

리튬 2차 전지의 정극, 부극, 전해질재료에 대한 전기화학적 고찰

裴 峻 晟 · 邊 秀 一

한국과학기술원 재료공학과

The Electrochemical View of Cathode, Anode and Electrolyte Materials of Rechargeable Lithium Battery

JOON-SUNG BAE and SU-IL PYUN

Department of Materials Science and Engineering

Korea Advanced Institute of Science and Technology

373-1 Kusong-Dong Yusong-Gu, Daejeon 305-701 Korea

1. 서 론

리튬은 밀도가 낮고(0.54gcm^{-3}) 매우 낮은 표준 환원 전위($-3.045V_{\text{SHE}}$)때문에 고에너지 밀도 전지의 전극재료로서 가장 각광받는 재료이다. 그러나 활성이 커서 수용액에서는 물과 반응하기 때문에 molten salt, 무기 및 유기 전해질을 사용한다. 하지만 이러한 비수용액 전해질과도 열역학적으로는 반응하며, 실제로 전지에 사용할 수 있는 안전성은 리튬 금속과 전해질사이의 부동태피막(passivating film)이 형성되어 직접적인 화학반응을 막아주기 때문이다.

이러한 부동태피막이 리튬 1차 전지를 가능하게 해준 반면, 충방전 가능한 리튬 2차 전지를 실현시키는 데 있어서는 커다란 장애 요인으로 작용한다. 즉, 충방전 동안 리튬 금속이 deposition과 dissolution을 반복함에 따라 부동태피막 형성과 파괴에 의해 dissolution이 불 균일하게 일어나고, 이 때문에 capacity loss와 표면적증가와 고전류 충방전 시에 발생하는 dendrite 형성

등에 의한 안전성에 큰 문제가 있었다.

1980년대 말에 이러한 문제점을 해결하는 변화가 있었다. 그것은 리튬 2차 전지에 리튬금속 대신 탄소를 도입한 것이었다. 탄소 부극은 금속 리튬에서 리튬의 deposition과 dissolution반응 대신에 리튬 intercalation과 deintercalation 반응을 이용하기 때문에 cycle 수명과 안전성 측면에서 훨씬 우수한 특성을 나타낸다. 물론 금속 리튬보다 전극전위가 크기 때문에 전지 전압은 감소하였지만, 이러한 단점은 전극전위가 매우 높은 정극재료를 사용함으로써 해결할 수 있다.

본 원고에서는 리튬 2차 전지에 적용되는 기본 원리를 기존의 전지와 비교하는 관점으로 서술 하겠으며, 정극, 부극 및 전해질 각 전지구성요소의 현재의 문제점과 이를 해결하기 위한 앞으로의 연구방향을 중심으로 토론하고자 하였다.

2. 리튬 2차 전지의 원리

전지는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 정극(positi-

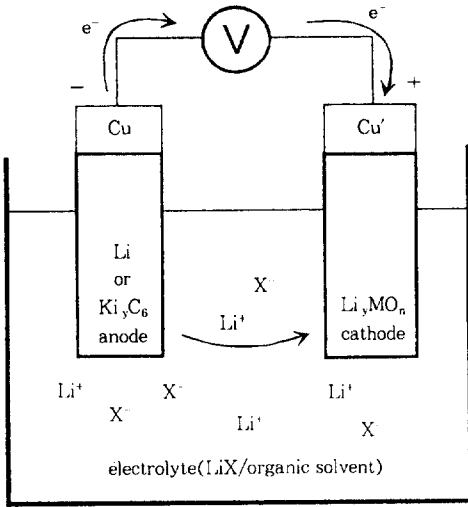
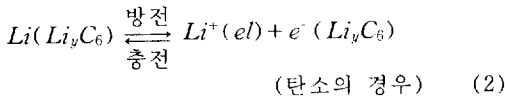
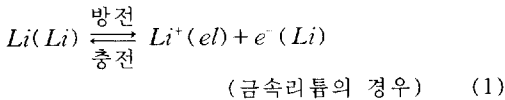
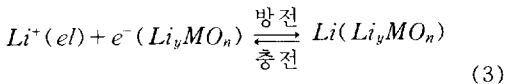


Fig. 1. Schematic diagram for lithium cell during the cell discharge.

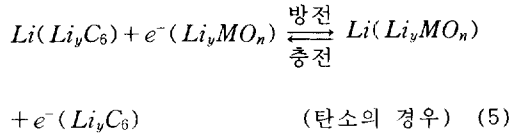
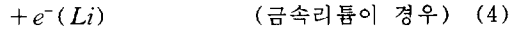
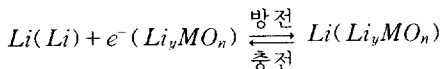
positive electrode; cathode), 부극(negative electrode; anode), 그리고 전해질(electrolyte)의 세가지 구성성분으로 되어 있다. 리튬 전지에서 정극재료는 보통 전이금속 산화물 (Li_yMO_n)이 사용되며, 부극재료로는 금속리튬이나 탄소가 사용된다. 이 때 부극에서의 산화반응은



로 표시되며 정극에서의 환원 반응은



식(1), (2), 그리고 (3)으로부터 전지의 전체 반응(overall reaction)은



로 표현된다. 부극으로 탄소를 사용하는 경우 정극과 부극반응이 모두 intercalation 반응이며, 이 때 리튬은 항상 이온상태로 존재하게 되므로 이러한 전지를 리튬 이온 전지라 불리운다. 그리고 정극과 부극에서 일어나는 전극반응이 둘다 intercalation 반응으로서 리튬이온이 두 전극 사이를 왕래하기 때문에 rocking chair, swing형, shuttle cock 전지 등의 이름으로 불리기도 한다.

식(4)와 식(5)에 대하여 Nernst의 방정식

$$\sum \nu_i \eta_i = 0 \quad (6)$$

을 적용하면 전개하여 전지전압과 전극과 전해질의 농도와의 관계식을 얻을 수 있다. 위 식에서 ν_i 와 η_i 는 각각 i 화학종의 stoichiometric number와 electrochemical potential이다. Electrochemical potential(η_i)는 다음과 같이 chemical potential(μ_i)과 electrical potential($z_i F\phi$)의 합으로 정의된다.

$$\eta_i = \mu_i + z_i F\phi \quad (7)$$

식(4)에 대하여 식(6)을 적용하면 정극과 부극사이의 전위차 즉 Galvanic potential차는 다음과 같이 구하여 진다.

$$\begin{aligned} & \phi(Li_yMO_n) - \phi(Li) \\ &= \frac{\mu_{Li(Li)}^0 + \mu_{e^-(Li_yMO_n)}^0 - \mu_{Li(Li_yMO_n)}^0 - \mu_{e^-(Li)}^0}{F} \\ &+ \frac{RT}{F} [\ln a_{Li}^{(Li)} + \ln a_{e^-(Li_yMO_n)} - \ln a_{e^-(Li)} - \ln a_{Li_yMO_n}] \end{aligned} \quad (\text{금속 리튬의 경우}) \quad (8)$$

부극이 탄소인 경우에는

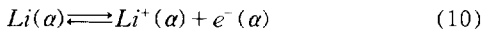
$$\varphi(Li_yMO_n) - \varphi(Li_yC_6)$$

$$= \frac{\mu_{e^-}^{\beta}(Li_yMO_n) + \mu_{Li^+}^{\beta}(Li_yC_6) - \mu_{Li^+}^{\beta}(Li_yMO_n) - \mu_{e^-}^{\beta}(Li_yC_6)}{F}$$

$$+ \frac{RT}{F} [\ln a_{e^-}(Li_yMO_n) + \ln a_{Li^+}(Li_yC_6)]$$

(탄소의 경우) (9)

같은 전극내에서는 리튬원자는 리튬이온과 전자와 평형상태에 있으므로 다음과 같은 반응식을 적용할 수 있다.



위 식(10)으로부터 리튬의 chemical potential 은 다음과 같이 리튬이온의 chemical potential 과 전자의 chemical potential의 합으로 나타낼 수 있다.

$$\mu_{Li(a)} = \mu_{Li^+(a)} + \mu_{e^-(a)} \quad (11)$$

이 관계식을 이용하여 식(8)과 식(9)을 정리하면

$$\varphi(Li_yMO_n) - \varphi(Li)$$

$$= \frac{\mu_{Li^+}^{\beta}(Li) - \mu_{Li^+}^{\beta}(Li_yMO_n)}{F}$$

$$+ \frac{RT}{F} [\ln a_{Li^+}(Li) - \ln a_{Li^+}(Li_yMO_n)]$$

(금속 리튬의 경우) (12)

$$\varphi(Li_yMO_n) - \varphi(Li_yC_6)$$

$$= \frac{\mu_{Li^+}^{\beta}(Li_yC_6) - \mu_{Li^+}^{\beta}(Li_yMO_n)}{F}$$

$$+ \frac{RT}{F} [\ln a_{Li^+}(Li_yC_6) - \ln a_{Li^+}(Li_yMO_n)]$$

(탄소의 경우) (13)

Fig. 1에서 보는 바와 같이 전지에서 정극과 부극을 연결하는 선은 보통 Cu를 사용하게 되는데 측정되는 정극과 부극간의 평형 전위차 ΔV_{cell} (개회로 상태에서의 전지 전압)는 정극과 부극에 각각 연결된 Cu도선내의 전자의 electrochemical potential 차이가 된다.

$$\Delta V_{cell} = \frac{\eta_{e^-}(Cu) - \eta_{e^-}(Cu')}{F} = \frac{\mu_{e^-}(Cu) - \mu_{e^-}(Cu')}{F}$$

$$- [\varphi(Cu) - \varphi(Cu')] \quad (14)$$

위 식(14)에서 Cu도선내에서 전자의 chemical potential 차에 해당하는 항은 같은 Cu선이므로 0이 된다. 따라서 전지의 평형전위차 ΔV_{cell} 은 다음식에서와 같이 두 Cu도선내의 Galvanic potential 차가 된다.

