

Electrical & Electronic materials

2016. 2nd semester

5th class

Jihoon Jang

1. 리튬이온전지의 기초

■ 전기화학반응

1. 'Nernst'식

: 전기화학반응에서 반응물질과 전위와의 관계를 나타내는 식

$$pA + qB = rC + sD$$
$$\Rightarrow \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(a_C^r a_D^s / a_A^p a_B^q) \quad (1)$$

$$\Delta G = -W_{\max} = -QE = -nFE \quad (F : \text{페러데이 상수})$$

표준상태일 때의 전위(표준전위) = E^0

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (2)$$

$$\therefore E = E^0 - RT \ln(a_C^r a_D^s / a_A^p a_B^q) \quad \dots \text{Nernst 식}$$

1. 리튬이온전지의 기초

■ 전기화학반응

1. 개방회로전압 (Open Circuit Voltage, OCV)

- 1) 외부 부하 혹은 외부 회로가 접속되어 있지 않은 어떤 장치의 두 단자 사이에서의 전기적인 전위차 : 평형 상태
- 2) 방전반응시 전압은 전지에서의 개방회로전압보다 낮다. : 비평형 상태
∴ 전지의 내부 저항
∴ 분극 현상 : 전극/전해질 계면에서의 전하 이동에 의해 분극 발생
- 3) 충전과정에서의 전압은 개방회로 전압보다 높다.
∴ 과전압의 형성 : 내부저항 및 활성화 분극
∴ 분극 현상 : 이온전도가 전자전도보다 낮은 현상에 의해 분극 발생
→ 전극 재료의 불순물에 기인
→ 리튬이온 확산 속도의 차이에 의한 리튬이온의 농도 차이 유발

1. 리튬이온전지의 기초

■ 전기화학반응

3. 전류 (Current, 단위 : A)

- 단위시간당의 전하의 이동량
- 전기화학반응의 속도와 밀접한 관계

$$v_f = k_f C_o(0, t) = \frac{i_c}{nFA} \quad (\text{정반응 속도})$$

(k_f : 정반응 속도상수, C_o : 산화성분 농도, i_c : 환원전류)

$$v_b = k_b C_R(0, t) = \frac{i_a}{nFA} \quad (\text{역반응 속도})$$

(k_R : 역반응 속도상수, C_R : 환원성분 농도, i_a : 산화전류)

$$v_{net} = k_f C_o(0, t) - k_b C_R(0, t) = \frac{i}{nFA} \quad (\text{순수 반응 속도})$$

1. 리튬이온전지의 기초

■ 전기화학반응

4. 분극 (Polarization)

