

이차전지 구조, 작동원리 및 핵심 소재 기술

■ 프로그램명: 이차전지(코인셀) 제조 실습교육-2차

■ 일시: 2025.04.04, 10:00~12:00

■ 장소: D9-130

배터리화학공학과

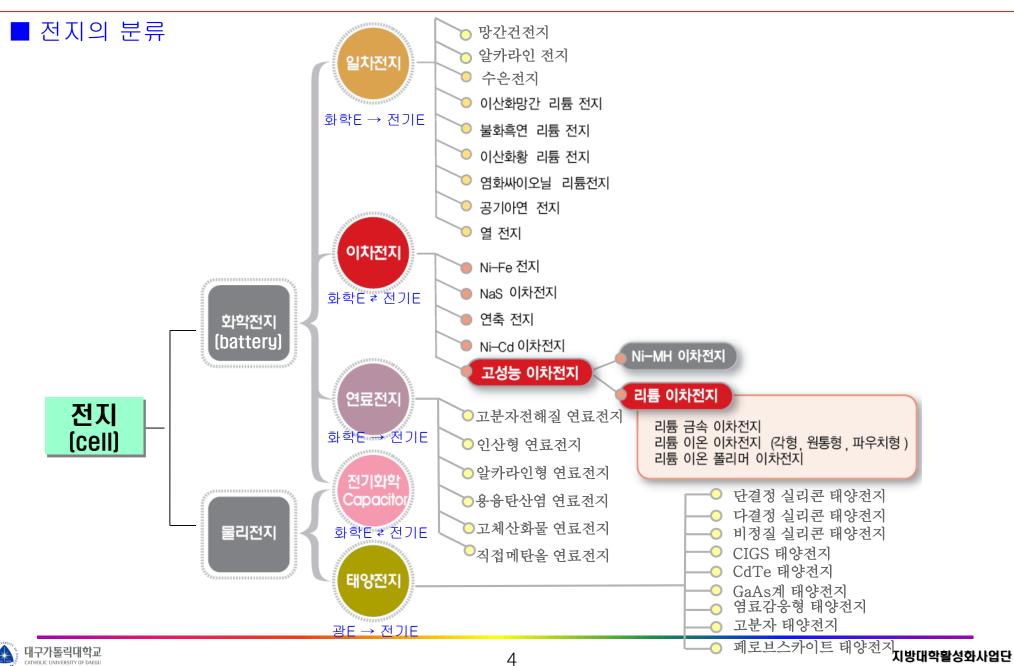
한윤수(yshancu@cu.ac.kr)

<u>목 차</u>

- 1. 구조 및 작동원리
- 2. 양극 소재
- 3. 음극 소재
- 4. 전해질 소재
- 5. 분리막 소재

1. 구조 및 작동원리

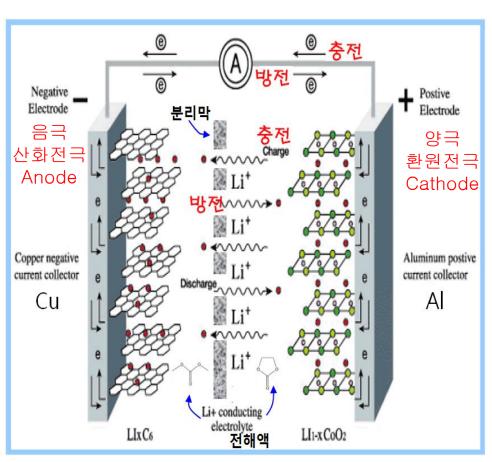
1. 구조 및 작동원리



대구가톨릭대학교 CATHOLIC UNIVERSITY OF DAEGU

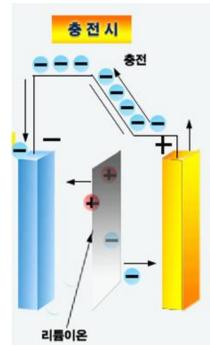
1. 구조 및 작동원리

리튬 이차전지의 구조 및 충방전 개략도



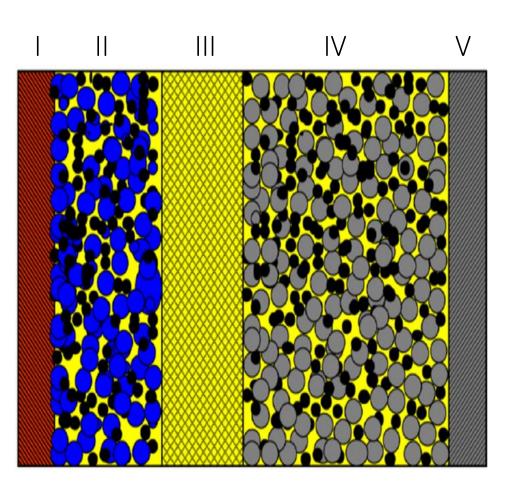
$$\text{Li}_{\mathbf{x}}\mathbf{C}_{6} + \text{Li}_{1-\mathbf{x}}\mathbf{CoO}_{2} \overset{\text{방전}}{\rightleftharpoons} \mathbf{C}_{6} + \text{LiCoO}_{2}$$
 충전





- ※ 방전과정
- 산화전극(Anode, 음극): $Li_xC_6 \rightarrow C_6 + xLi^+ + xe^-$
- 환원전극(Cathode, 양극): Li_{1-x}CoO₂ + xLi⁺ + xe⁻ → LiCoO₂
- Overall Reaction: $Li_xC_6 + Li_{1-x}CoO_2 \rightarrow C_6 + LiCoO_2$
- ※ 충전과정: 상기 방전과정의 역반응이 진행
- $-C_6 + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xC_6$
- $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$

리튬이차전지용전극판의형태



I. Cu 집전체: Cu current collector [8 ~ 15μm]

Ⅱ. 음극 극판 : Anode Electrode [30 ~ 150µm]
 □음극활물질+도전제+바인더(전해액이 함침되어 있음)

Ⅲ. 분리막 : Separator [16 ~ 30µm]

전해액이 함침되어 있음

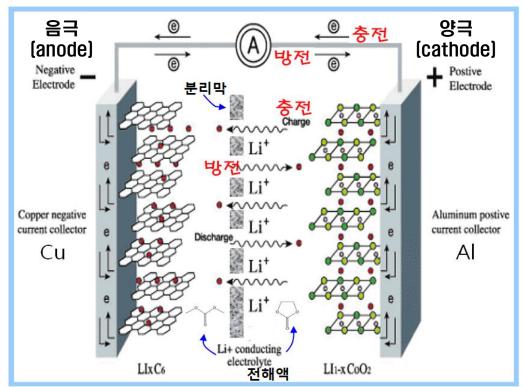
V. Al 집전체 : Al current collector [12 ~ 20μm]

※ 함침(含浸): 가스 상태나 액체로 된 물질을 어떤 물체 안에 침투하게 하여 그 물체의 특성을 사용 목적에 따라 개선함. 2. 양극 소재

2. 양극 소재

양극의 개요

- 양극활물질: 리튬을 포함하는 금속산화물로서, 전지의 용량(에너지밀도)을 결정하는 핵심 소재이며 이차전지 재료비 중에서 가장 많은 비중을 차지
- 방전과정: 양극활물질이 전자와 리튬이온을 받아 들임 (리튬이온의 환원반응: Li_{1-x}CoO₂+xLi⁺+xe⁻→LiCoO₂) -음극→외부회로→양극집전체(AI)로 이동해 온 전자를 받아들이고 전해질로부터는 리튬이온을 받아들임
- 충전과정: 양극활물질로부터 전자와 리튬이온을 방출 (리튬의 산화반응: LiCoO₂ → Li₁-xCoO₂ + xLi⁺ + xe⁻)
 전자는 양극집전체(Al)→외부회로→음극 쪽으로 이동. 리튬이온은 전해액을 통하여 음극으로 이동



* Electrochemical series also sometimes referred to as activity series is a list that describes the arrangement of elements in order of their increasing electrode potential values. The series has been established by measuring the potential of various electrodes versus standard hydrogen electrode (SHE).

