

특 집

리튬이차전지용 양극재료 기술

이 존 하

SKC(주) LB개발팀

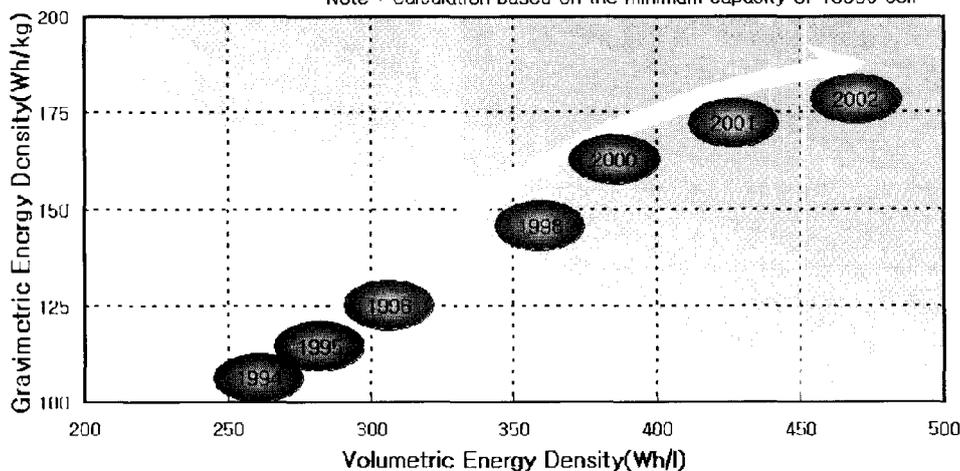
I. 서 론

리튬이차전지용 양극으로 현재 상용화되어 가장 널리 사용되는 재료로는 리튬코발트옥사이드(LiCoO₂)를 들 수 있다. 1991년 (주) Sony Energytech사에서 음극으로 Hard Carbon, 전해액으로 카보네이트계 유기용매와 리튬염을 리튬코발트옥사이드와 조합하여 만든 원통형 리튬이온전지가 탄생된 이후 리튬코발트옥사이드는 10년 이상 대량생산이 되고 있다. 리튬코발트옥사이드는 이차전지에서 요구되고 있는 고전압, 충방전 가역성, 방전용량, 충방전효율, 고율특성(high rate capability), 싸이클특성, 전압평탄성이 우수하여 리튬이온전지뿐만 아니라 최근에는 리튬

폴리머전지의 주 양극재료로도 사용되기 시작하였다. 리튬이온전지 및 리튬폴리머전지의 용도는 소형기기 및 대형에 이르기까지 다양하게 접근되고 있으나 휴대폰, PDA, 스마트폰 등 정보통신기기 등의 기능 및 기술이 수직적으로 신장세가 이루어짐에 따라 소형용도에 적합한 이차전지의 고성능 특성이 절실히 요구되고 있는 실정이다. 휴대형 정보기기의 흐름은 작고 가벼워 휴대가 간편하고, color 동영상, 모바일 컴퓨팅, 멀티미디어기능 등이 추가되어 소비전력이 증가하는 추세이다. 이와 같은 흐름에 부합되는 이차전지의 특성으로는 소형, 경량, 박형이면서 고에너지밀도를 가져야 하며 기타 이차전지에서 기본적으로 요구되는 싸이클특성, 저온/고온특성, 고율특성, 장기간보존특성, 안전성 등도 만족시켜야 한다.

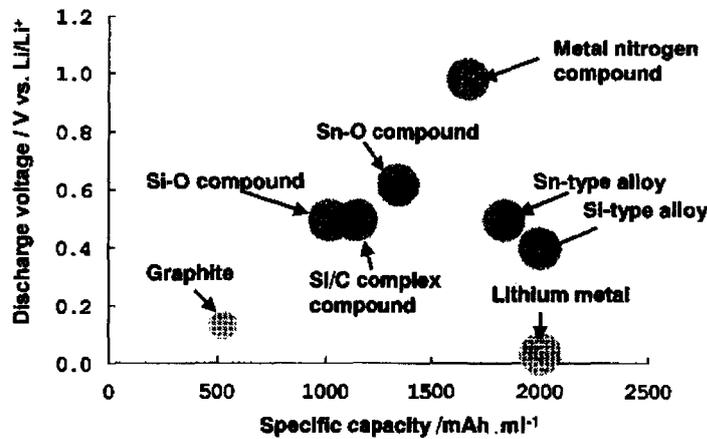
The Trend of Energy Density of Li-ion Battery