- 1) 전극전위 값이 평형상태에서 과하거나 부족하게 되는 현상
- 2) 비평형 상태에서는 항상 과전압이 발생

* 과전압 : 양 단자 사이에서 측정되는 전압과 평형전압과의 차이

$$\eta = E - E_{eq}$$

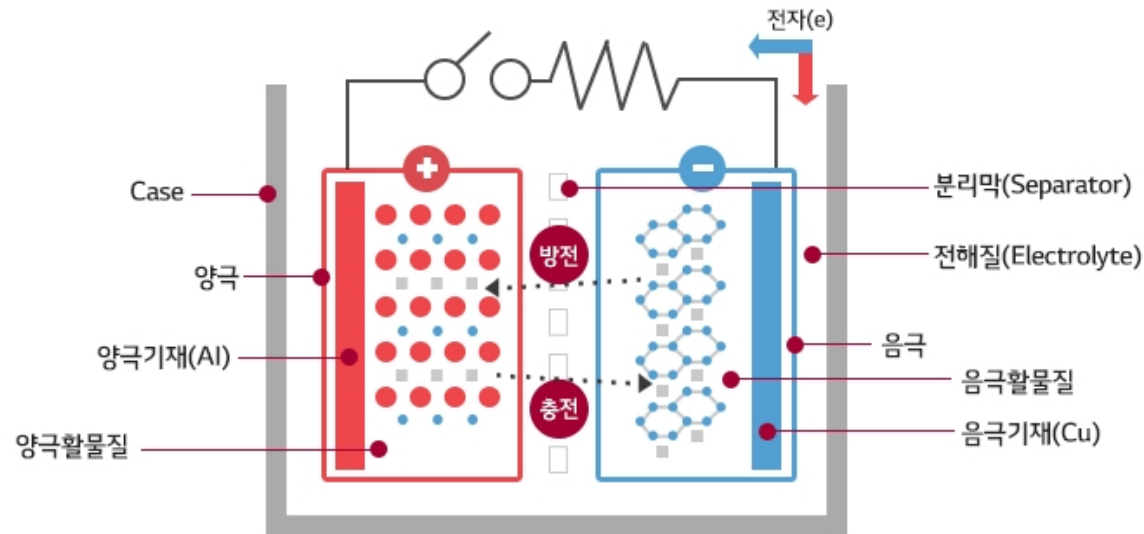
3) 분극의 종류

- (1) Ohmic 분극 : 전해액 내부의 저항이 증가 (전해액)
- (2) 활성화 분극 : 활물질에 따른 원천적인 분극현상 (전극)
- (3) 농도 분극 : 활물질 표면에서의 반응물질의 농도 구배 (농도)

1. 리튬이온전지의 기초

■ 리튬이온전지의 구조

1. 양극 : 활물질, 도전재, 결합제, 기재 등으로 구성
2. 음극 : 활물질, 결합제, 기재 등으로 구성
3. 분리막 : 미세 다공성 수지
4. 전해액 : 리튬염 + 유기용매



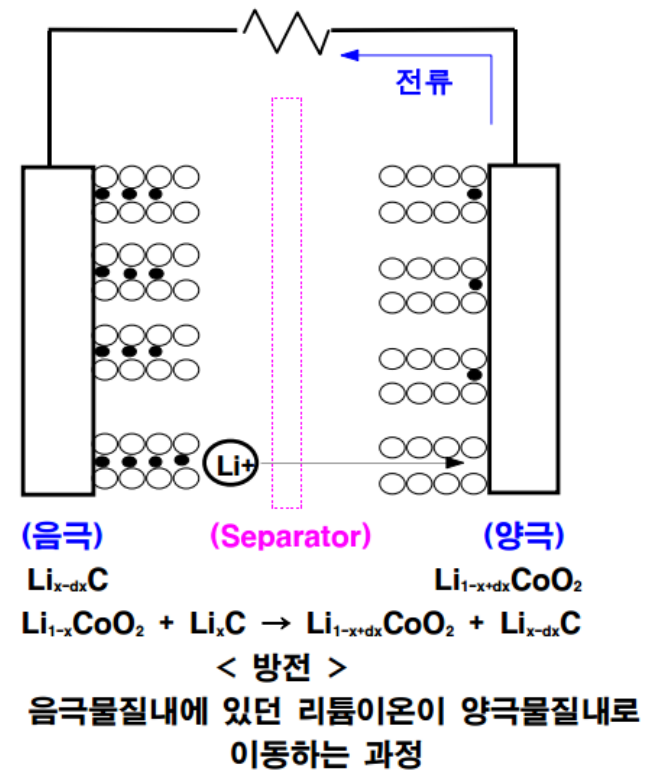
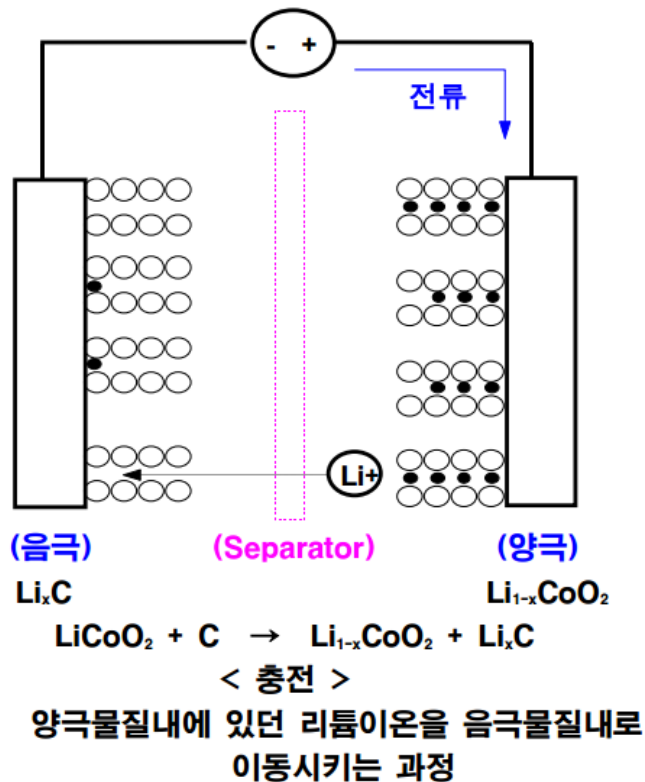
* 리튬이온전지의 양극 / 음극의 구분 : 방전시에 산화반응이 일어나는 전극이 음극

