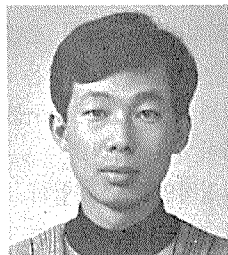


# LI 2차전지의 개발 현황



수석연구원 이하영  
삼성전관 에너지연구소

## 1. 서론

최근 전자부품의 발달과 더불어 전자기기가 소형, 경량화되는 추세에 있으며 전자기기의 휴대화가 급격히 이루어지고 있다. 대표적인 예로 Cellular Phone을 비롯하여 Note PC, Camcorder 등을 들 수 있는데 이러한 휴대용 전자기기의 보급에 따라 그의 전원인 전지의 고용량화 및 소형화가 절실히 요구되고 있다.

또한 전자기기의 사용형태의 변화와 보조를 같이하여 이제까지 한번 쓰고 버리는 1차전지가 주종을 이루던 전자기기의 전원이 재충전이 가능한 2차전지의 사용으로 그 요구가 급격히 변화하고 있다. 이와같이 전자기기 시장의 변화에 따라 2차전지의 개발도 급속도로 진전되고 있는데 이제까지 기존의 2차전지 시장을 점유

하고 있던 NI-Cd 전지의 뒤를 이어 고용량, 고에너지밀도의 NI-MH 전지와 LI 2차전지의 개발이 각 업체에 의해 진행되고 있다. 이중 Li 2차전지는 특히 고전압, 고에너지 밀도의 전지로 향후 휴대용 전자기기의 전원으로서는 뿐만 아니라 장기적으로는 전기자동차 분야의 2차전지 시장을 주도할 전지로 각광받고 있다.

Li 2차전지로는 이제까지 여러 가지 종류의 Li 2차전지가 선보였는데 1980년대 말에 최초로 상품화에 성공하였다가 안전성 문제로 자취를 감추게 된 LI 금속 2차전지를 필두로 현재 일본 업체들에 의해 상품화되면서 각광을 받고 있는 Li-Ion 전지, 그리고 이에 대응하여 상품화를 준비중인 Li-Polymer 전지 등을 들 수 있다.

Li 2차전지에 대해 세부적으로 알아보기 전에 우선 Li 2차전지

의 발달상황 등에 대해서부터 알아보기로 한다.

## 2. Li 2차전지 개발의 역사

Li 2차전지에 대한 연구는 1980년대 들어 Li 1차전지가 상품화되면서부터 본격적으로 이루어지기 시작하였고 1980년대 후반기에 접어들면서 집중적인 연구가 이루어져 1980년대 말에 Canada의 Moll Energy라는 전지회사가 최초로 Li 2차전지를 시장에 내놓게 되었다. 이 전지는 음극에 금속 Li를 사용하고 사용전압이 3V인 전지였는데 일본에서 Cellular Phone에 채용하여 사용하던 중 발화사고가 나면서 전량 회수되었음은 물론 Li 2차전지에 대한 안전성 문제가 큰 Issue로 떠오르게 되었다. 이러한 경험을 바탕으로 각전지업체에서는 Li 2차전지의 안전

성을 해결하기 위해 크게 다음의 두가지 방향으로 개발을 계속하게 되었다.

첫번째로는 일본을 중심으로 한 극판에 대한 연구로 음극을 금속 Li 대신 다른 물질로 대체하는 연구를 들 수 있다. 이 연구는 1991년에는 일본의 Sony사가 음극에 금속 Li 대신 탄소를 사용하여 안전성 및 수명특성을 크게 향상시킨 전지를 개발하여 상품화에 성공하게 된다. Sony는 이 Li 2차 전지를 자사제품의 Cellular Phone 등에 채택하면서 그 이름을 Li-Ion 전지라 명하여 오늘날의 Li-Ion 전지가 탄생하게 되었다. Li-Ion 전지는 현재 모든 전자업체에서 휴대용 전자기기의 전원으로 채택하려는 움직임을 보이는 등 선풍적인 인기를 끌고있다.