Note : Calculation based on the minimum capacity of 18650 cell



<그림 1> 18650 리튬이온전지의 고에너지 밀도 trend^[1]

Negative materials for lithium secondary batteries



〈그림 2〉 음극활물질의 신소재^[2,6]

리튬이차전지의 경우 90년대 초부터 매년 10% 이상의 고용량화가 실현되고 있다. 〈그림 1〉에서 알 수 있듯이 18650 리튬이온전지는 90년초에 약 100 Wh/kg의 중량에너지밀도에서 2002년도에는 약 180 Wh/kg으로 10년 동안 비약적인 기술발전이 이루지고 있음을 알 수 있다. 개략적인 기술발전 내용을 살펴보면 아래와 같다.

1. 음극활물질의 고용량화

270 mAh/g → 300 mAh/g → 320 mAh/g
→ 340 mAh/g → 365 mAh/g

개발초기에는 용량보다는 생산공정에 주안점을 두었으며 흑연의 결정화도를 높이는 다양한 공정 및 소재가 개발되어 약 340 mAh/g 정도까지 고용량화가 이루어졌다. 또한 가격이 저렴하고 흑연의 이론용량인 372 mAh/g까지 가능한 천연흑연을 모재로 사용하여 표면처리, B/P 등의 doping을 통하여 360 mAh/g 이상의 고용량을 실현할 수 있었다. 또한 향후에 전개될 고용량 음극활물질의 경우 다양한 소재가 제안되어 개발되고 있다(〈그림 2〉).

즉 Si, Sn계 metal 혹은 compound, Si/Carbon complex, metal nitrogen compound, Li metal 등 기존의 흑연(Graphite)계 보다 2배

이상의 용량을 가지는 가능성 있는 소재들이 개발되고 있다. 아직까지 비가역성 증가, 전극팽창, 싸이클특성 저하 등의 개선할 점들이 많이 있지만 향후 5년 이내에 기존 흑연계를 대체할 새로운 소재가 나올 것으로 전망하고 있다.

2. 전극의 고밀도화

활물질(active material) 입자제어, 전극조성, 생산기술 및 장비개발 등을 통하여 활물질의 집적밀도를 향상시켰다(표 1).

〈표 1〉 전극활물질의 고밀도화 trend

Factors	음 극		양 극	
	기술개발 전	기술개발 후	기술개발 전	기술개발 후
밀도 (g/cm ³)	1.3	>1.6	3.0	>3.6
활물질중량 퍼센트(%)	~90	>97	85~90	>95

3. 격리막(separator)의 박막화

리튬이온전지에 사용되는 격리막으로는 폴리에틸렌(polyolefin)계 다공성을 가지는 PE, PP 혹은 PP와 PE가 라미네이트된 조합형이 사용되고 있다. 개발초기에는 25~30 μm 두께가 주종을 이루다가 최근에는 15 μm대로 박막화가 되고

있다. 격리막의 박막화에 따라 전기적 반응에 참여하는 전극활물질의 packing양을 높일 수 있어 고용량화의 한 가지 방법이 되었다. 그러나 격리막의 박막화로 인해 미세단락이 많이 발생되고 정교한 조립기술이 요구됨에 따라 생산수율의 저하를 가져오는 단점이 노출되었다.

4. 조립부품의 박막화

리튬이온전지의 외장재인 can 재질을 steel 혹은 SUS에서 알루미늄으로 바꿈으로써 전지의 무게를 감소시키고, can 두께를 감소시킴으로써 전극활물질의 packing양을 증가시킬 수 있었다. 기타 tape, tab 등 조립부품들의 무게 및 두께를 감소시키는 노력도 있었다.

5. 양극활물질의 개발

아직까지 기존 리튬코발트옥사이드(LiCoO₂)를 대체하지 못하고 있으며 현재까지 고용량화에 가장 기여를 하지 못한 부분으로 생각되어진다. 리튬코발트옥사이드의 경우 고용량 이외의 고율 특성, 사이클특성, 저온/고온특성, 안전성 등을 향상시키는 방향에서 개발이 진행되어 왔다.

