

# 이차전지 총방전 곡선의 이해

---

- 프로그램명: 이차전지(코인셀) 제조 실습교육-2차
- 일시: 2025.04.11, 10:00~12:00
- 장소: D9-130

배터리화학공학과

한윤수(yshancu@cu.ac.kr)

# 목 차

1. 전지와 전지의 용량
2. 표준환원전위와 전지의 전압
3. 전지의 총방전(용량-전압) 곡선

# 1. 전지와 전지의 용량

1. 갈바니 전지: 산화-환원 반응을 이용하여 전기를 발생시키는 실험장치 [예; 다니엘전지(그림5), 볼타전지(그림6)]

- Zn 금속과 CuSO<sub>4</sub> 수용액의 반응  $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$
- 환원제인 Zn로부터 전자가 나와서 산화제인 Cu<sup>2+</sup>로 이동 → 유용한 전기적 일(에너지)은 얻을 수 없음
- 이 반응을 서로 분리된 용기에서 진행되도록 구성(산화제와 환원제를 분리)하면 전자는 외부 도선을 통하여 이동 → 전류의 발생 → 전기적 일

- 갈바니 전지의 구성요소

\* 아연과 구리전극, ZnSO<sub>4</sub>와 CuSO<sub>4</sub> 용액 및 염다리로 이루어진 전지를 다니엘(Daniell) 전지라 함

⇒ 산화전극(anode):  $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$

⇒ 환원전극(cathode):  $Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$

⇒ 염다리(salt bridge): 양이온과 음이온이 이동할 수 있도록 두 용액을 이온전도성 매질로 연결시킨 것

- KCl이나 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>와 같은 비활성(용액속의 다른 이온과 반응하지 않는) 전해질을 넣은 U자관
- 염다리가 없으면, 산화전극(Zn) 부근에서는 Zn<sup>2+</sup>가 축적되어 양전하가 쌓이고,
- 환원전극(Cu) 부근에서는 Cu<sup>2+</sup>가 Cu로 석출되면서 음이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)이 쌓여서 전지반응이 중단
- 용액속의 음이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>)은 산화전극으로 이동(전해질용액이 전기적 중성을 유지하려고 함)
- 용액속의 양이온(Zn<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>)은 환원전극으로 이동 ( 상 동 )

⇒ 외부회로(외부도선): 산화전극에서 생성된 전자가 환원전극으로 이동하는 통로 역할

⇒ 전해질 (electrolyte): 전극과 염다리 사이의 이온 이동 역할 (산화 혹은 환원종일 수도 있다)

- 전지전압 (cell voltage): 갈바니 전지에서 전극 사이의 전압차를 의미

⇒ 전지전압을 전지전위 (cell potential) 혹은 기전력 [electromotive force, emf(E)]라고도 함

⇒ 갈바니전지에서 산화전극에서 환원전극으로 전자가 흐르는 이유는 두 전극간의 전압차이 때문

(물이 위→아래로 흐르는 것과 같은 이치)

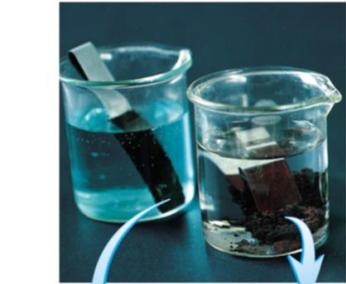
- 전지도식(cell diagram): 갈바니 전지를 나타내는 관습적인 표시법



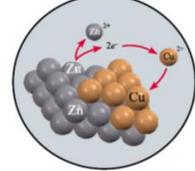
# 1. 전지와 전지의 용량

# 갈바니 전지

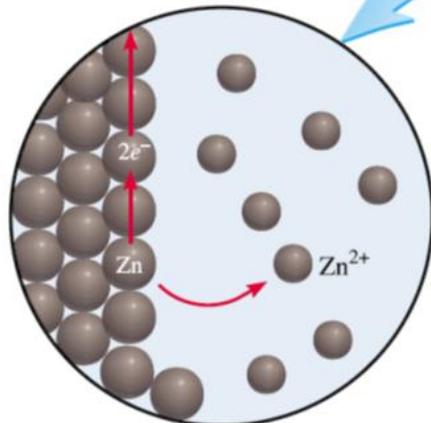
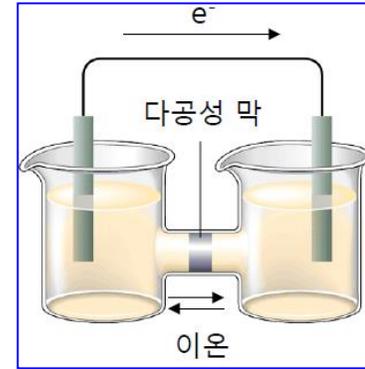
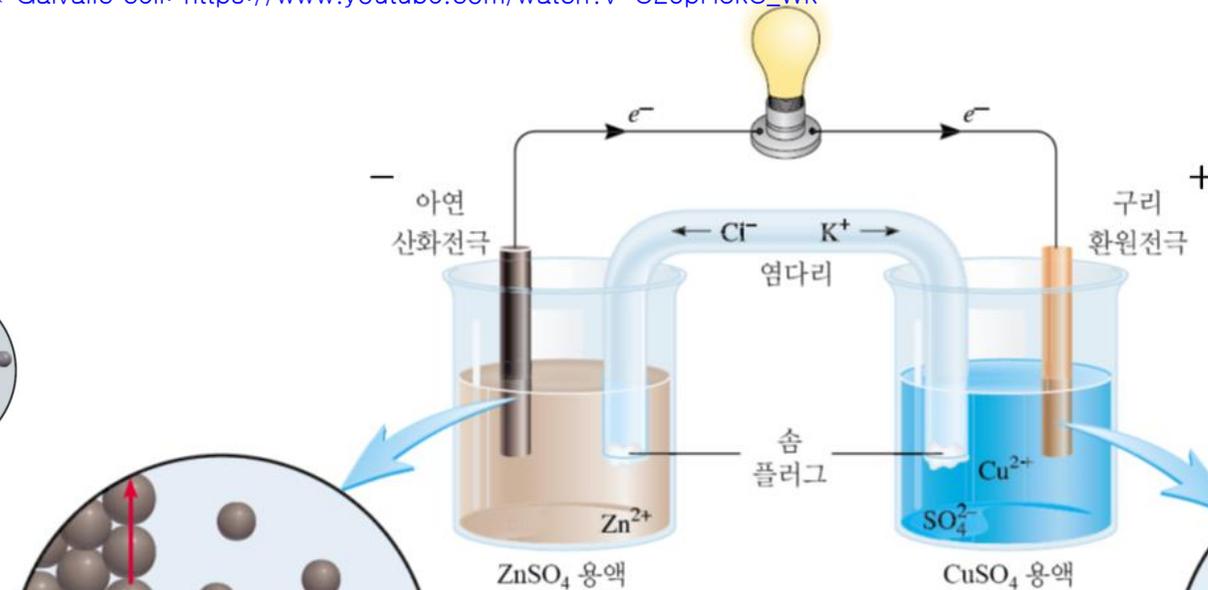
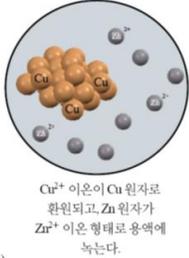
※ Galvanic cell: [https://www.youtube.com/watch?v=C26pH8kC\\_Wk](https://www.youtube.com/watch?v=C26pH8kC_Wk)



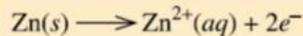
Zn 막대가  
CuSO<sub>4</sub>  
수용액 중에  
놓여있다.



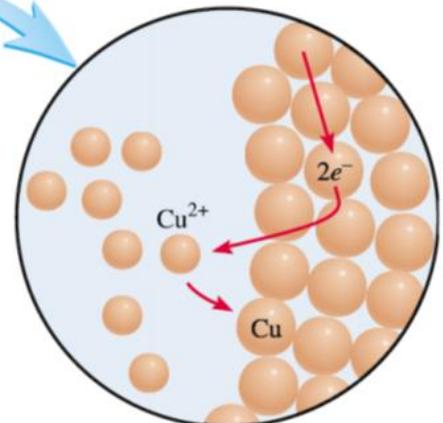
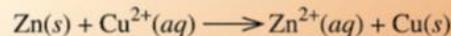
(a)  
그림 4.13 용액에서의 금속 치환 반응.



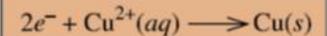
Zn는 산화전극에서  
Zn<sup>2+</sup>로 산화된다.



알짜 반응



Cu<sup>2+</sup>는 환원전극에서  
Cu로 환원된다.



