

리튬이차전지용 음극 소재 기술 개발 동향

김성수*

삼성SDI 중앙연구소 에너지랩

(2008년 8월 18일 접수 : 2008년 8월 25일 채택)

Recent Developments in Anode Materials for Li Secondary Batteries

Sung-Soo Kim*

Energy LAB, CRD center, Samsung SDI

(Received August 18, 2008 : Accepted August 25, 2008)

초 록

휴대용 전자기기의 전원으로 채용되어 상업적으로도 성공을 거두고 있는 리튬이차전지는 HEV(Hybrid Electric Vehicle)와 같은 비IT용 전원으로서는도 중요성을 더하고 있다. 리튬이차전지는 리튬금속을 사용함에 따라서 초래되는 안전성을 문제를 탄소계음극을 채용하고 이에 따른 안전기구를 확보함에 의해 상용화 되었다고 할 수 있다. 이와 같이 전지에 있어 전극소재의 개발은 핵심기술이라 할 수 있으며, 점차 그 응용처가 확대되어 가고 있는 리튬이차전지의 전극소재 개발은 전지 산업뿐만 아니라 타 산업에 미치는 영향은 크다고 할 수 있다. 여기서는 리튬이차전지가 상용화되어 온 이후 채용되어온 음극과 개발중인 음극 후보에 대해 그 장단점을 분석해 보고자 한다.

Abstract : Li secondary batteries, which have been in successful commercialization, are becoming important technology as power sources in non-IT application like HEV(Hybrid Electric Vehicle) as well as in portable electronics. It is not the overstatement that the commercialization of Li secondary battery was a result of the development of carbonaceous anode material and safety mechanisms. The R&D of electrode materials of Li secondary batteries is one of the core technologies in the development and it has enormous influences on various fields as well as on the battery industry. Here, the current research of anode materials is described and the underlying problems associated with development, advantages and drawbacks is analyzed.

Keywords : Li secondary battery, Anode, Carbon, Graphite, Alloy.

1. 서 론

리튬이차전지는 1991년 소니사에 의해 상품화된 이래 최근 정보통신기기의 급속한 발달과 더불어 리튬이차전지 시장 및 기술은 빠른 속도로 발전하고 있다. 그 이전에 리튬이차전지에 대한 연구는 1950년대말 NASA가 군사, 우주용으로 개발했던 에너지원 기술로서 리튬 금속과 유기전해액을 사용함으로써 생기는 문제를 약 30여년의 연구개발 끝에 탄소재의 음극과 안

전성을 확보하면서 상품화되게 된다.

상품화 이래 리튬이차전지는 소재 및 부품 개발과 공간 최적화 등을 통해, 매년 10%정도 에너지 밀도를 향상시켜 왔으나, 반도체 집적도의 증가속도를 표현하는 무어의 법칙 혹은 황의 법칙(매년 두배 정도의 증가속도)과 비교되기도 한다. 그러나 전지의 기술은 소재, 공정 등 여러 영역의 기술이 다양하게 요구되는 본질을 알게 되면 전지에서 더디어 보이는 성능향상속도에 대해 이해하게 된다.

리튬이차전지의 성능향상은 용량 등의 제반 특성에 결정적인 영향을 미치는 양극, 음극의 소재의 개발과 이리

*E-mail: augustine.kim@samsung.com

한 전극소재 사이의 전하의 이동 통로를 제공하는 전해질과 격리막, 크게 4가지 핵심 소재 기술에 의한 것이라고도 할 수 있다. 전지성능향상이 느리다는 것은 이러한 핵심 소재의 기술개발이 그리 쉽지 않음을 의미한다고도 할 수 있다.

여기서는 리튬이차전지에 있어 가장 핵심이 되는 4가지 소재 분야 중에서도, 특히 그 중에서도 원천적인 기술적 breakthrough가 일어나서 상품화를 이루게 된 탄소음극과 그 외에 개발중인 새로운 음극을 포함하여 그 발전 동향을 간단히 살펴보고자 한다.

2. 리튬이차전지용 음극소재

2-1. 리튬이차전지용 음극소재 기술개발 경과

초기에 개발된 리튬이차전지는 음극재료로서 리튬금속을 사용하는 것이었으나, 낮은 용융 온도와 산화환원반응시의 형태학적 비가역성의 문제점이 나타났는데 특히 반복 충방전에 따른 리튬 금속의 와해와 재형성에 기인한 형태학적 비가역성의 결과인 리튬 전극 표면의 수지상(dendrites) 성장물이 전지의 내부 단락을 일으키는 요인이 되기도 하였다.^{1,2)} 리튬 인터칼레이션이 가능한 탄소계 재료를 사용하게 됨으로서 리튬 금속전극의 안전성 문제를 해결 할 수 있었고, 더욱이 탄소재료는 리튬과의 전기화학 반응 전위가 리튬 금속에 가까우며, 결정구조의 변화가 적어서 지속적인 산화환원 반응이 가능하여 전지 적용 시 우수한

Table 1. 주요 음극활물질의 특성 비교

재료명	이론용량 (mAh/g)	유효용량* (mAh/g)	리튬삽입 평균전위 (V)	진밀도 (g/cc)
리튬	3,800	-	0.0	0.535
흑연	382	~360	~0.1	2.2
코크스	-	~170	~0.15	<2.2
실리콘	4,200	~1,000	~0.16	2.36
주석	790	~700	~0.4	7.30

* 유효용량: (전위설계 등을 고려한) 전지에서 실제로 유용하다고 판단되는 용량

사이클 수명을 나타낼 수 기반을 제공할 수 있었다.

현재의 연구개발의 큰 흐름으로는 고용량화와 고출력화 기술개발로 대별되며, 고용량화 개발은 탄소계 재료의 우수한 사이클 특성과 372 mAh/g의 이론용량 한계를 극복하기 위하여 실리콘이나 주석계를 기반으로 하는 비탄소계 음극활물질에 집중하고 있으며, 고출력화 개발은 탄소계를 기반으로 전자전도와 이온전도가 우수한 전극재료로 개발하고 있다. 고용량화 개발의 후보 재료에 대한 요약 정리한 결과를 Fig. 1과 Table 1로 나타낼 수 있다.

2-2. 탄소재

통상 전지에서의 음극은 방전전위가 낮은 것이 요구되는데 현재의 리튬이차전지의 탄소재 음극은 표준 수소전극 대비 -3 V라는 낮은 전위를 가진다. 리튬이