* 요약: 양극활물질은 Electro chemical Series 에서 보다 양의 값 전극준위(표준환원준위가 큰 값)를 가지는 전극재료로 방전(충전) 반응 때 환원(산화)되는 Electroactive Species를 지칭하는 것으로, 방전반응에 의해 음극활물질(탄소)로 부터 리튬 이온이 탈리하여 양극활물질 내로 흡장되고, 역으로 충전 반응에서는 양극활물질에 흡장되어 있는 리튬 이온이 탈리하여 음극활물질(탄소) 내로 흡장됨

※ 흡장(吸藏): 기체가 고체에 흡수되어 고체 안으로 들어가는 현상

※ 방전과정

- 산화전극(Anode, 음극): Li, C₆ → C₆ + xLi⁺ + xe⁻
- 환원전극(Cathode, 양극): Li_{1-x}CoO₂ + xLi⁺ + xe⁻ → LiCoO₂
- Overall Reaction: Li_xC₆ + Li_{1-x}CoO₂ → C₆ + LiCoO₂
- ※ 충전과정: 상기 방전과정의 역반응이 진행

$$\text{Li}_{x}\text{C}_{6} + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_{2} \stackrel{\text{방전}}{\rightleftharpoons} \text{C}_{6} + \text{LiCoO}_{2}$$
 충전

양극의 구성요소

- 양극의 구성요소
 - 양극활물질(상대를 산화시키고 자신은 환원되는 물질), 도전재[양극활물질 ↔ 집전체(AI) 사이에 전자를 이동시키는 역할], 바인더(구성요소들 간의 결착력 제공) 및 집전체 (전자를 수집하는 역할)
- 양극활물질의 요구조건

- ex) PVdF [poly(vinylidene fluoride)]
- 리튬 이온과의 가역적 전기화학반응 수행
- 전해질에 대해 화학적 안정성
 - * 전해질에 용해되는 성질의 양극활물질은 용해된 후 분리막을 통하여 음극과 접촉할 가능성이 있으므로 실용전극으로 부적절
- 충전과 방전시 낮은 부피의 변화

※ 전기화학당량: 전기 화학 반응에서, 1쿨롱(C)의 전하량이 이동할 때 반응하는 원자 또는 원자단의 그램 수

- 빠른 충. 방전 속도
- 리튬에 대한 충분히 높은 환원전위 (표준환원전위가 높고 전기화학 당량이 작은 물질이 요구됨)
 - * 전위가 높은 F2, Cl2 기체는 전지 내부에 가두어 두기 어려워 실용전극으로 부적절
- 상기 요구조건에 부합하는 양극활물질: 주로 전이금속 산화물
 - 대표적인 양극활물질: LCO(LiCoO₂; lithium cobalt oxide), NMC(LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂), Li[NiCoAl]O₂(NCA), LMO(LiMn₂O₄; lithium manganese oxide, LFP(LiFePO₄; Lithium iron phosphate) 등 (초기에는 LCO가 가장 많이 사용되었으나, 최근에는 NMC 사용량이 증가하고 있음)
- 양극활물질의 충방전 반응
 - 방전반응: $Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiCoO_2$
 - ⇒ Li⁺의 intercalation(삽입)이 일어남: 리튬이온이 host structure의 빈자리로 들어가는 것을 의미
 - 충전반응: $LiCoO_2 \rightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^-$
 - ⇒ Li⁺의 deintercalation(탈리)이 일어남: 리튬이온이 host structure로부터 빠져 나오는 것을 의미

- LCO(LiCoO₂; lithium cobalt oxide)의 특징: 고전위, 고용량, 장수명, 고가격
 - LCO는 제조가 쉬워 대량 생산이 용이하고, 신뢰성이 높기 때문에 비싼 원료임에도 불구하고 현재 상용화된 리튬이차전지의 주요 양극재로 사용되고 있음
 - ⇒ 우수한 수명특성 및 고온성능을 가지고 있기 때문에 많이 사용되고 있는 양극재 중의 하나
 - ⇒ 최근 원재료(Co) 가격의 급격한 상승으로 인해 그 매력을 조금 상실하고 있는 상황
 - 800℃이상에서 합성할 경우 층상구조의 LCO가 형성되며, 상업적으로 응용되는 것은1,000℃ 이상의 고온에서 장시간 소성하여 입자의 크기를 10 μm이상으로 성장시킨 것을 사용
 - LCO 양극재는 밀도가 5.1 g/cm³으로 리튬이차전지 양극재 중에서 가장 높은 값을 보이므로 부피당 에너지 밀도가 높다는 장점이 있음
 - 높은 밀도로 인해 강도가 높으며, 소성 후 얻어진 LCO 덩어리를 분쇄하는 과정에서 기기의 마모에 의한 이물질 혼입가능성이 크기 때문에 불순물 관리에 주의 필요
 - LCO를 양극 재료로 사용할 경우 비교적 평탄한 충전 곡선을 가지며, 비전도도(conductivity)가 크므로 (실온에서 10⁻²~1 S/cm) 도전재인 탄소의 함량이 적어도 되고, 고용량, 고에너지 밀도, 뛰어난 충. 방전 가역성 등의 특성을 보임. ※ S/cm = 비전도도(conductivity)의 단위로서 비저항(resistivity)의 역수를 의미※ 구리 금속의 비전도도: 5.98x10⁵ S/cm
 - 이론용량은 274mAh/g이지만 실제용량은 140mAh/g 정도(이론용량의 약 51%)를 보임과 동시에 우수한 충. 방전 가역성을 보이며,
 - 또한, 이론 에너지 밀도는 1070Wh/kg이며 평균 작동전압은 3.9V로 비교적 높은 값을 가지는 우수한 전기 화학적 특성을 보임 ※ LCO의 이론 에너지밀도 = 3.9V x (274x10⁻³)Ah/g x 10³g/1kg ≒ 1070 Wh/kg

```
• Ni^{3+} \rightarrow Li : Ni : O = 1 : 1 : 2
• Ni^{2+} \rightarrow Li : Ni : O = 0 : 1 : 1
```