갈바니 전지, KCl 용액이 들어있는 염다리(거꾸로 U자관)는 두 용액을 전기적으로 연결하는 매질로 쓰인다. U자관의 입구는 솜 플러그로 느슨하게 막아놓는데, 양이온과 음이온은 이동할 수 있지만 KCl 용액이 흘러나오는 것을 막기 위해서이다. 전구의 불은 전자가 외부 도선을 통하여 Zn 전극(산화전극)에서 Cu 전극(환원전극)으로 흐를 때 들어온다.

※ 전하량과 전류 구분하기.  
※ 전기에너지와 전력 구분하기

## 2. 갈바니 전지에서의 전기에너지( = 전기적인 일)

- 전기에너지는 전지의 기전력과 전지를 통해서 지나가는 전체 전하량의 곱
- 전기에너지 = 전압(V;볼트, volt) x 전하량 (C;쿨롱, coulomb) → 줄 (joule) [1J = 1V x 1C]
- 총전하량(쿨롱) = 전자의 수 x 전자 1개의 전하량 ( $1.602 \times 10^{-19}$  C/e<sup>-</sup>)
- 총전하량을 전자 1몰당 전하량의 함수로 표시하면, 총전하량 = nF  
⇒ 패러데이 상수 (Faraday constant; F) : 전자 1몰이 갖는 전하량을 의미  
∴  $1F = 6.022 \times 10^{23} \text{ e}^- / \text{mole e}^- \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C/e}^- \approx 96,500 \text{ C/mol e}^- \approx 96,500 \text{ J/(V} \cdot \text{mol e}^-)$   
(보통 1F는 96,500C/mol e<sup>-</sup>로 반올림하여 사용, 전자를 나타내는 e<sup>-</sup>는 생략하여 사용)
- ⇒ n은 전자의 몰 수
- 전기에너지 즉, 전기적인 일( $w_{\text{전기}}$ )은 측정된 전지의 기전력( $E_{\text{전지}}$ )과 총전하량의 곱으로 표시가 가능  
⇒  $w_{\text{전기}} = -nFE_{\text{전지}}$  (여기서 “-”는 방향성을 의미 즉, 전기적인 일이 계(갈바니전지)에서 주위에 가해 진다는 의미, 일반화학 교재 ‘열역학’ 참조)

※ 패러데이 상수(Faraday constant; F)는 전자 1몰이 갖는 전하량을 의미, 패럿(Farad; F)은 1 볼트의 전위차를 걸어 주었을 때 1쿨롱의 전하를 대전시키는 축전기의 전기 용량이다.

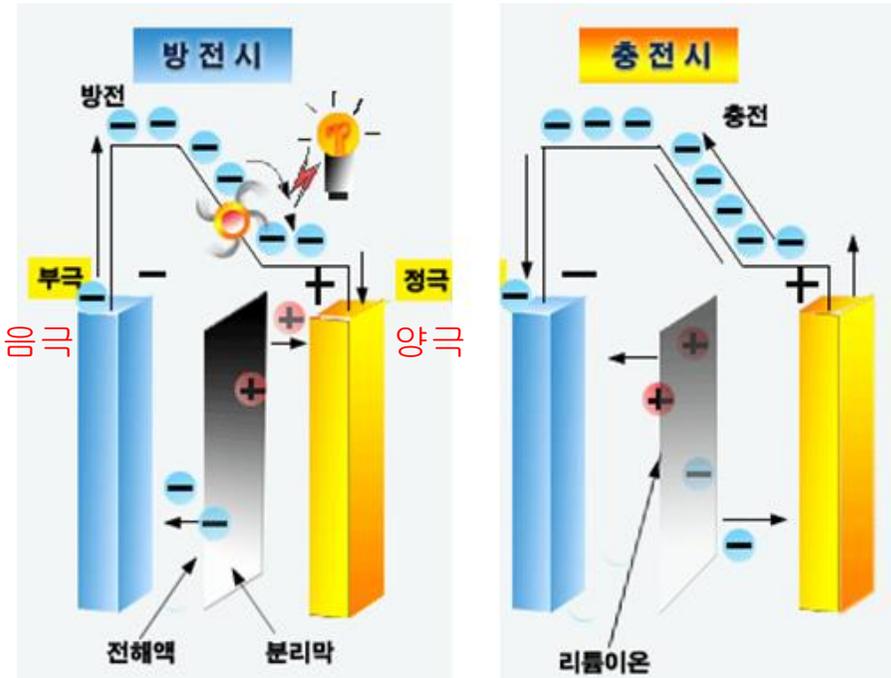
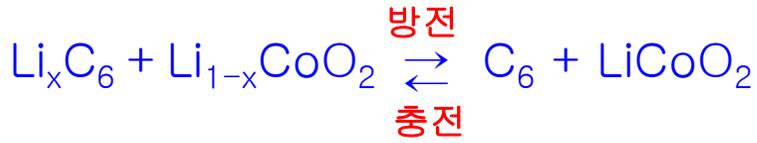
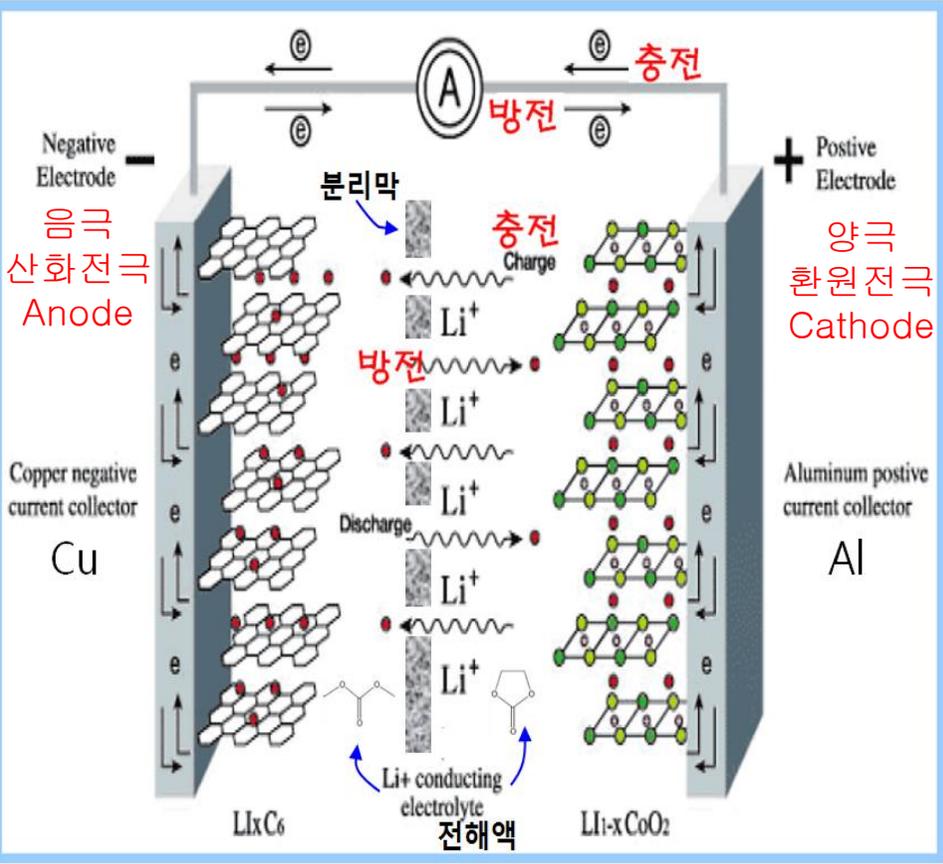
※ 전류: 단위 시간당 흐른 전하의 양

- 1A: 1초당 1C의 전하가 흐르는 것을 의미 ( $I = dQ/dt$  즉  $A = C/s$ )

※ 1쿨롱(C) = 1A x 1s (1A의 전류가 1초동안 회로의 어떤점을 통과할 때의 전하량)

※ 전력 (P) = 전압 (V) x 전류 (I) = 전압(V) x 쿨롱(C)/sec → J/sec = W

## 리튬 이차전지의 구조 및 충전방전 개략도



- ※ 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:  $Li_xC_6 + Li_{1-x}CoO_2 \rightarrow C_6 + LiCoO_2$
- ※ 충전과정: 상기 방전과정의 역반응이 진행
  - $C_6 + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xC_6$
  - $LiCoO_2 \rightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^-$

## 1. 전지와 전지의 용량

○ 이차전지에서의 용량(capacity, Ah/Kg or mAh/g): 단위질량당 전하량을 의미  
 [즉, 전지 내에 저장할 수 있는 전하량]

- 어떤 이차전지용 활물질의 이론용량: 활물질 1mol이 낼 수 있는 총전하량(ex, LCO 1mol은 1F를 낼 수 있음)을 해당 물질의 물질량(g/mol)으로 나눈 값 [활물질 1몰이 산화 혹은 환원반응 진행 시 전자 1몰 (혹은 1F의 전하량)이 관여]

$$1F = \frac{96,500 \text{ C}}{\text{mol}} \times \frac{1\text{A} \times 1\text{s}}{1 \text{ C}} \times \frac{1\text{h}}{3600 \text{ s}} = 26.806 \text{ Ah/mol}$$

