

리튬 2차전지용 나노소재

글 _ 최선희, 김주선, 윤영수*, 이종호, 이해원, 박종구 | 한국과학기술연구원 나노재료연구센터, 건국대학교 신기술융합과*
joosun@kist.re.kr

1. 서 론

차세대 2차전지는 미래 산업의 중추적 역할을 담당할 것으로 전망된다. 차세대 2차전지 산업의 핵심은 현재 가장 뛰어난 성능을 보이는 리튬 2차전지에 고에너지 밀도, 초소형화 등의 특수 기능을 부가할 수 있는 핵심소재 및 원천기술을 개발하는 것과 미래의 특수 용도(친환경성, 고용량, 고출력)에 필요한 미래형 2차전지를 개발하는데 있다. 21C에 들어서면서 셀 디자인의 개선에 의한 2차전지 성능 향상은 점점 한계에 도달하면서 2차전지의 신규 활물질 연구개발을 통한 성능 향상의 비중이 점점 높아지고 있다고 할 수 있다. 즉 물리적으로 에너지 밀도를 높일 수 있는 한계까지 근접하고 있는 현재의 실상에서 2차전지 기술의 연구방향은 화학적인 방법에 의해 저장할 수 있는 에너지 밀도를 향상시키는 것이라고 할 수 있다.

리튬 이온 2차전지야말로 전 산업분야에서 광범위하게 사용될 수 있는데 특히 IT 제품의 고성능화에 직접 기여하고 하이브리드 전기자동차(HEV)에도 적용이 확실시 되어 화석에너지의 절약 및 환경공해 개선에도 기여할 것으로 기대되고 있다. 차세대 성장 동력 사업으로도 선정이 되어 추진되고 있는 2차전지 사업에서 중점 추진될 핵심기술 중에서 특히 고성능 리튬 2차전지의 핵심소재의 나노화에 대해 소개하고자 한다. 이 핵심소재기술은 고성능 2차전지 기술의 발전을 유도할 뿐만 아니라 탑재되는 IT 기기 및 HEV 등 최종제품의 기술 및 가격 경쟁력을 좌우하는 등 전후방산업의 기술발전을 견인할 것이다.

2. 2차전지용 핵심소재

리튬 2차전지는 정극(cathode)와 부극(anode), 전해질(electrolyte, 리튬을 함유한 유기물이나 고분자), 분리막(separator)으로 구성되어 있으며 이들을 스틸 또는 알루미늄 캔에 밀봉하여 제조한다. 전지는 캔 내부에서 정극과 부극의 활물질이 전기적, 화학적 반응을 일으켜 전기를 발생시키도록 만든 것이며, 전자를 잘 방출할 수 있는 물질(ex. Carbon)로 되어있는 부극에서 산화반응이 일어나 금속은 양이온이 되고(Li⁺) 전자는 외부 도선을 통하여 정극으로 이동한다. 정극(ex. LiCoO₂)에서는 환원반응이 일어나며, 부극으로부터 이동되어 온 전자로 정극의 환원반응이 완성된다. 이때 전해액은 이온의 이동이 가능하도록 매개체 역할을 하며 분리막이 정극과 부극의 물리적 접촉을 막아 전기화학적 반응이 일어난다.

리튬 2차전지의 양극 활물질로 시도되어 온 소재는 고분자, 산화물, 황화합물, 칼코겐 화합물 등이 시도되어 왔지만, 산업에서 사용될 수 있는 것은 충전 반응 시 제거할 수 있는 리튬 이온을 가지고 있는 리튬 복합 산화물계 양극 활물질이라고 할 수 있다. LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₄ 등이 주로 사용되고 있는데, 양극활물질의 대표적인 최근 연구동향은 다음과 같다. 첫째, 표면 개질된 LiCoO₂¹⁾로 고전압 안정성을 높임으로써 가역용량을 증가시키거나 도핑처리된 LiCoO₂, LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (ohzuku composition)²⁾ 등으로 LiCoO₂ 성능을 개선시킴으로써 가역용량을 높이는 방법이 있다. 그 다음으로는 LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂³⁾나 LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄⁴⁾ 등의 Ni, Mn계 화합물이나 올리빈인 구조의 LiFePO₄의 개발을 들 수 있다.