- LiNiO₂(Lithium nickel dioxide)의 특징: 고용량, 낮은 안정성 (저수명)
 - 70% 이상의 리튬이 가역적인 반응에 참여할 수 있어서 대표적인 고용량 재료임
 - LiNiO $_2$ 는 구조적으로 LiCoO $_2$ 와 매우 유사하나 한가지 차이점은 Ni은 3가의 원자가 보다는 2가를 선호하는 경향이 있어서 합성과정에서 정확한 상을 구현하기가 쉽지 않음
 - ⇒ LCO는 화학양론 조성의 LiCoO₂가 안정적으로 형성되지만, LiNiO₂의 경우에는 Li_{1-x}Ni_{1+x}O₂가 형성되어 일부의 Ni이 2가로 존재하면서 층상구조에서 리튬층을 차지하게 되어 전기화학적특성을 저하시킴
 - ⇒ 또한, Ni²⁺는 리튬의 이동을 방해할 뿐만 아니라 비가역을 크게 증가시켜 가역용량을 감소시킴
 - LiNiO $_2$ 는 충전과정에서 다양한 종류의 상변화를 겪게 되기 때문에 구조적인 안정성이 크게 저하되어 수명특성도 좋지 않음
 - Ni의 일부를 Co로 치환하여 상기 문제점을 일부 해결하였으나, 여전히 리튬층에서 Ni²⁺를 형성하기 때문에 양산규모의 합성이 용이하지 않은 상황임
 - 이러한 단점에도 불구하고 Ni계는 높은 에너지 밀도를 가지고 있기 때문에 고용량화에 유리한 장점을 지니고 있어 Co가 도핑된 LiNiO₂ [Li(Ni_{1-x}Co_x)O₂]가 지속적으로 연구되고 있음
 - 또한, 제2의 전이금속 이온을 추가적으로 도핑한 $Li[NiCoM]O_2(M은\ AI,\ Mn\ 등)$ 가 개발되어 단일 전이금속을 포함하는 소재의 단점을 극복해 가고 있음

- LiMn₂O₄(LMO; lithium manganese oxide)의 특징: <mark>고안전성, 저가격, 용량의 한계</mark>, Mn 용출에 의한 고온성능 취약
 - 층상구조인 LCO와는 달리 스피넬(spinel) 구조를 취함
 - 장점
 - ⇒ Mn은 자원이 풍부하여 가격이 저렴하고 환경 친화적이며,
 - ⇒ 구조의 안정성으로 인해 전지의 안전성이 우수 (LCO와는 달리 과충전시에도 지속적인 리튬방출이 없어 전지의 안정성이 우수)

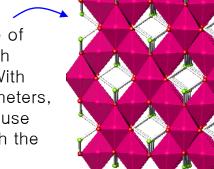
⇒ 따라서, 하이브리드 전기자동차(HEV: hybrid electrical vehicle)와 같은 고안전성 전지에 적합한 재료

- 단점

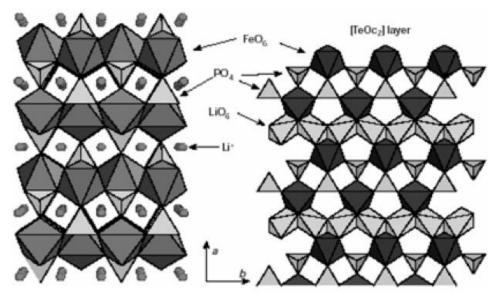
- ⇒ 고온에서의 Mn이 용출되어 방전시 전극표면의 불균형화 반응(disproportionation, 2Mn³⁺=Mn²⁺ + Mn⁴⁺)에 의해 Mn²⁺가 생성됨
- ⇒ Mn²⁺는 산성인 전해액에 용해되어 활물질의 양을 감소시키며
- ⇒ 용해된 Mn²⁺는 음극에 전착(Mn 금속으로 석출) 되어 리튬 이온의 이동을 방해하거나,
- ⇒ 전해액의 환원 분해를 야기시켜 성능을 급격히 저하시킴
- ⇒ 특히, 고온에서 과충전시 용량 감소가 크게 일어 나는 것은 이러한 촉매반응이 촉진되기 때문임
- 상기 단점을 해결하기 위해 Mn의 일부를 Al 등으로 치환하여 고온성능을 더욱 향상시켜 고출력 등의 특성을 필요로 하는 HEV용 전지에 적용하고 있음

LiMn₂O₄. The green atoms are Lithium, the pink atoms are Manganese, and the red atoms are oxygen

Extended structure of LiMn₂O₄ shown with MnO₆ polyhedra. With larger lattice parameters, the Li ions can diffuse more freely through the structure



- LiFePO₄(LFP; Lithium iron phosphate)의 특징: 저가격, 고안전성, 낮은 전압
 - 층상구조인 LCO와는 달리 올리빈(olivine) 구조를 취함 (그림 참조)
 - 장점
 - ⇒ 철(Fe)은 가장 풍부한 금속 중의 하나로서 Co 보다 훨씬 저가이며 환경 친화적인 금속
 - ⇒ 열 안정성이 우수
 - ⇒ LCO 보다 낮지만 약 3.4 V의 전압을 얻을 수 있음
 - 단점
 - ⇒ 전기 전도도가 상당히 낮음. 이는 PO₄²⁻와 같은 다중산 음이온을 포함한 재료들의 일반적인 특징
 - ⇒ 충방전 시 심각한 분극 현상이 일어날 수 있을 뿐만 아니라 전극 내에서 도전재의 균일성이 확보되지 않으면 용량이 급격하게 저하
 - ⇒ LiFePO₄ 입자의 전도성을 높이기 위해서 입자크기 조절, 탄소막의 표면 코팅, Nb 등과 같은 원소를 도핑하는 방법 등이 적용



올리빈 LiFePO4의 구조

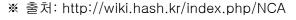
- Li[NiCoMn]O₂(NCM 혹은 NMC)의 특징: Co의 부분적 대체로 저가격, Ni 사용에 의한 용량 향상 & Mn 사용에 의한 안정성 향상
 - Ni, Mn 및 Co를 바탕으로 한 3성분계는 단일성분의 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ 및 $LiMn_2O_4$ 각각의 장점을 지닌 재료로서,
 - 안전성과 수명 및 가격측면에서 많은 이점이 있기 때문에 활발하게 연구되고 있는 재료
 - 3성분계 양극재료는 각 구성 성분들의 함량에 따라 다른 특성과 구조를 보임 (다음 페이지 그림 참조)
 - 각 성분이 동일하게 첨가된 Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂(NCM 333 or NCM111)의 3성분계는 최근 성공적으로 상업화되어 사용되고 있는 재료
 - ⇒ 이 재료는 구조적으로 LiCoO₂와 동일한 층상구조를 이루고 있지만, super lattice라는 거대 구조로 이루어져 있어서 구조적으로 안정하여 높은 전압에서 구동하여도 성능이 우수
 - ⇒ 이 재료는 용량이 약 152mAh/g(4.25V vs Li+/Li) 정도이고,
 - ⇒ 밀도가 4.75 g/cc로 LiCoO₂에 비해 다소 작기 때문에 전극밀도에서 약간 부족하지만 최근 고출력을 요구하는 응용분야가 증가함에 따라 새로운 분야로의 응용이 기대되고 있음
 - 3성분계 중에서 상용화된 또 다른 재료로서 Li[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]O₂(NCM 523), Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂ (NCM 622) 및 Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ (NCM 811)가 있음
 - * A superlattice is a periodic structure of layers of two (or more) materials. Typically, the thickness of one layer is several nanometers. It can also refer to a lower-dimensional structure such as an array of quantum dots or quantum wells

- Li[NiCoAl]O₂(NCA)의 특징: Co의 부분적 대체로 저가격, Ni 사용에 의해 용량향상 및 Al 사용에 의해 출력특성 향상
 - LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂ (0.1≤x≤0.4, 0.1≤y≤0.005)의 조성범위에서 연구되고 있으며, 층상구조를 나타냄
 - NCM 삼원계 소재에서 Mn 대신에 AI으로 치환한 양극활물질이며, NCA 811 (Ni:Co:AI의 비율이 8:1:1)이 상용화 됨 (NCM 622 보다 에너지 밀도가 더 높음)
 - 니켈 비율이 커서, 배터리의 용량(에너지 밀도)이 높지만 안정성은 낮은 단점이 있으므로, 중대형 배터리셀에는 거의 사용되지 않고 소형 배터리용으로 주로 이용되고 있음
 - NCM, LMO 등 다른 소재에 비해 에너지 밀도와 출력이 높은 장점이 있으므로, 고출력을 요구하는 전동공구용에 적용. 향후 전기차용으로 확대하기 위해서는 안정성 개선이 요구됨
 - NCA의 단점은 NCM에 비해 수명이 짧음. 일반적으로 Ni의 함량이 높을 수록 수명은 짧음