⇒ 1F = 96,500C/mol = ? Ah/mol

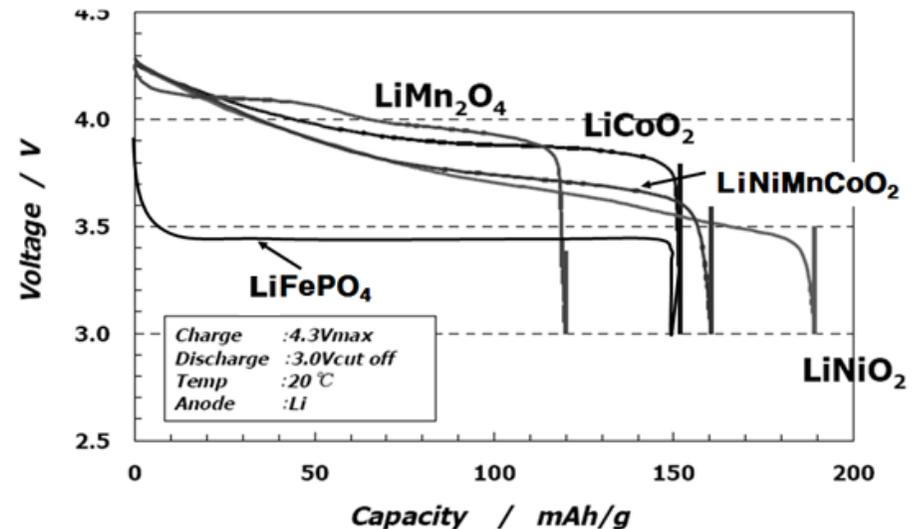
⇒ Li 금속의 이론용량 = (26.806 Ah/mol)/(6.941g/mol) = 3.861 Ah/g = 3861 mAh/g

⇒ LiCoO<sub>2</sub>의 이론용량 = (26.802 Ah/mol)/(97.871g/mol) = 0.27385 Ah/g = 273.85 mAh/g

- 대표적 양극활물질의 가역 용량 (실제 용량)

For High Energy Density

1. High Voltage
2. High Capacity
3. High Density



○ 어떤 전지의 표준기전력(전위)

- 표준기전력은 환원전극의 표준전위와 산화전극의 표준전위의 차이로 정의:  $E^{\circ}_{\text{전지}} = E^{\circ}_{\text{환원전극}} - E^{\circ}_{\text{산화전극}}$

↑  
환원전극에서의 표준환원전위      산원전극에서의 표준환원전위

※ 출처: 이승원, 최수안 [㈜엘앤에프신소재], 리튬이차전지용 양극활물질 개발동향, 세라미스트, 제13권, 제5호, pp32-38 (2010.10.)

# 1. 전지와 전지의 용량

## ○ 이차전지에서의 에너지 밀도(Energy density, Wh/kg): 단위 질량당 전기에너지

- 에너지밀도는 단위 질량당 전기에너지 저장량을 의미  
(단위 체적당 전기에너지 저장량도 가능하며, 실제 사용되고 있음)
- ⇒ 에너지 밀도 (Wh/kg) = 기전력(V) x 전지의 (가역)용량(Ah/kg)

## ※ 전지에서의 전기에너지: 전지의 기전력과 전지를 통해서 흐른 전체 전하량의 곱

- 전기에너지 = 기전력 (볼트, Volt) x 전하량 (쿨롱, Coulomb) = 줄 (Joule) [1J = 1V x 1C]  
⇒ 1쿨롱(C) = 1A x 1s (1A의 전류가 1초동안 회로의 어떤 점을 통과할 때의 전하량)
- 총전하량 (C) = 전자의 수 x 전자 1개의 전하량( $1.602 \times 10^{-19}$  C/e<sup>-</sup>)
- 총전하량을 전자 1몰당 전하량으로 표시하면, 총전하량 = nF ※ 기전력 = 전위 = 전압  
⇒ F (Faraday constant, 패러데이 상수) : 전자 1몰의 전하량을 의미  
∴  $1F = 6.022 \times 10^{23}$  e<sup>-</sup>/mole e<sup>-</sup> x  $1.602 \times 10^{-19}$  C/e<sup>-</sup> ≃ 96,500C/mol e<sup>-</sup> ≃ 96,500J/V·mol e<sup>-</sup>  
(보통 1F는 96,500C/mol e<sup>-</sup>로 반올림하여 사용, 전자를 나타내는 e<sup>-</sup>는 생략하여 사용)
- ⇒ n은 전자의 몰 수
- 전기에너지 즉, 전기적인 일( $w_{\text{전기}}$ ) =  $w_{\text{전기}} = -nFE_{\text{전지}}$

## ※ 전력: 단위시간당 소비한 전기에너지

- 전력 (P) = 전압 (V) x 전류 (I) = 전압(V) x 쿨롱(C)/sec = J/sec = W  
⇒ 전류(I, C/s = A): 단위 시간(s)당 흐른 전하의 양 (C)  
⇒ 1A: 1초당 1C의 전하가 흐르는 것을 의미 ( $I = dQ/dt$  즉 A = C/s)  
⇒ 1쿨롱(C) = 1A x 1s (1A의 전류가 1초동안 회로의 어떤 점을 통과할 때의 전하량)

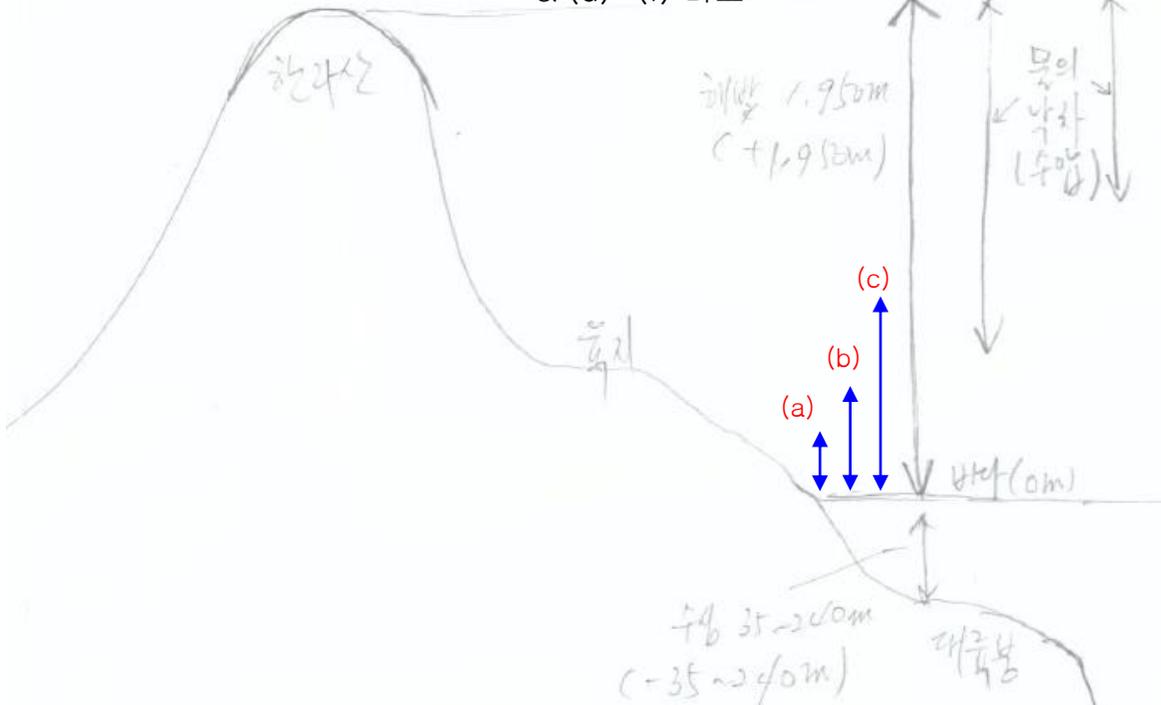
## 2. 표준환원전위와 전지의 전압

# 2. 표준환원전위와 전지의 전압

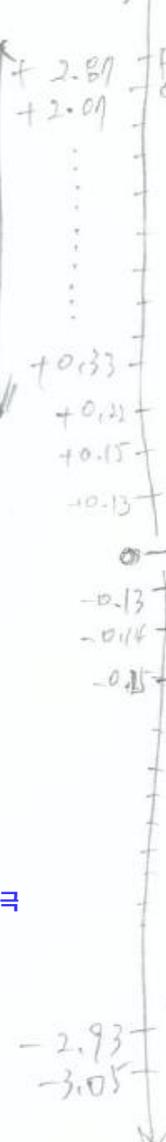
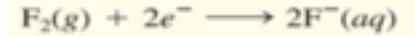
[참조] 수압과 전압