위와 같이 시장에서 요구하고 있는 전지의 고성능화를 위해서는 리튬코발트옥사이드를 대체할 수 있는 새로운 양극활물질의 개발이 필수적으로 이루어져야 한다. 따라서 본론에서는 전세계적으로 개발되고 있는 양극재료의 기술동향과 전망에 대해 간략히 기술하고자 한다.

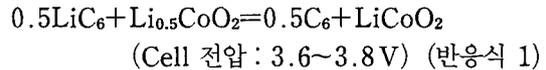
II. 본 론

서론에서 언급했듯이 지난 10년 동안 매년 10%의 고성능화가 이루어지고 있으나 2000년대에 들어서면서 점차적으로 고성능화의 한계가 나타나고 있음을 알 수 있다<그림 1>. 그리고 전극 제조기술 및 전지조립공정에서 얻을 수 있는 고성능화는 이미 도달한 상태이기 때문에 향후 전 개발 고성능화는 음극 및 양극활물질의 새로운

소재가 나타나지 않는 한 불가능할 것으로 생각된다. 음극신소재의 경우 2배 이상의 고성능화를 가능하게 하는 소재들이 다양하게 존재하지만, 양극신소재는 상대적으로 빈약한 실정이며 양극신소재를 개발하기 위한 산/학/연 공동개발 등 다각적인 노력이 있어야 하는 절박한 상황이라고 생각된다. 아래에 리튬코발트옥사이드를 대체할 수 있는 새로운 양극활물질이 갖춰야 할 조건들을 열거하였다.

1. 고용량

기존 흑연/리튬코발트옥사이드의 Chemistry는 아래반응식과 같다.



리튬코발트옥사이드는 이론용량의 50%인 137 mAh/g의 용량을 나타내고 있다. 즉 용량적인 관점에서만 본다면 최소 137 mAh/g 이상의 용량을 가져야만 새로운 소재로서 가능성이 있다.

2. 고전압(high potential)

리튬코발트옥사이드와 비슷한 용량을 가지는 경우 고에너지밀도를 위해서 고전압이 요구된다.

3. 우수한 가역성과 격자내에서의 높은 이온전도도

우수한 사이클특성과 고율특성을 위해 요구된다.

4. 안전성

전지의 고용량화에 따라서 과충전 혹은 고온등의 비정상적인 조건에서 격자의 붕괴나 발열등이 최소화 되어야 한다.

5. 저 코스트(low cost) 및 환경친화성

<표 2>에서 알 수 있듯이 리튬코발트옥사이드의 모재로 사용되고 있는 Co금속은 다른 천이 금속과 비교할 때 가격이 높고 매장량, 환경규제 문제등을 가지고 있다.

위에서 언급한 양극활물질로서 갖춰야 할 요건

〈표 2〉 전이금속의 코스트, 매장량 및 환경규제치

	Fe	Mn	Ni	Co
금속시장가격 (Co를 100으로 환산)	0.92	2.00	52	100
지각중 원소존재비 (ppm)	50,000	950	75	25
배기중 허용량 (mg/m ³)	10	5	1	0.1
배수중 허용량 (mg/l ³)	300	200	13.4	0.7

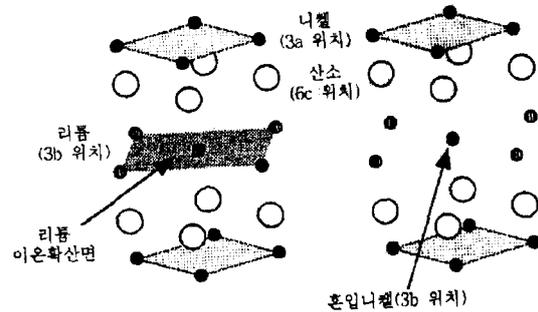
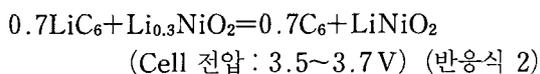
들을 모두 만족시키는 소재는 아직까지 나타나고 있지 않은 실정이다. 따라서 최소 1가지 이상의 큰 특징을 가지고 있는 가능성 있는 소재 위주로 기술하고자 한다.