한편 구미를 중심으로 하여 Hydro Quebec, Valence 등의 회사에서는 전해질을 기존의 액체 전해질 대신 고체 Polymer로 대체하여 안전성을 향상시키는 연구가 진행되었다. 이 전지는 Li-Polymer 전지라고 불리우며 한동안 미국의 회사들을 중심으로 상품화 연구가 활발히 진행되었으나 열악한 수명특성 등 몇가지 해결과제를 남긴채 다시 연구실로 돌아가 현재는 이러한 문제점들을 개선시키는 연구가 진행되고 있다.

Li-Polymer 전지에 대한 연구는 구미의 전지회사뿐 아니라 일본의 전지회사에서도 연구가 진행중이나 아직 실험실 수준의 연구 단계로 실용화를 위해서는 전도도

향상, 계면반응의 억제 등 해결과제가 남아있는 상태다.

이와는 별도의 방향으로 Li-Ion 전지에다 Li-Polymer 전지의 개념을 도입한 Plastic Li-Ion(PLI) 전지라는 개념이 탄생되었는데 이 전지는 Bellcore에서 최초로 PLI 전지의 개념을 특허화하였다. 이 전지는 Li-Ion 전지의 Separator를 기존의 Li-Ion 전지에서 사용하던 PP(Polypropylene) 또는 PE(Polyethylene) Film 대신 PVdF를 base로 하는 Polymer를 사용하고 양극화 물질로 Li-Ion 전지의  $LiCoO_2$  대신  $LiMn_2O_4$ 를 사용하여 안전성을 향상시키고 재료비도 절감시킨 새로운 개념의 전지다. 이 전지 역시 아직 시장에 유통되고 있지는 않으나 구미의 몇몇 전지업체에서는 '97년을 목표로 이미 설비제작에 들어가 활발하게 생산을 시도하고 있는 단계로 양산성이 입증된다면 향후 Li 2차전지 시장을 놓고 Li-Ion 전지와 치열한 경쟁을 벌일 것으로 예

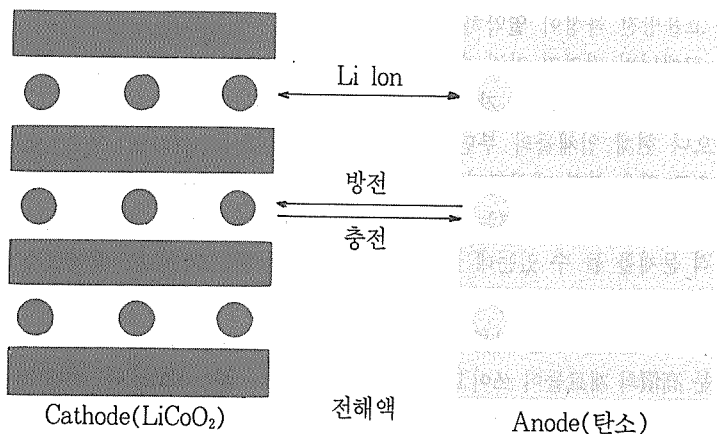
측된다.

### 3. Li 2차전지의 원리

Li-Ion 전지는 양극화물질로 Li 금속 산화물을, 음극화물질로 Li 이온을 흡장, 방출할 수 있는 탄소 재료를 사용하고 전해질로는 유기 전해액을 사용한 전지로 Li-Ion의 이동에 따른 전자의 이동에 의해 기전력을 발생시키게 된다. Li-Ion 전지의 전자반응은 충전시에 Cathode 화물질 중의 Li이 이온화되어 층상 구조를 갖는 Anode의 탄소층 사이로 흡장(Intercalation)되며 방전시에는 반대로 Anode인 탄소전극에 흡장되었던 Li이온이 Cathode로 방출(Delintercalation)된다.