양극활물질에 사용되는 금속원소의 특징



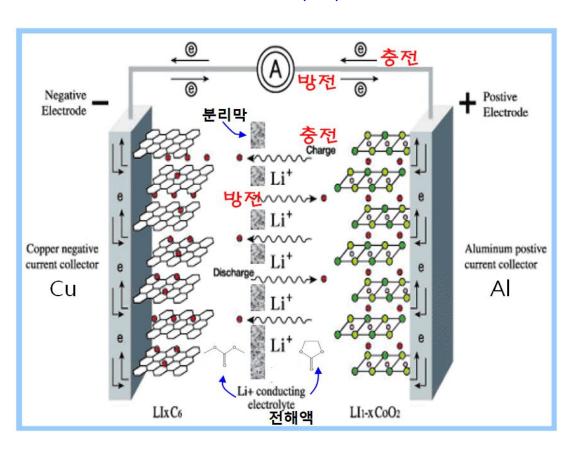
※ 출처: https://tristanchoi.tistory.com/86





음극의 개요

- 음극활물질: 탄소계 재료가 주로 이용되며, 이차전지 전체 재료비중의 약 10~20%를 차지
- \odot 방전과정: 음극활물질로부터 전자와 리튬이온을 방출 (리튬의 산화반응: $\mathrm{Li_xC_6} \to \mathrm{C_6} + \mathrm{xLi^+} + \mathrm{xe^-}$)
 - 전자는 집전체(Cu)→외부회로→양극쪽으로 이동, 리튬이온은 전해액을 거쳐 양극으로 이동
- \bigcirc 충전과정: 음극활물질이 전자와 리튬이온을 받아 들임 (리튬이온의 환원반응: C_6 + xLi^+ + $xe^- \rightarrow Li_xC_6$)
 - 양극 →외부회로→집전체(Cu)로부터 전자를 받아들이고 전해액으로부터는 리튬이온을 받아들임



* 요약: 음극활물질은 Electro chemical Series 에서 보다 음의 값 전극준위(낮은 표준환원전위)를 가지는 전극재료로서, 방전(충전) 반응 때 산화(환원)되는 Electroactive Species를 지칭하는 것으로, 방전반응에 의해 음극활물질(탄소)로 부터 리튬 이온이 탈리하여 양극활물질 내로 흡장되고, 역으로 충전 반응에서는 양극활물질에 흡장되어 있는리튬 이온이 탈리하여 음극활물질(탄소)내로 흡장됨

※ 방전과정

- 산화전극(Anode, 음극): Li_xC₆ → C₆ + xLi⁺ + xe⁻
- 환원전극(Cathode, 양극): Li_{1-x}CoO₂ + xLi⁺ + xe⁻ → LiCoO₂
- Overall Reaction: $Li_xC_6 + Li_{1-x}\hat{C}oO_2 \xrightarrow{} C_6 + LiCoO_2$
- ※ 충전과정: 상기 방전과정의 역반응이 진행

$$\text{Li}_{x}\text{C}_{6} + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_{2} \stackrel{\text{방전}}{\rightleftharpoons} \text{C}_{6} + \text{LiCoO}_{2}$$

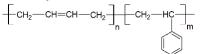
※ 흡장(吸藏): 기체가 고체에 흡수되어 고체 안으로 들어가는 현상



음극의 구성요소

ex1) PVdF [poly(vinylidene fluoride)] ex2) SBR (styrene butadiene rubber) + CMC (carboxymethyl cellulose)





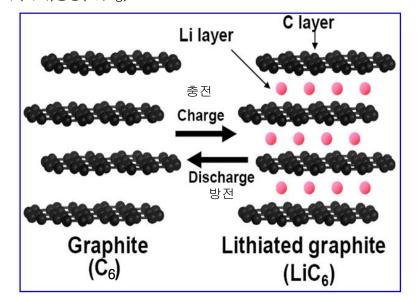


○ 음극의 구성요소

- 음극활물질(방전시 상대를 환원시키고 자신은 산화되는 물질, 탄소계 소재), 도전재[음극활물질 ↔ 집전체 사이에 전자를 이동시키는 역할, 카본블랙], 바인더(구성요소들 간의 결합력 제공) 및 집전체 (전자를 수집하는 역할, Cu)

** 전지의 용량(Ah/kg): 어떤 이차전지용 활물질의 이론용량: 1F(전자 1몰이 갖는 전하량)를 해당 물질의 몰질량(g/mol)으로 나눈 값
 ** 에너지 밀도 (Wh/kg) = 기전력(V) x 전지의 (가역)용량(Ah/kg)

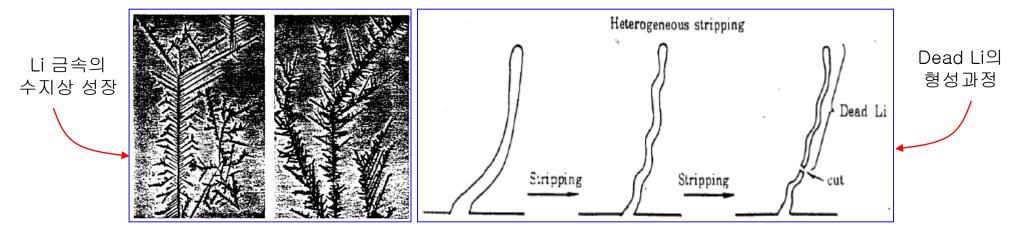
- 음극활물질의 요구조건
 - 리튬 금속의 표준전극 전위에 근접한 전위를 가져야 하고,
 - 부피당, 무게당 에너지 밀도가 높아야 하며,
 - 뛰어난 사이클 안정성(높은 쿨롱 효율)을 확보되어야 하고,
 - 고속 충. 방전(rate capability)에 견딜 수 있어야 하며,
 - 안정성이 보장되어야 함.
- 상기 요구조건에 부합하는 음극활물질: 탄소질 재료
 - 대표적인 음극활물질: hard carbon, soft carbon, artificial graphite(인조흑연), natural graphite(천연흑연), LTO (Li₄Ti₅O₁₂) 등
- 음극활물질의 충방전 반응
 - 방전반응: $\text{Li}_{\text{x}}\text{C}_6 \rightarrow \text{C}_6 + \text{xLi}^+ + \text{xe}^-$
 - ⇒ Li⁺의 deintercalation이 일어남: 리튬이온이 음극활물질로부터 빠져 나오는 것을 의미
 - 충전반응: C_6 + xLi⁺ + xe⁻ → Li_xC₆
 - ⇒ Li⁺의 intercalation이 일어남: 리튬이온이 음극활물질의 빈자리로 들어가는 것을 의미



Li-intercalation in graphite

※ 출처: 박철민(금오공과대학교), 고용량 리튬이차전지용 전극소재 (세미나 발표자료)