## ■ 전압이란?

※ 폭포수 (a) ~ (d) 비교 & (d)~(f) 비교



+ 환원전위



수소이온보다 환원력이 강하다는  
 분질(이온, 원자, 분자) : + 전위  
 → + 전위를 가지는 물질은 쉽게  
 환원되는 경향을 보이며  
 수산화물 대비 몇 배 환원되는  
 경향이 강하기는 수치로  
 나타낸 후 순서대로 나열

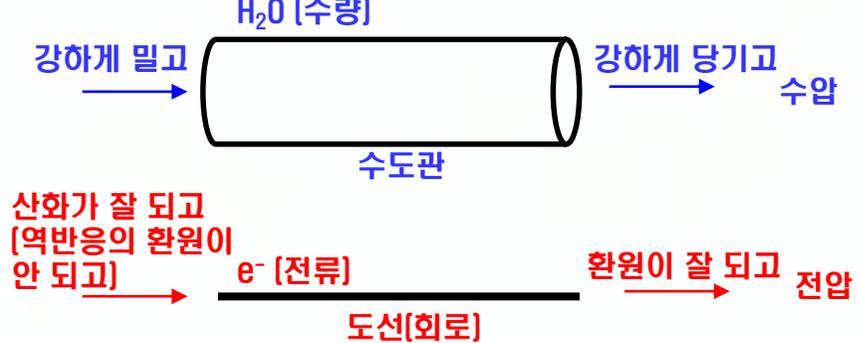


전압의 정량화를 위한 기준점

수소이온보다 환원되는 정도의  
 약한 물질 (이온, 분자, 원자) : - 전위  
 → - 전위를 가지는 물질은 쉽게  
 환원되는 경향을 보이며 수  
 산화물 대비 몇 배 환원되는  
 경향이 약하기는 수치로  
 나타낸 후 순서대로 나열



### 1. 전압의 개념



### 2. 전압의 정량화

$$E^0_{\text{전지}} = E^0_{\text{환원전극}} - E^0_{\text{산화전극}}$$

※ 전지의 표준기전력은 환원 전극과 산화 전극의 표준 환원전위의 차이로 정의 [전지 반응이 자발적일 때 전지의 기전력이 양의 값을 갖도록 정의됨]

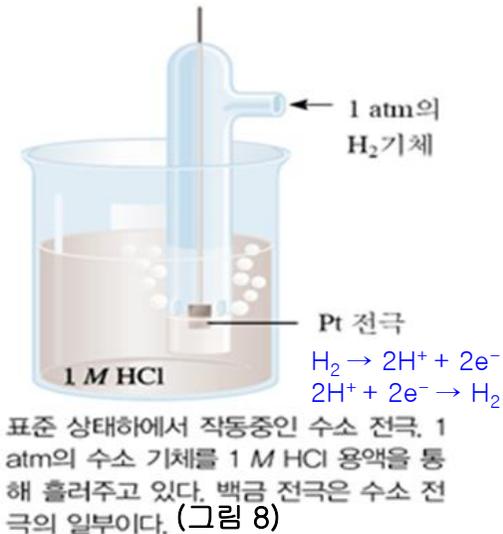
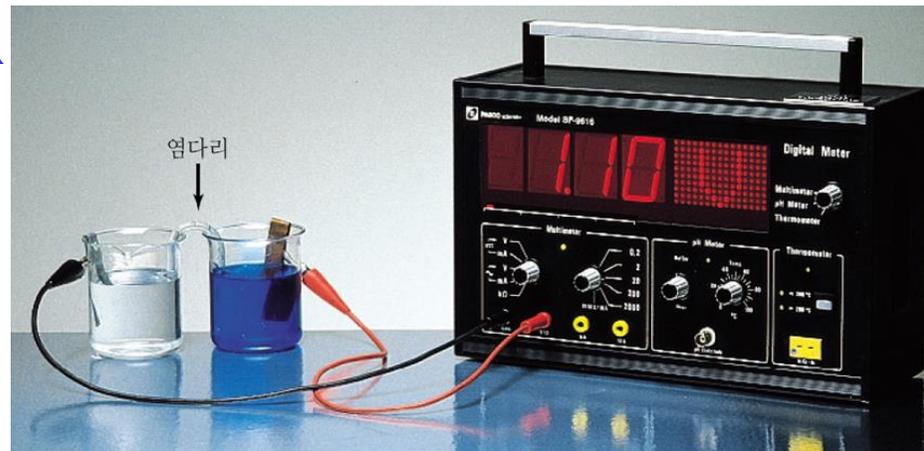
## 2. 표준환원전위와 전지의 전압

※ 표준 수소전극: [https://www.youtube.com/watch?v=k\\_vR0Eqb5gY](https://www.youtube.com/watch?v=k_vR0Eqb5gY)

### 1. 다니엘 전지의 기전력

- $\text{Cu}^{2+}$ 와  $\text{Zn}^{2+}$  이온들의 농도가 1.0M 일 때 그림 5에 제시된 다니엘 전지의 기전력은?  
 $\Rightarrow 1.10 \text{ V (} 25^\circ\text{C)}$  \* 1.10V는 어떻게 해서 얻어진 값인가?
- 전체 전지반응이 두 개의 반쪽 전지반응의 합으로 표시되는 것과 같이, 기전력(전지전위)은 각 전극에서 얻어진 전위 값으로부터 결정됨 ( $E^\circ_{\text{전지}} = E^\circ_{\text{환원전극}} - E^\circ_{\text{산화전극}}$ )
  - ※ 전지의 표준기전력은 환원 전극과 산화 전극의 표준환원전위의 차이로 정의 (전지반응이 자발적일 때 전지의 기전력이 양의 값을 갖도록 정의됨)
- $\Rightarrow$  단일전극의 절대 전위측정은 불가능 함. 따라서 전극의 상대전위를 측정함
- $\Rightarrow$  전극의 상대전위를 측정하기 위해서는 특정전극의 전위값을 0로 설정하여 이를 표준으로 삼아야 함
- $\Rightarrow$  표준수소전극(standard hydrogen electrode, SHE)을 기준전극으로 이용 (그림 8)
  - 표준상태( $\text{H}_2$ 의 압력이 1atm, HCl의 농도가 1 M)이고,  $25^\circ\text{C}$ 일 때  $\text{H}^+$ 의 환원전위를 0V로 설정
  - 즉,  $2\text{H}^+ (1 \text{ M}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (1 \text{ atm}) \quad E^\circ = 0\text{V}$
  - 위첨자 “°”는 표준상태를 의미,  $E^\circ$ 는 모든 용질의 농도가 1 M, 모든 기체의 압력이 1atm일 때 전극에서 환원반응에 대한 전압으로서 표준환원전위(standard reduction potential;  $E^\circ$ )라 함
  - 수소전극에 대한 표준환원전위는 0V로 정의

갈바니 전지의 설치 모양. U자관(염다리)은 두 비커에 연결되어 있음에 유의하라.  $25^\circ\text{C}$ 에서  $\text{ZnSO}_4$ 와  $\text{CuSO}_4$ 가 모두 1 M 농도일 때 전지 전압은 1.10 V이다.



## 2. 표준환원전위와 전지의 전압

### 2. 아연전극과 표준수소전극으로 구성된 갈바니 전지의 기전력

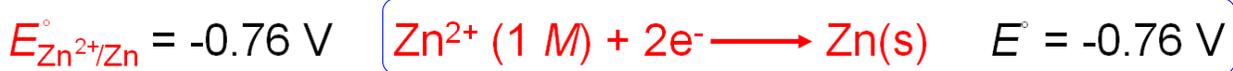
- cell diagram:  $\text{Zn (s)} \mid \text{Zn}^{2+} (1 \text{ M}) \parallel \text{H}^+ (1 \text{ M}) \mid \text{H}_2 (1 \text{ atm}) \mid \text{Pt (s)}$
- 산화 전극 (anode):  $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} (1 \text{ M}) + 2 \text{e}^-$
- 환원 전극 (cathode):  $2\text{H}^+ (1 \text{ M}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (1 \text{ atm})$
- 전체 :  $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+ (1 \text{ M}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (1 \text{ M}) + \text{H}_2 (1 \text{ atm})$
- 전지의 표준기전력은 환원전극과 산화전극의 표준환원전위의 차이로 정의:  $E^\circ_{\text{전지}} = E^\circ_{\text{환원전극}} - E^\circ_{\text{산화전극}}$
- Zn-SHE 전지의 경우:  $E^\circ_{\text{전지}} = E^\circ_{\text{환원전극}} - E^\circ_{\text{산화전극}} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$