충전시의 반응을 식으로 나타내면 다음과 같으며 방전시에는 하기 충전반응의 역반응이 진행되게 된다. 다른 Type의 Li 전지도 극판이나 전해질의 종류만 다를 뿐 원리는 Li-Ion 전지와 같다.

그림 1. Li-Ion 전지의 충전방전 반응



◎ Cathode Reaction :  $\text{LiCoMo}_2$   
 $\leftrightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoMo}_2 + x\text{Li}^+ + \text{Xe}^-$  (M : 천이금속)

◎ Anode Reaction :  $\text{C}_n + x\text{Li}^+ + \text{X}^-$   
 $e^- \leftrightarrow \text{C}_n\text{Li}_x$

◎ Cell Reaction :  $\text{LiCoMo}_2 + \text{C}_m$   
 $\leftrightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoMo}_2 + \text{C}_n\text{Li}_x$

#### 4. Li 2차전지의 특징

그러면 Li-Ion 전지는 어떤 특 성으로 인하여 이처럼 수요가 폭 증하게 되었는지 그 특성을 기존 의 Ni-Cd 전지나 NI-MH 전지와 비교하여 보겠다.(표 1)

위의 표에서 볼 수 있듯이 Li-Ion 전지의 장점으로는 높은 에너지밀도, 높은 작동전압, 장수명, 낮은 자기방전율 등을 꼽을 수 있는데 이러한 특징은 무엇보다 LI의 높은 Potential과 경량성에 기인한다. 반면에 Li-Ion 전지의 단점으로는 고율방전특성 및 안전성을 들 수 있다. Li-Ion 전지는 수용액 전지에 비하면 사용되는 전해액이 유기전해액으로 수용액에 비해 낮은 이온전도도를 갖고 있으며 이에 따라 고율방전 특성이 열악하다. 또한 고에너지 전지가 가질 수 밖에 없는 문제로 안전성을 거론할 수 있으나 현재 업체들의 부단한 노력으로 많은 부분 개선되어 있다.

성능 이외의 부분으로는 그밖에 가격 문제를 들 수 있는데 Li-Ion 전지에 쓰이는 재료들은 양극화물질, 유기전해액 등을 비롯하여 대부분 高價의 재료들이 쓰이고 있으며 특히 안전성 확보를 위해 첨가되

표1. 각 2차전지의 성능비교

	Ni-Cd 전지	Ni-MH 전지	Li 2차전지	
			Li 이온전지	Li이온 폴리머전지
평균작동전압(V)	1.2	1.2	3.6	3.8
체적에너지밀도 (Wh/l)	130-140	240	290	250
중량에너지밀도 (Wh/kg)	40-50	80	120	125
수명특성 (회)	500 회	500 회	1000 회	1000 회
충전시간 (h)	1(1C)	1(1C)	3(1C)	3(1C)
MEMORY EFFECT	YES	NO?	NO	NO
자기방전율 (%/월)	30%	25%	8%	8%
안전성	우수	우수	보통	매우우수
가격 (\$/Wh)	1.3-1.8	1.5-2.5	2.5-3.5	<2.0

는 안전장치가 가격상승에 큰 몫을 차지하고 있다. 가격에 영향을 미칠 요인으로는 대표적으로 재료비, 공정비 및 설비비 등을 꼽을 수 있겠다. 그중 재료비는 현재 고가인 양극화물질의 대체화물질의 개발에 따라 가격절감 효과를 가져 올 수 있으며 또한 Li-Ion 전지의 생산량이 증가하면서 재료 공급가격이 하락할 요인이 있다고 보여진다. 공정비는 공장개선 및 공장자동화 등을 통해 줄여나갈 여지가 있는 부분으로 무엇보다 현재 생산수율을 높여나가는 데에 초점이 맞춰지겠으나 Li-Ion 전지의 생산 경험의 축적과 더불어 개선되어 나갈 수 있는 부분으로 여겨진다. 설비비는 초기 생산 Line에 포함되는 설비비 등이 생산 Capa의 증설에 따른 추가양산 Line의 설치에서 감소의 요인으로 작용할 수 있으며 감가상각비의 감소 등으로 인해 절감효과가 상당부분 있을 것으로 보인다. 전체적으로 볼때 2000년 이전에는 상기 요인들의 작용으로 인하여

