

리튬이차전지 음극활물질 연구개발 동향

글 _ 김성수, *최완욱, *이상민
충남대학교 녹색에너지기술전문대학원, *삼성SDI 전지 사업부

1. 서론

리튬 이차 전지의 응용 분야는 휴대용 기기의 전원뿐만 아니라 전기 자전거, 전동 공구 등의 기존 시장 외에 최근에는 HEV, PHEV, EV 등 수송용 응용 분야 및 녹색 성장의 핵심 분야로 Smart Grid 적용 전력 저장 장치까지 확대되고 있다. 리튬 이차 전지는 90년대 초반 상품화 이래로 양극, 음극, 전해질 등의 기본 chemistry는 크게 변화하지 않았다. 전지의 에너지밀도에 대해서는 전지내부용적의 최적화에 의한 에너지밀도 증가는 별도로 하고, 충전 전압에 대한 상승(4.1V → 4.2V → 4.35V)에 대한 양극의 기여분외에는 음극의 비정질 탄소에서 결정질 흑연으로 또는 용량 성능이 개선되는 흑연의 개발에 의한 부분으로 생각할 수 있다. 이에 대한 변화추이를

Table 1에 나타내었다. 초기 비정질 탄소에서 흑연으로 전환되면서 전압의 평탄성이 개선되었다. 탄소 음극 용량도 그동안 260mAh/g에서 약 360mAh/g까지 개선되었고, 이 수치는 음극 C₆Li라고 했을 경우의 이론 용량 372mAh/g이 거의 달성된 값이라고 봐도 무방하며, 향후 용량 증가에는 새로운 breakthrough가 필요하게 된다.

2005년경, 전자휴대기기 업체에 한가지의 선택을 요구하는 사건이 일어난다. 현재와 비교해서 에너지 밀도를 한 단계 높인 신형 Li 이온 전지의 등장이었다. 등장하는 신형 전지는 크게 나누어 2종류다. 체적 에너지 밀도의 증가는 크지만 전지의 방전 전압이 크게 낮아져 버린 전지, 또 하나는 용량의 증가는 작으나 방전 전압이 지금까지의 전지들과 비슷한 전지다. 방전전압이 낮아진 고용량 전지를 이용하고자 하는 업체는 시스템 LSI나 기기전

Table1. 리튬 이차 전지의 음극 탄소 소재 변화 추이

년도	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
전지용량(Ah) 18650원통형 전지		1.2		1.4		1.6		1.8		2.0		2.2		2.4		2.6		2.8
음극재 용량 (mAh/g)		270		290		310		330		340		350		360				
음극재 구성	비정질탄소			MCMB									인조흑연					천연흑연

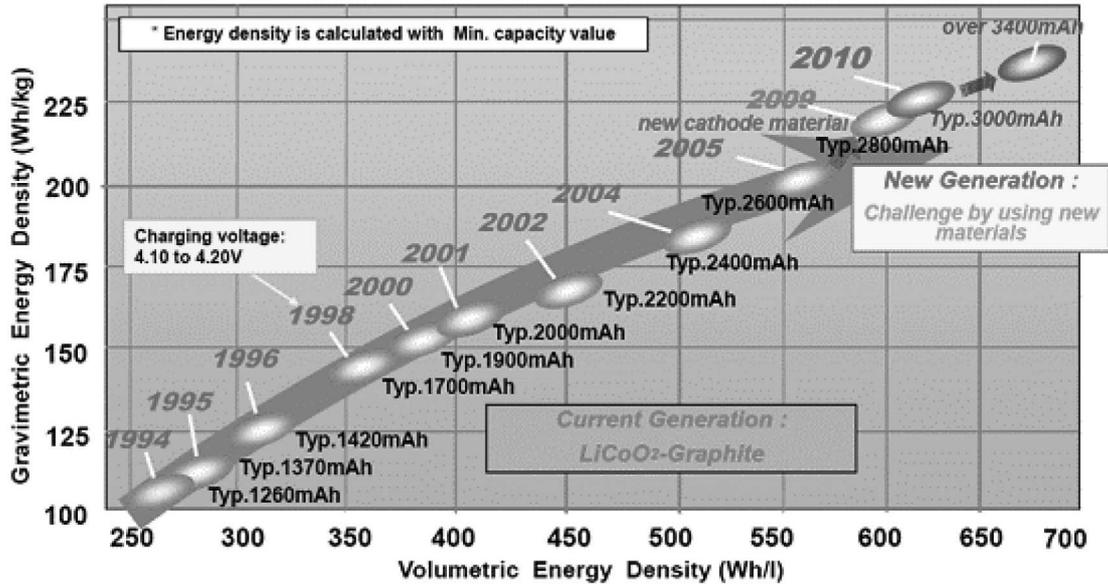


Fig. 1. 18650원통형 리튬 이차 전지의 에너지 밀도 추이 (2010년 산요발표).