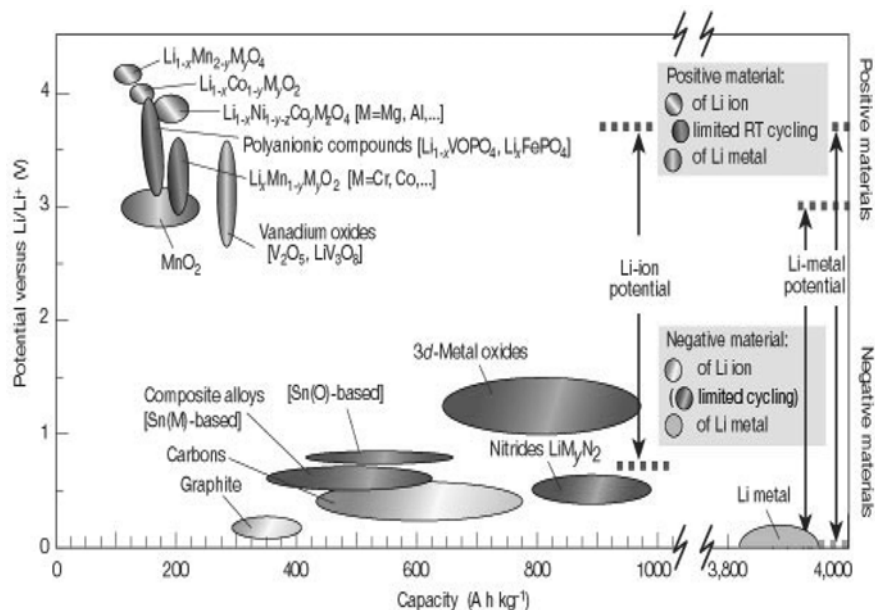


Fig. 1. 주요음극 활물질의 종류와 전극전위와 용량.³⁾

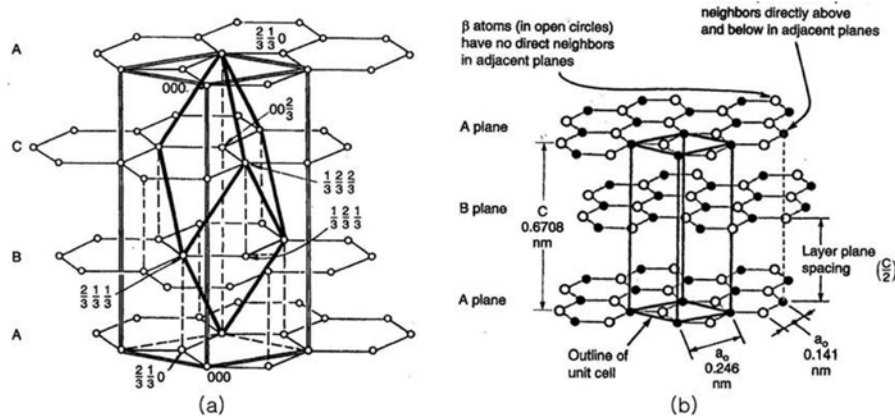


Fig. 2. 흑연의 능면체형 Unit cell (a)¹⁾ 및 흑연의 육방격자형 Unit cell (b).²⁾

차전지에서의 양극소재의 전위가 수용액계 2차전지의 양극과 크게 다르지 않다는 것을 감안하면 리튬이차전지의 고전압을 통한 고에너지밀도라는 장점은 탄소 음극에 의한 것이라고도 할 수 있다.

흑연계 탄소재는 기본적으로 흑연층 평면이 c축 방향으로 ABAB..... 방식으로 적층되는 육방격자 흑연(hexagonal graphite)을 의미 하나 부분적으로 적층 순서가 변형 되어 ABCABC....방식으로 적층 되는 능면체형 흑연(rhombohedral graphite) 구조를 포함한다.

흑연 결정(graphite crystal)은 C축 방향으로 수직 한 면인 기저면(Basal plane)과 c축 방향으로 평행한 모서리면(edge plane)의 결정구조를 나타낸다. 이러한 구조로 흑연계 탄소재는 이방성을 나타낸다. 흑연의 이방성은 리튬이차전지의 음극으로서의 전기화학적 반응에 영향을 미치며, 기저면은 전기화학적 반응에 대해 비교적 비활성(inactive)이나 모서리 면은 매우 강한 활성(active)을 나타낸다. 흑연재의 경우 기저면과 모서리면의 상대적인 비율이 전기화학적 특성에 영향을 미치며 흑연재의 모서리면의 반응성으로 인해 대기중에서 산소를 포함한 여러 표면기(surface group)의 형성이 쉽다.

흑연화 열처리에 의해 흑연화 하는 탄소를 이흑연화성 탄소(graphitizable carbons)라 하며, 열처리 온도의 증가에 따라 흑연구조가 점차적으로 발달한다. 2,500°C 이상의 온도에서조차 흑연구조로 발달하지 않는 탄소를 난흑연화성 탄소(non-graphitizable carbons)라 한다. 전자는 기계적으로 연하기 때문에 소프트 카본(soft carbon)이라 하며, 후자는 하드 카본(hard carbon)이라고도 한다.

흑연화 용이성 탄소는 흑연화 열처리 온도가 비교적 낮을 때는 (1,000°C 이하) 비교적 작은 흑연층 평면들이 어느 정도 평행하게 적층되지만 C축 방향에서의 적층이 다소 무질서하게 배향되는 난층 구조(turbostratic

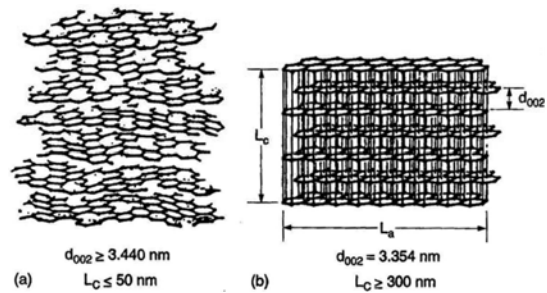
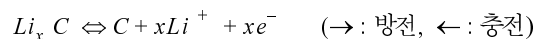


Fig. 3. 탄소의 turbostratic structure 와 3-D 흑연격자 비교.³⁾

disorder)를 이루며 열처리 온도가 증가함에 따라 흑연 평면층의 크기가 증가하여 이들 흑연 평면층들이 더욱 평행하게 적층된다. 일반적으로 소프트 카본의 경우 2,000°C 이상의 경우 c축 방향에서의 무질서한 적층이 크게 감소하며 3,000°C 부근에서는 잘 발달된 흑연 구조를 이룬다.

결정성이 잘 발달된 흑연 전극에 대한 초기 충전 반응에서 리튬이 삽입(intercalation)될 때 리튬 전극에 대한 전위가 약 0.8 V 부근에서 약간의 전위 평탄구역을 나타낸 후 급격하게 감소하며, 0.25 V 이하의 전위 영역에서 대부분의 리튬의 삽입 반응(방전 시에는 탈리반응)이 일어난다.

리튬이온전지에 사용하는 탄소재 음극에서 충전 및 방전반응은 다음과 같다.



충전반응 동안 탄소재는 환원반응이 진행되어 Li 양이온이 탄소재 내로 삽입되어 $Li_x C$ 의 화합물을 형성하며 방전반응 동안 탄소재에서는 산화반응이 일어나

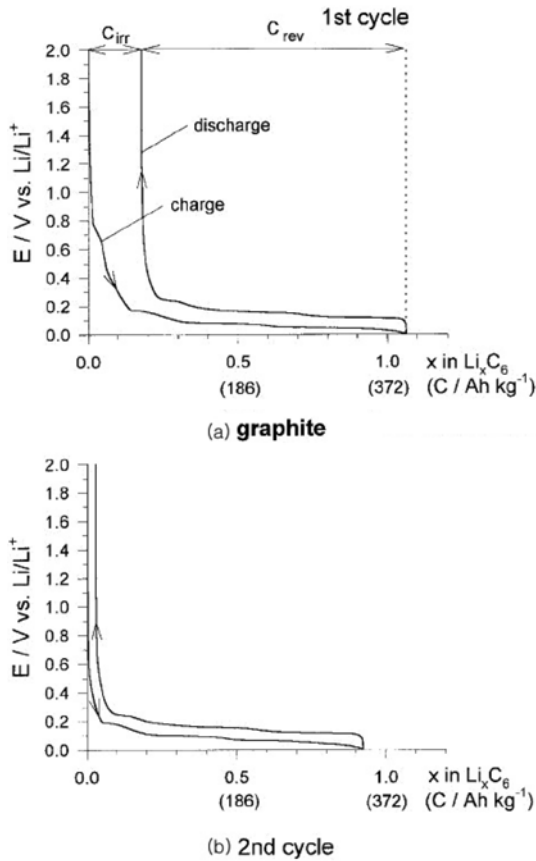


Fig. 4. $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2/\text{ethylene carbonate}/\text{dimethyl carbonate}$ 전해질에서의 일반적인 흑연 (graphite Timrex KS 44)의 충전/방전 곡선. (a) 1st cycle and (b) 2nd cycle, (C_{irr} : 비가역 용량, C_{rev} : 가역 용량).⁴⁾

탄소재료로부터 Li 이온이 탈리하며, 결정성, 미세구조 및 입자 형상 등에 따라 다른 특성을 나타낸다.