현재 Li-Ion 전지 가격의 50% 정도로 가격이 하락하여 NI-MH 전지 등에 비해서 성능 뿐 아니라 가격 면에서도 경쟁력이 갖추어질 수 있을 것이라는 예측이 전지 업체에서는 상당히 신빙성있게 받아들여지고 있다. 구미의 전지업체 중에는 현재 Moll Energy와 Eveready 등에서 Li-Ion 전지 양산계획을 발표하고 있으며 자사 Data에 의하면 성능도 일본업체들에 비해 뒤지지 않는다고 한다.

Li-Ion 전지는 현재도 기술개발이 한창 진행중인 전지로 표2에 나타난 성능보다 훨씬 개량된 전지가 실험실 수준에서는 이미 개발이 되었고 곧 양산에 적용될 수 있으리란 견해가 지배적이다.

결국 Li-Ion 전지는 성능이나 가격면에서 다른 Type의 전지보다 뛰어난 장점을 가지고 다른 전지와의 격차를 더욱 늘려나갈 것으로 보이며 유일한 걸림돌로 여겨지는 안전성 문제는 현재로서도 이의를 제기할 정도는 아니나 각사의 부단한 노력이 지금도 계속

되고 있는 만큼 더욱 개선되어 나갈 것으로 보인다.

구미의 전지업체에서는 안전성에 초점을 맞추어 안전성을 획기적으로 향상시킨 Plastic Li-Ion (PLI) 전지를 개발하였다.

이 전지는 전술하였다시피 Li-Ion 전지의 Separator 대신 PVdF를 base로 하는 Polymer를 사용하여 여기에 전해액을 함침시킴으로써 물리적으로는 고체의 성질을 띄며 화학적으로는 액체의 성질을 띄는 전지로 용량 등 기본적인 성능은 Li-Ion 전지에 비해 뒤떨어지지 않으며 안전성을 대폭 향상시킨 전지이다. 이 전지에 대한 특성은 몇몇 회사의 시제품 등을 바탕으로 분석해 본 결과 우선 성능면에서 에너지밀도는 현재의 각종 Li-Ion 전지와 비슷한 수준에 올라있는 것으로 판단되며 가격과 안전성에서 장점을 발휘할 수 있는 전지로 보인다. 가격에 대한 분석을 위해서는 재료비 뿐 아니라 공정 및 설비에 대한 분석이 따라야 하겠으나 아직 양산에 대해 입증된 Data가 부족한 상태이므로 현 단계에서 구체적인 비교, 분석은 무리일 것으로 보인다. Li-Ion 전지와 경쟁에서 Key Point로 작용할 부분은 성능의 향상과 더불어 가격절감효과를 극대화해 시켜나가는 데 있다고 보여지며 성능개선을 위한 지속적인 연구 못지않게 가격부분을 안정시키기 위한 합리적인 공정의 개선이 뒤따라야 할 것으로 보인다.

Li-Polymer 전지는 미래를 겨

냥한 전지로 Polymer Electrolyte의 연구에 대한 결과가 곧 Li-Polymer 전지개발의 열쇠가 될 것이다. 이 전지는 현재 실험실 수준의 연구단계로 성능이나 가격을 논하기에는 아직 시기상조로 보이므로 논외로 삼기로 한다.

## 5. Li 2차전지의 개발동향

초기에 자사 Cellular Phone을 중심으로 조심스럽게 Li-Ion 전지를 채택하여 조심스럽게 시장의 반응을 살펴던 Sony는 이후 시장의 반응이 긍정적으로 나타나자 생산설비를 대규모로 증설하기 시작하면서 이때까지 송하(Matsusita), 삼양(Sanyo), 동지(Toshiba) 등에 의해 주도되던 Ni-MH 전지에 정면으로 도전을 하게 된다.