$$\Delta V_{cell} = \varphi(Cu) - \varphi(Cu') \quad (15)$$

Galvanic potential φ 은 다음식에서 보는 바와 같이 Voltaic potential Ψ 와 surface potential χ 의 합으로 나타내어지는데

$$\varphi = \Psi + \chi \quad (16)$$

이러한 Gavanic potential 차는 또한 두개의 같은 Cu도선을 사용시에 Cu 도선과 다른 어떤상이 이루는 계면에 대한 surface potential은 같아진다고 간주할 수 있으므로

$$\Delta \varphi = \varphi(Cu) - \varphi(Cu')$$

$$= \Psi(Cu) + \chi(Cu) - \Psi(Cu') - \chi(Cu')$$

$$= \Psi(Cu) - \Psi(Cu') = \Delta \Psi \quad (17)$$

위식에서와 같이 Galvanic potential차는 곧 측정가능한 Voltaic potential차와 같아 된다.¹⁾ 이 때 정극 및 부극과 Cu선 사이에는 다음과 같이 전기화학적 평형상태에 놓이게 된다.

$$\begin{aligned}\eta_{e(Cu)} &= \eta_{e(Li)}, \\ \mu_{e(Cu)} &= F\varphi(Cu) = \mu_{e(Li)} - F\varphi(Li)\end{aligned}\quad (18-a)$$

$$\begin{aligned}\eta_{e(Cu')} &= \eta_{e(Li_yMO_n)}, \\ \mu_{e(Cu')} - F\varphi(Cu') &= \mu_{e(Li_yMO_n)} - F\varphi(Li_yMO_y)\end{aligned}\quad (18-b)$$

식 (18-a)와 식(18-b)를 식(15)와 식(17)에 대입하여 정리하면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned}\Delta V_{cell} &= \varphi(Cu) - \varphi(Cu') = \Psi(Cu) - \Psi(Cu') \\ &= [\varphi(Li) - \varphi(Li_yMO_n)] - \left[\frac{\mu_{e(Li)} - \mu_{e(Li_yMO_n)}}{F} \right]\end{aligned}\quad (19)$$

위식에 첫번째 항은 Galvanic potential차에 의한 성분이고, 두번째 항은 전자의 chemical potential차에 의한 성분이다. 그러므로, 전지전압(ΔV_{cell})은 두 가지 성분의 합으로부터 결정된다. 즉, 리튬 이온에 의한 정극과 부극에서의 Galvanic potential차의 성분과 전자에 의한 성분의 합이 전지의 전압을 결정한다고 볼 수 있다.²⁾

전자의 chemical potential은 고체상의 Fermi level에 해당하며, intercalation화합물에서는 energy band에서 전자수가 intercalation 되는 리튬 농도에 따라 증가하므로 Fermi level은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\mu_{e^-(Li_yMO_n)} = \mu_{e^-(Li_yMO_n)}^0 + \Delta E_F(\delta)(Li_yMO_n)$$

$$\int_{E_F(\delta_i)}^{E_F(\delta_f)} D(E) dE = \delta_f - \delta_i,$$

$$E_F(\delta_f) - E_F(\delta_i) = \Delta E_F(\delta)(Li_yMO_n) \quad (20)$$

여기에서, δ_i 와 δ_f 는 각각 리튬의 초기와 최종 농도를 나타내며, $D(E)$ 는 전자의 density of state를 나타낸다. 따라서 전지 전압의 전자에 의한 기여 분은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}\Delta V_{electron} &= \frac{\mu_{e^-(Li_yMO_n)}^0 - \mu_{e^-(Li)}^0}{F} \\ &+ \frac{\Delta E_F(\delta)(Li_yMO_n)}{F}\end{aligned}\quad (21)$$

그러므로, 전지 전압(ΔV_{cell})은

$$\begin{aligned}\Delta V_{cell} &= \Delta V_{ion} + \Delta V_{electron} \\ &= \frac{\mu_{Li^+(Li)}^0 - \mu_{Li^+(Li_yMO_n)}^0}{F} \\ &+ \frac{RT}{F} [\ln a_{Li^+(Li)} - \ln a_{Li^+(Li_yMO_n)}] \\ &+ \frac{\mu_{e^-(Li_yMO_n)}^0 - \mu_{e^-(Li)}^0}{F} \\ &+ \frac{\Delta E_F(\delta)(Li_yMO_n)}{F}\end{aligned}\quad (\text{금속 리튬의 경우}) \quad (22)$$

$$\begin{aligned}\Delta V_{cell} &= \Delta V_{ion} + \Delta V_{electron} \\ &= \frac{\mu_{Li^+(Li_yC_6)}^0 - \mu_{Li^+(Li_yMO_n)}^0}{F} \\ &+ \frac{RT}{F} [\ln a_{Li^+(Li_yC_6)} - \ln a_{Li^+(Li_yMO_n)}] \\ &+ \frac{\mu_{e^-(Li_yMO_n)}^0 - \mu_{e^-(Li_yC_6)}^0}{F} \\ &+ \frac{\Delta E_F(\delta)(Li_yMO_n) - \Delta E_F(\delta)(Li_yC_6)}{F}\end{aligned}\quad (\text{탄소의 경우}) \quad (23)$$

가 된다. 식(19)와 식(20)에서 보면 전지전압 (ΔV_{cell})을 전해질내의 리튬이온의 activity에는 관계가 없으며 intercalation 화합물인 전이금속 산화물 정극재료나 탄소부극내에서 리튬이온의 activity($a_{Li^+}(Li_yMO_n \text{ or } Li_yMO_6)$)는 리튬이온농도에 따라 리튬 이온간의 또는 산화물 격자와의 상호작용이 매우 복잡한 양상으로 변화할 수 있기 때문에 이론적으로 예측하기가 매우 어렵다. 전극내의 전자의 chemical potential에 의한 성분은 intercalation 화합물의 Fermi 준위의 변화와 같으므로 리튬함량 변화에 따른 work function의 변화를 측정함으로써 전자에 의한 성분만을 측정할 수 있다. 이상에서 서술한 바와 같이 리튬 전지에 있어서 전지의 평형전압은 전해질의 농도에는 상관없이 전극내의 리튬농도에만 상관되며, 정극재료는 Fermi 준위가 낮고, 부극재료는 Fermi 준위가 높을 수록 높은 전지전압을 얻을 수 있다. 물론 양쪽 전극의 Fermi 준위의 차이가 클수록 높은 전압을 얻을 수 있지만 전해질의 분해전압(전기화학적 창(electrochemical window))을 초과해서는 안된다. 이러한 전지에 전류가 흐르는 경우 회로로 상태의 전압은 전극 및 전해질내에서 물질 전달에 의한 overvoltage와 전극/전해질 계면저항에 의한 overvoltage로 인하여 실제로 많이 감소하게 된다. 이러한 overvoltage들을 낮추는 것이 특정 전지계를 실현시키는데 중요하다.

전극으로 사용되는 재료에는 위에서 예로든 intercalation 화합물외에 전극 반응양식에 따라 여러가지 종류가 있다. 다음은 전지에 흔히 쓰이는 depolarizability의 개념을 알아보고, 전극재료가 depolarizability를 제공하는 여러 가지 반응 양식에 따라 전극재료를 구분하겠다. Fig. 2에 depolarizability의 기본양식을 도식적으로 나타내었다.

I상과 V상의 전자 전도체 사이에 외부부하가 걸렸을 때부터 전지 중에서 반응(방전반응)이 진행된다. 외부부하가 걸린 순간부터 전자가 리

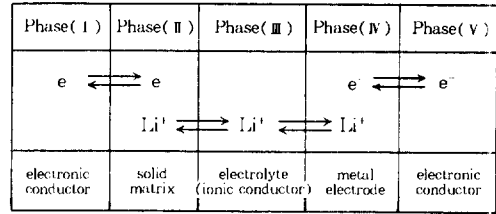


Fig. 2. Phase scheme of lithium ion-electron system.

튬금속으로부터 외부 부하를 통하여 II상의 고체 활물질 내로 들어가고 IV상의 리튬금속은 리튬이온으로서 III상으로 용해된다. 이 때 정극 활물질내로 들어간 전자가 연속적으로 제거되지 않으면 전지반응은 곧 정지해버린다. 이와 같이 전자의 전하를 중성화시키는 능력을 depolarizability라하고, 이러한 역할을 하는 재료를 depolarizer라 한다. 한편 리튬금속으로부터 용해된 리튬이온에 대해서도, II상의 전해질 용액의 리튬이온을 용해하는 능력이 부족한 경우에는 전지로서 기능을 하지 못한다. II상의 정극 활물질로 들어가는 전자의 최종적으로 수용하는 것은 보통 II상을 구성하는 고체내의 전이금속이온이다. 이 때 전이금속이온은 환원된다고 간주할 수 있다. 전자를 II상으로의 주입하면 그것을 구성하는 고체 matrix를 음(-)으로 대전시켜서 서로 다른 상의 접촉 계면(특히 II상과 III상간의 고체/용액계면)을 크게 분극(정부전하의 대치)시키게 된다. 이 상황에서 II상을 구성하는 고체 matrix에 대하여 어떤 전하보상이 없으면, 일반적인 전해 condenser와 같이 된다. 그러나, 원자 혹은 분자수준으로 전자와 이온이 대치하여, 그것들이 집합할 수 있는 재료 등은 새로운 화합물의 생성으로 간주할 수 있기 때문에 전지와 capacitor의 명확한 경계가 불분명해진다. Conway³⁾는 이러한 현상을 나타내는 재료에 대하여 보다 체계적인 분류를 제안하였다. 그는 double layer capacitor, 두상의 평형상태로 공존하는 전지계, 단일상만 안정한 저지 계에서의 cyclic voltammogram을 비교하여 전위에 따른