리튬을 인터칼레이션 할 수 있는 탄소재는 크게 흑연계와 하드카본과 같은 비정질 구조의 비흑연계로 구분할 수 있다. 하지만 흑연계의 경우에도 소프트 카본을 열처리 하여 제조할 때 열처리 온도에 따라 결정성이 증가하기 때문에 일반적으로 2,400°C 이하의 온도에서는 흑연화 정도가 비교적 낮은 저 결정성 상태로 나타난다. 소프트 카본의 경우 흑연화 1,000°C 이하의 열처리 온도에서는 비정질 구조를 나타낸다.

흑연에서의 리튬 삽입반응은 흑연의 모서리면을 통해서 일어나며 기저면에서는 구조적 결함이 있는 부분에서도 일어날 수 있다. 0.25 V 이하의 전위에서 일어나는 리튬의 삽입 반응은 삽입된 리튬 이온의 농도가 낮을 때에는 리튬 이온이 층을 형성하고 인접한 흑연 층에는 삽입하지 않는다. 이때 리튬 이온이 채워

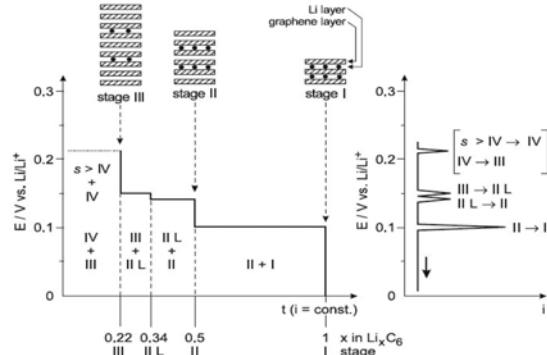


Fig. 5. 흑연층 사이로 리튬이 삽입될 때의 스테이징 현상. 왼쪽: 도식적 정전류 곡선 (schematic galvanostatic curve). 오른쪽: 도식적인 전류 - 전위 곡선 (schematic voltammetric curve).⁴⁾

지지 않은 흑연층이 주기적으로 배열되며 흑연 내로 삽입된 리튬 농도가 증가함에 따라 리튬 이온층 사이에 비어있는 흑연층의 수가 점차로 줄어들어 최종적으로 최대 리튬이 삽입된 LiC_6 상태에서는 리튬 이온층과 흑연층이 교대로 배열된 상태가 된다.

이러한 단계적인 리튬 삽입과정을 스테이징이라 한다.

이러한 리튬 삽입 반응에 따른 스테이징 현상은 일정한 전류 하에서 측정된 충전 곡선에서 관찰되는데 충전 곡선에서 전위 평탄 구간은 두개의 상이 공존함을 의미하며 리튬 삽입 농도가 증가함에 따라 높은 스테이지(stage)에서 낮은 스테이지로 변화되며 리튬 탈리반응(방전 반응) 시에는 역 반응으로 진행된다. 한편 일정한 속도로 전위를 증가시키면서 측정된 전위

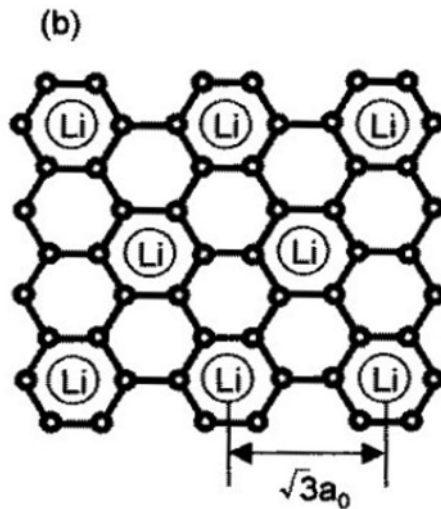


Fig. 6. 스테이지-1 상태에서의 일 때의 면(In-plane) 구조.⁷⁾

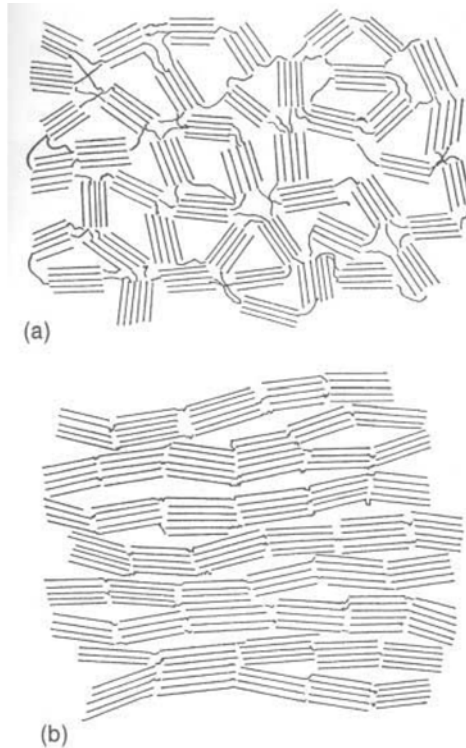


Fig. 7. 이흑연화성 탄소와 난흑연화성 탄소의 도식적인 구조모델.⁹⁾

증가에 따른 방전 전류 곡선에서 충전 곡선에서 나타나는 전위 평탄 구역은 피크(peak)의 형태로 나타난다.

리튬 삽입 반응 동안 흑연층의 적층 순서는 ABAB.....에서 AAAA.....로 전환되어 LiC_6 상태에서는 두개의 인접한 흑연층은 서로 같은 배열로 존재하게 되며⁵⁾ 리튬 삽입에 의해 면간 거리는 증가한다. LiC_6 상태 기준으로 10.3% 증가한다.^{5,6)}

LiC_6 상태에서 흑연층 사이에 삽입된 리튬 이온층에서의 리튬 배열은 인접한 자리에는 존재하지 않은 상태를 유지하며 LiC_6 상태는 흑연의 무게당 용량으로 372 mAh/g 으로 이는 흑연의 이론적 용량의 한계를 나타낸다.

난흑연화성 탄소에서는 탄소층들이 서로 강하게 엉켜 있고 결정자의 크기가 매우 작으며 전구체에서의 구조적인 무질서도가 강하기 때문에 2,500°C 이상의 고온소성에 의해서도 흑연화를 위한 결정구조 재배열이 어렵다. Fig. 7은 이흑연화성 탄소와 난흑연화성 탄소(non-graphitizable carbon)의 도식적인 구조 모델을 나타낸다.

한편 흑연화가 용이한 이흑연화성 탄소의 경우 흑연층 평면들이 비교적 서로 평행하게 배열되는 구조를 형성하기 때문에 쉽게 결정질 흑연화가 진행된다.

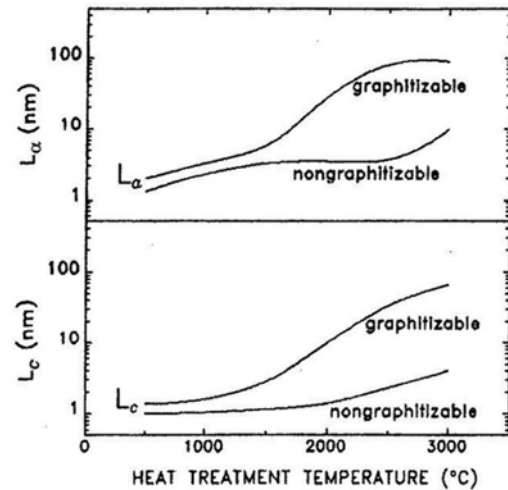


Fig. 8. 열처리온도에 따른 이흑연화성 탄소와 난흑연화성 탄소의 L_a , L_c 의 변화.¹¹⁾

일반적으로 출발원료나 탄화공정에 따라 생성되는 탄소가 다르지만 탄소 결정자의 크기(L_a , L_c)는 열처리 온도에 따라 점차 증가한다. Fig. 8은 열처리 온도에 따른 이흑연화성 탄소와 난흑연화성 탄소의 L_a , L_c 의 변화를 나타낸다.