리튬 2차전지의 부극 활물질로는 탄소재, 금속으로 시작하여 산화물 등이 시도되어 왔었다. 그러나 제품에 성공적으로 적용된 소재는 모두 탄소재로서 초창기에는 하드 카본계열, 90년대 후반 이후에는 흑연계 탄소재였다. 흑연은 적층구조를 하고 있으며 이 층간에 여러 가지 원자나 원자단을 삽입(intercalation)할 수 있으며, 이러한 삽입에 의해 형성되는 화합물을 층간화합물(Graphite Intercalation Compound, GIC)이라고 부른다. 흑연과 리튬도 LiC_6 라고 하는 조성의 GIC를 형성하며 Li-GIC는 전해질 내에서 층간의 리튬을 전기화학적으로 탈리(de-intercalation)시킬 수 있고 또 역으로 전해질 내의 리튬을 삽입하는 것이 가능하기 때문에 리튬전지의 부극으로 사용된다.

현존하는 소재 중에서 가장 우수한 특성을 나타내는 것은 흑연계 소재로 양산되는 대부분의 리튬 2차전지의 음극소재로 채택되어 있으나 흑연계 소재는 $372mAh/g$ 라는 리튬 이온 저장의 이론적 한계를 약점으로 가지고 있다.⁵⁾ 따라서 흑연계 소재의 다음 세대 소재에 대한 관심이 집중되기 시작했는데, 흑연계 소재를 대체할 수 있는 소재의 대표적인 후보군은 다음과 같다. Si 및 그의 합금이나 Sn 및 그의 합금과 같은 금속(합금)계 소재가 있고, 또 가역적 혹은 비가역적인 Lithia를 생성시키는 산화물계 소재가 있다. 또한 $Li_2Co_0.4N$ 과 같은 리튬전이금속질화물⁶⁾이나 흑연재 및 금속 복합재와 탄소재 및 금속 복합재와 같은 복합소재 계열이 있을 수 있다. SnO_2 는 ATCO(Amorphous Tin Composite Oxide)라는 개량품을 가지고 90년대 후반에 후지필름이 신형 리튬 이온 2차전지를 개발한 후 시장진입을 시도하였으나 SnO_2 화합물이 가지는 근본적인 문제점(낮은 사이클 안정성 및 충방전 효율 등)으로 인하여 결국 상용화에 실패한 역사를 가지고 있다. Sn 및 Si계 산화물 이외에 J. M. Tarascon에 의해 보고된 소재로서 Co계 산화물⁷⁾ 우수한 사이클 안정성과 높은 전기용량을 가진 것으로 nature에 발표되었다. 이 소재는 가역적인 Lithia 형성 반응이 가능한 소재로서 새롭게 주목받고 있으며 높은 전기용량이 이 소재가 가지는 장점이라 할 수 있다. 산화물만이 활물질로 사용가능한 양극소재와 달리, 탄소재, 금속, 산화물이 모두 음극재로의 가능성을 보이기 때문에 복합소재에 대

한 연구도 한 흐름으로 부각되고 있다.

3. 2차전지 전극 활물질용 나노소재

21C에 접어들어 나노기술에 대한 기대가 증폭되면서 에너지 환경 분야에도 나노기술로의 적용 가능성이 시도되었다. 나노기술의 의의는 나노소재를 이차전지용 활물질로 사용할 때 기존의 소재에서 달성할 수 없었던 목표 물성치를 달성할 수 있다는 데 있다. 가장 대표적인 것이 튜브형 탄소나노튜브를 리튬 이온 2차전지용 음극소재로 쓸 수 있다는 것인데, 튜브형 탄소나노튜브의 전기화학 활성은 고분자를 저온에서 탄화시킨 소재 수준에 그쳐서 튜브형 탄소나노튜브의 활용한계를 보여주는 예라고 할 수 있다.