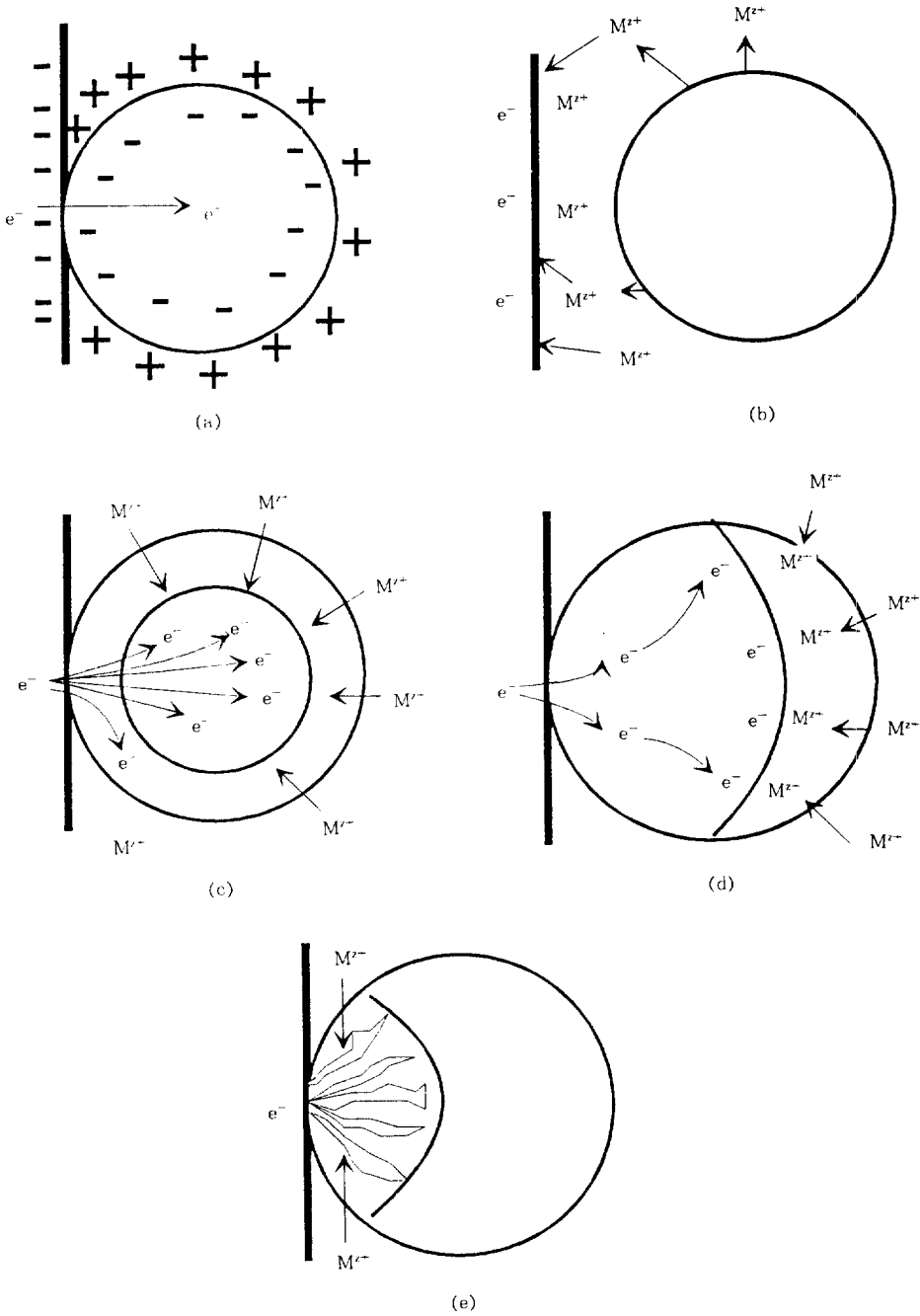


Fig. 3. Various mechanism of electrode reaction.

등은 흡착거동과의 유사성을 강조하였다.

Depolarization 과정을 현상론적으로 분류한 것을 Fig. 3에 나타내었다. (a)는 capacitor의 기능

과 동일하다. (b)는 활물질이 용액 중에 금속이온으로 용해되고, 용해된 금속이온의 석출반응에 의해 주입된 전자가 소실되어 버리는 경우로 수

용액 계의 제 2종전극이 바로 이것에 해당한다. 그러므로 이 경우 금속이온의 공급이 충분하다면, 수용액 계의 산화는 전지와 같이 안정하는 일정한 작동전위가 얻어진다. (c) 및 (d)의 기본적인 양식은 동일하다. 이 경우에 전하보상은 리튬이온이 고체 격자 중에 수용됨으로써 이루어진다. 고체 격자는 전자 및 리튬이온 수용과정 동안 기본골격은 파괴되지 않아야 한다. 이러한 전기화학반응을 topochemical 반응이라 하며, 이러한 종류의 전기화학반응은 1상 반응계(균일 고상반응계)와 2상반응계로 나눌 수 있다. (c)는 2상반응계를 도식적으로 나타낸 것이다. 이 경우 반응도중에 부하를 개회로 상태로 하였을 때에도 이 2상은 고체격자중에서 평형상태로 공존하여, 자발적으로 서로 혼합되어 균일화되지 않는다. 이러한 종류의 반응은 방전 량에 관계없이 일정한 전위를 나타내기 때문에, potential profile은 L자형의 2상반응시의 특징적인 형태가 된다. 이러한 2상반응계는 고체격자가 파괴되지 않는다는 점에서 Fig. 3(b) 또는 Fig. 3(e)의 2상반응과는 본질적으로 다르다.

Fig. 3(d)의 경우에서도 고체격자의 기본골격을 유지하면서 반응이 진행되지만 (c)와의 차이점은 고체격자중에 어떤 공간부분을 가지더라도 그 화학조성 및 matrix를 구성하는 각 이온간의 평균거리가 비슷하여, 고체격자에서 출발계와 생성계의 구별이 없게 된다는 것이다. 따라서 이런 종류의 반응 계를 1상반응계 혹은 균일고상반응계라 부른다. 방전에 따라 전극전위가 연속적으로 강하하여, 대개의 경우는 S자 곡선 및 왜곡된 S자곡선의 potential profile을 나타낸다. (c) 및 (d)반응계를 2상 반응계와 1상 반응계로 분류한 것은 어디까지나 현상론적인 분류이기 때문에, 경우에 따라서는 반응진행 동안 고체 격자의 조성, 온도에 의해 2가지 반응양식이 모두 나타날 수 있다.

Fig. 3(e)는 고체격자가 재배열 또는 파괴되면서 반응이 진행된다는 점에서 Fig. 3(b)와 유사

하다. 기본적인 차이점은 precursor로서 환원된 고체격자가 재배열등에 의하여 고체 격자 내에서의 2상분리에 의해 생성되고, 전해질용액을 경유한 반응은 아니라는 것이다. 이러한 반응의 precursor를 직접 characterization하는 것은 곤란하지만, 현상론적으로 개회로 후의 전위의 시간에 다른 변화가 극히 느리게 일어나는 경우나 2상분리에 의해 생기는 고체 결정자의 크기가 매우 작은 경우(cluster정도의 크기)에, 더 나아가서는 2상반응으로서 계산된 체적팽창보다도 수배 큰 체적팽창이 관찰되는 경우 등이 이 반응양식에 해당하는 것이라고 생각할 수 있다. 2상분리에 의해 생겨난 물질이 금속 cluster인 경우에는 매우 활성이 큰 상태이기 때문에 생성물을 대기 중에 노출시켰을 때 발화하는 경우가 있다.

이와 같이 depolarization 양식의 관점에서 리튬 비수용매전지용 정극활물질에 바라보는 경우, 수용액계 활물질 이상으로 다양성이 풍부하고, 고체격자의 결정구조 및 물성이 전지기능을 크게 좌우하는 것을 알 수 있다.

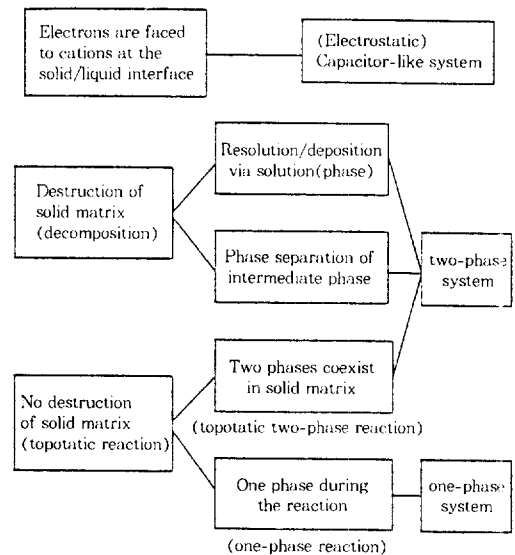


Fig. 4. Classification of depolarizability of materials in nonaqueous lithium cells.

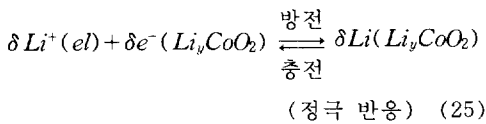
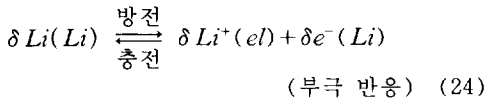
Fig. 4에 리튬 비수용매 전지용 정극활물질의 depolarizability의 기본양식을 분류, 정리하여 나타내었다.

3. 전지성능을 나타내는 인자

전지의 성능을 나타내는 parameter에는 specific capacity, specific energy, 그리고 2차전지의 경우 충방전 효율(cycling efficiency) 등이 있는데 이에 대한 정의를 금속리튬 부극과 intercalation 화합물인 전이금속 산화물정극을 사용하였을 경우의 예를 들어 설명하겠다.