그림으로부터도 알수 있듯이 이흑연화성 탄소의 L_a 값은 3,000°C에서 100 nm에 이른다. 그러나 난흑연화성 탄소는 10 nm 정도이다. L_c 값의 경우에도 마찬가지로 이흑연화성 탄소는 100 nm인 것에 비해 난흑연화성 탄소는 단지 4 nm 정도를 나타낸다.

저온 열처리된 탄소재의 경우 흑연층 평면으로 이루어진 결정자(crystallites)의 크기가 작기 때문에 흑연층 평면 사이로 리튬이 삽입될 수 있는 공간 및 자리의 수가 흑연에 비해 작다.^{8,11)} 따라서 가역적인 리튬 저장용량은 c 축 방향으로의 적층 배열의 무질서도 및 흑연층 평면의 크기 등에 따라 변화되며 무질서한 구조적 특성으로 인해 리튬이 삽입될 수 있는 자리의 종류가 다양하게 존재한다. 충방전 시 리튬이 무질서한 구조의 다양한 자리에 분포하기 때문에 충방전 곡선은 결정질 흑연과는 달리 일정한 전위에서의 평탄 구역이 형성되지 않고 경사진 곡선의 모습을 나타낸다.

하드 카본을 열처리 하여 얻은 탄소재는 흑연층 평면의 적층이 거의 없고 3차원적으로 무질서하게 배열되어 미세 공극(micro pore)이 많이 존재하여 결정학적으로 비정질 구조(amorphous structure)를 나타낸다.

800°C 이하의 온도에서 열처리 한 하드 카본은 같은 온도범위에서 열처리한 소프트 카본과 마찬가지로 많은 양의 수소를 포함하고 있어 유사한 충방전 곡선의 모습을 보이거나, 1,000°C 부근에서 열처리된 하드

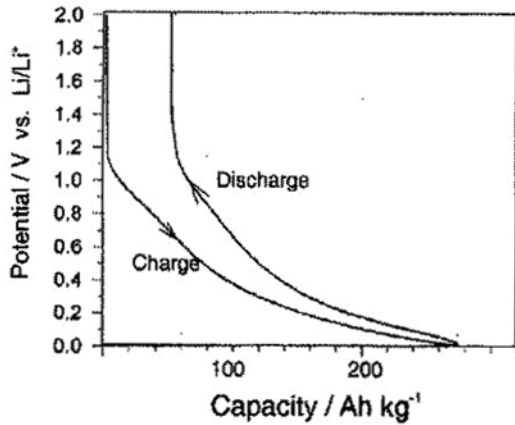


Fig. 9. 소프트 카본(soft carbon, coke)의 일반적인 첫번째 충전 전 곡선.^[12]

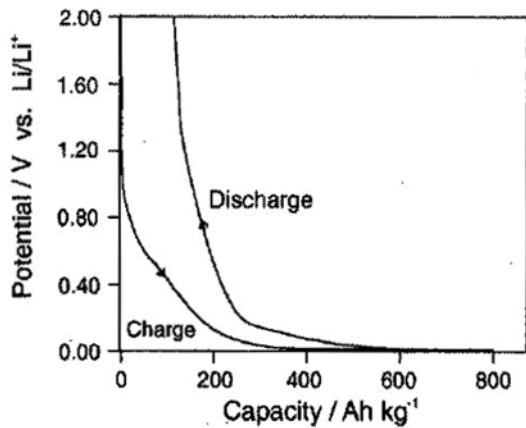


Fig. 10. 하드 카본(hard carbon)의 일반적인 첫번째 충전 전 곡선.^[12]

카본에서는 높은 가역 용량을 나타낸다. 또한, 대부분의 수소가 제거되면 이력의 특성이 거의 없는 충전 전 곡선의 특성을 나타낸다. 특히, 리튬 전극에 대해 0.05 V 정도의 낮은 전위에서 매우 큰 전위 평탄 구역을 보인다.

하드 카본에서의 높은 가역 용량은 리튬이 탄소 망목면 위에 흡착되거나 미세공극 내에 리튬 클러스터(Li cluster)를 형성하는 것에 기인하는 것으로 알려져 있으나, 열처리 온도가 1,000°C 이상으로 증가하면, 미세공극의 감소 및 흡착 할 수 있는 자리가 감소함에 따라 하드 카본의 용량은 크게 감소한다. 또한, 미세공극이 개방되는 경우에도 전해질 침투가 용이하여 리튬이 저장될 수 없으므로 가역적인 저장 용량이 감소하는 것으로 보고되고 있다.^[30,31]

리튬 삽입 및 탈리 반응 동안 10% 정도의 체적

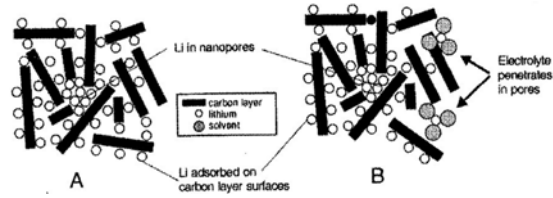


Fig. 11. 하드 카본에서의 리튬 저장기구조 (A) 및 미세공극의 개방에 의한 전해질의 침투 (B).^[13]

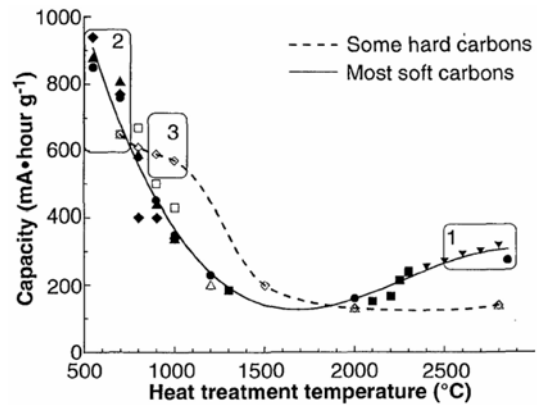


Fig. 12. 소프트 카본 및 하드 카본의 열처리 온도에 따른 무게당 가역용량의 변화 (점선: 하드 카본, 실선: 소프트 카본).^[10]

팽창 및 수축하는 흑연 및 소프트 카본과는 달리 하드 카본에서는 리튬이 존재할 수 있는 미세 공간이 크기 때문에 충전 전 시 체적변화가 거의 없는 것으로 알려져 있다.^[14]

Fig. 12는 소프트 카본 및 하드 카본의 열처리 온도에 따른 무게당 가역용량의 변화를 보여준다. 소프트 카본은 1,000°C 이하의 온도에서 열처리할 경우 매우 높은 용량을 나타내며 1800~2000°C 부근에서 최소값을 보이고 그 후 열처리 온도가 증가함에 따라 결정질 흑연의 372 mAh/g의 이론적 값에 이른다.

한편 하드 카본은 1,000°C 부근에서 열처리 할때 600 mAh/g 정도의 높은 용량을 나타내지만, 열처리 온도가 증가하면 감소하여 2,000°C 이상에서는 흡착할 수 있는 자리와 미세공극의 감소에 의해 상대적으로 흑연화가 진행된 소프트 카본보다 낮은 용량을 나타낸다.

Fig. 12에서 1영역은 2,400°C 이상의 온도로 소프트 카본을 열처리하여 제조된 흑연계 탄소를 나타내며, 2영역은 소프트 카본이나 하드카본을 500~700°C 범위에서 열처리한 것으로 많은 양의 수소를 포함한다. 3영역은 탄소 흑연층의 적층이 거의 일어나지 않고 무질서하게 배향되어 많은 미세 기공을 포함하는 구조를 갖는 하드 카본을 나타낸다.