양의 큰 값일수록 환원되는 물질이 전자를 잘 받아들임  
음의 큰 값일수록 산화되는 물질이 전자를 잘 내어 놓음

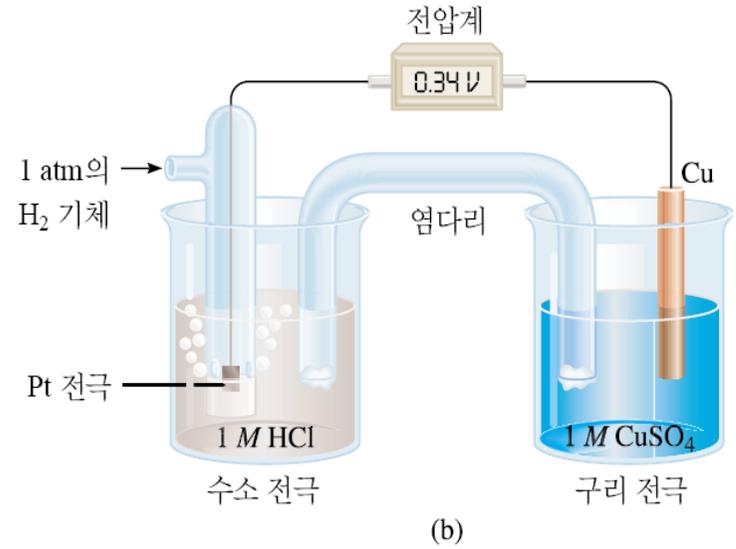
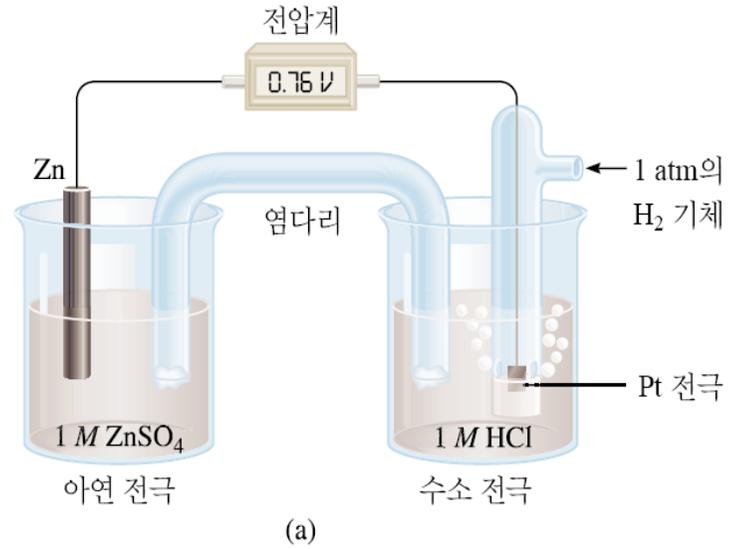
↓

환원전극에서의 표준환원전위      산화전극에서의 표준환원전위

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \quad 0.76 \text{ V} = 0 - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$



본 전지에서 Zn은 산화반응을 진행하지만, E°는 정의에 의해 환원반응에 대한 전위값임



(a) 아연 전극과 수소 전극으로 이루어진 전지. (b) 구리 전극과 수소 전극으로 이루어진 전지. 두 전지 모두 표준 상태에서 작동한다. SHE는 (a)에서는 환원전극으로 작용하며, (b)에서는 산화전극으로 작용한다. 그림 19.2에서 언급한 바와 같이 전압을 측정하는 동안에는 전류가 흐르지 않는다.

## 2. 표준환원전위와 전지의 전압

### 3. 표준수소전극과 구리전극으로 구성된 갈바니 전지의 기전력

- cell diagram:  $\text{Pt} (s) | \text{H}_2 (1 \text{ atm}) | \text{H}^+ (1 \text{ M}) || \text{Cu}^{2+} (1 \text{ M}) | \text{Cu} (s)$
- 산화 전극 (anode):  $\text{H}_2(1 \text{ atm}) \rightarrow 2\text{H}^+(1 \text{ M}) + 2\text{e}^-$
- 환원 전극 (cathode):  $\text{Cu}^{2+} (1 \text{ M}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (s)$
- 전체 :  $\text{H}_2 (1 \text{ atm}) + \text{Cu}^{2+} (1 \text{ M}) \rightarrow \text{Cu}(s) + 2\text{H}^+ (1 \text{ M})$
- SHE-Cu 전지의 경우  $E^\circ_{\text{전지}}$ 가 0.34 V로 측정됨
- 즉  $E^\circ_{\text{전지}} = E^\circ_{\text{환원전극}} - E^\circ_{\text{산화전극}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0\text{V} = 0.34 \text{ V} (\because E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ V})$
- 따라서,  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ V}$  이며, 이는 아래 표준상태에서 환원반응에 대한 전위값임



### 4. 다니엘전지의 기전력

- 산화전극(anode):  $\text{Zn} (s) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(1\text{M}) + 2\text{e}^-$
- 환원전극(cathode):  $\text{Cu}^{2+}(1\text{M}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (s)$
- 전체 :  $\text{Zn} (s) + \text{Cu}^{2+} (1\text{M}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(1\text{M}) + \text{Cu} (s)$
- 다니엘전지의 기전력:  $E^\circ_{\text{전지}} = E^\circ_{\text{환원전극}} - E^\circ_{\text{산화전극}} \quad E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}}$   
 $= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$   
 $= 0.34\text{V} - (-0.76\text{V})$   
 $= 1.10 \text{ V}$

- 기전력이 양의 값을 가지므로, 산화전극과 환원전극에서의 반쪽반응에서 정반응이 자발적임

# 2. 표준환원전위와 전지의 전압

25°C에서 표준 환원 전위\* **그림 11. 금속의 활동도**

서열과 동일 경향

반쪽 반응	$E^{\circ}(V)$
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O$	+2.07
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Co^{2+}(aq)$	+1.82
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.77
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.70
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.61
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1.51
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	+1.33
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+1.07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$2Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	+0.92
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l)$	+0.85
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	+0.68
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0.59
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	+0.53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0.20
$Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.15
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.13
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	<b>0.00</b>
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.25
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Co(s)$	-0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.31
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.44
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Cr(s)$	-0.74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mn(s)$	-1.18
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66
$Be^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Be(s)$	-1.85
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	-2.87
$Sr^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sr(s)$	-2.89
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ba(s)$	-2.90
$K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$	-2.93
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.05

산화제의 세기 증가

환원제의 세기 증가

(왼편 화학종)과 (우편 화학종) 아래로 갈수록 자신이 산화되는 세기 증가 즉 산화전극이므로 사용시 유리

## 5. 표준환원 전위의 이해

- $E^{\circ}$  는 표에 표시된 반쪽전지 반응(환원반응)의 전위 값이다.
- $E^{\circ}$  가 큰 양의 값일수록 그 물질이 환원되려는 경향이 크다. ( $F_2$ 는 환원하려는 경향이 가장 크며, 가장 센 산화제이다.  $Li^+$ 는 환원되기에 가장 어려운 화학종이며, 가장 약한 산화제이다.)
- 반쪽 전지반응의 왼편 화학종(환원전극)은 자기보다 아래에 있는 반쪽 전지반응의 오른편 화학종(산화전극)과 자발적으로 반응한다. 즉, 전지의 표준기전력이 0보다 크다.
- 전극전위는 세기 성질: 반쪽 반응의 화학양론적인 계수를 바꾸어도 값은 변하지 않는다.

\*모든 반쪽 반응에서 용해된 화학종의 농도는 1 M이며, 기체의 압력은 1 atm이다. 이들 값은 표준 상태에서의 값이다.