3.1 Specific Capacity(Charge Density)

이론적인 charge density(Ah kg⁻¹)는 주어진 전극재료에 대한 상한 값을 나타낸다. 리튬 2차 전지의 부극과 정극반응이 다음과 같을 때,

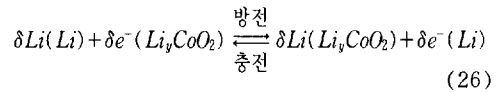


리튬의 원자량은 6.94gmol⁻¹이고, 대표적인 리튬 2차전지의 정극재료인 LiCoO₂의 분자량은 97.87gmol⁻¹이다. Li_xCoO₂ 내의 리튬농도 변화 범위는 δ가 0.5에서 1까지 변화할 수 있을 때 LiCoO₂ 1mol당 0.5mol의 리튬이 전기화학 반응에 의하여 intercalation 및 deintercalation 될 수 있다. 따라서 1kg의 리튬으로부터 얻을 수 있는 전기량은 3862Ah kg⁻¹(=1000×26.8/6.94)이고, LiCoO₂으로부터는 (1000×26.8×0.5/97.87)=136Ah kg⁻¹의 전기량을 얻을 수 있다. 이것들을 단위전기량당 질량으로 환산하면, 리튬은 0.2589g Ah⁻¹가 되고, LiCoO₂는 7.353g Ah⁻¹가 된다. 이들 두 전극재료의 조합으로부터

1Ah의 전기량을 얻기 위해서 7.6119g(0.2589+7.353)의 질량의 전극물질이 필요하다. 그러므로 이 두 전극재료로부터 얻어지는 이론적인 specific capacity는 131.4Ah kg⁻¹이 된다. 이 값은 전극의 활물질만으로부터 얻어진 이론적인 값이며, 전해질, 전극에 첨가되는 도전체나 결합체, 그리고 전지 case 및 부품 등의 질량을 고려하면 실제의 specific capacity는 훨씬 낮아진다.

3.2 Specific Energy(Energy Density)

식(24)과 식(25)으로부터 다음과 같이 전지의 전체 반응식이 얻어지는데



이 반응에 따라 전지의 평균 전압이 3.9V도 얻어진다고 할 때 이론적인 energy density는 specific capacity와 평균 전지전압(\bar{E})의 곱으로부터 얻어진다. 즉, 512.5Wh kg⁻¹(131.4Ah kg⁻¹×3.9V)의 energy density가 얻어진다. 실제의 전지를 예로 들면, 원통형 전지(size : 직경 16.5mm, 높이 42.5mm, 중량 25g)의 정격용량이 1100mAh(200mA×5.5h)일 때, 200mA의 전류(0.2C)로 5.5시간 방전할 수 있다. 통상의 전지의 용량과 에너지 밀도를 평가하기 위하여 galvanostat를 사용하여 정전류법으로 충방전을 행한다. 200mA에서의 출력밀도(Wcm⁻³)는 평균방전전압이 약 1.25V일 때 0.2A×1.25V/(1.65×0.5)²×π×4.25=0.028Wcm⁻³된다. 체적기준 에너지밀도(Wh cm⁻³)는 위에서 언급한 출력밀도와 방전시간(h)의 곱이 되어, 0.028Wcm⁻³×5.5h=0.15Wh cm⁻³로 계산된다. 한편 중량기준 에너지밀도(Wh kg⁻¹)는 0.2×1.25×5.5/0.025=55W kg⁻¹이 된다.

3.3 충방전 효율(Cycling Efficiency)

리튬 부극 위에서는 방전시에 리튬이 리튬이

온이 되어 전해질용액중으로 dissolution되고, 충전시에는 전해질용액중에서의 리튬이온이 리튬금속으로 deposition된다. 그러나, deposition된 리튬금속이 방전시에 모두 dissolution되지 못한다. 일반적으로 리튬의 총방전효율 E_{eff} 는 각 총방전 cycle동안 전착되는 리튬에 의한 전기량(Q_d)에 대한 전착된 리튬이 방전시 dissolution될 때의 전기량(Q_s)의 비율로 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$E_{eff} = \frac{Q_s}{Q_d} \times 100(\%) \quad (27)$$

평균수명(총방전횟수)을 알면,

$$E_{eff} = \frac{Q_s - Q_{ex}/m}{Q_s} \times 100(\%) \quad (28)$$

여기서 Q_s 는 dissolution 되는 리튬 량, Q_{ex} 는 cycling을 계속 진행시키기 위하여 필요한 추가로 필요한 리튬량, m 은 dissolution-deposition cycle 횟수다. 정해진 cycle수 N 을 얻기 위하여 필요한 리튬의 상대적인 과잉량 $R(=Q_{ex}/Q_s)$ 은 식(20)을 이용하면 다음과 같이 표현된다.

$$R = N(1 - E_{eff}) \quad (29)$$

Cycle 수명은 단위 면적당 전극재료의 양, 총방전 속도, cut-off 전압, operating 및 idle time의 비율 등의 많은 인자들의 영향을 받는다.

총방전효율(E_{eff})은 총방전회수에 의존하지 않고 거의 일정한 값을 나타내며, 전해질용액과 총방전전류, 온도가 정해지면 결정되는 상수다. 리튬은 총방전함에 따라 $(100 - E_{eff}) \times (\text{방전용량})/100$ 의 용량이 매회 소비되기 때문에, 실제의 전지에서는 소비량을 고려하여 과잉의 리튬이 사용되고 있다. 리튬 소비가 율속하는 경우, 과잉리튬이 전지의 평균 총방전용량의 몇 배(n)가 되느냐에 의하여, 총방전 수명이 결정된다. n 은 다음 식으로 결정된다.

$$n = \text{전지중 리튬금속량(Ah)/평균 총방전용량(Ah)} \quad (30)$$

한편, "1개의 리튬원자가 총방전할 수 있는 횟수, 즉, 총방전에 의해 dead 리튬이 되는데까지의 평균수명"을 알면, n 값을 사용하여 전지의 총방전수명을 계산할 수 있다. 이러한 "1개의 리튬원자가 총방전할 수 있는 횟수"를 "리튬총방전효율의 성능지수" FOM(Figure of Merit)으로 표시한다. FOM은 충전으로 리튬을 재생할 수 있는 cycle수이기 때문에, $n \times \text{FOM}$ 배의 리튬이 전지에 들어가는 것을 볼 수 있다.

4. 전지 재료(정극, 부극, 전해질)

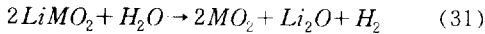
4.1 정극 재료

전지에 사용되는 전극재료는 주기율표에서 보면 electronegativity와 원자량의 측면에서 주기율표의 좌측상단과 우측상단의 원소들을 조합하는 것이 바람직하다. 좌측상단의 원소들은 electropositive 하며, 가벼운 원소들로 Li, Mg 등 전자구조상 p-orbital이 약간 채워져 있어서 전지 전도도를 나타내는 금속이므로 부극재료로서 문제가 없으나, 정극재료로 사용될 수 있는 우측상단의 원소들은 거의 채워져 있는 p-orbital를 가지므로 결합하였을 때 전기절연성이 되므로 그 자체로는 전극재료로 사용될 수 없다. 그러므로 heterogeneous catalyst와 current collector의 역할을 하는 불활성의 전극재료를 사용하거나, 주기율표 중앙의 전이금속과 화합물을 만들어서 충분한 전기전도도를 갖도록하는 방법이 있다. 이러한 화합물중에서도 특히 전이금속 산화물은 분자량이 작고 sulfide, selenide, halide같은 화합물에 비하여 독성이 작기 때문에 유리하다.

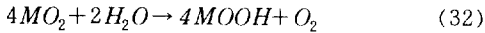
리튬 2차 전지용 cathode 재료에는 intercalation 산화물이 사용되며, 이는 다음과 같은 조건을 만족해야 한다. i) 고용한계가 넓어야 한다. ii) 전극의 Fermi level이 낮아야 한다. iii) 리튬

이온 농도 변화에 따른 전극전위 변화가 작아야 한다. iv) 이온 및 전자 전도도가 커야 한다.

부기물 전극재료의 안정성(stability)은 보통물과 산소에 대한 반응성(reactivity)을 기준으로 하며, 상온에서 안정하다는 것은 그 재료가 습한 공기분위기하에서 물과 산소와 반응하지 않는다는 것을 의미한다. 금속 산화물의 환원 생성물(LiMO₂)의 전극전위가 3.04V_{Li/Li⁺} 이하가 되면, 다음반응식에 의하여 공기중의 물과 반응한다.



또한 LiMO₂의 산화반응 생성물(MO₂)은 전극전위가 4.2V_{Li/Li⁺} 이상이 되면 공기중의 물과 다음과 같이 반응하여 산소를 발생시킨다.



이러한 정극재료는 전지에 사용될 때 정극 활물질 분말과 전도체 분말, 그리고 polymer결합제로 구성된다. 전지의 충방전 중에 정극활물질은 intercalation 되는 리튬 이온에 의해 부피 변화가 발생하며, 이로 인하여 전극을 구성하는 입자들간의 전기적 접촉상태를 악화시켜 capacity 감소를 초래할 수 있다. 또한 일반적으로 전지의 충방전속도는 정극활물질내에서의 리튬 이온의 확산속도에 의해서 율속되는 정극활물질 분말의 평균입도가 작을수록 리튬 이온의 확산거리가 짧아지고, 충방전동안 활물질 입자 단위 표면적당 부피 변화가 작아지기 때문에, 가능한 한 활물질 분말의 입도를 작게 하는 것이 우수한 전극특성을 얻는데 유리하다. 그리고 전극 복합체(활물질, 도전재, 결합체)의 두께는 storage capacity와 내부저항사이에서 최적화가 필요하다.