1. 리튬코발트옥사이드 (LiCoO₂) review

반응식 1에서 알 수 있듯이 리튬코발트옥사이드의 이론적인 용량은 274 mAh/g으로 이론용량의 70%만 사용하더라도 190 mAh/g의 고용량을 실현할 수 있다. 그러나 50% (137 mAh/g) 이상 사용할 경우 가역성이 현저히 떨어져 충방전특성이 악화되는 것으로 알려져 있다. 그 원인으로는 Co²⁺의 전해질로의 용출 및 상변이 (hexagonal에서 monoclinic)가 일어나면서 부피팽창이 커져 가역성이 악화되는 것으로 분석하였다. 리튬코발트옥사이드에 Sn을 첨가시켜 Co²⁺의 용출을 막고 Mn을 첨가하여 상변이를 억제시켜, 170~180 mAh/g의 고용량을 나타내면서 충방전특성을 개선시키는 노력이 있었다^[3]. 상용화수준 (300회 이상)까지 성능을 내기 위해 연구개발이 더 진행되어야 할 것으로 생각되지만 리튬코발트옥사이드에서도 고용량화를 할 수 있다는 점에서 주목할 만하다.

2. 리튬니켈옥사이드 (LiNiO₂)

리튬니켈옥사이드는 리튬코발트옥사이드와 같은 결정구조(〈그림 3〉, 층상암염구조: layered structure)와 비슷한 이론적인 용량을 가지고 있으나 아래 반응식 2처럼 이론용량의 70%(약 190 mAh/g)를 활용할 수 있는 장점이 있다^[4].



〈그림 3〉 리튬니켈옥사이드의 구조(좌)와 비화학양론적인 구조(우)

그러나 Ni은 Co대비 2가로 환원되기 쉽기 때문에 합성시 Li source인 리튬염의 휘발에 의해 리튬결핍이 되기 쉽고, 그 빈 공간(3b) 자리에 2개의 Ni이 혼입되어 비화학양론적인 구조가 되기 때문에〈그림 3〉충방전시 리튬의 확산을 방해하여 충방전특성을 저해하는 요소로 작용한다. 이를 개선하기 위해 리튬염의 type을 바꾸거나 과잉의 리튬염첨가, 소성조건(온도, 방법, 분위기 등)등을 변화시켜 단일상의 층상암염구조를 얻기 시작하였으며 실용화단계까지 근접하기에 이르렀다. 그런데 리튬니켈옥사이드가 고용량 및 많은 기술적인 발전에도 불구하고 리튬코발트옥사이드를 대체하지 못하고 있는 이유를 실용적인 측면에서 아래에 열거하였다.

a) 리튬니켈옥사이드 단일상을 얻기 위해 추가적인 부대설비 및 공정이 필요하여 제조코스트를 상승시킨다.

b) 제조후 생기는 by-product(불순물)는 전극제조시 mixing 등에 영향을 미쳐 분산성이 어려우며, 특히 수분에 민감한 반응을 보여 저습조건을 유지해야 하는 단점이 있다.

c) 1st cycle에서 비가역 용량이 크기 때문에 (90% 이하) 전지설계시 과잉의 음극활물질을 사용하게 된다.

d) 만충전시 산소탈리 개시온도가 낮으며 발열량이 크다〈표 3〉. 이로 인해 과충전특성, 고온특성등이 현저히 떨어지는 단점이 있다.

e) 리튬코발트옥사이드 대비 전압평탄성이 떨어

〈표 3〉 양극재료별 만충전시 산소탈리 개시온도

양극재료 \ 승온온도	0.5°C/min	2.0°C/min
Li _{0.3} NiO ₂	180°C	205°C
Li _{0.4} CoO ₂	225°C	240°C
λ-MnO ₂	355°C	380°C

어지며, 약 0.10~0.15 V 정도 평균방전전압이 낮은 단점을 가진다.

f) 장시간 충방전시 복잡한 구조변화를 일으키며 비가역성을 증가시킨다. 이로인해 부반응들이 생겨 전지내에서 gassing 및 팽창을 일으킨다.

위와 같은 단점을 극복하기 위해 제조공정의 최적화, Co, Mn, Al, Ti, Mg, Ga, Nb 등의 제2, 제3의 원소들을 첨가함으로써 구조적인 안정을 가져오고 안전성을 향상시킨 연구가 보고되고 있다^[9]. 전지업체의 현황은 현재까지 적극적인 관심을 가지고 있지는 않으나 소니는 2000년대 리튬니켈옥사이드계 양극재료를 적용하기 시작했고, 도시바의 경우 향후 2년내에 실용화를 목표로 개발을 시도하고 있다. 따라서 리튬니켈옥사이드의 경우 아직까지 많은 단점을 가지고 있으나 가능한 양극재료중에서 실용화에 근접한 소재라고 생각되며 향후 2, 3년내에 양산화가 활발히 진행될 것으로 전망된다.