※ 세기성질의 예: 밀도, mp, bp, 온도 등

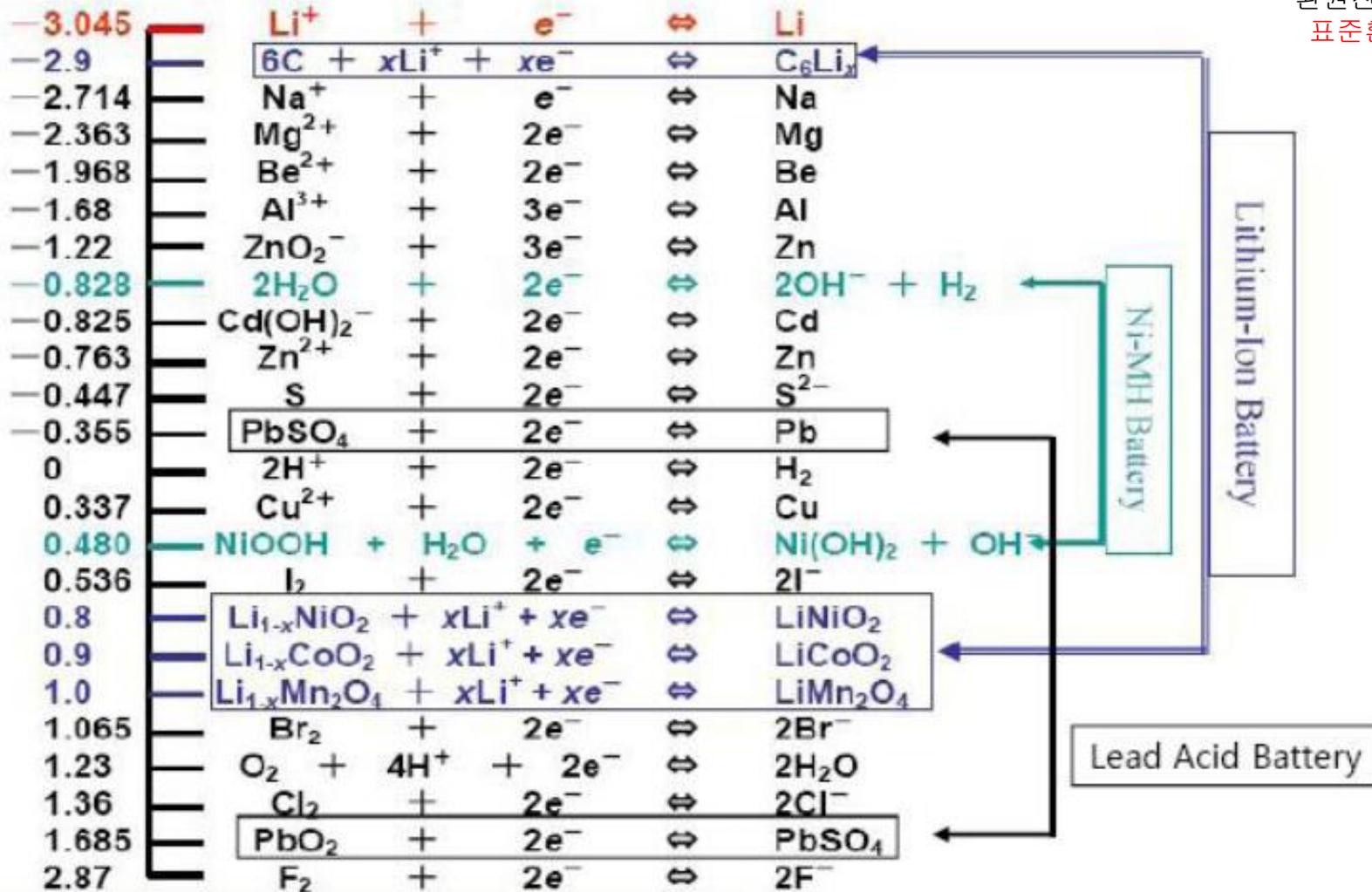
## 2. 표준환원전위와 전지의 전압

### ○ 이차전지용 소재의 표준환원전위

- 어떤 전지의 표준기전력은 환원전극의 표준환원전위와 산화전극의 표준환원전위의 차이로 정의

※ 어떤 전지의 표준기전력:  $E^{\circ}_{\text{전지}} = E^{\circ}_{\text{환원전극}} - E^{\circ}_{\text{산화전극}}$

↑  
환원전극에서의 표준환원전위      산원전극에서의 표준환원전위



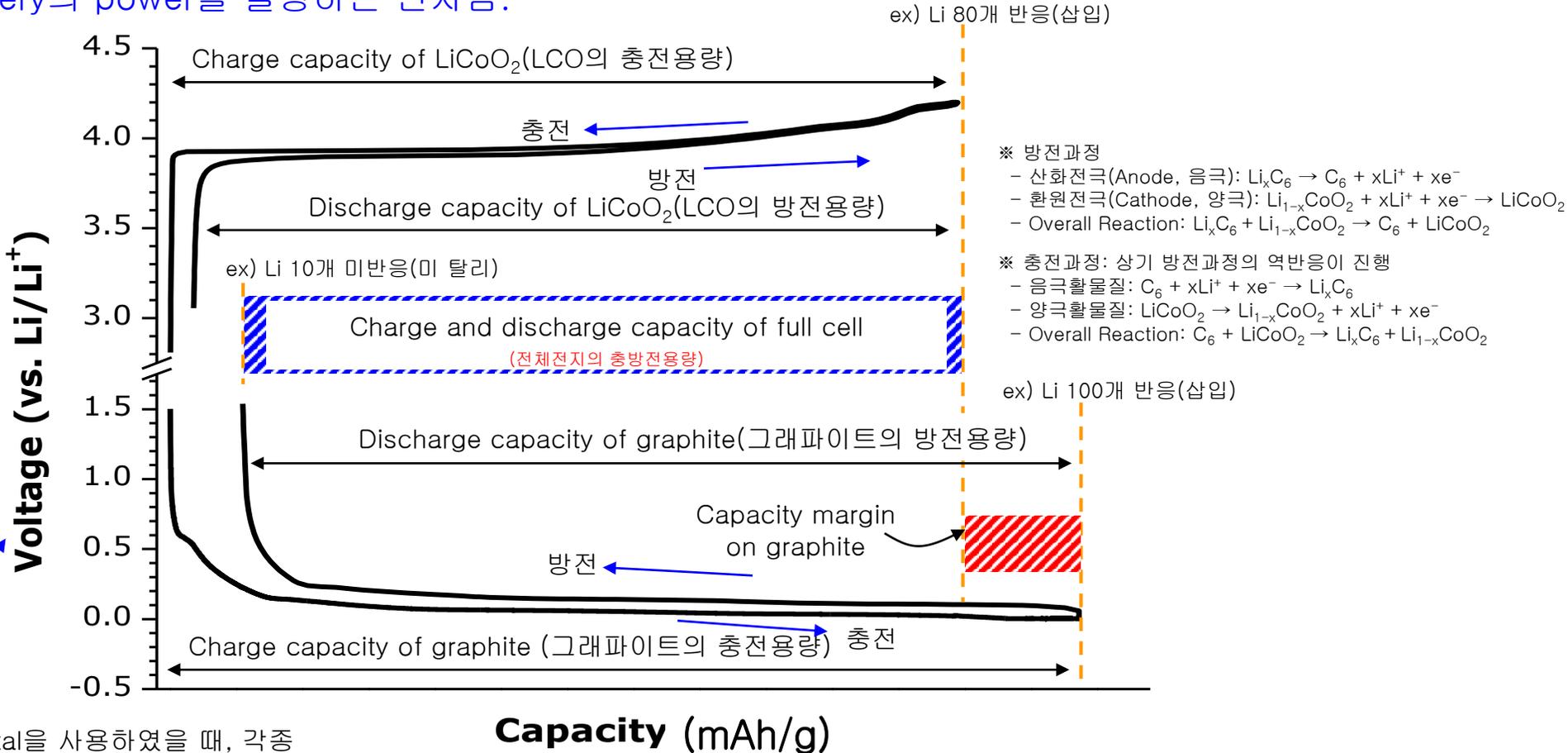
※ 출처: 이진식[에너지테크 인터내셔널㈜], 리튬이차전지 용량/성능향상을 위한 혁신소재개발 및 소재별 기술개발 동향, 2012.9.21

### 3. 전지의 총방전(용량-전압) 곡선

# 3. 전지의 총방전(용량-전압) 곡선

## Balance Design of Cathode/Anode Materials

일반적인 Li-ion battery의 사용 전압 영역에서, 음극재료(graphite)가 전압에 미치는 인자는 상대적으로 미미하며, 현재 graphite 이외의 대안은 거의 고려되지 않고 있음. 따라서, 전체 battery의 전압 profile의 개형을 결정하는 것은 양극활물질의 profile임. → 재료 선정시 양극활물질의 profile은 전체 battery의 power를 결정하는 인자임.