4.2 부극 재료(금속 리튬, 탄소)

4.2.1 금속 리튬

리튬의 석출 형태는 Fig. 5에 나타난 바와 같

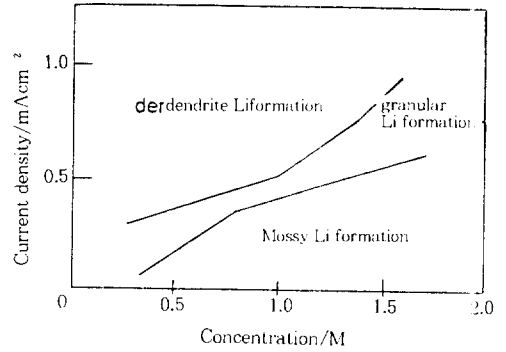


Fig. 5. The change of lithium deposition morphology with deposition condition.

이 침상, 입자상 그리고 이끼상 결정으로 분류된다. 충방전효율은 침상, 입자상, 이끼상의 순으로 높아진다.

충전전류가 큰 경우와 전해 액의 용질농도가 낮은 경우에는 침상결정이 발생하기 쉬워서 충방전효율이 낮아지고, 그 경향은 전해질의 종류가 달라져도 변함없다. 또한 저온에서는 섬유상(침상결정)이 생성되기 쉽다.

Stainless강기판위에서 시간에 따라 리튬의 deposition은 석출초기에는 극히 작은 입자가 기판에서 발생하여, 이것이 섬유상이 되고, 이후에 길이가 크게 성장해 나가는 양상을 나타낸다. 다시 석출이 진행되면 섬유상의 상층부가 입자상이 되고 결국에는 석출 면이 모두 입자상리튬으로 덮히게 된다. 이 상황을 Fig. 6에 도식적으로 나타내었다.

결국 석출리튬은 두개의 층으로 이루어져 있다. 섬유상 리튬의 충방전효율은 낮기 때문에 입자상이 성장하기 전에 방전용출을 행하면 충방전효율이 낮아지게 된다. 방전용출은 먼저 입자상으로부터 일어나서, 다음에 섬유상으로 옮겨간다. 즉 Fig. 6와 반대방향으로 방전용출에서의 변화가 진행되게 된다.

열역학적으로는 불안정한 리튬이 각종 전해질에서 속도론적으로 안정한 이유는 리튬과 전해질간의 반응에 의해 리튬표면에 형성되는 수습

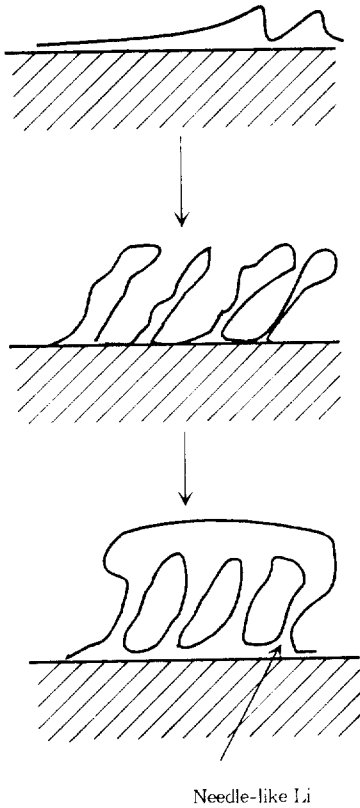


Fig. 6. Schematic diagram of the change of lithium deposition morphology with time.

에서 수백 Å 두께의 피막이 리튬과 전해질간의 반응을 억제하기 때문이다. 이러한 보호피막형성에 의한 반응의 억제는 1차전지에서는 전지의 자기방전을 감소시키는 장점을 제공하지만 리튬 2차전지에 있어서는 충방전 cycle 특성에 영향을 미치는 인자의 하나가 된다.

Brummer 등⁴⁾과 Newman⁵⁾은 전해질 및 전해질층의 불순물과 리튬과의 반응에 의해 형성되는 전기화학적으로 불활성인 화합물(보호피막)이 충방전효율을 저하시키는 원인이 되며, 리튬과의 반응이 느린 전해질이나 리튬과 전해질과의 반응을 방해하는 첨가제등이 충방전효율 향상에 효과적이라고 제안하고 있다. 또한 Peled⁶⁾은 리튬 표면에 이온전도성의 고체전해질의 성질을 지닌 계면상(Solid Electrolyte Inter-

phase)이 형성된다는 SEI model을 제안하였다. 이 model에서는 충전시에는 SEI내의 고립된 금속 리튬이 발생하고, 방전시에 이러한 고립된 금속리튬과 기관사이의 전기적접촉이 끊어지기 때문에, 충방전효율의 저하가 일어난다고 설명하고 있다.

리튬표면의 보호피막에 관한 각종 연구는 최근 활발히 진행되고 있는데, 크게 보호피막의 조성과 보호피막의 미세구조에 대한 연구로 나뉘어질 수 있다. 보호막의 조성분석은 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy), AES(Auger Electron Spectroscopy), IR(Infra-Red Spectroscopy), XRD(X-ray Diffraction), SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)등의 장비를 사용하여 진행되고 있지만, 보호막의 조성과 전지특성과의 관계에 대해서는 아직까지 명확하게 밝혀지지 않고 있다. 보호피막의 조성은 전해질의 종류에 따라 달라지기 때문에 전해질을 다루는 절에 언급하겠다. Koch 등⁷⁾에 의한 연구는 보호피막의 조성 and 전지 cycle 특성과의 관계를 간접적이지만 어느정도 연결시켜준다는 점에서 주목할 만하다. 그들은 LiAsF_6 를 용매에 사용하고, THF(tetrahydro furan)를 용매로 사용한 전해질에서, 리튬표면에 $(-\text{As}-\text{O}-\text{As}-)_n$ 의 polymer 피막이 존재한다는 것과, 이 피막이 충방전 cycle 특성을 향상시킨다는 것을 보여주었다. 더우기, 2Me-THF, 2, 5-diMeTHF를 용매로 사용한 전해질의 충방전특성을 비교함으로써 리튬과 전해질의 반응이 느린 전해질일수록 충방전특성이 향상된다는 것을 보여주었다.

한편, 보호막의 구조에 관해서는 주로 Ac-impedance 측정, SEM 관찰, ellipsometry 등의 방법으로 연구되고 있다. 보호막의 구조로서는 앞에서 언급한 SEI model 외에 Garreau 등⁸⁾에 의한 Porous Membrane Model이 대표적이다. 이 model은 리튬 표면에 다공질의 polymer가 보호막으로 존재한다는 model이다. 리튬 표면에 유기 polymer가 존재한다는 것은 propylene car-

bonate를 용매로 사용한 전해질과 반응한 리튬의 XRD와 FTIR의 결과로부터 확인 되었다.

이외에도, PC/LiClO₄ 전해질에서 Thevenin 등⁹⁾은 impedance 측정으로부터 Compact-Stratified Layer(CSL) Model과 Solid-Polymer Layer(SPL) Model 등의 복합막구조를 제안하고 있다. 최근 LiA₃F₆/2MeTHF 전해질에서도 수종의 보호막의 존재가 확인되고 있고, 보호막의 구조는 각종 유기 전해질용액계에서 점차 밝혀지고 있다.

이상에서 나타낸 바와같이 각종전해질계에의 표면보호막에 대해서 조성, 구조, 이온도전성막인지 전자도전성막인지와 같은 전기적 특성에 대해서는 차차 밝혀지고 있다. 그러나, 그러한 조성, 구조, 전기적 특성이 전지특성과 어떤관계가 있는가라는 점에 관해서는 아직 연구가 불충분하고, 자세히 밝혀져 있지 않다. 특히 전지의 충방전 수명에 관해서는 보호막의 석출형태에 관한 영향과 전해질의 반응성과가 보호막의 관계등의 연구가 필요할 것이다.

4.2.2 탄 소

리튬금속위에서 dendrite생성을 근본적으로 막기위해서 탄소재료의 리튬의 전기화학적 intercalation 및 deintercalation반응을 부극반응에 이용하고 있다. 원리적으로는 매우 단순한 반응이지만, 실제로는 탄소재료의 구조, 전해질의 조성에 의해 그 거동이 크게 달라지며, 최근에는 graphite의 이론용량을 초과하는 재료들도 보고되고 있어서, 반응기구에 대한 기초연구가 필요하다. 탄소재료는 흑연구조의 발달정도(흑연화도)를 기준으로, 흑연질과 저결정성 탄소로 크게 나뉘어 지고, 후자는 다시 흑연화가 쉬운 탄소(soft carbon)와 흑연화가 어려운 탄소(hard carbon)으로 나뉘어 진다.

4.2.2.1 흑연질 탄소

흑연으로의 리튬의 전기화학적 intercalation은 20년 이상 전부터 검토되어 왔지만, 리튬2차 전지의 부극으로의 용용을 성공으로 이끈 것은

무엇 보다도, 전해질용매에 ethylene carbonate(EC)을 적용시킨 것일 것이다. EC계 전해질용액을 사용함으로써, propylene carbonate(PC)계 전해질에서 발생했던 충전시의 전해질분해반응이 억제되고, 리튬의 흑연층간으로의 intercalation 반응이 가능하게 되었다. Aurbach등¹⁰⁾에 의하면 EC와 PC간의 이러한 차이는 EC가 리튬과의 반응성이 더 크기때문이라고 보고하고 있으며, PC가 분자중의 methyl group의 size 효과에 의해 EC보다 반응성이 낮은 것이라고 제안하였다.