- Li 금속은 환원전위가 매우 낮고(SHE 기준 -3.045V), 중량(3860 mAh/g) 및 체적(2062 mAh/cm³)에 대한 비용량이 커서 이상적인 음극활물질임 → 일차전지의 음극활물질로 상용화 되어 있음
- 초기 리튬이차전지의 음극은 금속 리튬을 사용하였으나, 리튬 금속의 안정성 및 가역성 등이 문제
- Li 금속의 낮은 안정성 문제: 리튬은 충전시 수지상(樹枝狀, dendrite) 또는 침상의 형태로 리튬 금속 표면에 전착(electrodeposition)되며, 수지상으로 성장한 리튬은 separator를 뚫고 양극과 접촉하여 내부의 단락(short)이 발생
 - 이러한 단락은 급격한 반응을 유발시켜 전지의 폭발을 초래할 수도 있음
 - 수지상 성장은 전류 밀도가 클수록 활발해짐으로 고속 충전이 필요한 전지에서는 리튬 금속을 사용할 수 없다는 단점이 있음.
- 충전과정을 통해 전해질에 있는 리튬 이온이 음극인 리튬 금속에 전착(electrodeposition)된 후, 방전(산화) 과정을 통해 이중 일부 만이 다시 전해질로 용해 됨
 - 즉, 충전과정을 통해 전착된 리튬 중 일부만이 방전과정에 다시 사용될 수 있기 때문에 용량감소를 막기 위해서는 상대적으로 많은 양의 리튬이 필요함.
- 수지상 Li 금속이 방전시 떨어져 나가는 문제 발생 → dead Li의 생성 → 용량감소



※ 출처: 박철민(금오공과대학교), 고용량 리튬이차전지용 전극소재 (세미나 발표자료).



탄소계 재료(I)

- 음극활물질로 탄소계 재료의 적용 배경
 - Li 금속 사용시 문제가 된 안정성을 증대하기 위한 다양한 방법이 시도 되었으며, 그 중의 하나가 음극활물질을 양극 재료와 같이 리튬을 intercalation/deintercalation 시킬 수 있는 물질을 사용하는 방법임.
- 음극활물질의 요건들을 모두 충족시킬 수 있는 가장 좋은 재료가 탄소계 재료임
 - 리튬과의 전기화학 반응전위가 리튬 금속에 가까운 값을 가짐
 - ⇒ 표준수소전극 대비 약 -2.9V의 전위값 (리튬이차전지의 전위가 다른 전지보다 높은 이유)
 - 탄소계 재료는 부피 변화가 적고 가역성이 뛰어나며, 가격면에서 유리
 - 활물질로 사용되는 탄소질 재료로는 hard carbon, soft carbon, artificial(synthetic) graphite, natural graphite가 있으며, 이외에도 coke, pitch 등이 있음
- 음극활물질을 리튬금속이 아닌 탄소계 물질을 사용하면 용량 면에서는 손실이 있지만, 안정성과 가역성에서 많은 이점이 있음
 - 372mAh/g의 이론적 용량(결정질 흑연 기준)을 나타냄
 - 비정질 탄소인 coke를 음극으로 사용하면 용량은 흑연에 비해 떨어 지지만 다양한 전해질을 사용할 수 있다는 이점이 있어 전류를 키울 수 있는 장점이 있음.
- 탄소계의 경우 리튬을 함유할 수 있는 양을 나타내는 방법으로 Li_xC_6 (0 < x < 1)에서 x값을 이용하는데, 이 값은 탄소의 처리 조건에 따라 다른 값을 나타냄.
 - 대체적으로 가역적으로 리튬 이온이 탄소에 출입할 수 있는 양은 x의 값이 0에서 0.7까지로 알려짐
 - 탄소의 용량에 영향을 주는 인자로는 입자의 표면구조, 결정구조, 열처리 조건 등으로 알려짐
- ※ Graphite의 이론용량: (26.806Ah/mol)/(72.066g/mol) = 0.372 Ah/g (C₆당 1개의 Li 기준)
- ※ Li의 이론용량: 3.860 Ah/g

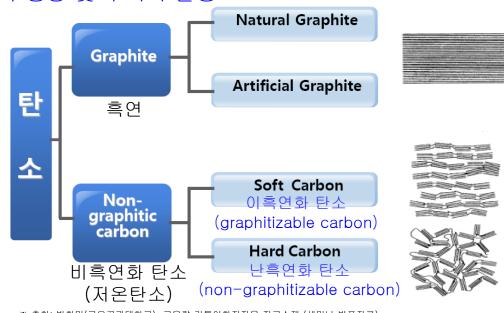


탄소계 재료(II)

- 저온 카본(탄소) 혹은 비흑연화 탄소: 사용 전구체와 열처리 온도에 따라 용량 상이
 - hard carbon (난흑연화 탄소; non-graphitizable carbon)
 - ⇒ 2500 ℃ 이상에서의 열처리에도 흑연(graphite) 구조로 전환이 되지 않는 탄소계 재료(탄소층들이 강하게 얽혀 있고 결정의 크기가 매우 작아서 구조적 무질서도가 큼 → 열처리 해도 흑연화를 위한 결정구조 재배열이 어려움)
 - ⇒ 리튬의 삽입 및 탈리 반응동안 체적변화가 거의 없음(리튬이 존재할 수 있는 미세공간이 크기 때문)
 - ⇒ 기계적 물성이 강하기 때문에 하드 카본이라 함
 - soft carbon (이흑연화 탄소; graphitizable carbon)
 - ⇒ 열처리에 의해 흑연(graphite) 구조로 전환이 가능한 탄소계 재료 (탄소층 평면들이 비교적 서로 평형하게 배열된 구조 → 열처리에 의해 쉽게 결정질 흑연화가 진행)
 - ⇒ 기계적 물성이 연하기 때문에 소프트 카본이라 함
 - ⇒ 리튬의 삽입 및 탈리 반응동안 10% 정도의 체적 팽창 및 수축이 발생

○ 흑연(graphite) 소재

- 결정성이 잘 발달된 구조를 취함
- 인조흑연(일본 기업 장악)과 천연흑연이 있음
- 이론용량 372mAh/g
 - ⇒ 현재 상용화된 소재는 360mAh/g 수준으로 향후 용량 향상은 기대하기 어려움
- 리튬의 삽입 및 탈리 반응동안 10% 정도의 체적 팽창 및 수축이 발생
- ※ 결정질 탄소 = 흑연 = graphite
- ※ 반결정질 탄소 = carbon black
- ** 비결정질 탄소 = carbon black에 비해 낮은 결정성과 낮은 탄소의 비율을 가지며, 활성탄, coal(석탄), char, coke, soot(거을음) 등이 해당될 수 있다.



※ 출처: 박철민(금오공과대학교), 고용량 리튬이차전지용 전극소재 (세미나 발표자료).