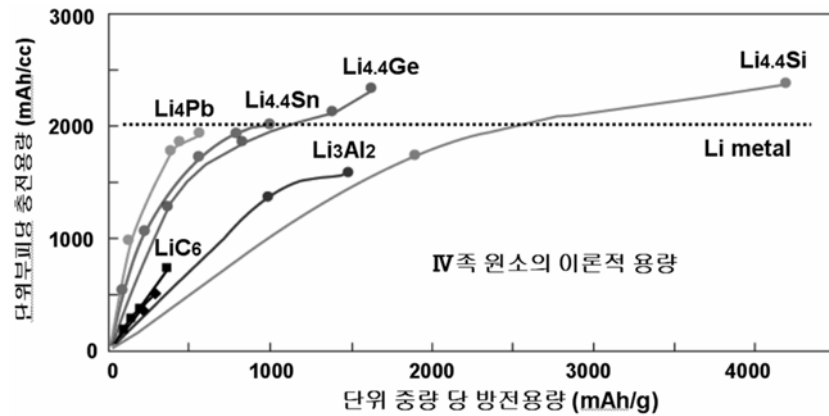


Fig. 13. 주기율표상에서의 리튬과 합금을 형성하는 금속원소와 대표적인 원소들의 방전용량 (주)단위부피당 충전용량은 합금이 리튬반응후의 부피변화를 고려한 것임.

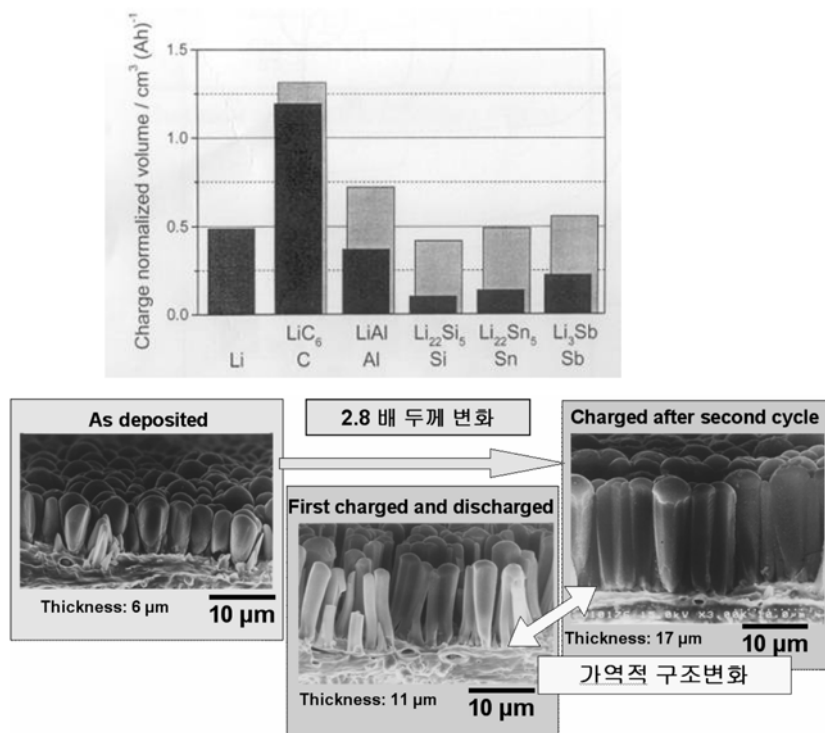


Fig. 14. 여러 금속의 충전 및 방전 시 부피변화(상단),¹⁶⁾ 주상형Si박막에서의 충전방전시의 부피변화를 나타낸 예시 (하단, 자료제공: 산요전기)

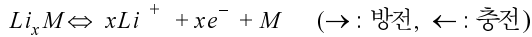
2-3 금속/합금계 음극

리튬 이차 전지의 연구개발에 있어서 리튬 일차 전지에서 사용되었던 Li와 Li-Al, Li-Si 합금사용을 검토하였으나, 리튬 수지상 성장 등의 문제로 인해 안전성/신뢰성의 확보가 어려워 상용화에 이르지 못하였다. 이런 문제점을 극복하기 위한 방안으로 Li와 반응하는 금

속(Si, In, Pb, Ga, Ge, Sn, Al, Bi, Sb등) 및 합금이 검토되었다.¹⁷⁾

리튬과 반응하여 합금(Li_xM)을 형성하는 것으로 알려진 주요금속을 주기율표에서 III, IV, 및 V족에 속하는 원소들과 대표적인 원소들의 단위중량 및 체적당 용량을 Fig. 13에 표시하였다.

이들 금속원소를 이용한 전극의 충 방전 반응은 다음과 같다.



이러한 금속-리튬 반응은 비교적 낮은 전위 범위 내에서 일어 나지만 흑연에 비해서는 다소 높은 것으로 나타나 이들 금속이 리튬 이차전지의 음극 활물질로 선택될 경우 기존의 흑연을 사용한 전지에 비해 전지 전압이 낮아져 에너지 밀도를 감소시킬 수 있다. 그러나 리튬과의 반응이 일어나는 전위가 리튬 금속과 너무 가까운 값을 가지면 실제 전지 작동 시 고율 충전 반응 시 리튬 금속이 전극 표면에 석출될 수 있기 때문에 안전성에 문제점을 일으킬 수 있다는 점도 고려되어야 한다.

Sn-Li 계에서 순수 Sn에 Li이 첨가됨에 따라 Li_2Sn_5 , Li_3Sn , Li_3Sn_2 , Li_3Sn_5 및 $Li_{22}Sn_5$ 의 화합물이 형성될 수 있음을 알 수 있으며 Li-Si 계에서는 $Li_{12}Si_7$, Li_7Si_3 , $Li_{13}Si_4$ 및 $Li_{22}Si_5$ 의 화합물 상이 형성 될 수 있다. 이들 금속은 흑연의 탄소원소 6개당 1개의 리튬이 충전될 수 있는데 비해 매우 많은 양의 리튬과 반응할 수 있으며, 따라서 리튬의 저장 용량이 매우 크다.

리튬 합금계는 리튬 저장용량이 크다는 장점이 있어 기존 탄소재를 대체할 수 있는 물질로서 유망하지만 이들 금속이 리튬과 반응 시 100~300% 범위의 부피변화가 크다는 문제점이 있다.

여러 금속에 대해 충전(리튬과 합금형성) 및 방전 시 나타나는 부피변화를 Fig. 14에 나타내었다.

더욱이 리튬-금속 합금(Li_xM)은 이온결합의 특성을 가지기 때문에 매우 취성이 강해 부피변화로 인한 기계적 응력에 의해 파괴가 일어나 충방전 사이클 특성이 크게 저하된다. 따라서 리튬 합금계를 이용한 음극 활물질이 기존의 탄소재를 대체하기 위해서는 충전 및 방전 시 금속의 부피변화를 완화 시키거나 억제할 수 있는 방안이 마련되어야 하며 이와 관련된 활물질 설계 및 제조가 이루어져야 한다.

리튬 및 금속 합금계의 비탄소계 음극활물질의 장 단점과 상용화를 위한 문제점 분석을 통해 이러한 문제점 극복을 위한 방안제시가 필요하게 되고, 접근 방법을 간략히 소개하면 다음과 같다.