이미지 출처 : LG 화학 홈페이지, <http://www.lgchem.com/kr/materials/secondary-cell-battery-materials/product-detail-PDDB0000>

1. 리튬이온전지의 기초

■ 리튬이온전지의 충전·방전 반응

- 충전 : LiCoO_2 전극의 리튬 이온이 탄소전극에서 전자와 만나 탄소와 재결합
- 방전 : 탄소전극의 Li 이온이 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 전극에서 전자와 만나 LiCoO_2 형성



1. 리튬이온전지의 기초

■ 리튬이온전지의 특성

1. 장점

1) 에너지밀도가 높다. : 경량화 가능

2) 작동전압 : 약 3V 이상으로 기전력이 높다.

3) 용량이 크다. : Ni-Cd 대비 약 3배

4) 메모리 효과가 없다.

: 완전방전 없이 충전하면 구동시간이 감소하는 효과 X

5) 자연 방전율이 적다.

6) 형태 제작이 쉽다.

1. 리튬이온전지의 기초

■ 리튬이온전지의 특성

2. 단점

- 1) 주변환경에 매우 민감하다.
- 2) 사용전압 2.8 ~ 4.2V를 초과하면 전지 성능에 심각한 문제
→ 보호회로 필요
- 3) 스웰링 현상 및 메모리 효과가 없다.
- 4) 전지 제조 직후부터 열화 발생

⇒ 안정성의 문제가 가장 큰 이슈임.

2. 양극 및 양극 활물질

■ 양극 활물질의 요구 특성

1. 많은 양의 리튬이온이 삽입 / 탈리될 수 있을 것
2. 넓은 범위의 조성에서 가역적인 반응과 일정한 평탄 전위를 가질 것
3. 가볍고 (단위 무게 혹은 부피당 고용량) 구조 치밀
4. 전자전도도와 이온전도도가 클 것
5. 사이클 효율이 높을 것
6. 상전이가 일어나지 않을 것, 결정격자의 부피변화가 적을 것
7. 화학적, 전기화학적, 열적 안정성이 클 것 (ex. 전해질과의 반응 X)
8. 입자는 최대한 구형이고 입도의 분포 범위가 좁을 것
 - 접촉효율 상승, 전기전도도 향상, 집전체에 손상 감소
 - * 집전체 : 활물질의 전기화학반응에 의해 생성된 전자를 모으거나 전기화학반응에 필요한 전자를 공급하는 역할

2. 양극 및 양극 활물질

■ 주요 양극활물질

1. 양이온 : 3d 전이금속

→ 전극전위가 높고 상대적으로 가볍고, 크기가 작다.