현재 상용으로 쓰이는 수십 마이크로미터 크기인 전극 활물질이 나노크기의 소재로 대체된다면 전기화학적 조건하에서 계면표면적 증가, 전극활물 내의 균일한 전기장, 이온 확산거리 감소, 단위면적당 부피변화 감소와 같은 현상이 발생된다. 따라서 나노화로 인한 전지 특성 변화는 전기화학적 반응속도의 증가와 함께 사이클 수명 특성 향상에 매우 도움이 된다. 소재의 나노화에 따라 계면 접촉 면적이 증가하기 때문에 전극활물질과 전해질간의 이온전달 통로는 넓어진 반면, SEI(solid electrolyte interface) 면적 증가로 인한 초기 효율은 감소한다. 또한, 단위무게당 에너지 저장용량은 증가하지 않고 오히려 단위부피당 에너지 저장용량은 감소되는 문제가 있어서 나노소재의 개발을 통한 활물질의 고성능화를 이루기 위해서는 여러 요인들을 신중히 고려해야 한다. 예를 들어, 상용으로 사용되는 용량은 낮지만 사이클 수명이 긴 소재 표면 위에 용량은 높지만 사이클 수명이 낮은 소재를 나노화하여 코팅한 소재를 제조하면 표면 합금반응에서 용량이 높은 특성과 기저물질의 특징인 긴 사이클 수명이 동시에 향상되는 시너지 효과를 볼 수 있을 것이다.

양극 활물질의 나노화 연구는 미국의 Manthiram 교수에 의해 시도되었는데, Mn 재료를 나노화할 경우 기존의 bulk 분말에서 나타나는 안탈러 문제가 나타나지 않아 고용량이며 사이클 특성이 우수한 재료개발의 가능성을 제시하였다. 그 후 영국의 Bruce 교수가 이온 교환된

나노크기의 고용량 $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 를 보고하였다. 미국 Southern 대학과 Sandia 국립연구소에서는 새로운 방법으로 10~20nm 크기의 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 나노결정을 합성하였으며, 전기화학 특성이 우수한 것으로 보고하고 있다. 그리고 미국 카네기-멜론대학에서 Li_2Co_3 (~20nm이하)와 NiO (20~50nm)의 상호 혼합된 나노상 반응물을 형성하는 새로운 졸겔 공정을 개발하였다. 그러나 나노크기의 양극 활물질은 탭밀도가 낮기 때문에 현재의 전극제조기술로는 한계가 있고 주어진 공간에 많은 양의 활물질을 충전하는 것이 용이하지 않다.

양극소재는 표면개질을 통해 안정적인 균일상을 수십 nm 스케일로 형성시키는 기술을 적용시키는 것과 밀도는 떨어지지만 기술개발이 진행중인 기술로서 수십 혹은 수백 nm 스케일의 일차입자로 구성된 고성능 양극 산화물들의 가능성을 들 수 있다. 그리고 기존의 고상법을 이용하지 않고 구성원소들이 공침법이나 솔젤법과 같은 Bottom up 방식의 기술들을 이용하여 소재를 생성시켜 기존의 방법에 비해 우수한 물성을 가지는 2차전지 양극 활물질용 소재를 개발하고자 하는 중이다. 음극소재는 나노기술을 적용하기 위해 금속을 나노 스케일로 미분화하는 방식과 탄소나노튜브의 이차전지 활물질로의 적용 가능성에 대한 연구들이 나노기술을 적용한 최초의 연구라고 할 수 있었다. 그리고 양극소재와 달리 음극소재는 흑연재를 포함한 탄소재, 금속, 산화물들이 활성을 보이기 때문에 위의 소재들이 가질 수 있는 활성을 복합화를 통해 최적화 및 상승효과를 피하도록 하는 연구방식을 취할 수 있다.