흑연질재료로는, 가장 결정구조가 발달되어 있는 천연흑연외에, 원료인 pitch, 기상성장 탄소섬유등을 2000℃ 이상의 고온에서 소성시켜 얻어지는 인조흑연이 대표적이다. 후자의 경우에는 제조공정에 있어서, 미세구조(예를 들면, pitch계 탄소섬유에서의 radial, onion 구조등), 형태(구형, 섬유상, 입도분포등)의 제어와 소성온도에 의한 흑연화도의 제어가 가능하기 때문에, 원료 조정등에 의하여 실제 매우 다양한 구조의 흑연질재료가 얻어진다. 대표적인 흑연질재료인 천연흑연(natural graphite), pitch계 탄소섬유(pitch-based carbon fiber), meso-carbon microbeads(MCMB), 기상성장 탄소섬유(graphite whisker)의 전극 특성, 특히, 방전용량, 초기 coulomb 효율을 Table 1에 요약하였다.

Table 1. XRD parameters and electrode properties of various graphitic materials

Material	d_{002}/nm	L_c/nm	L_a/nm	Capacity/ Ahkg ⁻¹	Initial effici- ency/%
Natural Graphite	0.334	>100	>100	370	92
GW(Graphite Whisker)	0.335	63	90	363	83
MCMB					
(Meso-Carbon Micro Beads)	0.3373	45	83	280-290	88
PCF(Pitch-Carbon Fiber)	0.337	35	60	290	93

흑연질탄소재료의 전극반응은 탄소망면간으로의 리튬의 intercalation 반응으로 생각할 수 있으므로 가장 고농도의 흑연층간화합물(Graphite Intercalation Compound)인 C_6Li (1st stage)의 용량으로 환산하여 $372mAhg^{-1}$ 가 흑연질 탄소재료의 이론적 최대용량이 된다. Table 1에서 볼 수 있는바와 같이 일련의 흑연질 재료중에서 결정이 가장 발달되어 있는 천연흑연은 거의 이론용량에 가까운 방전용량을 나타내고, 다음으로 기상성장 탄소섬유, MCMB의 결정성이 낮아지는 순서로 용량이 감소한다.

일반적으로 흑연질재료의 전극특성은 재료의 입도분포, 전극성형법, 전해질, 전류밀도등, 여러 실험조건에 의존하기 때문에, 평가조건에 충분한 주의를 기울여야 한다. 특히 천연흑연은 입도분포, 순도등에 의해 전극특성이 변화하기 쉽고, 또한, 전극의 성형상태, 측정조건등에 의한 방전용량의 변화도 크므로 이론용량과 같은 방전용량을 얻는 것도 상당히 어렵다.

방전용량이 흑연화도에 의해 지배되는 반면, 초기 cycle의 coulomb 효율은 입자형태 및 미세구조등에 의한 효과가 크다. Table 1으로부터 구, 비늘, 섬유 등의 형태중에서 섬유형태의 pitch계 탄소섬유는 초기 coulomb 효율이 약 93%로 특히 높은 값을 나타낸다. Pitch계 탄소섬유 중에서도, 특히 섬유단면내의 조직배향이 중요하며, onion구조, straight radial 구조에 비하여, random성을 함유한 radial 구조가 가장 적당하다고 보고되고 있다.¹¹⁾

흑연질탄소재료를 부극으로 사용할 때 가장 큰 문제점은 전해질에 대한 선택성의 문제와 부하특성이 큰 과제일 것이다. Intercalation 반응을 이용하기 위해서는, 현재로는 EC계 전해질을 사용할 수밖에 없지만, EC의 용점이 약 $40^\circ C$ 로 높아서, 실온근처에서의 점도도 높다. 중부하특성과 저온특성을 향상시키기 위해서 점도가 낮은 용매를 혼합시켜 사용하고 있지만, 역시 전기전도도 및 저온특성에는 한계가 있다.

4.2.2.2 저결정성 탄소재료

Polyfurfuryl alcohol(PFA)수지를 $1000\sim 1300^\circ C$ 에서 탄화처리한 재료에서 $300mAhg^{-1}$ 이상의 방전용량이 확인된 이래로, intercalation의 이론용량 $372mAhg^{-1}$ 을 초과하는 방전용량이 $1000^\circ C$ 전후의 저온에서 소성시킨 탄소물체에서 잇따라 보고되고 있다. 이러한 재료는 모두 X선 회절에서는 거의 회절 peak이 나타나지 않는 비정질이며 soft carbon과 hard carbon으로 나누어진다.

a. Soft carbon(흑연화가 쉬운 탄소재료)

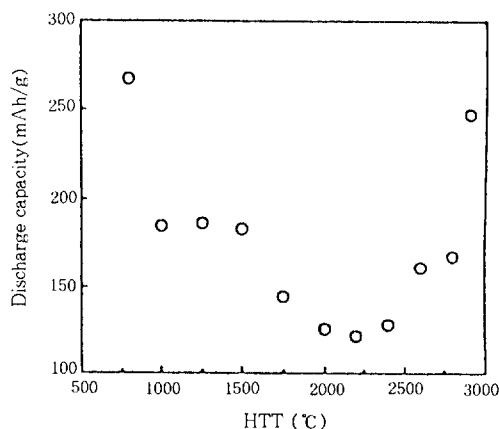


Fig. 7. Discharge capacity of pitch-based carbon fibers heat-treated at various temperatures¹²⁾

석탄 및 석유로부터 얻은 tar Pitch로부터 얻어지는 탄소를 soft carbon이라 하는데, 열처리 온도를 변화시킴에 따라 흑연화도를 자유롭게 제어할 수 있다. Fig. 7은 석탄계 pitch계 탄소섬유의 열처리온도에 따른 충방전곡선의 변화와 용량변화를 나타낸 것이다. $2500^\circ C$ 이상의 고온소성에 의하여, 흑연화도가 향상되어 용량이 증가하지만, 다른 한편으로, $1000^\circ C$ 이하의 소성에서도 용량의 증가가 확인되고 있다. 이같은 저온소성영역에서의 용량증가는 섬유에 한정되는 것이 아니고, soft carbon 재료에 공통적인 성질이며, MCMB, cokes에서도 확인되었다.

Fig. 8은 석탄계 pitch cokes의 저온소성에서의

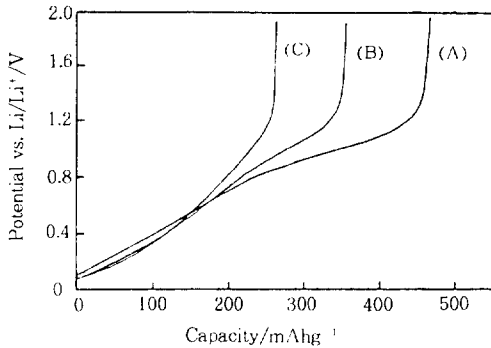


Fig. 8. Discharge curves of pitch coke heat-treated at (A) 600 °C, (B) 700 °C, (C) 800 °C¹²⁾

방전곡선을 나타낸 것인데, 600 °C 소성에서 흑연의 intercalation 이론용량 372mAh g^{-1} 을 훨씬 초과한 500mAh g^{-1} 에 가까운 값을 나타낸다.

1000 °C 이하에서 소성된 재료의 d_{002} 는 0.336 nm 이상, L_c 는 1 nm 이하이고, 결정성이 낮다는 점 그리고, MCMB와 cokes처럼 용량증가가 0.8에서 $1.2V_{\text{Li/Li}^+}$ 범위에서의 용량증가에 기인한다는 점, 흑연질재료와 반응전위가 전혀 다르다는 점으로부터, 저온소성된 soft carbon 재료의 전극반응은 본질적으로 intercalation과는 다른 것이라는 것을 알 수 있다.

b. Hard Carbon(흑연화가 어려운 탄소재료)

Phenol수지등 열경화성수지를 탄화시켜 얻은 재료가 대표적인 예이며, 그 구조는 탄소망면을 random하게 적층한 활층구조를 가진다. 열처리 온도를 높여도 흑연구조는 발달되지 않으며, 보통 결정자크기는 수 nm 이하, d_{002} 는 0.336 nm 이상이다. 인화합물을 첨가시킨 furfuryl alcohol 수지(PFA)를 1000~1200 °C에서 탄화시킨 것은 방전용량이 약 420mAh g^{-1} 에 이른다고 보고되고 있다¹³⁾. Poly para phenylene을 출발물질로서 700 °C에서 탄화소성시킨 것에 의하여 370mAh g^{-1} 의 방전용량이 보고되고 있다. 또한, phenol수지를 열축합반응(400~700 °C)시켜 의하여 얻어지는 polyacene 골격을 가진 유기 반도체인 PAS (Poly-Acene Semiconductor)는 리튬 intercala-

tion량이 최대 $C_{2.2}\text{Li}$ 에까지 이른다고 한다¹⁴⁾.

이러한 재료들은 0.336 nm 이상의 큰 층간격 (d_{002})이 공통적인 특징이지만 그것들의 방전거동은 서로 다르다. PAS의 방전곡선은 방전량에 따라 단조증가를 보이며, 용량의 절대치를 제외하며, pitch를 1000 °C 이하에서 소성시킨 재료와 유사한 거동을 보이지만, 한편 PFA의 경우에는 $0V_{\text{Li/Li}^+}$ 부근에서 비교적 평탄한 방전거동을 나타낸다. 용량은 작지만 PAN(poly acrylo nitrile)계 탄소섬유는 PFA와 유사한 방전거동을 나타낸다. 이러한 hard carbon 재료는 여러가지 원료 및 제조방법에 의하여 $C_6\text{Li}$ 이상의 매우 큰 용량을 얻을 수 있다고 확인되고 있지만, 전극 특성에 직결되는 탄소재료의 characterization 방법이 아직까지 확립되어 있지 않아서 고용량화의 이론적한계와 더 나아가 재료설계의 지침이 없는 실정이다.