- 리튬과 반응하는 금속입자의 최소화
- 리튬과 반응하는 여러 개 상을 갖는 금속
- 활성/비활성(active/inactive) 금속 복합체²⁷⁾
- 리튬 합금/탄소 복합체

체적변화의 문제점을 극복하기 위해 리튬과 반응하는 금속 입자의 충전 및 방전 시 리튬과 반응하는 동안 금속 입자에 기계적인 균열 현상이 일어나지 않을 정도로 미세화 시키는 것이 바람직 할 것이다. 금속 입자를

미세화 함에 있어 어떤 크기 이하에서는 리튬과 반응 시 기계적으로 파괴가 일어나지 않을 것이다. 리튬과 반응 시 나타나는 부피 변화에 의해 발생된 변형에너지가 미세 균열이 형성되면서 해소되는 에너지의 크기가 균열 발생시 새로 형성되는 표면에너지 보다 같거나 커야 한다는 에너지 기준을 적용하여 금속 입자의 임계 크기가 다음과 같이 나타낼 수 있다고 보고 한 바 있다.²⁸⁾

$$d_{crit} = \frac{32.2\gamma(1-2V)2V_0^2}{E\Delta V^2}$$

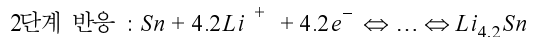
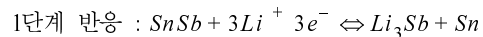
여기서 d_{crit} : 임계 입자 크기, γ : 표면에너지

V : 포아슨비(Poisson's ratio)

V_0 : 초기 부피, ΔV : 부피 변화

리튬 합금계에서 단일상을 갖는 순수한 금속을 사용하는 경우에 비해 여러 상을 갖는 금속(multiphase metal)을 사용하는 전극에서 더욱 우수한 충전/방전 사이클 특성을 기대할 수 있다.

단일상을 갖는 금속(예를 들어 Sn)의 경우 활물질로서 모든 금속이 동일한 전위에서 리튬과 반응하지만, 여러 개 상을 형성하는 금속(예를 들어 Sn/SnSb) 계의 경우 다른 전위 영역에서 리튬과 반응한다. Fig. 15에 나타난 바와 같이 SnSb가 800~850 mV 영역에서 먼저 리튬과 반응하여 나머지 Sn은 보다 낮은 전위 영역인 650~700 mV 범위에서 반응하여 각 전위 영역에서 리튬과 반응하는 상의 부피팽창을 완화시키는 역할을 함으로서 사이클 특성을 향상 시킬 수 있다.



이와 유사하게 $Ag_3Sn/Sn \rightleftharpoons LiAg_2Sn/Li_2AgSn \rightleftharpoons Li_4.4Sn + LiAg$ 를 들 수 있다 이 반응에서

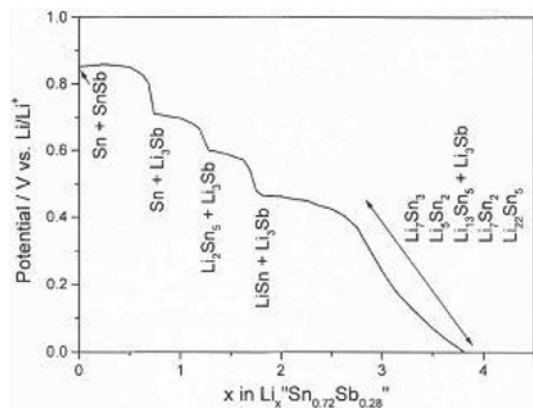


Fig. 15. Sn 계 금속재의 리튬조성에 따른 합금 전위.¹⁶⁾

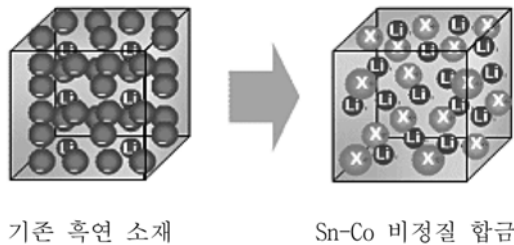


Fig. 16. Nexelion 에서 사용된 음극 소재의 개략도 (자료 제공 : 소니).

Table 2. Sn-Co 음극을 채용한 Nexelion 전지의 특성

기종 (원통14430사이즈기준)	재래 기종	Nexelion
음극활물질	흑연	Sn-Co 비정 질합금
양극활물질	LiCoO ₂	LiCoO ₂ +Li [MnCoNi]O ₂ 혼합전극
용량(0.2C)	700 mAh, 2.6 Wh	900 mAh, 3.1 Wh
표준충방전 전압 범위	4.2~3 V	4.2~2.5 V
에너지밀도	395 Wh/l, 144 Wh/Kg	478 Wh/l, 158 Wh/Kg
전지중량	18 g	20 g

도 다중상을 이용하여 반응전위를 다르게 가져감으로서 특성을 향상시킬 수 있다.

또한 2005년 상반기에 발표 및 상용화된 Sony의 Nexelion에서는 기존의 흑연 음극을 그림과 같이 Li와 반응이 가능한 두가지 물질인 Sn-Co 비정질 합금과 탄소 소재를 채용하고 있다. 이 전지는 Sony사의 캠코더에 장착되어 사용 중이며, 신소재를 채용한 첫번째 상용레라는 점에서 높이 평가할 수 있다. 에너지밀도와 수명특성 등에 대해서는 개선의 여지가 남아 있는 것으로 판단된다. 상용화된 Nexelion전지의 기본제원에 대해서는 소니의 발표자료를 Fig. 16과 Table 2에 나타내었다.

리튬 합금계의 사이클 특성은 순수 금속을 사용하는 것보다 리튬과 반응하는 금속과 반응하지 않는 금속의 복합체를 사용한 전극에서 더욱 우수한 성능을 기대할 수 있다. 이러한 복합체의 기본개념은 리튬과 반응하는 활성상(active phase; 분산상)이 리튬과 반응하지 않는 비활성상(inactive phase; 연속상)에 둘러 싸여 활성상의 부피 팽창 및 수축을 완화시키는 작용을 하게 하는 것이다.¹⁶⁾

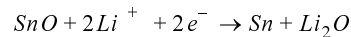
이러한 복합체의 적용에 있어 리튬과 반응하는 금속상의 크기를 최소화하고 이들 리튬과 반응하는 금속상이 리튬과 반응하지 않는 금속상 내에 미세하게

분산되며 리튬과 반응하지 않는 금속상은 전자 및 리튬이온이 전도할 수 있는 복합전도체인 것이 바람직하다.

이러한 리튬과 반응하는 금속과 반응하지 않는 금속의 복합체는 활물질이 리튬과 반응하는 첫번째 싸이클 동안 형성 되거나 여러 가지 방법으로 리튬과 반응하는 금속과 반응하지 않는 금속의 복합체를 활물질로서 제조할 수 있다. 첫 번째 싸이클에서 리튬과 반응하는 동안 형성되는 복합체로서 대표적인 것이 주석 산화물 복합체이다.

SnO, SnO₂ 및 Sn_xAl_yB_zP_pO_n 과 같은 주석 산화물의 경우 초기 사이클에서 리튬과 반응 시 다음과 같은 반응에 의해 Li₂O 와 Sn을 형성하는 비가역 반응을 일으키며 Li₂O 의 연속상 내에 나노 크기의 Sn 금속 입자가 분산상으로 분포하게 되어 활성상(Sn)/비활성상(Li₂O) 복합체를 형성하며 계속되는 싸이클 동안에는 Sn이 Li와 가역적으로 반응하게 된다.

첫번째 싸이클에서의 반응은 다음과 같다.



그러나 위 산화물의 경우 Li₂O의 형성과 관련된 초기 비가역 반응에 의한 용량 손실이 매우 커 실제 리튬 이차전지 적용에는 큰 문제점으로 지적되고 있다. 따라서 이러한 비가역적인 용량 손실을 해결하기 위한 방안으로서 리튬과 반응하는 금속의 복합체 금속(예를 들어 Sn)과 산소가 아닌 리튬과 반응하지 않는 금속으로서 천이 금속(예를 들어 Fe, Ni, Mn, Co 등)과 화합물을 형성하는 것이다. 이 경우에 복합체 형성과정은 산화물의 경우와 동일한 개념으로 진행된다. 즉 화합물과 리튬과의 초기 반응에 의해 화합물이 분해되고 생성된 리튬과 반응하는 금속(Sn)은 리튬과 반응하며 분해된 천이금속은 연속상 으로 작용하여 충전 및 방전 시 리튬과 반응하는 금속이 리튬과 반응할 때 일어나는 부피변화를 완화시켜 복합체 전극의 구조적 안정성을 향상시킨다.