4. 요약

양극활물질의 특성 향상을 위해서 표면 개질된 LiCoO_2

로 고전압 안정성을 높임으로써 가역용량을 증가시키거나 도핑처리된 LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (ohzuku composition) 등으로 LiCoO_2 성능을 개선시킴으로써 가역용량을 높일 수 있다. 그 외에 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 나 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 등의 Ni, Mn계 화합물이나 올리바인 구조의 LiFePO_4 의 개발을 들 수 있다. 음극활물질의 특성 향상을 위해서 Si 및 그의 합금이나 Sn 및 그의 합금과 같은 금속(합금)계 소재나, 가역적 혹은 비가역적인 Lithia를 생성시키는 산화물계 소재를 사용할 수 있다. 또한 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{N}$ 과 같은 리튬전이금속질화물이나 흑연재 및 금속 복합재와 탄소재 및 금속 복합재와 같은 복합소재 계열도 사용 가능하다.

나노화를 통한 전지의 특성향상을 위해서는 나노화가 미치는 영향을 충분히 고려해야 하는데, 나노분말은 탭밀도가 낮아 전극제조에 어려움이 있으므로 탭밀도 향상이 무엇보다 중요하다. 또한 기존의 전이금속원소를 이중의 금속이온으로 미량 치환하거나 나노 양극 활물질의 표면개질에 의해 활물질의 용량, 수명 등의 전지성능과 열적 안정성을 향상시키는 연구가 더욱 필요하다.

참고문헌

1. O.A. Shlyakhtin, Sun Hee Choi, Young Soo Yoon, and Young-Jei Oh, *Electrochimica Acta*, **50**, 511 (2004).
2. N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119/121**, 171 (2003).
3. O. A. Shlyakhtin, Young Soo Yoon, Sun Hee Choi, and Young-Jei Oh, *Electrochimica Acta*, **50**, 505 (2004).
4. T. Ohzuku, S. Takeda, and M. Iwanaga, *J. Power Sources*, **81/82**, 90 (1999).
5. T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, and K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2490 (1993).
6. T. Shodai, S. Okada, S. Tobishima, and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, **86**, 785 (1996).
7. J.M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001).

●● 최선희



- 2001년 KAIST 재료공학과 졸업
- 2003년 KAIST 재료공학과 석사
- 2005년 9월~현재 서울대학교 재료공학부 박사과정
- 2003년~현재 KIST 에너지재료연구단 연구원

●● 김주선



- 1990년 연세대학교 요업공학과 졸업
- 1992년 KAIST 재료공학과 석사
- 1998년 KAIST 재료공학과 박사
- 1998년~1999년 U. Pennsylvania 연수연구원
- 1998년~2000년 KAIST 계면공학연구소, 연수연구원
- 2000년~현재 KIST 에너지재료연구단 선임 연구원

●● 윤영수



- 1988년 연세대학교 요업공학과 졸업
- 1990년 KAIST 원자력공학과 석사
- 1994년 KAIST 원자력공학과 박사
- 1995년~1997년 University of Minnesota, Academic Staff
- 1997년~2002년 KIST 박막기술연구소 선임연구원
- 2003년 KIST 나노재료연구소 책임연구원
- 2004년~현재 건국대학교 신기술 융합과 조교수

●● 이종호



- 1988년 서울대학교 무기재료공학과 졸업
- 1990년 서울대학교 무기재료공학과 석사
- 1994년 서울대학교 무기재료공학과 박사
- 1994년~1995년 서울대학교 RETCAM, Post Doc.
- 1996년~1998년 독일 TU-Darmstadt, 전기화학연구소 연구원
- 1998년~현재 KIST 에너지재료연구단 선임, 책임연구원

●● 이해원



- 1980년 서울대학교 요업공학과
- 1982년 서울대학교 요업공학과 석사
- 1990년 U. Florida 재료공학과 박사
- 1990년~1992년 美 Keramont Advanced Materials Corp., R&D Manager
- 1992년~2006년 KIST 나노재료연구소 선임, 책임연구원
- 2007년 현재 KIST 에너지재료연구단 연구단장

●● 박종구



- 1982년 경북대학교 공과대학 금속공학과
- 1984년 KAIST 재료공학과 석사
- 1990년 KAIST 재료공학과 박사
- 1984년~2006년 KIST 나노재료연구소 선임, 책임연구원
- 2007년 현재 KIST 나노과학연구본부 연구 본부장