3. 4 V/5 V급 스피넬 화합물

종래의 4 V급 스피넬은 LiMn₂O₄의 화학양론적인 구조를 가지고 있으며 이론적인 용량이 148 mAh/g이고 실용적인 용량은 110 mAh/g 정도로 리튬코발트옥사이드 대비 아주 작은 용량을 가지고 있다^[6]. 그럼에도 불구하고 지속적인 기술 개발이 이루어지고 있는 이유는 리튬코발트옥사이드 대비 낮은 재료코스트(양산화시 4배 이상)와 안전성이 매우 우수한 장점을 가지고 있기 때문이다. 90년 중반이후 일본의 NEC Mobile Energy가 적용을 하기 시작했으며 이후 작은 에너지밀도를 극복하기 위해 리튬니켈옥사이드를 혼합한 형태(mixture)로 기술전개가 되었다. 그

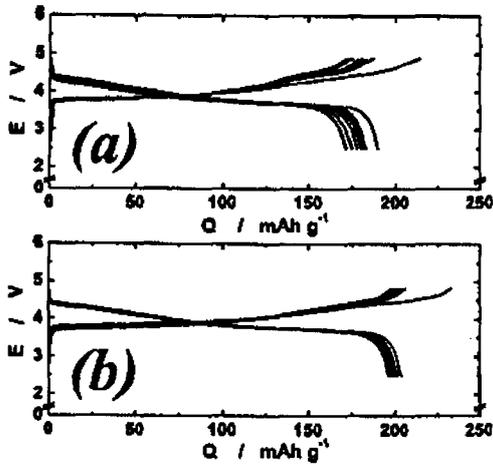
리나 리튬니켈옥사이드의 양이 많아질수록 리튬니켈옥사이드가 가지고 있는 단점이 나타나 고에너지밀도화에는 적합하지 않은 것으로 여겨지고 있다. 망간스피넬에서 극복해야 할 기술적인 장애는 고용량화 뿐만 아니라 싸이클특성 및 고온 저장특성저하를 들 수 있다. 싸이클특성 및 고온 특성저하 원인으로는 Jahn-Teller distortion 및 Mn 용출에 기인되는 것으로 많은 보고가 있었다. 이를 개선하기 위해 전해질 첨가제 개발, 파인리튬구조, 천이금속치환 등을 통해 많은 향상을 가져왔다. 4 V급 망간스피넬 재료의 향후 전개방향은 소형보다는 낮은 재료코스트와 안전성의 장점을 살릴 수 있는 전기자동차(EV/HEV), 전력저장용등의 대형전지로의 응용이 기대되고 있다.

또한 4 V급 스피넬에 Ni, Cr, Cu 등을 일부 치환하는 경우 5 V에 가까운 고전압을 얻을 수 있다고 보고하고 있다^[10]. 이들 화합물은 4 V급 스피넬의 이론용량에 근접하여(135~140 mAh/g) 고에너지밀도를 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나 5 V에서도 산화반응(oxidation reaction)에 저항성이 있는 전해질 개발도 함께 이루어져야 하며, 제조시 재현성 및 충방전거동에 대한 정확한 메카니즘 연구가 필요하다. 5 V급 스피넬 재료는 4 V급 스피넬의 안전성과 저코스트의 장점을 살릴 수 있고 고에너지밀도가 가능하기 때문에 대형뿐만 아니라 소형용도로도 적용이 가능하리라 기대된다.

4. Layered 망간/니켈옥사이드

종래의 Mn계 스피넬의 장점(저코스트, 안전성)을 살리고 고에너지밀도가 가능한 신소재로는 5 V급 스피넬뿐만 아니라 Layered 망간/니켈옥사이드를 들 수 있다^[6]. 캐나다의 NRC에서 보고된 이후로 2000년 이후에 많은 연구가 시도되고 있다.