→ 전하수가 낮은 양이온

2. 음이온 : 칼코겐 족 (16족, 산소족)

→ 반복된 산화·환원 반응에 따른 구조적인 안정성 우수

3. 대표적인 양극 활물질 및 복합체

→ 구조적 안정 및 저가격 고용량 활물질 + 전기전도도가 비싼 물질의
표면처리

2. 양극 및 양극 활물질

■ 양극 활물질의 전기화학적 특성

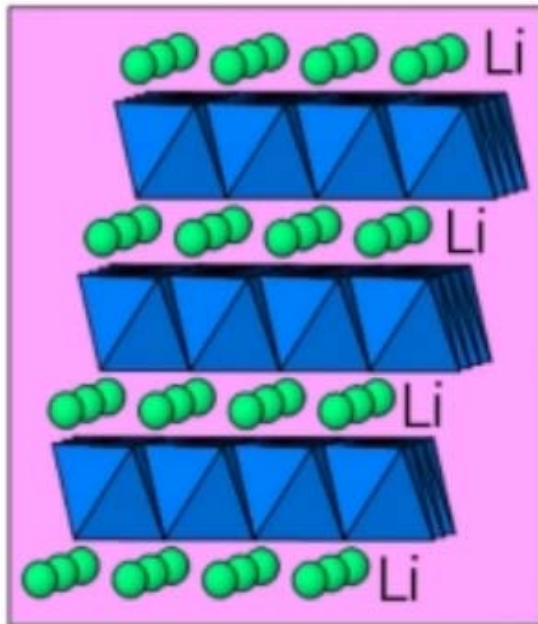
표 3.1.1 여러 가지 양극활물질의 전지특성

화합물	이론용량 (mAh/g)	상용용량* (mAh/g)	평균전위 (V vs. Li/Li ⁺)	진 밀도 (g/cc)
LiCoO ₂	274	~150	3.9	5.1
LiNiO ₂	275	215	3.7	4.7
LiNi _{1-x} Co _x O ₂ (0.2 ≤ x ≤ 0.5)	~280	~180	3.8	4.8
LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	278	~154	3.7	4.8
LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	280	130-140	3.8	4.6
LiMn ₂ O ₄	148	~130	4.0	4.2
LiMn _{2-x} M _x O ₄ (M = Al, Li, etc.)	148	~100	4.0	4.2
LiFePO ₄	170	~160	3.4	3.6

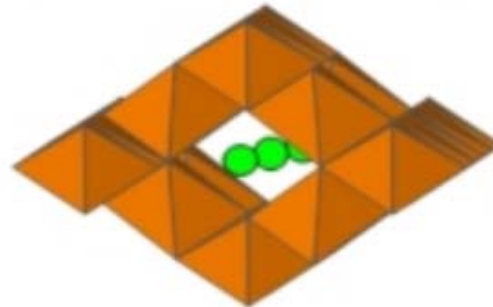
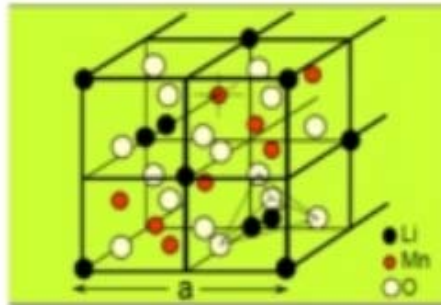
출처 : 리튬이차전지의 원리 및 응용, 박정기 외, 홍릉과학출판사, p. 37