체를 저 전압용으로 재설계 하지 않으면 안 된다. 반면, 전압이 동일한 전지를 선택하게 되면, 설계 변경의 필요성은 훨씬 줄어든다. 전자기기업체는 어느 쪽의 신형 전지를 선택해야 할까, 아니면 용량의 증가 속도가 둔화되고 있는 기존의 전지를 계속해서 사용해야 할 것인가의 선택을 요구당하고 있었다.

2005년경에 실용화된 것은, 현재와는 다른 전극 재료를 사용한 Li 이온 2차 전지다. “전극 재료를 변경하면, 에너지 밀도나 용량 증가가 가능하다”라고 수 년 전부터 알려져 있었으나, 좀처럼 실용화에 도달하지 못했다. 최근에 와서야 전지 업체들이 드디어 제품화에 본격적으로 돌입하기 시작했다. 이의 큰 원인은, 종래의 전지의 한계가 확실히 보이기 시작했다는 점이다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이 전지의 에너지밀도는 신소재 채용을 통해 가장 효과적으로 증가할 수 있다고 할 수 있다.

리튬 이차 전지의 에너지 밀도를 향상시키기 위한 수단으로서는 ①전극재료의 변경 ②도포기술의 향상 ③ packing 기술 향상 ④음극의 Li 흡수율 향상 등이 있다. 이 중에서, 종래의 ②~④의 수단은 내부공간 최적화 및 설계에 의한 수단으로 그 한계에 이르렀음을 전지업체의

기술자들도 인정하고 있다. 휴대 기기용의 각종 전지의 경우, 현재의 체적 에너지 밀도에 대비, 500~550 Wh/l 부근까지 신장시키는 것이 한계이다 라는 것이 공통적인 견해로 보인다.

종래의 방법에 더 이상 의지할 수 없는 이상, 전지업체는 음양극 전극 소재의 변경하는 것에 좀더 신중하게 고려하지 않을 수 없었다.

2. 본론

음극 소재의 후보군으로는 Fig.2에서도 볼 수 있듯이 흑연 외에 흑연보다 용량은 높으나 역시 높은 반응전위를 보이는 탄소소재, Si-Sn계 열 금속 소재, 질화물 $LixMyN_2$ 등이 후보 소재들로 알려져 있다. 그 외에도 궁극적인 리튬 이차 전지의 음극이라고 하는 리튬 금속이 표현되어 있다.

음극 소재에서 전위가 높다는 것은, 전지 전압이 음극과 양극의 전위차이가 기전력으로 나타나는 것이므로 음극 전위가 높다는 것은 그만큼 전지전압이 낮다는 것을 의미한다. 이에 따라 전지전압이 낮으면 같은 용량이라 하더라도 축전할 수 있는 전력량이 작아지므로 에너지