※ Li metal을 사용하였을 때, 각종 활물질에 대한 상대적인 전위값

※ 양극 혹은 음극 활물질 내에 존재하는 Li의 함량에 비례

※ 출처: 최수안 [㈜엘앤에프], 리튬이차전지 양극소재 개발 및 양산기술, 2011.06.30

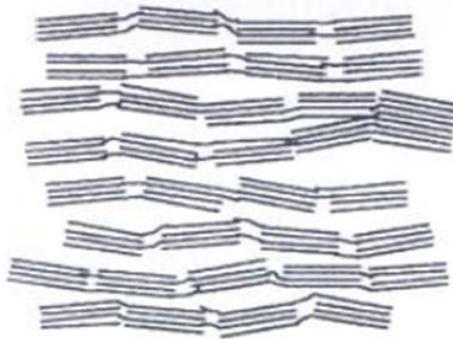
### 3. 전지의 총방전(용량-전압) 곡선

### 탄소계 재료의 총방전 곡선

- 용량이 크고 표준환원전위가 낮은 재료가 좋은 음극활물질임 : 전지 전압이 양극의 표준환원전위와 음극의 표준환원전위의 차이라는 것을 고려해 볼 때, 음극전위가 높다는 것은 그만큼 전지전압이 낮다는 것을 의미
- hard carbon과 soft carbon은 리튬이온의 삽입/탈리가 흑연보다 더 원활한 특성을 가지며, 따라서 총방전 속도를 높일 수 있다는 측면에서는 고속 충전이 요구되는 xEV에 활용에 유리



공극이 많아 총방전 속도가 높음

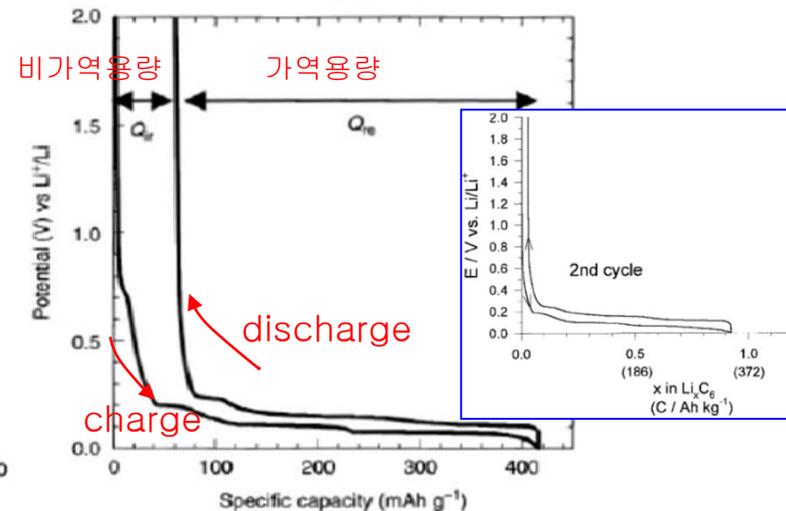
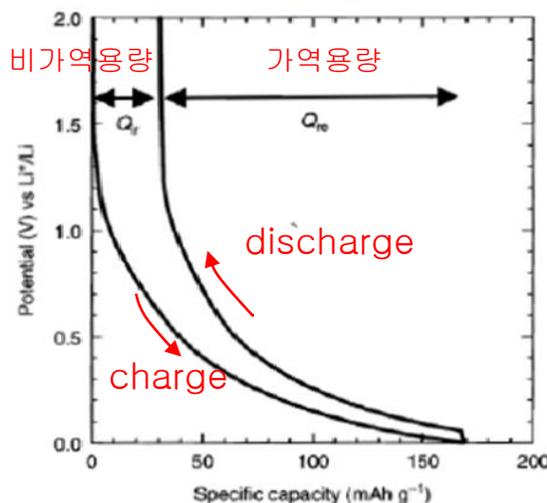
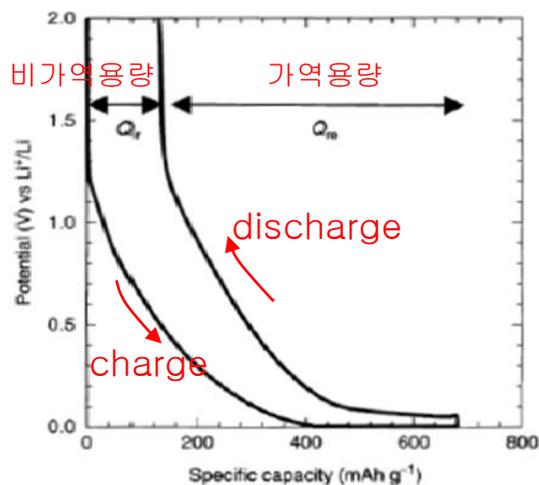


평탄한 총방전 곡선

Hard Carbon

Soft Carbon

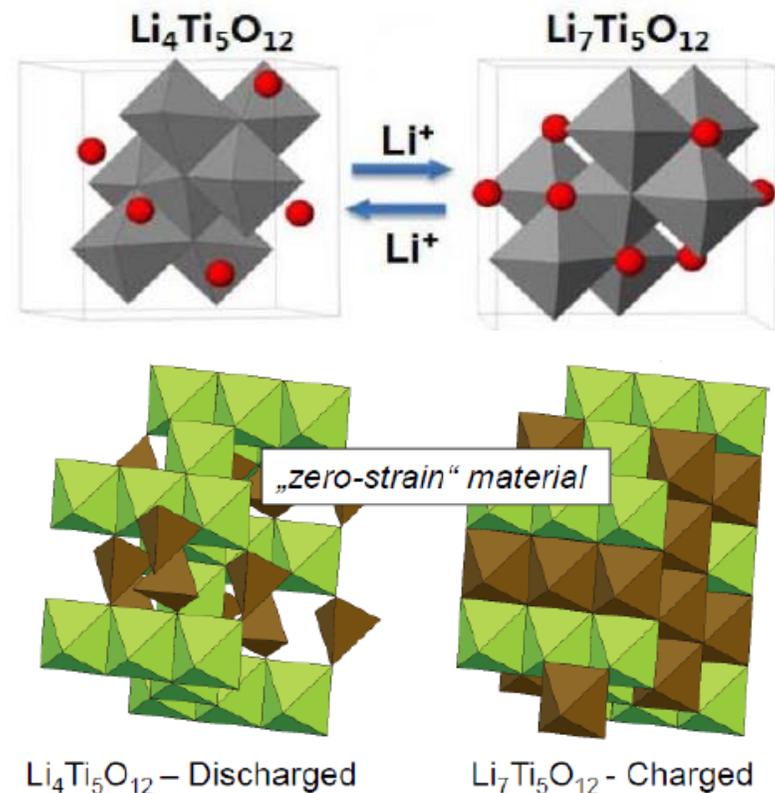
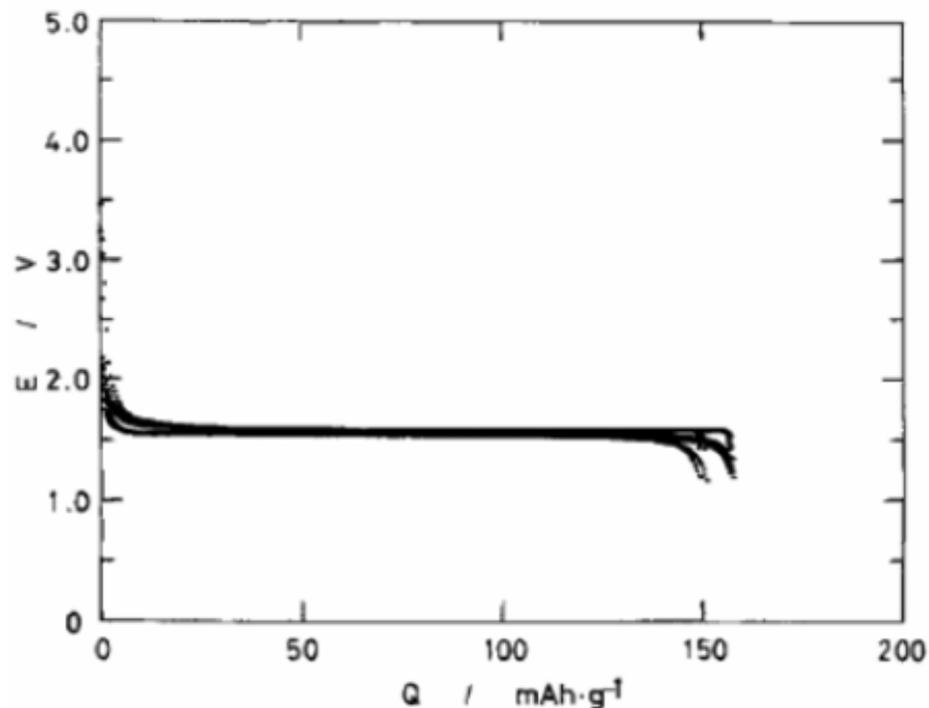
Graphite



※ 출처: 이성만(강원대학교), 리튬이차전지용 음극소재(탄소계/비탄소계) 제조공정 및 저비용전략, 2012.9.21

#### ○ Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(LTO)의 특성

- 리튬이 결정구조 내로 흡수 될 때 결정의 부피변화가 거의 없어 구조적으로 안전하며, 재료 내에서 리튬 확산 속도가 큼 (현재 상용화된 재료임)
- 수명이 길고, 열적 안전성(고온에서 전해질과의 반응성)이 우수
- 나노 크기로 제조할 경우 고율(高率) 충전 시에도 용량 저하가 없는 특성을 유지
- 충방전시 리튬의 반응전위는 1.5V이며, 가역용량은 150 mAh/g(이론용량 175 mAh/g) 정도