화학양론적으로 LiMn_{0.5-x}Ni_{0.5-x}M_{2x}O₂가 많이 보고되고 있다. 〈그림 4〉에서 알 수 있듯이 Mn과 Ni의 비율조절과 합성조건을 최적화를 통해 최고 200 mAh/g의 방전용량을 얻는 우수한

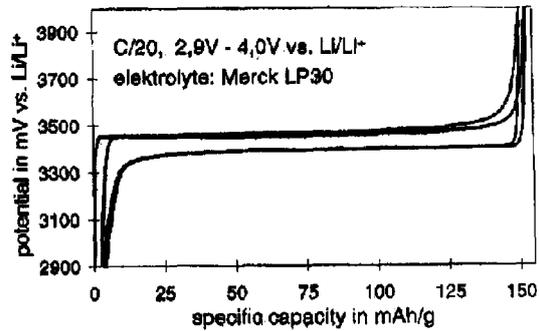


〈그림 4〉 Layered 망간/니켈옥사이드의 방전용량

결과를 보여주고 있다. 따라서 Layered 망간/니켈옥사이드는 고용량화, 저코스트, 안전성향상 등의 기대가 되고 있으며, 현재 PP scale까지 개발되고 있는 ILION, 개발단계의 Mitsubishi Chemical 및 Petoca 등의 소재생산업체가 등장하고 있으며 리튬이온전지에 적용되어 평가단계에 있다. 그러나 Layered 망간/니켈옥사이드는 대량생산시 균일한 품질을 얻기 위한 기술개발이 필요하며, 활물질 packing 한계성, 합성시 불순물 유입에 따른 전지특성악화 등이 해결과제로 남아 있다.

5. Phosphate계 Compound

Phosphate계 Compound는 저코스트가능, 우수한 안전성, 고온안전성이 우수한 장점을 가지고 있으며 대표적인 물질로서는 Olivine-type 인 LiFePO₄를 들 수 있다^[7]. LiFePO₄는 이론적인 용량이 170mAh/g으로 작으나 합성조건에 따라서는 이론용량에 가까운 150~160mAh/g의 값을 얻을 수 있다〈그림 5〉. 그러나 3.2~3.4V의 낮은 전압과 활물질 자체의 전기전도성이 작아 고용특성(rate capability)이 현저히 떨어지는 단점을 가지고 있다〈표 4〉. 이를 극복하기 위해 합성시 도전재 첨가 혹은 코팅, 전극제조시 도전재양 증가 등이 있으나 부피에너지밀도를 감소시키는 결과를 초래하고 있다. 최근 MIT에서는



〈그림 5〉 LiFePO₄의 방전용량

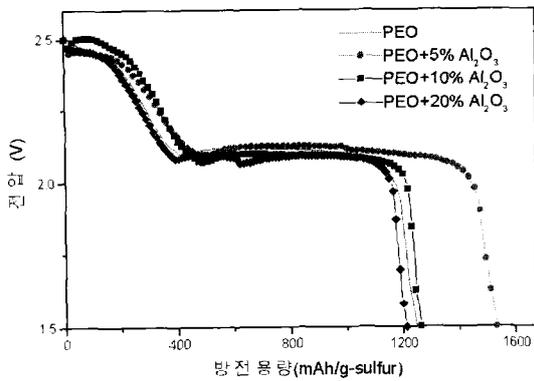
〈표 4〉 양극재료별 전기전도도 비교

	LiCoO ₂	LiMn ₂ O ₄	LiFePO ₄
전기전도도 (S/cm)	~10 ⁻³	~10 ⁻⁴	~10 ⁻⁸

소량의 doping을 통하여 리튬코발트옥사이드보다 우수한 전기전도도를 갖을 수 있다고 보고하고 있으며^[8] 저온합성법을 적용하여 격자구조를 변화시킴으로써 layer 사이의 전기전도 path를 만들어주는 방법이 제안되고 있다. LiFePO₄계 이외의 Phosphate계 compound로는 Valence Technology에서 보고한 NASICON계 Li₃V₂(PO₄)₃가 있다. LiFePO₄와 유사한 특성을 가지면서 고용특성을 한단계 향상시킨 결과를 보고하고 있다^[9].