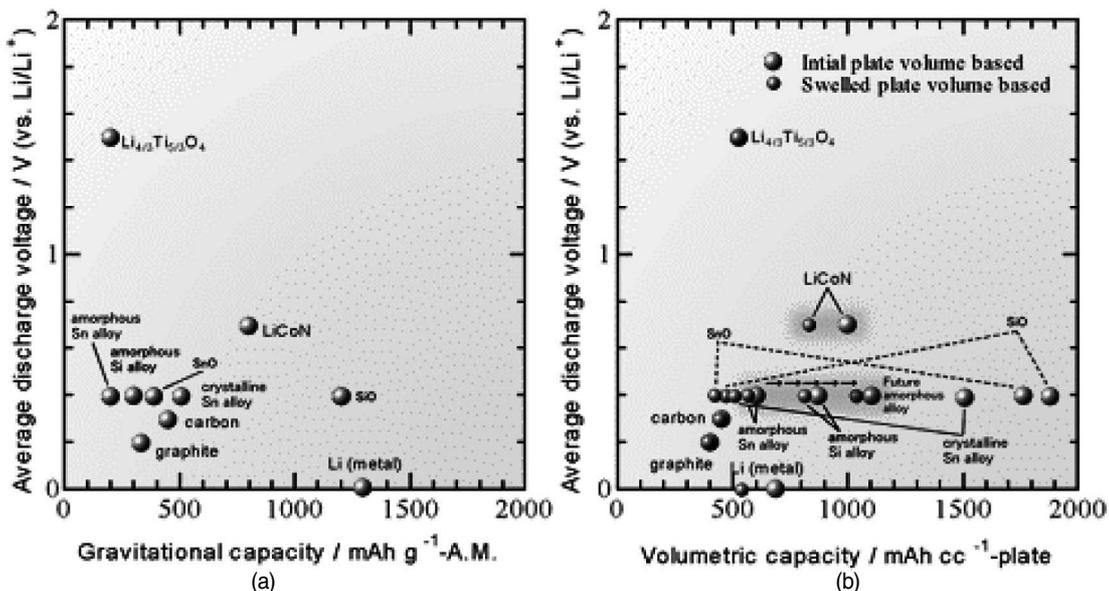


Fig. 2. 리튬 이차 전지의 음극소재의 중량당(a) 및 체적당(b) 에너지밀도

밀도 측면에서는 불리해진다. 그러므로 용량도 크고 전위가 낮은 리튬 금속이 궁극적인 리튬 이차 전지의 음극 소재라고 하는 것도 그런 맥락이라고 생각하면 된다. 다만 그것은 석출되어 생기는 리튬 수지상(dendrite)의 제어에 의해 안전성 확보할 수 있다는 전제하에 리튬 금속을 채택할 수 있다. Fig. 2에서 좌측과 우측 도표의 y축은 공통적으로 반응 전위를 나타낸다. 다만, 같은 형식으로 그려진 우측의 도표는 x축이 체적당 용량으로 리튬과의 반응에 의해 체적이 변화하는 경우는 복수개의 점들로 나타날 수 있다는 것이다. 다시 말하면 전지 내 전극에서 전극소재의 질량은 변하지 않기 때문에 중량당 용량을 나타내는 경우 한 점으로 나타나지만, 전지 내 전극에서 전극소재의 체적이 변하는 경우는 체적당 용량을 최대와 최소점을 고려하여야 한다는 점이다.¹⁾

Fig. 2의 우측의 도표에서 볼 수 있듯이 흑연과 비교해서 고용량을 가진 것으로 보이는 Si계열, Sn계열 금속 소재들은 리튬과 반응하면 심각한 체적변화를 보인다. 흑연의 이론 용량(372Ah/Kg)에 대비해서 Si의 경우 10배 이상의 이론 용량(4,010Ah/Kg)을 보이지만 흑연의 이론적 체적변화 12%에 대비해서 Si의 경우는 20배 이상의 3~400%의 체적변화를 보인다. 이와 비슷하게 Sn의 경우에도 이론 용량 959Ah/Kg이지만 체적변화는 Si과 유

사한 체적변화를 보인다. 리튬과 반응 중에 0.1~0.2% 정도의 미세한 체적변화만을 보이는 Ti계 산화물 L₄Ti₅O₁₂의 경우에는 결정격자의 무변형(zero-strain)으로 출력과 수명특성, 안전성에서 탁월한 성능을 가지고 있으나, 이 역시 기존의 흑연보다 전위가 높고 용량이 작다는 단점이 있다.²⁾

Fig. 3의 일본 NEDO가 제시한 로드맵에서 보여지듯이 2010년 HV(하이브리드 자동차)에서의 에너지밀도 대비 PHEV, FCV, EV로 기술이 전개됨에 따라 COST

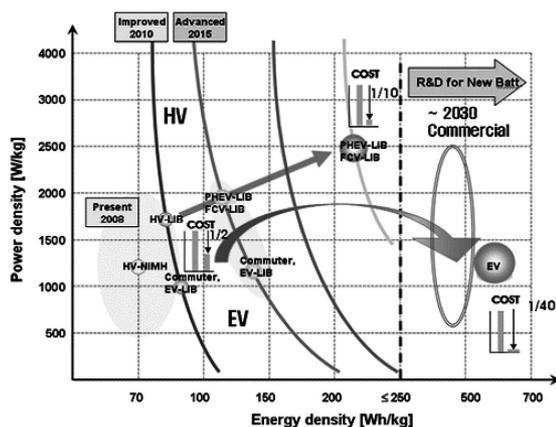


Fig. 3. NEDO가 제시한 자동차용 리튬 이차 전지의 기술로드맵 (2008년 NEDO).