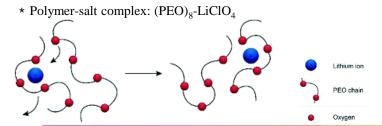


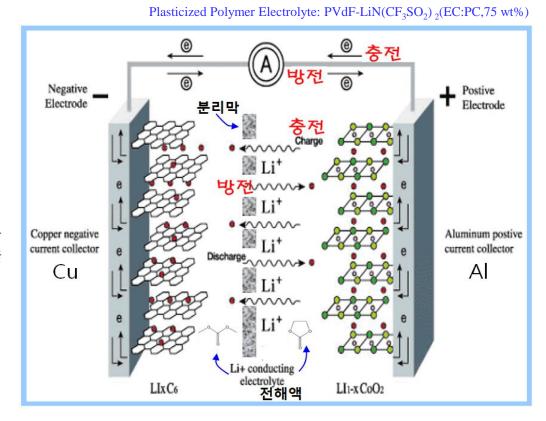
4. 전해질 소재

- 전해질(electrolyte): 이온을 전달하는 매개체이며, 일반적으로 용매, 리튬염 및 첨가제로 구성
 - 액체전해질(liquid electrolyte): 용매가 액체인 경우 (일반적으로 전해액이라는 용어로도 불리고 있음)
 - 고체전해질(solid electrolyte): 용매가 고분자 혹은 무기화합물인 경우

Polymer-salt complex: (PEO)₈-LiClO₄

- ⇒ 고분자전해질(polymer electrolyte): 용매가 고분자인 경우 혹은 염의 형태를 가진 고분자인 경우
 - ·고체 고분자 전해질: 금속염과 이를 해리시킬 수 있는 고분자(극성기를 가져야 함)로 구성
 - · 가소화된(겔형) 고분자 전해질: 금속염, 유기용매(가소제), 극성기를 갖는 고분자로 구성.
- ⇒ 세라믹 전해질: Li을 포함하는 금속황화물계, 금속산화물계 등의 무기 전해질
- 이차전지에서의 액체전해질; 전지의 충방전시 양극 및 음극의 전기화학적 반응에 의해서 생성되는 Li-ion의 이동매체(전도체)로서의 역할을 함.
- LIB용 액체전해질: Cyclic Carbonate계와 Linear Carbonate계 유기용매 3-5종 혼합 용매에 LiPF₆ 등의 Lithium Salt와 첨가제를 용해시킨 것임. * LIB: lithium ion battery
- * 전해액 = 전해질(이온 제공물질) + 용매
 - 엄밀한 의미에서 전해질은 용매에 용해되어 이온 종을 형성할 수 있는 염(salt)을 의미하며, 이러한 염이 용매에 용해된 용액을 전해액이라고 함
 - 그러나, 관습적으로 '전해액'을 '전해질'로 칭하는 경우도 많음





○ 액체 전해질(전해액)의 요구조건

- * 1 cP = 1 mPa·s (1.0 x 10⁻³ Pa·s) = 1.0 x 10⁻³ N·s/m²
- 이온 전도도 높아야 한다. (상온에서 최소 10⁻³ S/cm 이상)
 - ⇒ 유기용매의 이온 전도도는 수용액의 그것에 비해 현저히 낮으며, LIB의 충방전 속도를 제한하는 주원인 중 하나임
 - ⇒ 전해액의 이온 전도도를 높이면, LIB의 출력특성을 향상 시킬 수 있고, 활물질의 충진양을 증가시킬 수 있으므로 전지의 체적 당 용량을 증가시킬 수도 있음
 - ⇒ 이온전도도는 전해액의 점도(1 cP이하 요구)와 유전상수(20 이상 요구)에 크게 의존하며, 각각 이온의 mobility와 리튬염의 해리도 (즉, 자유 이온의 수)를 결정하는 주요 인자이기 때문
- 전극에 대한 화학적, 전기화학적 안정성이 높아야 한다.
 - ⇒ 양극과 음극이 약 4V 정도의 큰 전위 차이를 보이는 LIB는 높은 전기화학적 안정성을 갖는 전해액이 요구됨
 - ⇒ 양극/음극에서 전해액이 전기화학적으로 산화/환원되는 반응이 일어나면, LIB의 용량 손실 및 수명 열화를 유발
 - ⇒ carbonate계 용매의 경우 음극에서 환원 분해반응에 의해 SEI를 형성하며 이는 보호막 기능을 하므로 추가적인 분해반응을 막는 역할을 함 ※ SEI (solid electrolyte interface or solid electrolyte interphase)
- 사용 가능 온도범위가 넓어야 함. 즉, 낮은 응고점(freezing point) 및 높은 비점(boiling point)이 요구
 - ⇒ 휴대용 전자기기 기준으로 -20~60 ℃ 온도영역에서 전해액의 요구조건이 충족
 - ⇒ EC와 같은 높은 응고점(36.4℃)을 가지는 용매는 저온특성을 저하시키므로, 낮은 응고점을 갖는 PC, DMC, EMC등과 혼합하여 응고점을 제어
- 안전성이 우수해야 한다. (무독성, 난연성 혹은 불연성일 것)
- 가격이 저렴해야 한다.
- ※ S/cm (Siemens per Centimeter) : 물질 자체의 고유한 전도도 즉, 비전도도(conductivity, specific conductance)를 나타내는 단위
- ※ Siemens는 회로 저항을 나타내는 Ohm(Ω)의 역수를 의미하며, Conductance (전도도)의 단위 임. 저항의 역수 값이기 때문에 Siemens 값이 크면 저항이 작다는 의미, 저항이 작다는 것은 바로 전기를 잘 통한다(Conductance가 크다)는 의미임. 따라서 Siemens값이 크면 전기전도가 잘 된다는 의미
 - 저항=전압/전류(R=V/I): 도체 양끝의 전압이 1 Volt 걸려 있고, 전류 1 Ampere가 흐를 때 그 도체의 저항은 1 Ω이 되며, 또한 도체의 전도도는 1/Ω 즉 1S가 됨



※ 물의 전기분해

산화전극(산화 반응): $2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^ E^\circ = +1.23V$ $E^\circ_{\overline{D}} = E^\circ_{\overline{D}} = E$

○ 전해액용 용매

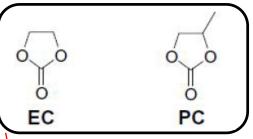
- 유기용매 사용
 - ⇒ 리튬이온전지는 통상 4.1 4.2V를 상한으로서 설계되어 있으며, 이와같이 높은 전압에서는 물의 전기분해가 일어 날 수 있으므로 물을 용매로 사용하는 것이 불가능
 - ⇒ 따라서, 높은 전압에서 견딜 수 있는 전해액으로서 유기용매를 사용 함
- 고유전율의 유기 용매사용
 - ⇒ 고유전율 용매에서는 이온의 해리도가 크기 때문에 많은 리튬이온이 존재하는 것이 가능
 - ⇒ 또한, 유전율이 높은 용매는 리튬이온을 용매화(solvation)하는 힘이 크기 때문에 리튬이온은 용매에 둘러 쌓여 있는 상태로 존재하며, 따라서 음이온에 의한 간섭이 작게 되고 리튬 이온이 안정적으로 존재
 - ※ 유전율 (Permittivity): 유전체(誘電體)의 성질을 나타내는 값으로서, 물질이 전기 분극을 일으키는 능력.즉 외부전계에 의한 전기분극으로 전기 쌍극자 형성이 어느 정도 일어나는가의 척도
 - → 이는 물질이 전하를 저장할 수 있는 능력으로 해석할 수 있다.[단위: F/m(Farad per meter)]
 - ※ 비 유전율 or 유전상수 (relative permittivity or specific dielectric constant) ϵ_r \rightarrow 어떤 유전체의 유전율(ϵ)과 진공 유전율[ϵ 。 = 8.854x10⁻¹² (F/m)]의 比 ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon$ 。)
- 용매의 종류
 - ⇒ 일반적으로 cyclic carbonate는 고유전율/고점도의 특징을 보이는 반면, linear carbonate는 저유전율/저점도를 나타낸다. 유전율이 높을수록 리튬염의 용해/해리 측면에서 유리하지만, 점도는 낮을수록 이온의 mobility 관점에서 바람직하다.
- ⇒ 따라서, 거의 모든 LIB용 전해액은 cyclic carbonate와 linear carbonate 각각 1종 이상의 혼합 용매를 사용
- ⇒ 산업적으로 3~5종 혼합용매를 사용하는 것이 일반적임, 즉, 높은 유전율을 갖는 EC, PC와 낮은 점도인 DMC, EMC, DEC 등을 혼합한 것이 일반적임