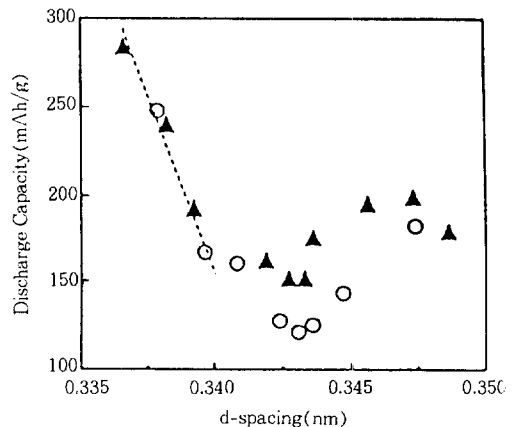


Fig. 9. Relation between d_{002} and discharge capacity of pitch-based carbon fiber (○) and pitch coke (▲)¹²⁾

흑연질 탄소재료의 경우에는 리튬의 삽입반응이 흑연층간으로의 intercalation이라고 생각하기 때문에, 방전용량의 크고 작음은 기본적으로는 탄소층간의 리튬 site수에 대응한다. Fig. 9는 석탄 pitch를 원료로 한 cokes와 탄소섬유의 방

전용량과 d_{002} 과의 관계를 나타낸 것이다. 흑연 결정성이 높으면 방전용량과 d_{002} 사이에 직선관계가 나타난다. Cokes와 섬유가 모두 동일한 직선상에 있는 것으로부터, soft carbon을 원료로 한 흑연질재료에서는 입자형태와 미세구조에 기인하지 않는 방전용량은 흑연화도에 의하여 결정된다는 것을 의미한다.

X선 회절에 의해 얻어지는 결정 parameter들 (d_{002} , L_c , L_a)을 이용하여 용량을 정량적으로 파악하려는 연구가 검토되고 있다.¹⁵⁾ 결정자 edge 부분의 양론비로부터 편차와, 탄소층의 수보다 탄소층간의 수가 하나 작다는 것의 2가지 효과에 의하여, 유한한 결정자 크기에서의 리튬 doping량은 이상적 양론비 C_6Li 로부터 편차(C_6Li 보다 작은 양론비가 된다)를 결정 parameter들(d_{002} , L_c , L_a)을 이용하여 model 계산하는 것이다. Model과 실제의 용량과는 완전히 일치하지는 않지만, 앞으로의 진전이 기대된다. 또한, 방전용량을 전위범위에 따라 3부분으로 나누어서, 각 전위범위마다의 반응양식을 상정하여 탄소재료의 구조와 용량과의 관계를 관련지으려는 연구가 검토되고 있다.¹⁶⁾ 0에서 $0.25 V_{Li/Li^+}$ 사이의 방전용량은 인접한 탄소층들이 AB stacking할 확률과 직선관계가 발견되고 있으므로 intercalation에 해당되고, $0.8 V_{Li/Li^+}$ 이상의 전위에서의 기구는 아직 해명되고 있지 않지만, 전위범위마다 반응기구를 나누어 해석하는 접근방법은 앞으로의 연구의 진전이 기대된다.

저 결정성 탄소재료에서 $500mAh g^{-1}$ 이상의 이론값 이상의 방전용량이 나타나고 있으므로 기존의 intercalation외의 다른 반응기구가 존재한다는 것으로 생각되고 있다. 첫번째로 Polyacene (PAS)에서 $1000mAh g^{-1}$ 이상의 용량이 보고되고 있는데, 이는 층간으로 C_2Li 농도로 리튬이 doping 되기 때문이라는 가설이 제안되어 있다. 층간격 d_{002} 가 크기 때문에 리튬의 삽입이 용이하다는 생각에 기초한 것이지만, C_2Li 의 기상법에 의한 합성은 고온고압하에서나 가능한데 전기화학

적인 방법이 과연 그러한 조건에 해당하는지에 대한 의문과 결정자 크기의 효과를 고려했을 때, PAS의 경우에는 재료 전체의 양론비가 C_2Li 보다도 대단히 작을 것이라는 의문이 있다.

두번째로 제안되고 있는 기구는 결정내부의 결함으로의 리튬의 doping이다. C_6Li 을 초과하는 방전용량은 흑연계가 아니고, 저결정성, 혹은 비정질계 탄소재료에서 나타나고 있다는 사실로부터 고 용량의 원인을 결정부분이 아니고, 비정질부분과 결정내부의 결함에 의한 것으로 생각하는 것이 가능하다. 그러나, 탄소재료중의 공극을 정량적으로 평가하는 것이 곤란하므로 어떤 방법으로 공극을 평가할 수 있는가가 앞으로의 연구의 초점이라고 생각된다.

4.3 전해질

리튬전지에 사용되는 전해질에는 무기 고체 전해질과 고분자 고체 전해질, 그리고 비수용매 유기 용액전해질등이 있는데 여기서는 주로 비수용매 유기용액 전해질에 대해서만 언급하겠다.

4.3.1 이온전도도

전해질에서의 이온전도도는 전지 총방전시 전지의 내부저항에 가장 큰 영향을 주므로 매우 중요하며 전하를 운반하는 자유이온의 수와 그 이온의 mobility에 비례하므로 이온전도도를 크게 하기 위해서는 이들 parameter값을 가능한한 크게 해야 한다. 이 중에서 자유이온 수는 유전율에 의해 주로 결정되며, mobility는 용액의 점도에 의해 결정된다. 리튬 전지에 사용되는 주요 유기 전해질의 용매의 물리 상수들을 Table 2에 나타내었다.

용질로 유기용매에 들어가는 리튬염이온쌍이 자유이온으로 해리되는 것은 용매의 유전율과 이온의 최근접거리(전해질염의 결정이온반경의 합)가 클수록 촉진된다. 전해질용액중에서 전하의 이동은 해리된 자유이온에 의해 이루어지기 때문에 자유이온의 수가 많으면 많을수록 도전율은 높아진다. 즉, 전해질용액의 전도도는 용매

Table 2. Physical properties of various organic solvents(at 25 °C)

organic solvent	melting point/°C	boiling point/°C	density g cm ⁻³	relative dielectric constant	viscosity/centi poise	Donor Number
propylene carbonate	-49.2	241.7	1.2	64.9	2.53	15.1
ethylene carbonate	36.2	248	1.32 (39°C)	89.6 (40°C)	1.9 (40°C)	1.64
dimethyl carbonate	2-4	90.3	1.1	3.12	0.63	15.1
diethyl carbonate	-43.0	126.0	0.97	2.84	0.75	15.9
γ -butyrolactone	-42	206	1.1	39.1	1.75	15.9
sulfolane	28.9	287.3	1.3 (30°C)	42.5 (30°C)	9.87 (30°C)	14.8
dimethyl sulfoxide	18.4	189	1.1	46.45	1.99	29.8
tetrahydrofuran	-108	66	0.985	7.58	0.459	20
tetrahydrofuran	-108	66	0.985	7.58	0.459	20
2-methyl tetrahydrofuran	-137	79.9	0.86	6.2	0.467	18
dimethyl formamide	-60.4	153	0.957	36.7	0.802	30.9
methyl formate	-99	31.5	0.974	8.5	0.328	
1,2-dimethoxyethane	-58	85	0.867	7.05	0.445	20
1,3-dioxolane	-97.2	105	1.06	7.6	0.677	

의 유전율이 크고 리튬염의 결정이온반경이 클수록 증가한다. 이러한 사실로 부터 최근 큰 결정이온 반경을 가지며, 높은 이온 전도도를 나타내는 리튬 전해질염으로 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 와 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 등이 Dominey 등에 의해 보고되고 있다.¹⁷⁾

일반적으로 분자내의 분극이 커서 높은 유전율을 가진 용매는 극성분자끼리의 정단과 부단간의 정전기력이 작용하기 때문에 비교적 높은 점도를 나타내는 것이 많다. 전해질염을 용매에 용해시키는 것에 의해서도 용액의 점도가 높아진다. 이는 용매화이온과 이온대의 생성에 의해 용매분자가 움직이기 어려워지기 때문이다. 그러므로 높은 이온도전율을 얻는데 있어서 유전율이 높고 점도가 낮은 유기용매를 사용하여 결정이온반경이 큰 전해질염을 최적농도로 용해시켜야 한다는 것을 알 수 있다. 그러나 일반적으로 유전율이 높은 용매는 극성분자간의 상호작

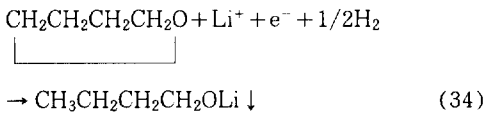
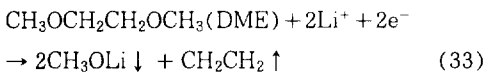
용이 크기 때문에 점도가 높아진다. 전해질용액의 이온전도도는 전해질염의 농도가 1M일 때 최대를 나타내는것이 일반적이다.

4.3.2 전해질과 정극 및 부극사이의 적합성

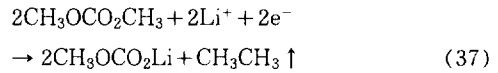
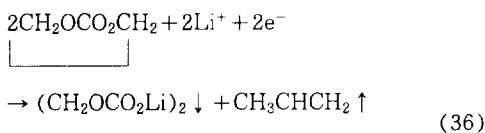
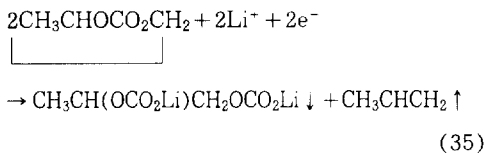
전극전위가 낮은 부극활물질에 의해 환원분해되지 않기 위해서 전해질의 환원전위가 활물질의 전극전위보다도 낮아야 하고, 높은 전극전위를 가진 전이금속 산화물정극에 의해 산화분해되지 않기 위해서는 전해질의 산화전위가 정극활물질의 전극전위보다 높아야 한다. 일반적으로 유기화합물의 환원전위는 분자궤도의 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)에너지와 상관관계를 나타내며, 산화전위는 HOMO(highest occupied molecular orbital)에너지와 상관관계를 나타내기 때문에 높은 LUMO 에너지와 낮은 HOMO 에너지를 동시에 만족시킬 수 있다면 내산화 및 내환원성이 우수한 전해질을 얻을 수 있게 된다. 그러나 전지에 사용할 수 있는 극성

용매(polar solvent)의 HOMO와 LUMO간의 에너지 차이는 용매종에 관계없이 거의 비슷하다는 것이 Tobishima 등¹⁸⁾에 의해서 보고되고 있으므로 이같은 에너지준위관계를 만족시킨다는 것은 불가능하다고 생각된다. 예를들면, ether계 용매처럼 낮은 환원전위를 갖는(리튬과 반응하기 어려운) 용매는 산화되기 쉽고, ester계 용매 같이 높은 산화전위를 갖는(산화되기 어려운) 용매는 리튬과 반응하기 쉽다.