6. 황(Sulfur)계

황은 이론적인 용량이 1600mAh/g 이상으로서 기존 리튬코발트옥사이드의 274mAh/g의 수배에 해당되며 가격도 30배 이상 저렴한 장점이 있다. 〈그림 6〉에 양극으로 황을 사용하고 음극으로는 Li메탈을 사용했을 때 방전용량을 나타내고 있다. 전극제조조건에 따라 차이는 있지만 1000mAh/g 이상의 고용량을 보여주고 있다^[11]. 그러나 높은 방전용량을 갖는 장점에도 불구하고 사이클특성이 매우 열악하며(50회 이내), 전기전도도가 떨어지는 단점을 극복하기 위해 과량의 도전재를 함유해야 한다. 따라서 전극내의 황의 비율은 대략 50%를 넘지 못해 부피당 에너지 밀



〈그림 6〉 황의 방전곡선

도는 현저히 떨어지게 된다. 또한 고율특성이 나쁘고 방전전압이 2.5V 이하의 작은 값을 가지게 된다. 싸이클특성을 향상시키기 위해 도전재 및 공정조건을 바꾸는 시도가 있으며, 카본과의 합성을 통한 오가노설퍼 type등이 제안되고 있으나 용량이 현저히 떨어지는 결과가 보고되고 있다. 황계에서는 향후 싸이클특성이 개선시키는 방법 혹은 공정이 개발된다면 고성능의 전지개발이 가능하리라 기대된다.

III. 결 론

종래 리튬이차전지의 양극재료인 리튬코발트옥사이드를 대체할 가능성이 있다고 나름대로 판단되는 소재위주로 감히 기술해 보았다. 본론에서 언급되지 않은 전도성 고분자를 비롯하여 다양한 양극신소재가 있을 수 있으며 향후 계속적으로 새로운 소재가 출현될 것으로 기대된다. 본론에서 언급한 양극신소재들을 소형 및 대형전지 용도로서 분리한다면, 소형의 경우 박형화/경량화/고용량화가 가능한 리튬니켈옥사이드, Layered 망간/니켈옥사이드, 5V급 스피넬 화합물 등이 유망할 것으로 생각된다. 저코스트 및 안전성이 요구되는 대형의 경우 Phosphate계 Compound, 4V/5V급 스피넬 화합물등이 가능하리라 기대된다. 지금까지 이차전지의 역사를 보면 납축전

지, Ni-Cd, Ni/MH, 리튬이온전지로 새로운 신소재가 개발되면서 새로운 전지시스템이 탄생되곤 하였다. 이러한 흐름은 향후에도 계속 지속될 것으로 전망되며 가깝게는 2, 3년내 멀게는 5년 이내에 신소재 개발과 함께 새로운 전지시스템이 출현되길 기대해 본다.

참 고 문 헌

- (1) Toru Amazutsumi, Japanese Battery Industry & Market: New Technical achievements, Batteries '2002
- (2) Joseph Carcone, Current Battery Development from Sanyo Energy Corp., The 19th International Seminar & Exhibit on Primary & Secondary Batteries, March 11-14, 2002
- (3) 오승모등, Dissolution of Cathode Materials in Lithium Secondary Batteries, 2002년도 전지기술 심포지움, p33-44
- (4) 김상필(역자), Lithium Ion 二次電池, -재료와 應用-
- (5) International Meeting on Lithium Batteries, June 23-28, 2002
- (6) Toshihide Tanaka, Recent Progress on Energy Enhancement of Li-ion Prismatic Batteries, Power 2002
- (7) 제43회 전지토론회(The 43rd Battery Symposium in Japan), October 12-14, 2002
- (8) 이존하, 김주완, LiMn₂O₄/흑연계 리튬이온 전지의 핵심장비 및 제조기술개발(최종보고서), 2002. 9. 30, 한국전지연구조합&산업자원부
- (9) Y.Gao, M.V. Yakovieva, and W.B. Ebner, Electrochemical. Solid State Lett., 1, 117(1998)
- (10) Y. Todorov, Ph. D. Thesis: A novel 5

V spinel related cathode material for
Li-ion batteries, Saga University
(1998)

〔11〕 안효준등, 고성능 전지개발의 기초연구, 경
상대학교

저 자 소 개



李 存 夏

1988년 2월 고려대학교 재료공학
과 학사, 1990년 2월 한국과학기술
원 재료공학과 석사, 1995년 2
월 한국과학기술원 재료공학과
박사, 1995년 4월~1998년 3
월 : 태일정밀(주) 선임연구원,
1998년 4월~현재 : SKC(주) LB개발팀 책임연구
원, <주관심 분야 : 이차전지, 연료전지, 슈퍼캐퍼시
터, 태양전지>