4. 전해질 소재

구성요소: 유기용매 (II)

유기용매의 종류별 특징

Cyclic carbonate



주용매 (유전율이 높아서 리튬염을 효과적으 로 해리시키는 역할, 점도가 높아서 이온 이동 도는 낮음)

· Linear (or chain) carbonate

부용매 (유전율이 낮아서 리튬염을 효과적으 로 해리시키지는 못하지만, 점도가 낮아서 이 온 이동도는 높음)

FP/°C Solvent BP/℃ n/cP ϵ_r 고온성능 저온성능 0.585 DMC 3.12 0.5 90 **EMC** 2.4 0.65 -55107 DEC 2.82 0.748 -43126.8 **PMC** 2.8 0.75 131 -4364.92 2.53 241 PC -49EC 89.6 1.85 36.4 248 (40°C)

※ 출처: 김상필, 리튬이차전지용 전해액/첨가제 제조공정 및 저비용전략 (발표자료), 2012.09.21.

* 1 cP = 1 mPa·s (1.0 x 10⁻³ Pa·s) = 1.0 x 10⁻³ N·s/m²

* Ethylene Carbonate(EC), Propylene Carbonate(PC), Dimethyl Carbonate(DMC), Ethyl methyl Carbonate(EMC), Diethyl Carbonate(DEC)



Solvated EC

4. 전해질 소재

구성요소: 리튬염

Lithium hexafluorophosphate

Li⁺

○리튬염

- 역할 및 특성

- ⇒ LIB용 전해액에 리튬 이온을 제공하는 역할
- ⇒ 리튬염의 특성은 음이온에 의해 크게 좌우되며, 일반적으로 음이온의 크기가 클수록 해리가 잘되는 장점이 있는 반면, 전해액의 점도를 높이는 경향이 있다.
- 리튬염의 종류 및 농도: Inorganic Li salts [LiPF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiBF₄] 및 Organic Li salts [LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂]가 있으며, 적정 농도는 0.85~1.3M
- LiPF₆의 특성(가장 많이 사용되는 리튬염)
 - ⇒ LiPF₆는 열적으로 불안정하며 미량의 수분과 반응하여 HF를 생성하고, 생성된 HF가 전지성능에 영향을 주는 단점이 있다.
 - ⇒ 그러나 이러한 단점에도 불구하고 높은 용해도와 이온 전도도 때문에 현재 대부분의 LIB용 전해액은 LiPF₅를 채택하고 있음
 - ⇒ 최근, 많은 연구자들이 LiPF₆를 대체하기 위해 일부 F기가 알킬기로 치환된 염이나, 이미드계 혹은 붕소계 등의 신규염을 개발하기 위한 노력들을 하고 있지만 아직까지 성공적인 결과는 없음
 - ⇒ LiPF₆를 능가하는 대체물 개발은 쉽지 않지만 성공할 경우의 파급효과는 클 것으로 예측

Properties	LiPF ₆	LiBF ₄	LiCF ₃ SO ₃	Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N	LiCIO ₄
solubility	0	0	0	0	0
Ion Conductivity	0	0	Δ	0	0
Low Performance	0	Δ	Δ	0	0
High Stability	Х	0	0	0	Х
Al suitability	0	0	×	×	0
Cu suitability	0	0	0	0	0



지방대학활성화사업단

- 첨가제 적용에 의한 기능성 전해액
 - 이온 이동이라는 주된 역할 이외에 전지의 부족한 성능을 보완하거나 안전성을 향상시키는 등의 부가 기능이 더해진 전해액을 기능성 전해액 (functional electrolyte) 이라 함
 - 기능성 전해액을 구현하는 주된 방법은 적절한 첨가제를 사용하는 것
 - 기능성을 갖는 용매나 리튬염을 사용하는 방법도 있지만, 용매와 염의 변경은 전해액의 기본물성 변화를 수반할 뿐만 아니라, 이에 대한 선택의 여지 또한 많지 않음
 - 기능성 첨가제의 경우 보통 전해액 전체 대비 수 % 정도의 소량만이 사용되므로 전해액 기본물성에 큰 변화를 주지 않으며, 또한 다양한 화합물들이 사용될 수 있는 장점이 있음
 - 첨가제의 주된 역할
 - ⇒ (1) 전국/전해액 계면특성에 영향을 주는 첨가제로서, 양국이나 음국 표면에서 전기화학적 혹은 물리화학적으로 반응 또는 흡착을 통해 일종의 보호막(SEI)을 형성하여 전지의 열화를 억제 하거나 안전성을 향상시키는 등의 역할 ※ SEI (solid electrolyte interface or solid electrolyte interphase)
 - ⇒ (2) 전해액 자체의 특성을 향상시키는 첨가제로서, 용매나 리튬염에 직접 작용하여 안정성이나 이온 전도도를 높이거나, 혹은 전해액의 안정성을 저해하는 불순물 (수분, HF, 기타 부산물)을 제거하는 역할을 담당
 - 전극/전해액 계면특성에 영향을 주는 기능성 첨가제의 예

 - ⇒ 최근, VC가 음극뿐만 아니라 양극에서도 보호막을 형성하고, 전해액의 산화 부반응을 억제한다는 보고도 있음
 - ⇒ VC에 대한 특허권은 일본 미쯔비시 화학이 소유하고 있으며, 미쯔비시 화학은 VC 특허를 바탕으로 지난 십수년간 LIB용 전해액 시장에서의 핵심기업으로 인식됨



(1.40 V)

VC

4. 전해질 소재

구성요소: 첨가제 (II)

○ 기능성 전해액용 첨가제의 종류 및 기능

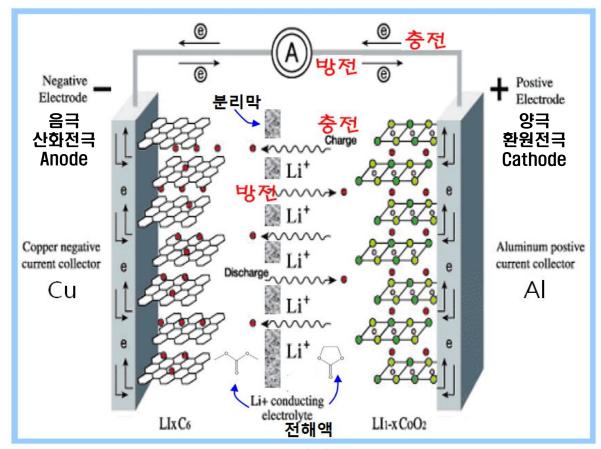
Item	Function
Swelling Suppression (Initial Gas generation suppression) 초기가스 억제제	전지내에서 전해액과 음극사이의 반응(특히 초기 충전시)으로 인하여 전해액이 분해되면서 가스가 발생되어(고온에서 발생량이 더 많음) 전지가 부풀어지는 현상이 발생하는데 이 현상을 swelling 이라고 함. 이 현상을 억제하기 위하여 충전 초기에 음극 표면에 SEI 피막을 형성하여 가스 발생을 억제함. Ex. VC, PS, VS, VEC etc
Overcharge Protection Additive 과충전 방지제	전지가 분해 전압(ex. 5V 이상) 이상으로 과충전이 되었을 때 전해액이 분해되면서 엄청난 열과 가스발생으로 전지가 폭발하는 경우가 있음. 이를 방지하기 위하여 이상충전상태에서 전해액에 첨가되는 첨가제의 화학반응으로 인하여 전지 내부에서 전류 흐름을 차단하여 폭발등을 방지함. Ex. DFA, BP, CHB etc
Wettability Enhancement	전극 및 분리막 간에 전해액 젖음성을 향상 Ex) TOP, TBP
Cycle performance 개선	수명 및 안전성 특성 개선 Ex.) FEC
Cathode 열안정성	양극 열안정성 개선 Ex.) SUCCINIC NITRILE
Flammable Retardant 난연성 첨가제	대용량 전지의 경우, 전지 내부의 이상 현상으로 인하여 전지의 발화 및 폭발이 일어날 수 있는 아주 위험한 상황에서 전해액에 첨가되는 첨가제의 화학반응으로 난연의 효과를 발생하여 전지의 발화 및 폭발을 방지하여 안전성을 높일 수 있음. (ex. TTFMT, TMP, HMPN)