이때까지만 해도 Li-Ion 전지는 안전성 등 선결과제가 남아 2000년 이후에나 본격적으로 시장을 형성해 나갈 것이라는 견해가 지배적이었으나 휴대용 전자제품의 급속한 발달에 따른 고에너지밀도의 전지에 대한 요구가 가속되면서 2차 전지 시장도 Ni-MH 전지시장이 채 성숙되기도 전에 Li-Ion 전지로 급속히 변모하고 있다. 기존 전지업체의 BIG 3라 할 수 있는 Matsusita, Sanyo, Toshiba 등 3대업체는 이미 Ni-MH 전지의 양산설비에 대규모 투자를 해놓은 상태나 이러한 시장의 변화추세에 따라 Li-Ion 전지에 대한 설비투자를 점차 늘려나가고 있는 실정이다. 향후 시장에 대한 예측은 조

사기판마다 차이를 보이고 있으나 Li-Ion 전지가 현 추세대로 그 시장을 확대해 나간다면 2차전지 시장은 예상보다 빨리 Li 2차전지/ Li-Ion 전지에 의해 주도될 것으로 보인다. 일본업체들을 중심으로 그간 개발에 성공하여 생산중인 Li-Ion 전지들의 성능을 비교하여 보면 표2와 같다.

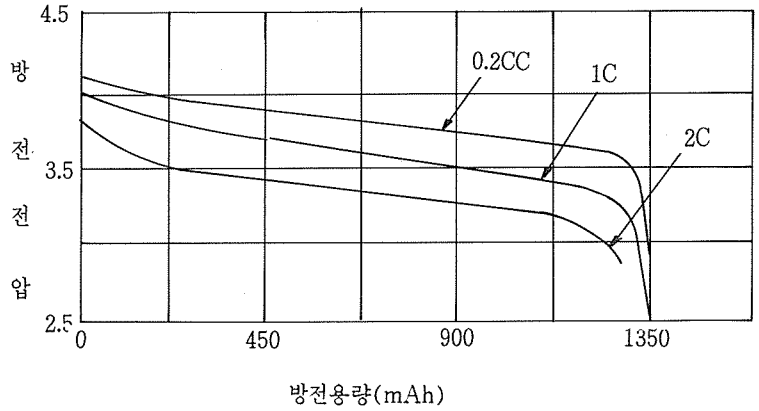
표에서 보듯, Li-Ion 전지는 기존의 AA, C Size 등의 전지규격과는 다른 크기의 전지가 상용화되고 있다. Li-Ion 전지의 규격은 선발업체인 Sony에 의해 주도되었는데 18650 Cell의 경우( $\phi=18\text{mm}$ , 길이=65mm) 기존의 Ni-Cd 전지나 Ni-MH 전지의 Size에 비하면 4/3A Cell과 유사한 크기를 가지고 있다. Li-Ion 전지의 에너지밀도는 300Wh/l, 120Wh/kg의 수준에 이르는 상태이며 Sony를 필두로 각사가 성능 개선에 박차를 가하고 있어 2000년경에는 현재보다 용량대비 40% 정도까지 성능이 향상된 Li-Ion 전지가 출시될 것으로 보는 견해도 있다. 각종 Li-Ion 전지는 Ni-MH 전지와는 달리 Winding 후 Pressing 공정을 거쳐 Can에 삽입되게 되는데 이에 따라 끝단부를 약간 느슨하게 Winding 할 수 밖에 없으므로 각종 전지의 에너지밀도는 원통형에 비해 20% 정도 작아지게 된다. 하지만 Cellular Phone에서 기본적으로 Thin Pack에 각종 전지가 장착되게 되며 대부분 각종 원통형(고용량 Pack) 전지를 Set로 구입하게 되므로 각

업체는 각형전지의 개발도 소홀히 할 수는 없는 입장이다. 각형전지는 일본전지에서 가장 앞선 전지를 내놓았었는데 현재는 Sony를 비롯한 다른 회사에서도 성능이 많이 향상되어 일본전지를 위협 또는 추월하고 있다.