2. 양극 및 양극 활물질

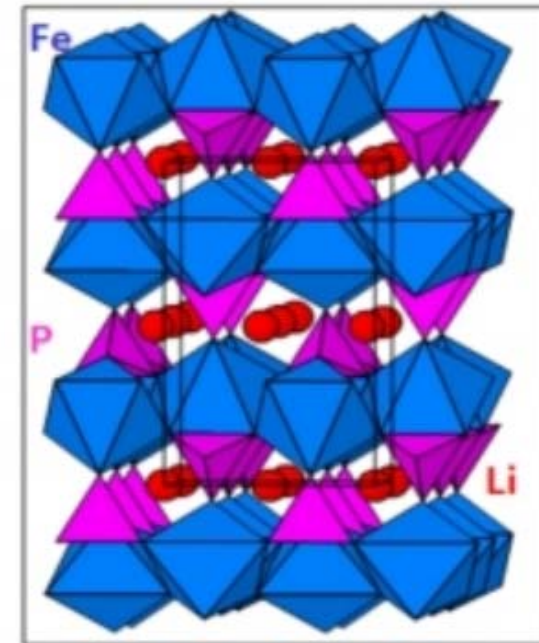
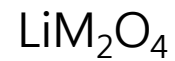
■ 양극 활물질의 구조



층상구조



스핀넬구조



올리빈구조



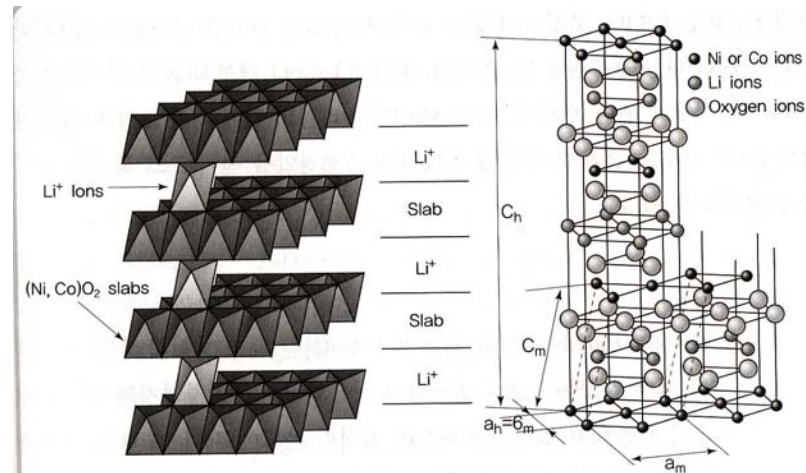
이미지 출처 : 신소재경제신문, http://www.amenews.kr/atc/messprint.asp?P_Index=10938

2. 양극 및 양극 활물질

■ 양극 활물질의 구조

1. 층상 구조 (layer structure)

- LiMPO_4 구조 : 리튬, 금속, 산소의 화합물
- O-Li-O-M-O-Li-O-M-O... 배열
- 입방조밀구조의 팔면체 자리를 리튬이온과 전이금속이 50% 씩 차지
- 종류 : LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, LiMO_2 (M = Mn, Fe), 4. $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$,
 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4+z}$, $\text{Li}_2\text{MnO}_{3-x}\text{LiMnO}_3$ (M = Ni, Co, Cr)



이미지 출처 : 리튬이차전지의 원리 및 응용, 박정기 외, 흥릉과학출판사, p. 39

2. 양극 및 양극 활물질

■ 양극 활물질의 구조

2. 스피넬 구조 (Spinel structure, AB_2O_4)