※ 출처: 김상필, 리튬이차전지용 전해액/첨가제 제조공정 및 저비용전략 (발표자료), 2012.09.21.



5. 분리막 소재

○ 분리막: 음극과 양극 사이에 설치되어, 음극과 양극의 물리적 접촉에 따른 전기적 단락(electrical short)을 방지하며, 전해액(질)을 담지하여 전지 작동 중에 리튬 이온을 자유롭게 이동시키며, 온도 상승시에는 리튬이온의 이동을 차단시키는 고분자 필름



 $\text{Li}_{\mathbf{x}}\mathbf{C}_{6} + \text{Li}_{1-\mathbf{x}}\mathbf{CoO}_{2} \stackrel{\text{b}}{\rightleftharpoons} \mathbf{C}_{6} + \text{Li}\mathbf{CoO}_{2}$ 충전

※ 담지하다: '담아서 포함되어 있다'는 의미

※ 방전과정

- 산화전극(Anode, 음극)

: $Li_xC_6 \rightarrow C_6 + xLi^+ + xe^-$

- 환원전극(Cathode, 양극)

: $Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiCoO_2$

- Overall Reaction

: $Li_xC_6 + Li_{1-x}C_0O_2 \rightarrow C_6 + LiC_0O_2$

※ 충전과정: 상기 방전과정의 역반응이 진행

5. 분리막 소재

분리막의 역할

- 분리막의 역할
 - 음극과 양극의 전기적 단락 방지 역할
 - 전지 작동(충전 및 방전)중에 리튬 이온의 이동통로의 역할
 - 온도 상승시 리튬이온 이동을 정지시키는 역할
 - ⇒ 상용화된 제품들은 0.03~1µm의 기공 크기, 30~50%의 기공도(porosity)를 가지며, 낮은 용융 온도(melting point)에 기인하여 전지의 온도가 증가할 경우 고분자 분리막이 용융되면서 기공을 막아 리튬이온 이동을 정지시킴
 - ⇒ 즉, 충전된 전지에서 내부 단락 등의 이상 거동으로 인해 전지 내부의 온도가 급격히 증가할 경우, 분리막이 용융되어 다공성 기공을 막음으로써 리튬이온 이동을 정지시키고 전지 반응 및 발열 반응을 지연시켜 전지의 안전성을 확보
 - ⇒ 폴리에틸렌은 약 135℃, 폴리프로필렌은 약 165℃에서 용융되어 기공이 막히게 된다.



대표적인 리튬 이차 전지용 분리막

$$\begin{pmatrix}
H & H \\
-C - C \\
H & H
\end{pmatrix}_{n}$$

Polyethylene (PE)

Tm=115~135°C(Wikipedia)

$$\begin{pmatrix}
H & H \\
C & C
\end{pmatrix}_{n}$$

$$H & CH_{3}$$

Polypropylene (PP)

Syndiotactic PP (Tm~160 °C) (Wikipedia) Isotactic PP (Tm~184 °C) (Wikipedia)



분리막 재료

- 분리막 재료
 - 폴리올레핀(polyolefin)계 고분자를 사용
 - 즉, 주로 폴리에틸렌(PE; polyethylene) 혹은 폴리프로필렌(PP: polypropylene)이 사용되고 있음
 - 사용 목적에 따라 대개 10~30μm 정도의 두께, 상호 연결된 구조의 0.1~1μm 기공크기, 30~50%의 기공도(porosity)를 가짐
- 주요 분리막 업체의 대표적 제품들

* In organic chemistry, an alkene, olefin, or olefine is an unsaturated chemical compound containing at least one carbon-carbon double bond.

manufacturer	structure	composition	process	trade name
Asahi Kasai	single layer	PE	wet	HiPore
Celgard LLC	single layer	PP, PE	dry	Celgard
	Multi layer	PP/PE/PP	dry	Celgard
	PVdF coated	PVdF, PP, PE, PP/PE/PP	dry	Celgard
Entek Membranes	single layer	PE	wet	Telkon
Mitsui Chemical	single layer	PE	wet	
Nitto Denko	single layer	PE	wet	
DSM	single layer	PE	wet	Solupur
Tonen	single layer	PE	wet	Setela
Ube Industries	Multi layer	PP/PE/PP	dry	U-Pore

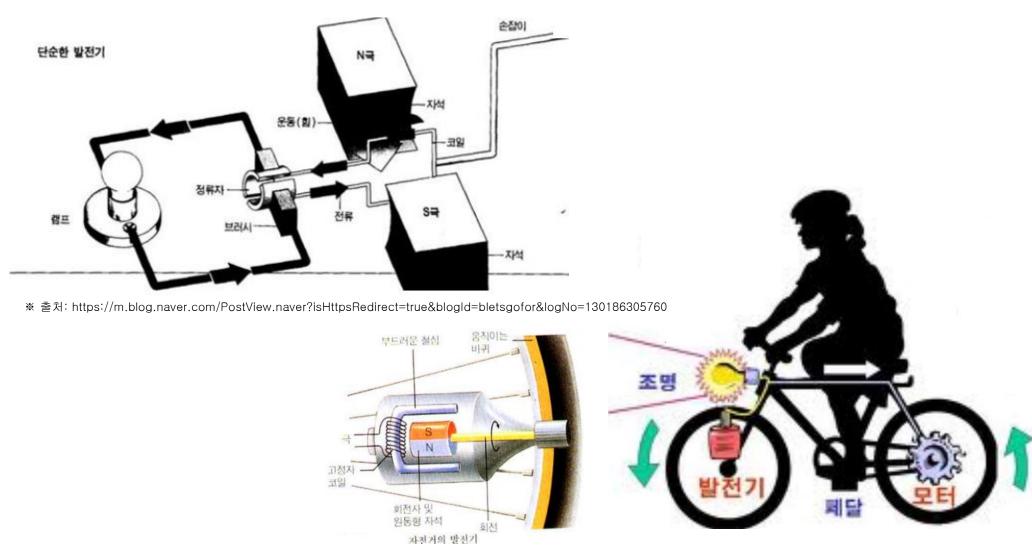
※ 출처: 이상영(LG화학기술연구원 배터리연구소), 리튬 2차전지용 분리막 및 고분자 전해질 개발동향, 전자부품 EP&C (Technology Focus, 이차전지기술).



감사합니다!

첨부 1. 발전원리

■ 발전기에 의한 전기에너지의 생성



발전기의 원리 및 응용