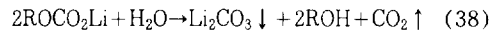
리튬의 표준전극전위는 매우 낮기 때문에 산소원자를 포함하는 극성 group이 분자내에 존재하는 모든 유기용매와 열역학적으로 반응하여 리튬/전해질용액 계면에 부동태피막이 생성된다. 피막의 성분에 대해서는 Aurbach 등^{19,20)}에 의해 상세히 보고되어 있다. 1,2-DME(1,2-dimethoxy ethane) 및 THF 등의 ether계 용매에서는 식(33) 및 식(34)의 반응에 의하여 리튬 alkoxide(ROLi)가 생성된다.



탄산 ester 용매인 PC, EC 및 DMC는 각각 식 (35), (36), (37)의 반응에 의해 리튬 탄산 alkyl 화합물(ROCO₂Li)을 생성한다.



리튬 탄산 alkyl 화합물(ROCO₂Li)은 전해질중에 함유되어 있는 미량의 수분과 반응하여, 안정한 탄산리튬으로 변화한다.



이와같이 전해질/전극계면에서는 각종 리튬화합물이 형성된다는것이 알려져있다. 충방전반응은 리튬이온이 이러한 부동태피막을 통한 확산에 의하여 진행되므로 피막의 성질은 전지성능에 크게 영향을 미친다.

금속리튬을 2차전지의 부극으로 사용하는 경우 이와같은 부동태피막이 전극표면에 있으며, 리튬의 석출반응이 균일하게 일어나기 어렵기 때문에 침상(針狀)리튬이 생성된다. 침상리튬은 부동태피막을 파괴시켜 전극표면으로부터 탈락(脫落)되므로, 충분히 높은 충방전율을 얻는 것은 매우 어렵다. 금속 리튬은 2차전지의 부극으로 사용하는데 있어서는 균일한 리튬의 용매 및 석출형태를 유지하는 것과 함께 피막의 조성을 제어하는 것이 중요한 문제이다.

탄소재료에서는 리튬이온이 결정층사이를 드나들 수 있기 때문에 충방전반응에 의한 부동태피막의 파괴 및 금속 리튬의 deposition이 억제된다. 즉 일단 전극표면에 부동태피막이 형성되면, 유기용매와 부극의 반응이 억제되어, 이상적으로는 100%의 충방전율이 얻어지게 된다. Chusid 등²¹⁾은 PC와 THF의 환원분해에 의해 graphite 표면에 생성된 부동태 피막의 조성이 금속리튬표면에 형성된 것과 같다고 보고하고 있다. 그러나 유기용매에 PC를 사용하면, graphite 표면에서 PC의 분해반응이 일어나 충전반응이 진행되기 어렵게 된다. 그것의 분해반응은 crown ether(12 crown 4)를 전해질용액에 첨가시킴으로써 억제된다.

이것에 대한 이유에 대해서 Aurbach등²²⁾은 전극표면의 분석을 통하여 crown ether가 리튬이온과 착체(錯體)를 형성하여 PC의 cointercalation 반응을 억제하기 때문이라고 추론하고 있다. 이외에 CO₂를 전해질에 첨가시키면 graphite 전극에서의 Li₂CO₃ 피막형성에 의해 graphite 전극의 충방전 cycle 퇴화가 억제된다고 보고하고 있다.

奥野등²³⁾은 EC-based 전해질중에서의 graphite 부극의 충방전가역성을 조사하였는데, Fig. 10에 나타낸 것과 같이 방전용량은 리튬에 대한 안정성이 높은 THF를 사용했을 때에는 작으며, 탄산 ester계 용매인 DEC을 사용했을 때 최대가 된다고 보고하고 있다.

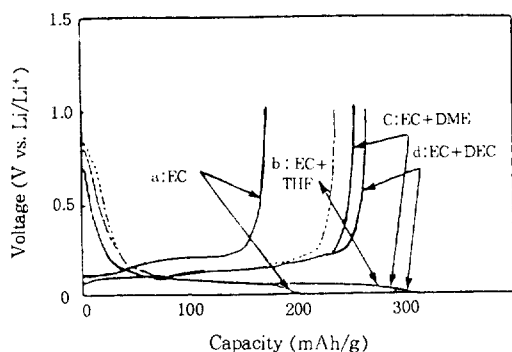


Fig. 10. Initial discharge-charge curves of lithium/graphite coin cells with EC-based electrolytes containing 1 M LiPF₆²³⁾

위의 결과를 종합해 보면, graphite 부극의 방전용량은 유기용매의 리튬에 대한 안정성보다도 전해질/전극계면에 형성되는 부동태피막의 조성에 의해 크게 좌우된다고 생각할 수 있다. 따라서 탄산 ester계 용매가 graphite 부극에 적합한 이유로서는 전극표면에 Li₂CO₃ 피막의 형성을 들 수 있다. 위에서 언급한 바와 같이 탄소전극에 있어서는 용매의 cointercalation 반응 및 전해질/전극계면에 형성되는 피막의 조성이 중요하다 하는 것을 알 수 있을 것이다. 특히, 부극에

graphite를 사용한 경우에는 cointercalation을 억제하는 전해질계를 선택할 필요가 있다.

5. 맺는 말 및 제언

이상의 내용을 종합해보면 리튬 2차 전지의 전극과 전해질 재료에 대해 두가지 측면이 가장 중요할 것이다. 하나는 전지의 성능을 가장 크게 좌우하는 정극재료에 관한 것이고, 다른 하나는 부극쪽에서의 유기 전해질 용액과의 화학적 및 전기화학적인 반응으로 부터 형성되는 부동태 피막에 관한 것이다.

정극재료에 대한 연구는 정극을 이루는 활물질, 도전체 및 결합체의 전극 혼합체내에서 각 구성입자의 미세 구조(입자 크기와 분포 및 배열상태)와 충방전특성간의 관계에 대한 보다 체계적인 연구가 필요하다고 생각된다. 부극재료와 전해질 연구가 필요하다고 생각된다. 부극재료와 전해질 계면사이에 형성되는 부동태 피막은 전지의 cycle 수명과 안전성등을 좌우하는 매우 중요한 인자이므로 부극과 전해질간의 계속적인 반응을 막고 리튬이온만을 통과시키는 안정한 피막을 형성시키는 조건에 대한 연구에 초점을 맞추어야 할 것으로 생각된다.

5. 참고 문헌

1. H. Rickert, *Electrochemisry of Solids*, Springer-Verlag, New York, p. 139 (1982)
2. H. Gerisher, F. Decker and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(9) 2297 (1994).
3. B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(6) 1539 (1991).
4. S. B. Brummer, *Proceeding of the Workshop on Lithium Non-aqueous Battery Electrochemistry*(E. G. Yeager, et al., Eds), 80~87, p. 130, The Electrochemical Society, Princeton, NJ (1980).

5. G. H. Newman : *ibid*, p. 143 (1980).
6. E. Peled, in "Lithium Batteries" ed. by J. P. Gabano, Academic Press, London, p. 43 1983.
7. V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **126**(2) 181 (1979).
8. M. Garreau and S. F. Ayoub, *Proceeding of the Symposium on Lithium Batteries* (A. N. Dey Eds.) p. 240, The Electrochemical Society (1987).
9. J. G. Thevenin and R. H. Muller, *J. Electrochem. Soc.*, **134**(2) 274 (1987).
10. D. Aurbach, Y. Gofer, M. Ben-Zion and P. Aped, *J. Electroanal. Chem.* **339**, 451 (1992).
11. N. Imanishi, H. Kashiwage, Y. Takeda, O. Yamamoto and M. Inagaki, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 315 (1990).
12. 飯島 孝, *Denki Kagaku*, **62**(11) 1029 (1994).
13. 西 美緒, *日本 에너지학회지* **71**, 828 (1992).
14. S. Yata, H. Kinoshita, M. Komori, N. Ando, T. Kashiwamura, Y. Harada, K. Tanaka and T. Yamabe, *Carbon*, **62**, 153 (1994).
15. H. Fujimoto, A. Mabuchi, K. Tokumitsu, T. Kasuh and N. Akuzawa, *Carbon*, **32**, 193 (1994).
16. 嘉數隆敬, *炭素材料學會 先端 科學技術 講習會 '94 text*, p. 49 (1994).
17. L. A. Dominey, V. R. Koch and T. J. Blakeley, *Electrochim. Acta*, **37**, 1551 (1992).
18. S. Tobishima, M. Arakawa and J. Yamaki, *Proc. Symp. "Primary and Secondary Ambient Temperature Lithium Batteries*, Vol. 88-6, p. 627 (1988).
19. D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy, and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **135**(3) 163 (1988).
20. D. Aurbach, Y. Ein-Ely, and A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(1)L1 (1994).
21. O. Chusid, Y. Ein-Ely, D. Aurbach, M. Babai, and Y. Carmeli, *J. Power Sources*, **43** & **44**, 47 (1993).
22. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid, Y. Carmeli, M. Babai and H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(3) 603 (1994).
23. 奥野博美, 中川洋子, 越名 秀, 守田彰克, 太田璋, '92년전기화학 추계대회 강연요지집, p. 129.