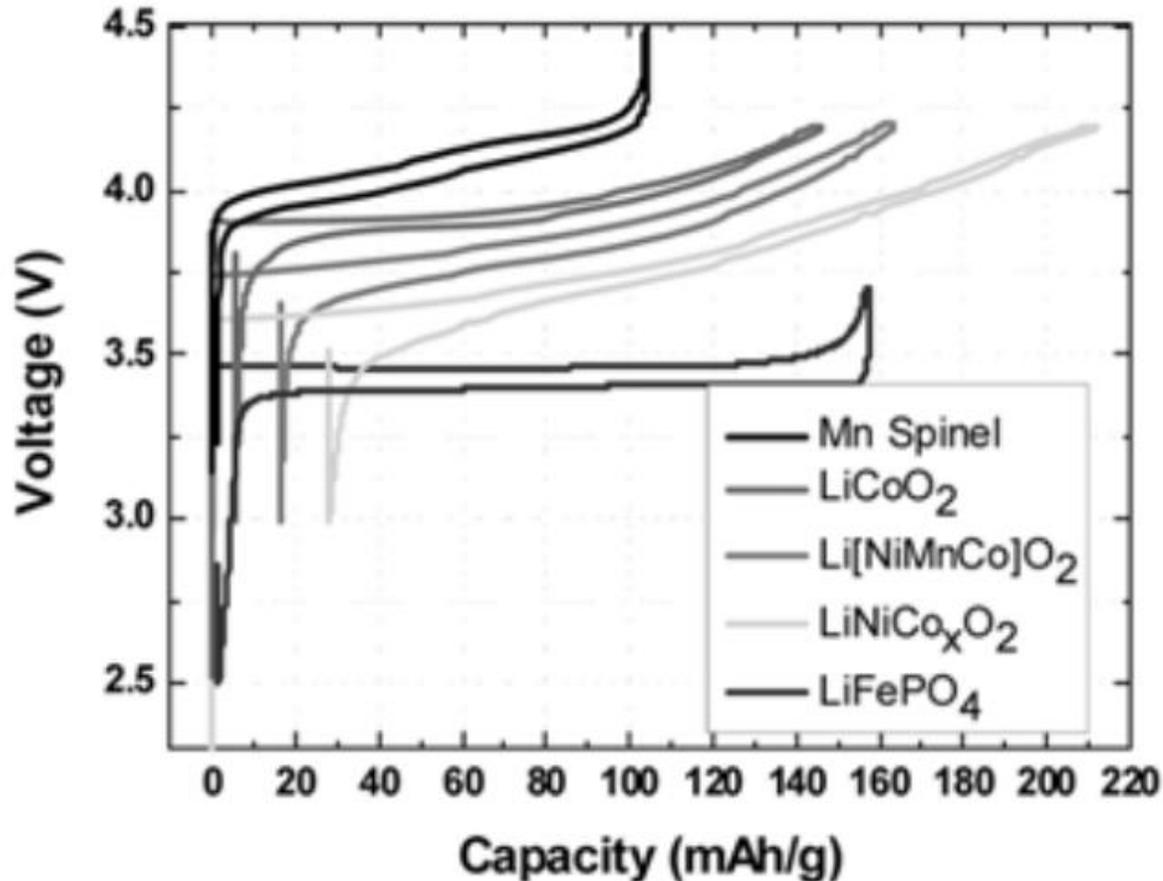


※ 고율충전: 전지의 용량에 비하여 비교적 높은 전류로 행하는 충전

※ 출처: 이진식[에너지테크 인터내셔널㈜], 리튬이차전지 용량/성능향상을 위한 혁신소재개발 및 소재별 기술개발 동향, 2012.9.21

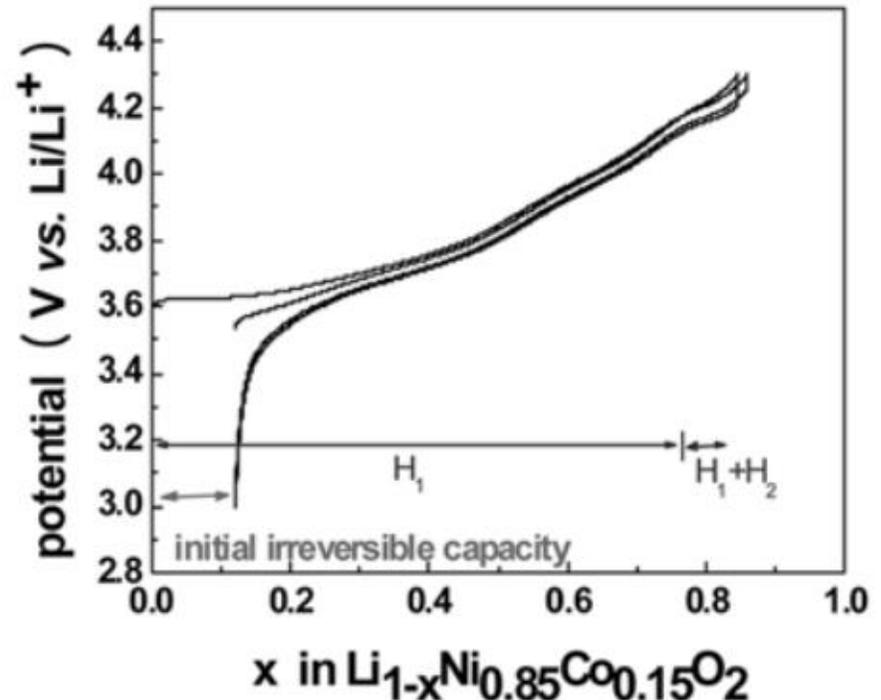
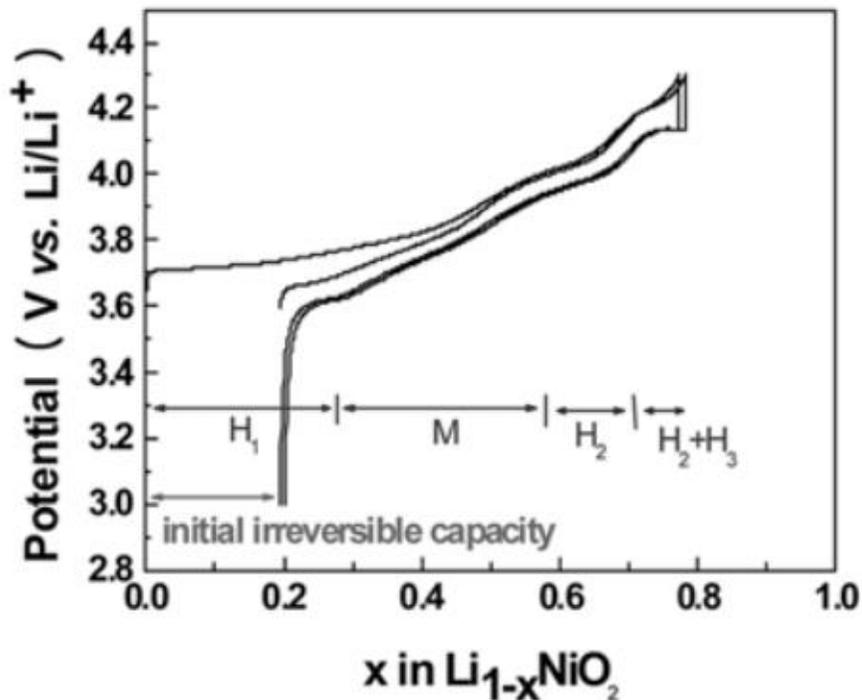
※ 출처: 김성수(삼성SDI 중앙연구소), 리튬이차전지용 음극 소재 기술 개발 동향, Journal of the Korean Electrochemical Society Vol.11, No.3, 2008, 211-222.

- LCO는 평균전압이 3.9V 정도를 보이며, 용량은 4.25V로 충전시 약 150 mAh/g 정도를 나타냄
  - 충전이 진행되면서 리튬의 양이 0.5 이하가 되면 O3 에서 P3로 구조변화가 일어나면서 다른 두 상이 존재 하기 되고 구조 내에 응력 이 축적되기 시작
  - O3와 P3의 층상구조가 섞인 상태에서 일부는 단사정계 구조로 상전이 되기 때문에 비가역 용량이 나타나게 되며 결과적으로 LCO는 약 50%의 리튬 이온만이 가역적으로 삽입·탈리됨



※ 출처: 박흥규, 리튬이차전지용 양극재 개발 동향, Journal of the Korean Electrochemical Society Vol.11, No.3, 2008, 197-210.

- LiNiO<sub>2</sub>(Lithium nickel dioxide)는 70% 이상의 리튬이 가역적인 반응에 참여할 수 있어서 대표적인 고용량 재료임
  - LiNiO<sub>2</sub>는 충전과정에서 다양한 종류의 상변화를 겪게 되기 때문에 구조적인 안정성이 크게 저하되어 수명특성도 좋지 않음



LiNiO<sub>2</sub> 및 LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>의 충방전 곡선

※ 출처: 박홍규, 리튬이차전지용 양극재 개발 동향, Journal of the Korean Electrochemical Society Vol.11, No.3, 2008, 197-210.

**감사합니다!**