Li-Ion전지의 특성을 보면 우선 충전시에는 이제까지의 수용액 전지와는 달리 고전압의 전지이므로 전해액의 분해등의 문제를 해결하기 위해 정전류, 정전압 충전방식을 택하고 있다. 각 업체마다 약간의 차이는 있으나 대개 4.1~4.2V에서 충전전압이 제어되며 정전류로는 1C의 전류로 충전하는게 일반적이다. 정전류 충전으로는 총 용량의 70% 정도가 충전되며 100% 충전을 위해서는 정전압 충전까지 포함하여 약 2시간 30분 정도가 소요된다. 방전특성은 그

그림 2. 전류별 방전 특성 (18650 Cell)

측정온도 : 26°C



림 2에 나타난 바와 같이 0.2C에서의 방전용량을 표준용량으로 100%로 하였을때 1C 방전에서도 표준용량의 90% 이상의 용량을 보이고 있다.(그림 2)

온도별 방전특성 Curve를 보면 상온 및 고온에서의 특성은 우수

하나 저온 특히 -20°C 부근에서 성능이 급격히 열악해지는 것을 볼 수 있다. 이는 저온에서 전해액의 이온전도도의 감소에 기인하는 것으로 현재 각 전자업체에서 중점적으로 개발하고 있는 부분중의 하나이다.(그림 3)

표 2. 각 전자업체의 Li-Ion 전지의 성능

Type	Sony		ATB		三洋電氣		松下電池		日本電池	Moli Energy	
	원통형 18650	각형 083448	원통형 16650	각형 663448	원통형 18650	각형 812248	원통형 18650	각형 40488	각형 LP9	원통형 16650	원통형 17650
치수(mm) (직경×길이) (폭×길이×높이)	16×65	34×48×8	18×65	34×48×6.6	18×65	23×48×6.1	18×65	40×48×8	34×49×8.3	16×65	16×50
중량(g)	40	34	40	40	39	18	36	43	40	43	27
평균작동전압(V)	3.6	3.6	3.7	3.7	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.7	3.7
공칭용량(mAh)	1350	800	1350	900	1300	550	1300	850	800	1250	750
체적에너지밀도(Wh/l)	295	221	295	230	283	246	293	200	210	270	248
중량에너지밀도(Wh/kg)	122	85	122	81	120	105	128	74	72	108	103
수명(회)	500	500	500	500	500	500	500	500	500	1000	1000
자기방전율(%/월)	12	10	12	12	10	10	-	-	20	6	6
Cathode 재료	LiC <sub>0</sub> O <sub>2</sub>	LiC <sub>0</sub> O <sub>2</sub>	LiCoMO <sub>2</sub>	LiCoMO <sub>2</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	LiCoO <sub>2</sub>
Anode 재료	Cokes	Cokes	흑연	흑연	흑연	흑연	흑연	흑연	흑연	흑연	흑연

그림 3. 온도별 방전 특성 (18650 Cell)