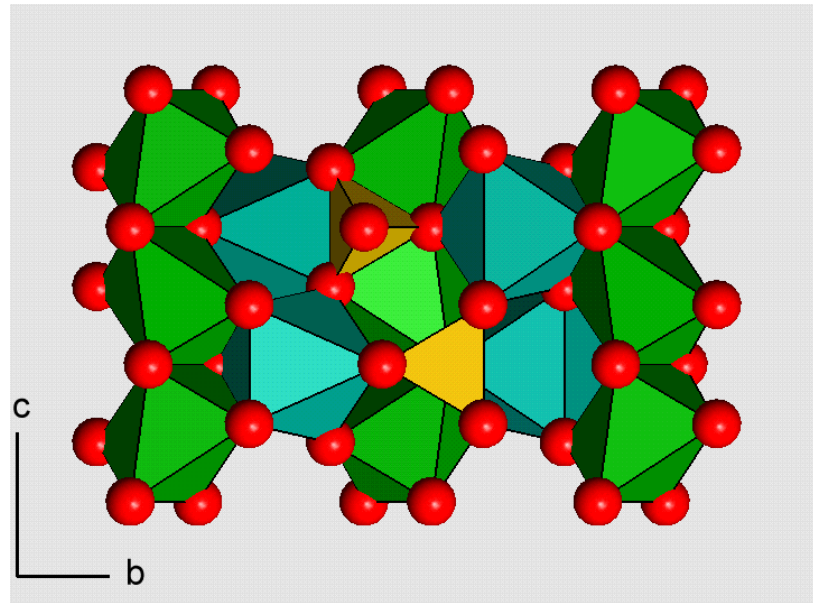
- O^{2-} 가 FCC 최밀충진을 하고 1/2 octahedral site 와 1/8 tetrahedral site 의 일부를 양이온이 채우는 구조
- 정 스피넬 구조 (Normal spinel structure)
 - : 산소원자가 거의 입방 최밀구조를 차지
 - : X^{2+} 는 4개의 산소원자로 둘러싸인 사면체 위치를 차지
 - : Y^{3+} 금속원자는 6개의 산소원자로 둘러싸인 팔면체 위치를 차지
- 역 스피넬 구조 (Inverse spinel structure)
 - : Y^{3+} 금속원자가 사면체 위치를 차지
 - : X^{2+} 와 Y^{3+} 이 팔면체 위치를 절반씩 차지
- 종류 : $LiMn_2O_4$, $LiM_xMn_{2-x}O_4$

2. 양극 및 양극 활물질

■ 양극 활물질의 구조

4. 올리빈 구조 (Olivine structure, ABO_4)

- orthorhombic 기본 구조
- 산소 원자가 orthorhombic 최밀 충전
- 산소 팔면체 사이에 리튬 원자가 충전



이미지 출처 : 신소재경제신문, http://www.amenews.kr/atc/messprint.asp?P_Index=10938

3. 음극 및 음극 활물질

■ 음극재료에 요구되는 조건

1. 낮은 표준전극전위 : 양극과 더불어 셀을 구성할 때 높은 전압을 제공할 것
→ 전기화학 반응을 나타내는 전위가 리튬금속의 전기화학전위에 근접해야 함.
2. 리튬이온과의 반응에 따른 구조변화가 적을 것
3. 리튬이온과의 반응 가역성이 높을 것
4. 전극 활물질 내에서 리튬이온의 확산속도가 빠를 것
5. 전기전도도가 높을 것 → 전자의 이동이 용이할 것
6. 밀도가 높을 것
7. 단위 중량당 저장할 수 있는 전기량이 많을 것
8. 비표면적, 탭 밀도, 입자크기 및 분도 등이 좋을 것

3. 음극 및 음극 활물질

■ 음극 활물질의 특성

: 현재 탄소계가 사용

→ 리튬이온의 삽입 · 탈리과정 동안 결정구조의 변화가 적음

: 비 탄소계 음극 활물질 개발 진행중

→ 실리콘, 주석 등

재료	이론용량 (mAh/g)	유효용량* (mAh/g)	평균전위 (V)	진밀도 (g/cc)
리튬 금속	3800	-	0.0	0.535
흑연	372	~360	~0.1	2.2
코크스	-	~170	~0.15	<2.2
실리콘	4200	~1,000	~0.16	2.36
주석	790	~700	~0.4	7.30

출처 : 리튬이차전지의 원리 및 응용, 박정기 외, 홍릉과학출판사, p. 118

4. 전해질

■ 전해질의 종류

1. 액체 전해질 (liquid electrolyte)

: 용매가 액체인 경우

2. 고체 전해질 (solid electrolyte)