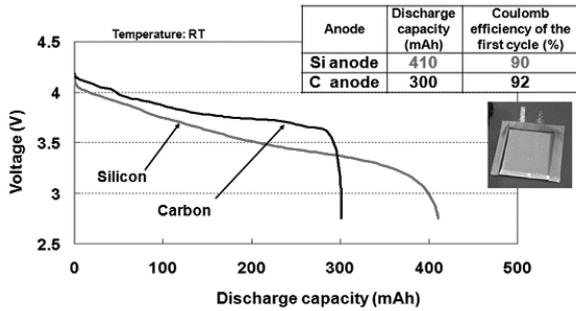


Fig. 4. Sanyo사가 발표한 Si 기동상 음극을 사용한 전지의 방전 곡선과 전지의 용량 비교

목표가 현재의 1/2, 1/10, 최종적으로 1/40로 되어 있고, 에너지밀도목표가 현재의 수배로 되어 있다. COST 목표는 물론 기술개발이 필요없다는 것을 아니지만, 일정 부분은 산업 규모가 커짐에 따라 COST 효과가 있을 것으로 기대되지만, 에너지밀도 목표의 경우 온전히 기술개발에 의한 달성 외에는 방법이 없다. 이 기술 개발의 내용은 전극 소재의 개발이 선결과제이고 이를 위해서 일본 외에 세계 각국에서도 소재 개발에 최우선 지원을 하고 있는 상황으로 보인다.³⁾

이런 신음극 개발을 위한 주요 전지 업체들의 개발 동향을 살펴 보기로 한다. 고용량 음극 소재의 제1후보로는 Si계열 소재들인데 Sanyo사의 경우는 Li과 반응에 따른 Si소재의 체적 팽창을 피하는 방법으로 전극의 형태를 제어하여, 체적 팽창할 수 있는 기동상 구조로 되어

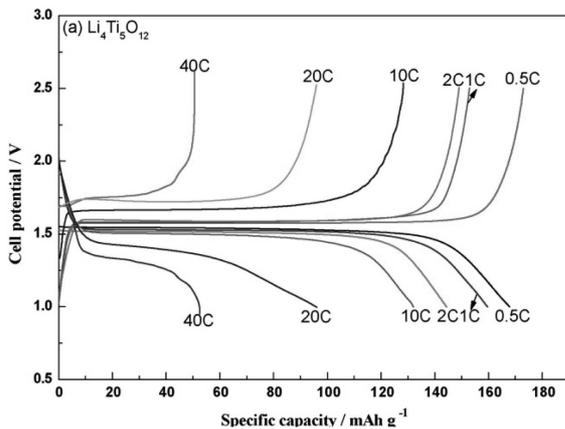


Fig. 5. $L_4Ti_5O_{12}$ 활물질의 총방전 곡선(0.5 C, 1 C, 2 C, 10 C, 20 C, 40 C).

있는 Si계 물질을 전극으로 활용하는 구조를 고안하였다. 물리적인 증착 방법을 사용하여 집전체 기판위에 입힌 Si 기동상들의 용량은 3000mAh/g 이상의 용량, 초기 효율 역시 96%로 양호한 특성을 보이는 것으로 보고하고 있다. 리튬과의 반응에 의한 체적 팽창에 의해 기동상들의 길이(두께)가 6 μ m에서 17 μ m으로 팽창했다가 다시 가역적으로 11 μ m으로 구조적으로 변화하는 것을 보여주고 있다. 기동상 구조를 만드는 전극 공정의 공정성과 기동상 부분별로 Li의 농도 구배 및 집전체인 Cu와의 제2상 생성 등에 문제들을 가진 것으로 분석되고 있다. 이 Si 음극의 전지에 적용하였을 때의 전지의 특성을 Fig. 4에 나타내었다. 시제작된 전지에서 흑연음극을 사용하였을 때 기준이 되는 전지용량을 300mAh라고 할 때 Si 음극을 사용한 경우 410mAh 전지 용량을 보이는 것은 약 30% 정도의 용량이 증가했다고 판단되고, 초기 사이클에서의 쿨롱 효율도 흑연의 92% 대비 90%로 크게 떨어지지 않는 값을 나타낸다. Fig. 4의 방전 곡선을 비교해보면 흑연을 사용한 방전 곡선보다 Si 음극 전지의 방전 곡선이 평균 전압이 낮아진 것을 볼 수 있는데 이는 동일 양극을 사용하였을 때 음극 전위가 흑연 보다 Si이 높아 상대적으로 전지 전압을 낮아짐을 알 수 있다.⁴⁾ 이전에 기술하였던 것처럼 방전용량이 증가하고 전압이 낮아지는 전지에 대한 IT 기기 업계의 반응은 그리 호의적인 것만은 아니라는 것이 평균 전압이 낮아지면 전력량 자체가 감소할 뿐만 아니라 회로내의 변환 손실도 같이 발생하기 때문인 것으로 판단된다. 다시 말하자면 Si 음극 자