리튬과 반응하는 금속상(예, Si, Sn, ...)을 리튬과 반응하지 않는 금속상의 연속상 내에 미세하게 분산 시킴으로서 리튬과 반응 시 리튬과 반응하는 금속상의 부피변화를 억제하거나 완화시키도록 한다. 이러한 리튬과 반응하지 않는 금속상은 리튬과 반응하는 금속상의 부피변화를 억제하거나 부피변화에 의한 균열발생 및 전극열화를 개선할 수 있도록 높은 기계적 강도를 갖고 전지 전도성이 우수한 특성을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 개념을 적용한 연구사례를 보면 활성상인 Si를 TiN, TiB₂, SiC 와 같은 리튬과 반응하지 않는 금속과 혼합하여 복합체를 형성하여 복합체를 형성하여 순수 Si전극에 비해 우수한 충전/방전 사이클 특성을 얻을 수 있었다. 그러나 이 경우에 있어 리튬과 반응하지 않는 금속상의 무게 및 부피는 복합체 활물질의 리튬

저장 용량을 감소시킬 수 있고 리튬과 반응하지 않는 금속상을 통한 리튬 이온 전도가 어려워 Li와 Si의 반응이 억제될 수 있는 문제점이 있다.

2-4. 산화물계

금속 산화물 음극 활물질은 결정 구조를 유지한 상태에서 리튬 흡수 및 방출 일어나는 경우와 리튬과 반응 시 산화물이 분해되는 경우로 분류할 수 있다. 전자의 경우에 해당되는 대표적인 산화물로서는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 있다. 이 산화물은 16d 팔면체 위치(octahedral sites)에 Li와 Ti이 혼합되어 존재하며 8a 사면체 위치(tetrahedral sites)에 나머지 Li이 존재하는 것으로 알려져 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ 의 식으로 나타낼 수 있다. 리튬

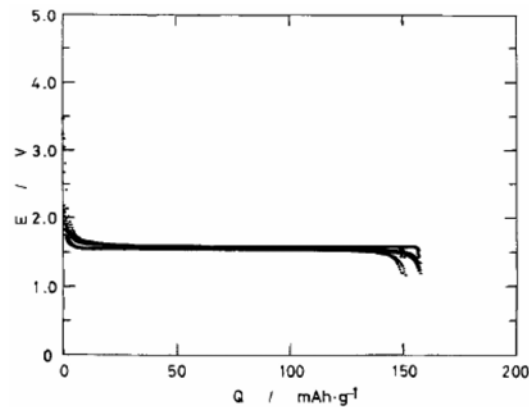


Fig. 17. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 음극 활물질의 전형적인 충방전 곡선.²⁹⁾

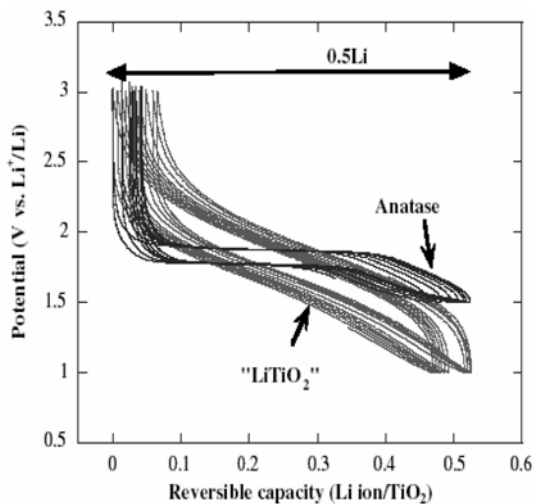
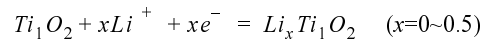


Fig. 18. Anatase 및 rutile TiO_2 전극재료의 충전 및 방전 전위변화 특성.

과 결정구조 내로 흡수될 때 결정의 부피가 거의 변화가 없으며 구조적인 안전성과 함께 재료 내에서 리튬 확산 속도가 크다.¹⁵⁾ 더욱이 산화물 입자를 나노 크기로 제조할 경우 고율 충전 시에도 용량 저하가 없는 특성을 유지할 수 있다. 다만 충방전 시 리튬의 반응전위는 1.5 V로 다소 높으며 가역 용량은 150 mAh/g 정도다.

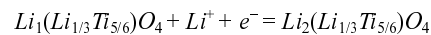
Fig. 17은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 음극 활물질의 전형적인 충방전 곡선을 보여준다.

Anatase 이산화티탄은 body-centered tetragonal 구조($4_1/a/m/d$)로서 격자상수는 $a = 3.782 \text{ \AA}$ 및 $c = 9.502 \text{ \AA}$ 이며 밀도 3.904 g/ml이다. 리튬과 전기화학 반응으로 $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 형성하며 가역 범위는 0.5까지이다. 전기화학 반응은 아래 식과 같으며 $\text{Li}_{0.05}\text{TiO}_2$ 의 tetragonal 구조와 $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ 의 orthorhombic 구조의 two-phase 평형반응으로 진행되고 전기화학반응의 전위는 약 1.8 V(Li/Li^+) (Fig. 18)이다.^{18,19)}



Rutile 이산화티탄도 전기화학적 활성이 있으나 LiTiO_2 의 rocksalt 구조를 형성하고 전기화학 반응 속도가 늦으며 4.5% 정도의 부피팽창을 가지며 전위 경향은 anatase와 유사하며 potential sloping의 특징(Fig. 18)을 가진다.²⁰⁾

$\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/6})\text{O}_4(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12})$ 재료는 출발 물질과 비교하여 결정격자의 변화를 나타내지 않는 zero strain 물질로^{21,23)} 알려져 있다. 전기화학 반응식은 아래와 같으며 이론 비용량은 175 mAh/g이고 전위는 1.55 V(Li/Li^+) (Fig. 19)로서 이상계 반응에 기인하여 매우 평탄한 전위 평탄 영역을 나타낸다. 제1차 충방전의 효율이 정량적이며 이는 부동태 피막형성의 전위보다 높은 전위에서 작동하기 때문이다. $\text{Li}_1(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/6})\text{O}_4$ 와 $\text{Li}_2(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/6})\text{O}_4$ 의 공간군은 모두 Fdm이며 격자상수는 각각 8.3595 Å 및 8.3538 Å로서 환원에 따라 0.0682% 체적감소를 나타낸다. 충방전에 따른 체적 변화가 없는 결정학적 특성으로 수명 성능이 우수한 전극 재료이다.



Anatase, rutile 및 ramsdellite TiO_2 [30]와 $\text{TiO}_2\text{-B}$ ^{24,25)} $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 등의 titanium oxide가 리튬과의 전기화학적 활성을 나타내며 비용량은 170~250 mAh/g으로 높으나 전위가 1.5~1.8 V(Li/Li^+)²⁶⁾로 높아서 리튬이차전지용 음극재료로서 기존의 탄소재료를 대체하기는 어렵다.

한편 나노크기의 암염구조(rock-salt structure)를 갖는 전이금속 산화물 MO (M: Co, Ni, Fe 등)의 경우 리튬과 반응 시 나노 크기의 금속을 형성하는 산화물의 분해반응이 일어나 Li_2O 에 금속이 분포하게 된다.²⁶⁾

예를 들어 CoO의 경우 반응식은 다음과 같다.