: 용매가 무기화합물 또는 고분자인 경우

→ 특별히 용매가 고분자인

경우 고분자 전해질

(polymer electrolyte)

→ 염의 형태를 가진 고분자

(poly-electrolyte)

용매(약어)	융점 (°C)	비점 (°C)	비 유전율	점도 (cP)	Donor Number (DN)	Acceptor Number (AN)	E_{ox}^b (V vs. Li/Li ⁺)
ethylene carbonate(EC)	39	248	89.6	1.86 ^a	16.4	-	6.2
propylene carbonate(PC)	-49.2	241.7	64.4	2.53	15.1	18.3	6.6
dimethyl carbonate(DMC)	0.5	90	3.11	0.59	-	-	6.7
diethyl carbonate(DEC)	-43	126.8	2.81	0.75	-	-	6.7
ethylmethyl carbonate(EMC)	-55	108	2.96	0.65	-	-	6.7
1,2-dimethoxyethane(DME)	-58	84.7	7.2	0.46	24.0	-	5.1
γ -butyrolactone(GBL)	-42	206	39.1	1.75	-	-	8.2
tetrahydrofuran(THF)	-108.5	65	7.3	0.46	20.0	8.0	5.2
1,3-dioxolane(DOL)	-95	78	6.8	0.58	-	-	5.2
diethylether(DEE)	-116.2	34.6	4.3	0.22	19.2	3.9	-
methyl formate(MF)	-99	31.5	8.5	0.33	-	-	5.4
methyl propionate(MP)	-88	79	6.2	0.43	-	-	6.4
sulfolane(S)	28.9	287.3	42.5	9.87	14.8	19.3	-
dimethylsulfoxide(DMSO)	18.4	189	46.5	1.99	29.8	19.3	-
acetonitrile(AN)	-45.7	81.8	38	0.35	14.1	18.9	-

^a 40 °C에서 측정

^b E_{ox} : 산화전위(전압인가속도: 5 mV/s, 기준 전극: Li)

출처 : 리튬이차전지의 원리 및 응용, 박정기 외, 홍릉과학출판사, p. 185

4. 전해질

■ 전해질의 종류

3. 고체 고분자 전해질

: 분자내에 극성기를 가진 고분자에 리튬염을 용해
 → 상온 전도도가 낮아 적용 예가 거의 없음

4. 젤 고분자 전해질

: 고분자 매트릭스와 액체 전해질로 구성
 → 리튬이온 폴리머전지

용매(약어)	융점 (°C)	비점 (°C)	비유전율	점도 (cP)	Donor Number (DN)	Acceptor Number (AN)	E_{ox}^b (V vs. Li/Li ⁺)
ethylene carbonate(EC)	39	248	89.6	1.86 ^a	16.4	-	6.2
propylene carbonate(PC)	-49.2	241.7	64.4	2.53	15.1	18.3	6.6
dimethyl carbonate(DMC)	0.5	90	3.11	0.59	-	-	6.7
diethyl carbonate(DEC)	-43	126.8	2.81	0.75	-	-	6.7
ethylmethyl carbonate(EMC)	-55	108	2.96	0.65	-	-	6.7
1,2-dimethoxyethane(DME)	-58	84.7	7.2	0.46	24.0	-	5.1
γ -butyrolactone(GBL)	-42	206	39.1	1.75	-	-	8.2
tetrahydrofuran(THF)	-108.5	65	7.3	0.46	20.0	8.0	5.2
1,3-dioxolane(DOL)	-95	78	6.8	0.58	-	-	5.2
diethylether(DEE)	-116.2	34.6	4.3	0.22	19.2	3.9	-
methyl formate(MF)	-99	31.5	8.5	0.33	-	-	5.4
methyl propionate(MP)	-88	79	6.2	0.43	-	-	6.4
sulfolane(S)	28.9	287.3	42.5	9.87	14.8	19.3	-
dimethylsulfoxide(DMSO)	18.4	189	46.5	1.99	29.8	19.3	-
acetonitrile(AN)	-45.7	81.8	38	0.35	14.1	18.9	-