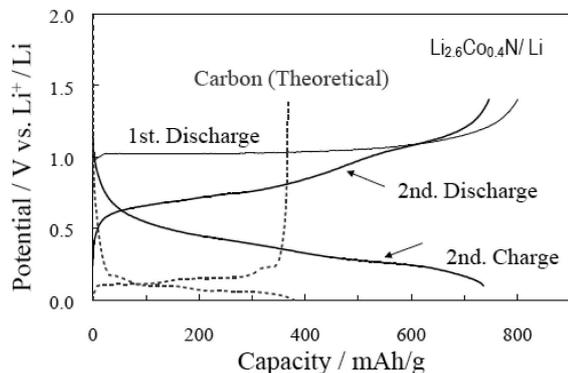


Fig. 6. $Li_{2.6}Co_{0.4}N$ 활물질의 1회 방전곡선과 2회 총방전 곡선.

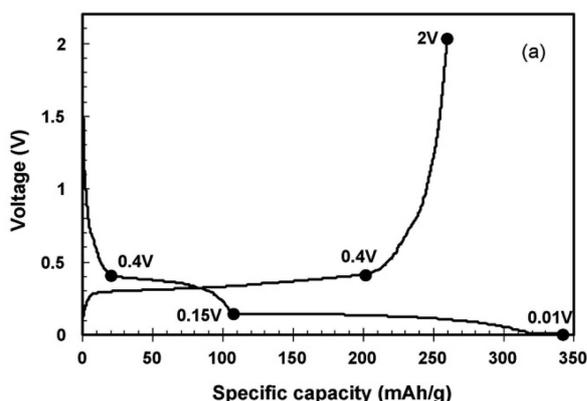


Fig. 7. $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 활물질의 1회 충전전 곡선.

체의 용량만을 흑연과 비교하면 10배 이상인 것처럼 보이지만, 체적 변화에 대한 부분, 전지 전압이 낮아 지는 부분, 사용기기의 전기 회로 내에서의 손실 발생 부분 등을 감안하면 흑연에 대비, 어느 정도의 용량 증가를 도모할 수 있는지 하는 것이 Si 적용을 위한 중요한 기준이 될 것이다. 이와 같은 Si계 음극의 단점들을 극복하기 위한 접근 방법들은 상기 기술한 Sanyo사와 같은 형태를 제어 하는 방법 중에 최근 들어서 micro-porous, nano-fiber, tube, rod 등등 여러 연구들이 활발히 진행되고 있는 것으로 보인다.

Si 외에 고용량 음극 소재로 주목하고 있는 소재가 Sn 계열 음극 소재이다. Sony사에서는 2005년 Sn-Co를 합금화하고 탄소와 복합 전극을 채용한 Nexelion이라는 전지를 발표한다.⁵⁾ 기존의 18650 원통형 전지(직경18mm, 길이 65mm)와는 달리 14430(직경14mm, 길이 43mm)이라는 dimension을 달리한 전지에 채용하여 비디오 캠 코더에 적용하였다. 고용량으로 온도 특성도 우수하다는 Sony사의 발표와는 달리 확대 적용은 안 되고 특정 모델로만 적용 중인 것으로 보인다. 이 Nexelion이라는 전지 역시 앞서 언급한 산소의 Si계열 소재와 마찬가지로 체적 팽창에 대한 고려로 에너지 밀도 손실이 생기는 부분과 음극 전위 상승에 의한 전지 전압이 흑연 채용 전지의 평균 전압 3.7V에 비해 3.45V로 열세에 있어 생기는 에너지밀도 특성의 열세 외에 수명 특성 또한 기존 전지에 비해 열세한 것으로 판명되었다. 이로서 이 Nexelion에 적용된 Sn계열 음극은 시장에 등장한, 흑연을 대체할 신