방전전류 : 0.2C

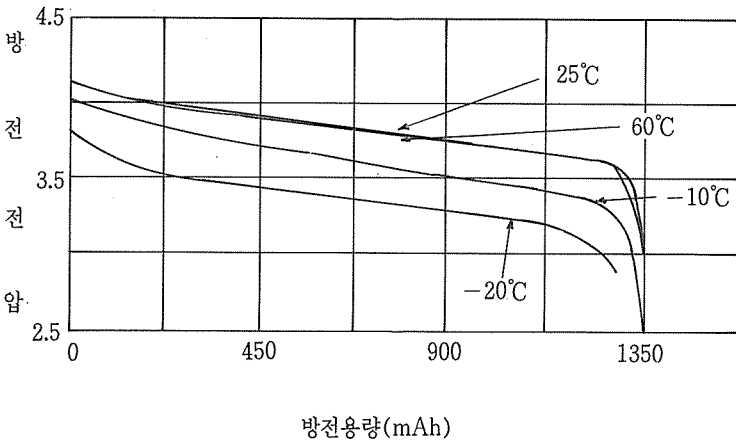
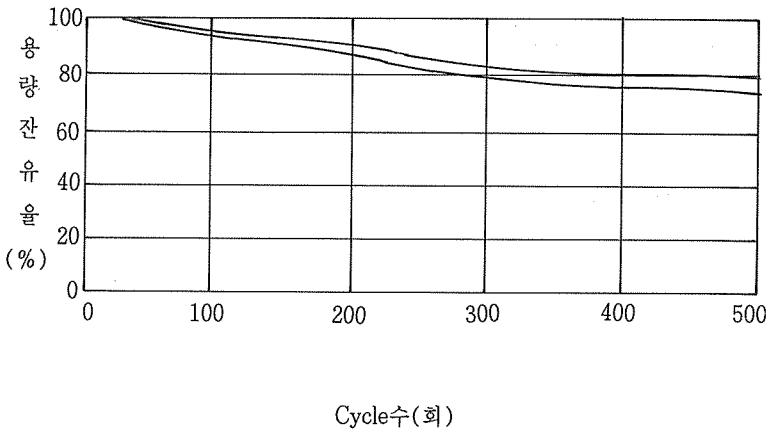


그림 4. Cycle 특성 (18650 Cell)  
Cycle 조건 : 1C 정전류, 4.1V정전압 충전, 1C 방전, 2.75V



수명특성은 Li-Ion 전지의 장점중의 하나로 꼽히는 항목으로 처음 200~300 Cycle에서 초기 용량의 10~15% 정도가 감소한 후에는 500Cycle 이후까지도 용량의 감소 폭이 매우 작은 특징을 갖고있다.(그림 4)

그밖에 구미의 전자업체중 Valence Technology Inc., Ultralife

Battery Inc. 등의 업체에서는 PLI 전지의 개발에 전력하고 있는데 Valence는 이제껏 Li-Polymer 전지의 개발을 추진해오던 회사로 이 경험을 살려 PLI 전지의 양산을 준비중이며 Ultralife 역시 기존의 Li 1차전지의 생산 경험을 살려 PLI 전지의 생산을 준비중이며 이들 업체 등을 중심

으로 하여 그간 일본에 완전히 빼앗겼던 2차전지 시장의 수복을 선언하고 있다.

국내에서는 서통과 대우(기존의 테크라프 인수)를 비롯하여 삼성전관, 태일정밀 LG화학 등 기존의 전자산업체 뿐 아니라 대부분의 대기업에서도 Li 2차전지의 양산을 위한 준비를 하고 있으나 기술력의 부족, 설비 및 자재 구입의 어려움 등으로 고전을 면치 못하고 있다.

## 6. 시장전망

Li 2차전지는 이상의 자료에서 보듯이 고전압, 경량성 등에 따른 고에너지밀도, 장수명 등의 특성으로 인하여 전자업체에서 앞다투어 Li-Ion 전지의 채용계획을 세워놓고 있는 실정이며 현재는 공급물량이 태부족한 상태로 많은 업체에서 Li-Ion 전지를 채택한 제품의 경우 Cellular Phone등의 생산량이 Li-Ion 전지의 공급량에 의해 제한되고 있을 정도다. 일본을 중심으로 한 Li-Ion 전자 생산업체의 생산시설의 확대규모에 미루어 볼 때 '98년 말이나 '99년 경에 가면 수요공급이 균형을 이루거나 공급과잉으로 돌아설 것으로 예상되나 꾸준한 휴대용 전자기기의 수요의 증가와 보조를 같이하며 2010년경 까지도 시장을 계속 확대시켜 나가 향후 소형 2차전지 시장을 주도해 나갈 것으로 전망된다 또한 앞으로 개발이 필수적인 것으로 여겨지는 전기자동차용 전지로서도 가장 유력한 전지로 꼽히고 있어 시장 전망은 대단히 밝은 것으로 여겨진다.