^a 40 °C에서 측정

^b E_{ox} : 산화전위(전압인가속도: 5 mV/s, 기준 전극: Li)

출처 : 리튬이차전지의 원리 및 응용, 박정기 외, 홍릉과학출판사, p. 185

4. 전해질

■ 액체 전해질의 요구조건

1. 이온 전도도가 높아야 한다.
 - 리튬이온의 이동속도를 결정
 - 상온에서 최소한 10^{-3} S/cm
2. 전극에 대한 화학적, 전기화학적 안정성이 높아야 한다.
 - 음극의 환원반응 및 양극과의 산화반응에 상응하는 전위영역에서 전기화학적 안정성 필요
 - 기타 다른 부품의 재료에 대해서도 화학적 안정성 필요.
3. 사용 가능한 온도범위가 넓어야 한다.
 - 최소 $-20 \sim 60$ °C의 온도영역
 - 일반적으로 고온일수록 전기화학적 안정성 ↓, 이온 전도도 ↑
4. 안정성이 우수해야 한다.
 - 발화점, 인화점이 높을 것 → 난연성, 불연성 재료가 바람직
 - 독성이 낮을 것
5. 가격이 저렴해야 한다.

4. 전해질

■ 액체 전해질의 특성

1. 장점

- 넓은 온도 영역에서 액체이며, 증기압이 낮다.
- 난연성이며 내열특성이 우수하다.
- 화학적으로 안정하다.
- 극성 및 이온 전도도가 비교적 높다.

2. 단점

- 점도가 높다.
- 또다른 양이온의 존재가 리튬이온의 이동을 방해한다.
- 용점이 낮다.
 - 크기가 크다, 전하가 비편재화 되어 있다, 양이온 구조가 비대칭이다, 자유도가 높다.

4. 전해질

■ 고분자 전해질

1. 특성

- 전해질 외장재가 필요 없다.
 - 박형화, 경량화, 형상의 자유도 등 달성이 쉽다.
 - 안정성의 우수

2. 종류

- 고체 고분자 전해질 (solid polymer electrolyte)
 - : 고분자 사슬의 분자 운동
 - : 안정성 향상 → 지속적인 연구
- 젤 고분자 전해질 (gel polymer electrolyte)
 - : 고분자에 도입된 액체 전해질의 상태와 그 이온 전도
 - : 현재 고분자 전해질 중에서 가장 많이 연구되는 부분
- 고분자 염 (poly-electrolyte)

4. 전해질

■ 고체 고분자 전해질

1. 특성

- 음극에 리튬금속을 사용할 수 있어 전지의 에너지 밀도를 높일 수 있다.
- 누액 염려가 없어 신뢰성이 높다.
- 다양한 모양과 디자인을 갖는 전지 제조가 가능하다.
- 초박막 전지 제조가 가능하다.
- 전지온도가 상승하여도 가연성 가스의 분출이 없다.
- 분리막 및 보호회로 등이 필요 없어 저비용으로 전지 제조가 가능하다.

2. 고체 고분자 전해질의 종류

- 산소, 질소, 황 등의 극성 원소 + 고분자
→ poly(ethylene oxide)(PEO), poly(propylene oxide)(PPO),
polyphosphazene, polysiloxane 등

4. 전해질

■ 젤 고분자 전해질

1. 특성

- 외형상 고체 필름이지만, 고분자 사슬 내로 전해질이 스며든 형태
→ 고체 전해질의 가공성, 안정성 + 액체 전해질의 높은 이온전도 특성

2. 젤 고분자 전해질의 종류

- 산소, 질소, 황 등의 극성 원소 + 고분자
→ polyacrylonitrile (PAN), poly(vinylidene fluoride) (PVdF),
poly(methyl methacrylate)(PMMA), poly(ethylene oxide) (PEO)...