소재라는 측면에서 높이 평가받아야 할 것으로 사료되지만, 앞서 기술 했던 고에너지밀도를 지향하는 Si이나 Sn 계열의 소재들은 필히 거쳐야 할 신소재의 적용 기준으로 시장에서 평가받아, 애석하지만 통과하지 못한 것으로 조심스럽게 판단한다.

Si/Sn계 외의 주요한 음극 후보로는 Ti계 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), 질화물($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$), V계 산화물($\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$) 등을 들 수 있다. 그 중에서 Ti계 산화물 LTO는 결정구조가 spinel로 3차원적 Li 확산경로를 가져 고 입출력 특성을 보이고, SEI를 형성하지 않는 비교적 높은 반응 전위(~1.5V)를 가지므로 SEI가 분해되면서 생기는 발열 반응을 피할 수 있어, 열적으로 안전하고 고입출력이 가능한 중대형 전지의 음극 소재로서 Toshiba사, Altair Nano사에서 상품화를 하고 있으나 이 역시 에너지 밀도와 COST의 장애물을 아직 넘지 못하고 있는 것으로 관찰된다.⁶⁾

그리고 NTT, Panasonic은 질화물 음극으로, 전위 범위 0.1~1.4V로, 흑연의 약 2배인 전극 용량을 갖는 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 을 발표했으나, 현재로는 아직 이러한 소재를 사용한 전지의 수요는 없는 것으로 보인다.⁷⁾

마지막으로 V계 산화물($\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$)에 대해서는 음극산화물로서 0.3V라는 낮은 방전 전위를 가지고 이론적인 체적당 에너지밀도가 1000mAh/cc을 넘는 고에너지밀도 전지가 가능할 것으로 예측되고 있으나, 산화물 음극의 특성인 초기 비가역 효율과 약 30%의 체적 변화에 대한 기술 개발이 더 필요할 것으로 판단된다.⁸⁾

3. 결론

이상, 차세대 전지용 음극의 개발 동향에 대해 서술했으나, 현재 현실적으로 전지의 에너지밀도를 수배 현재 이하 향시킬 수 있는 기술은 애석하지만 보이지 않는다. 이런 과제를 해결하기 위해서 잠재적으로 높은 에너지 밀도를 갖는 음극 소재에 대한 연구는 앞에서 기술한 바와 같이 여러 가지 방향으로 모색되고 있으나, 새로운 음극 투입까지 꽤 많은 시간이 필요하다고 보여진다. 이와 더불어 음극 소재의 탐색/연구/개발에 있어서 고에너지

밀도 개발 방향외에도 application에서 요구되는 고안전/고출력 혹은 COST 측면에서 연구개발 필요가 있는지, 양극소재와의 매칭, 고체전해질재료와 계면특성 등을 고려하는 것과 같은 다양한 방향의 검토가 필요한 시점이 되지 않았을까 하고 생각한다.

참고문헌

1. Y. Nitta, *Proc. of 10th IMLB*, 120-121(2000).
2. J.-M. Tarascon, *Nature*, **414** [15] 359-60(2001).
3. <http://www.nedo.go.jp/roadmap/index.html>.
4. Private communication.
5. <http://www.sony.co.jp/SonyInfo/News/Press/200502/05-006/index.html>.
6. B.Tian, *Electrochimica Acta*, **55** 5453-58(2010).
7. Y. Takeda, *Solid State Ionics*, **130** 61-69(2000).
8. S.S.Kim, *Materials Chemistry and Physics*, **116** 603-6(2009).

◎◎ 김성수



- 2001년 동경공대 화학공학과 박사
- 2007년 삼성SDI 수석연구원
- 2010년 충남대학교 부교수

◎◎ 최완욱



- 2005년 한국과학기술원 재료공학과 박사
- 2008년 삼성SDI 수석연구원

◎◎ 이상민



- 2001년 한국과학기술원 재료공학과 박사
- 2009년 삼성SDI 수석연구원