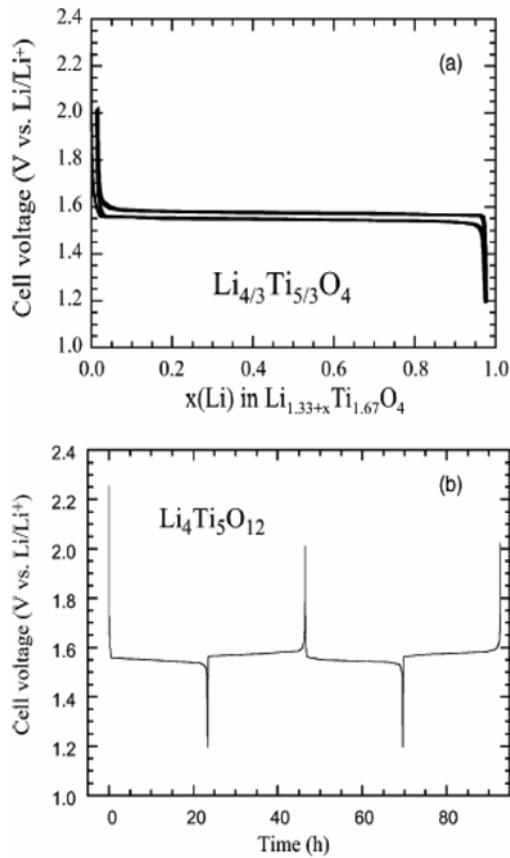


Fig. 19. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전형적인 충전 및 방전 전위 특성.

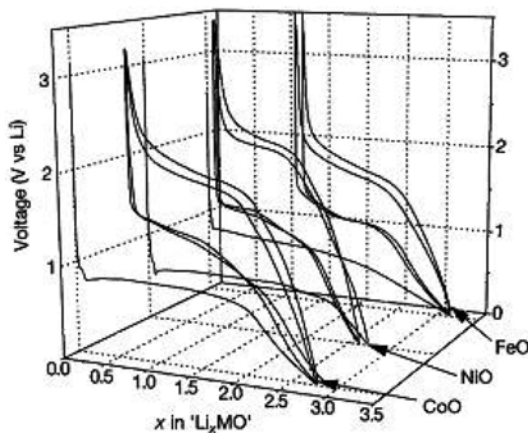
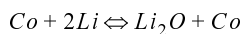


Fig. 20. CoO, NiO, FeO의 충방전 거동.²¹⁾



여기서 연속상으로 작용하는 Li_2O 로부터 CoO를 형성하는 역 반응은 미세하게 분산된 나노 크기의 금

속의 높은 표면에너지에 의해 일어날 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 이러한 가역반응은 천이금속 산화물이 나노 크기로 미세한 경우에 가능한 것으로 보고 있다. 또한 위 가역 반응에 대한 리튬 반응전위는 Fig. 20에 나타난 바와 같이 0.8 V 이상으로서 비교적 높으며 충전 및 방전곡선의 간격이 크게 나타난다.

3. 결 론

이상과 같이 리튬이차전지의 기술 발전에 있어 중요한 Breakthrough를 제공했던 탄소음극을 비롯하여 금속/합금계, 그리고 최근 전지 안전성을 확보하기 위해 주목받고 있는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 같은 산화물 소재까지 간단히 살펴 보았다. 이러한 활발한 소재 기술 개발의 근본 원동력은 보다 고성능, 고효율의 에너지 저장 장치의 필요성에 의한 것이라고 판단할 수 있다.

최근 전세계적으로 유가 상승 및 지구 온난화 등 자원과 환경에 의한 에너지에 대한 사회적 관심이 대두되고 있고, 태양열, 풍력 등 신재생 대체 에너지 개발 등이 에너지원으로 그 필요성이 한층 고조되고 있다.

현재는 여러 상황으로 보아 리튬이차전지에 있어 이제까지의 휴대용 정보기기의 전원으로의 역할 뿐만 아니라 친환경 자동차용 혹은 대용량 전력저장 등과 같은 보다 그 용도가 확대, 검토 되고 있는 시점이기도 하다. 이러한 신에너지원으로서의 요구성능은 현재까지의 고용량, 고출력을 요구하는 특성 외에도 안전성 신뢰성 등의 성능을 요구가 것으로 판단되며, 이에 따라 소재에 대해서도 다양한 관점과 시각도 필요하게 될 것으로 판단된다.

참고문헌

1. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*, Noyes Publications, William Andrew Publishing, Park Ridge NJ. (1993).
2. Chemistry and Physics of carbon - A series of Advances, 5: Walker PL Jr, *Deposition, Structure and properties of Pyrolytic Carbon*, Marcel Dekker, CRC Press, Boca, Florida. (1969).
3. J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001).
4. M. Winter et al., *Insertion Electrode Materials for Lithium Batteries*, Adv. Mater. 10. No. 10 (1998).
5. X. Y. Song, K. Kinoshita, and T. R. Tran, *J. Electrochem. Soc.* **143**, L120 (1996).
6. D. Billaud, E. McRae, and A. Herold, *Mat. Res. Bull.* **14**, 857 (1979).
7. Walter A. van Schalkwijk, Bruno Scrosati, *Advances in Lithium ion Batteries*, Kluwer Academic/Publishers (2002).
8. M. winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak, *Adv. Mat.*, **10**, 725 (1998).

9. I. Mochida, S. H. Yoon, Y. Korai, K. Kanno, Y. Sakai, and M. Komatsu. In: H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, eds. *Science of Carbon Materials*. Alicante, Spain: Publicaciones de la Universidad de Alicante (2000).
10. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, *Science* **270**, 590 (1995).
11. J. R. Dahn, A. K. Sleight, H. Shi, J. N. Reimers, Q. Zhong, and B. N. Way, *Electrochim. Acta* **38**, 1179 (1993).
12. Gholam-Abbas Nazri, Gianfranco Pistoia, *Lithium batteries Science and Technology*. Kluwer Academic Publishers (2004).
13. M. Winter, K. C. Moeller, and J. O. Basenhard, in: *Science and Technology of Lithium Batteries*, Gholam-Abbas Nazri, Gianfranco Pistoia Eds., kluwer Academic Publishers.
14. Y. Nishi, in: *Lithium Ion Batteries*, M. Wakihara, and O. Yamamoto, Eds., Kodansha/Wiley-VCH, Tokyo/Weinheim, chapter.8 (1998).
15. R. Spotnitz, J. Franklin, *Journal of power sources* **113**, 81(2003).
16. M. Winter and J. O. Besenhard, *Electrochim. Acta* **45**, 31 (1999).
17. R. A. Huggins, *J. Power Sources*, **81-82**, 13-19 (1999).
18. S. W. Oh, S. H. Park, and Y. K. Sun, *J. Power Sources*, **161**, 1314-1318. (2006).
19. H. Yamada, T. Yamato, I. Moriguchi, and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **175**, 195-198 (2004).
20. E. Baudrin, S. Cassaignon, M. Koelsch, J.-P. Jolivot, L. Dupont, and J.-M. Tarascon, *Electrochem. Commun.*, **9**, 337-342 (2007).
21. M. Julien, M. Massot, and K. Zaghib, *J. Power Sources*, **136**, 72-79 (2004).
22. K. Ariyoshi, R. Yamato, and T. Ohzuku, *Electrochimica Acta*, **51**, 1125 (2005).
23. T. Ohzuku, S. Takeda, and M. Iwanaga, *J. Power Sources* **81-82**, 90-94 (1999).
24. A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, and P. G. Bruce, *J. Power Sources*, **146**, 501-506 (2005).
25. T. Brousse, R. Marchand, P.-L. Taberna, and P. Simon, *J. Power Sources*, **158**, 571-577 (2006).
26. A. Kuhn, R. Amandi, and F. Garcia-Alvarado, *J. Power Sources*, **92**, 221-227 (2001).
27. K. D. Kepler, J. T. Vaughey, and M. M. Thackeray, *J. Power Sources*, **81-82**, 383-387 (1999).
28. J. Wolfenstine, *J. Power sources*, **79**, 111 (1999).
29. T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1431 (1995).
30. A. Kuhn, R. Amandi, and F. Garcia-Alvarado, *J. Power Sources*, **92**, 221-227 (2001).
31. P. Polzot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J. M. Tarascon, *Nature*, **407**, 496 (2000).