 155Wh/kg, 309Wh/L	
Renault Zoe	LG	G/NCM-LMO	Pouch 157Wh/kg, 275Wh/L	
Daimler Smart	Li-Tec	G/NCM	Pouch 152Wh/kg, 316Wh/L	
Mitsubishi i-MiEV	Li Energy Japan	G/LMO-NCM	Prismatic 109Wh/kg, 218Wh/L	
Flat500	Samsung	G/NCM-LMO	Prismatic 132Wh/kg, 243Wh/L	
Coda EV	Lishen Tianjin	G/LEP	116Wh/kg, 226Wh/L	
Honda Fit	Toshiba	LTO/NCM	Prismatic 189Wh/kg, 200Wh/L	
Tesla Model S	Panasonic	G/NCA	Cylindrical 233Wh/kg, 630Wh/L	

그림 7 ▶ 전기자동차 모델 별 전지 사양 및 사용 소재.

## 7. 결론

에너지 저장 밀도의 증가, 안전성 향상, 급속 충전 등 리튬이온전지의 성능 향상에 대한 요구가 지속되고 있으나, 기술적 수준은 소비자를 아직 완전히 만족시키지 못하고 있는 것으로 보인다. 지금까지의 리튬이온전지의 성능 향상은 주로 전지의 설계 및 공정 능력에 의해 주도되어 온 측면이 있는데, 이러한 방식에

는 한계가 있으므로, 구성 소재에서의 혁신 기술이 발굴되고 상용화 되어야 할 것이다. 현재의 리튬이온전지 구조에서 양극재는 용량, 안전성 등을 근본적으로 결정하는 핵심 요소이며, 따라서 새로운 양극 소재의 발굴 및 실용화가 반드시 필요하다. 이는 자동차 산업의 패러다임, 그와 관련한 환경 문제, 그리고 나아가서는 모바일 플랫폼의 형태에까지 영향을 미칠 중대한 기술적 사안이 될 것이다. 🌐



---

## 참 / 고 / 문 / 헌

- [1] 박민희 기자, *테슬라 시가총액 GM도 추월...포드, GM 제치고 미국 넘버1*, 전자신문, 2017.4.11.
- [2] 박기혁, *자동차와 IT융합 스마트카 전쟁*, 동아엠엔비, 2016.
- [3] 박정기 외, *리튬이차전지의 원리 및 응용*, 홍릉과학, 2010.
- [4] <http://cafe.naver.com/cjdaudgksgksmf/>.

---

## 저 / 자 / 약 / 력



성명	김용선
학력	1996년 서울대학교 무기재료공학과 공학사 1998년 서울대학교 재료공학부 공학석사 2010년 서울대학교 나노과학기술협동과정 이학박사
경력	1998년 - 2012년 삼성SDI 수석연구원 2012년 - 현재 인하대학교 신소재공학과 부교수

---