

2. 리튬 이차전지의 구성요소 (양극, 음극, 전해질, 분리막) 및 소재 특성

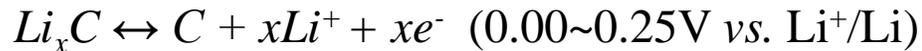
3) 리튬 이차전지의 음극재와 전극 반응

① 음극활물질의 개요

a) 음극 활물질 및 반응

i) 리튬이온 이차전지 음극 반응

- 반응: 소재충전과정 (Li^+ 저장), 방전과정 (Li^+ 방출)
- 전극반응
음극재 (Li_xC): 전자 및 Li^+ 제공 (자발적 산화)
양극재 ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$): 전자와 Li^+ 제공받음 (자발적 환원)

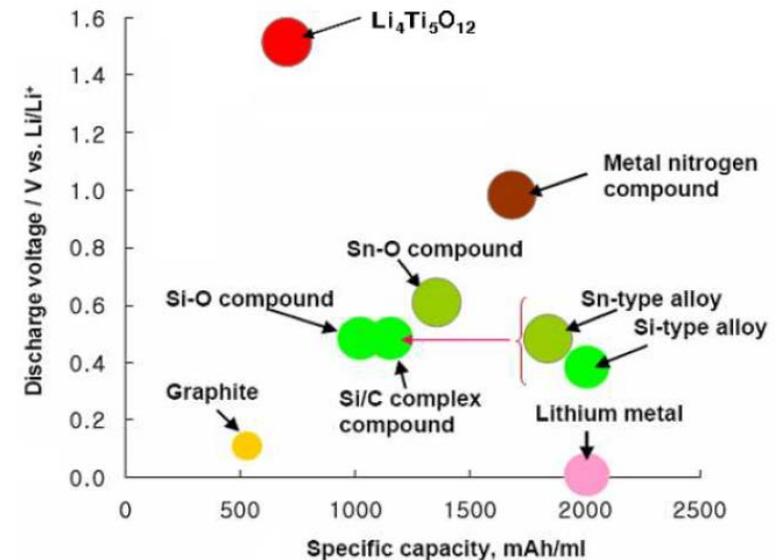


ii) 전지의 주요 음극소재

- 상용화 양극활물질: 탄소질 재료, 흑연, Si, Sn 등
- 가치: 리튬이차전지 원가의 약 10% 차지
- 음극재 요건
금속 리튬의 전극전위에 근접한 전위, 고에너지 밀도,
뛰어난 충·방전 안전성
고속 충방전에 견딜 수 있어야 함, 안정성 보장

주요 음극활물질의 주요 특성

재료명	이론용량 (mAh/g)	유효용량* (mAh/g)	리튬삽입 평균전위 (V)	진밀도 (g/cc)
리튬	3,800	-	0.0	0.535
흑연	382	~360	~0.1	2.2
코크스	-	~170	~0.15	<2.2
실리콘	4,200	~1,000	~0.16	2.36
주석	790	~700	~0.4	7.30



허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

2. 리튬 이차전지의 구성요소 (양극, 음극, 전해질, 분리막) 및 소재 특성

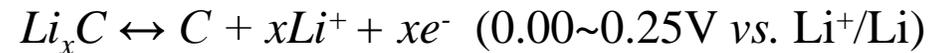
3) 리튬 이차전지의 음극재와 전극 반응

① 음극활물질의 개요

a) 음극 활물질 및 반응

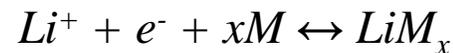
iii) 반응 메커니즘

- 삽입-탈리 반응 (Intercalation-deintercalation): carbons



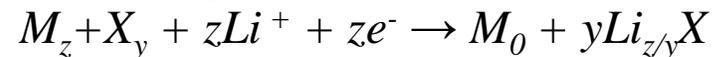
- 용융-탈합금 반응 (Alloying-dealloying): Al, Si, Sn, SnO₂

Alloying: Li의 결정 구조 내부로 삽입후 Alloy 형성, Dealloying: Li의 결정구조 탈리 및 합금해체



- 전환 반응 (Conversion): CoO, Fe₂O₃, Cu₂O, RuO₂

Lithiation: Li에 의해 금속 환원 및 Li₂O 형성, Delithiation: metal 및 Li₂O이 산화물 및 Li로 복귀



- 치환 반응 (Displacement): InSb, Cu₂Sb

Lithiation: Li이 용융체 (MN)의 M과 반응후 Li_xMN 형성, Delithiation: 다시 MN으로 복귀



허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

2. 리튬 이차전지의 구성요소 (양극, 음극, 전해질, 분리막) 및 소재 특성

3) 리튬 이차전지의 음극재와 전극 반응

① 음극활물질의 개요

b) 음극 활물질의 갖춰야 할 조건

i) 낮은 표준전극전위 (전기화학적 반응 전위)

- 리튬의 전기화학 전위에 근접한 낮은 전위 → 양극과 더불어 셀을 구성할 때 셀의 높은 전압 제공.

ii) 반응 중 작은 구조변화

- Li^+ 과 반응 의한 작은 구조변화

충방전 사이클 진행 따른 작은 구조변형 → 반응의 가역성 향상 및 우수한 수명특성

iii) 높은 반응 가역성

- Li^+ 와의 높은 반응 가역성, 일정 사이클 반응 효율 (이상적 가역반응: 충방전 효율 100%)

iv) 높은 Li^+ 확산 속도

- 음극에서의 리튬이온의 확산 속도는 상대적으로 셀의 성능을 구현하는데 중요하다.

v) 높은 전기전도도

- 전기화학 반응시 전자의 이동이 용이해야 한다.

vi) 높은 전극밀도

- 높은 음극활물질의 밀도 구현 통한 전지 용량 향상 → 높은 단위 중량당 저장 전기량

허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

2. 리튬 이차전지의 구성요소 (양극, 음극, 전해질, 분리막) 및 소재 특성

3) 리튬 이차전지의 음극재와 전극 반응

② 리튬 이차전지의 음극재의 구조 및 특성

a) 리튬금속 (Li metal)

i) Li 금속의 음극재 특성

- 장점

높은 무게, 부피당 용량 3,860 mAh/g (2,060mAh/cm³)

낮은 산화/환원 전위 (-3V) → 높은 에너지 밀도

- 단점

수용액 전해질 사용 어려움 (Li 금속의 격렬한 반응성)

열악한 전극 수명 특성(cycle life)과 열적 안정성 (thermal stability)

Li 금속의 대기 노출시 부산물 형성 (Li₂CO₃, LiOH, Li₂O).

ii) Li 금속 음극재의 표면반응 특성

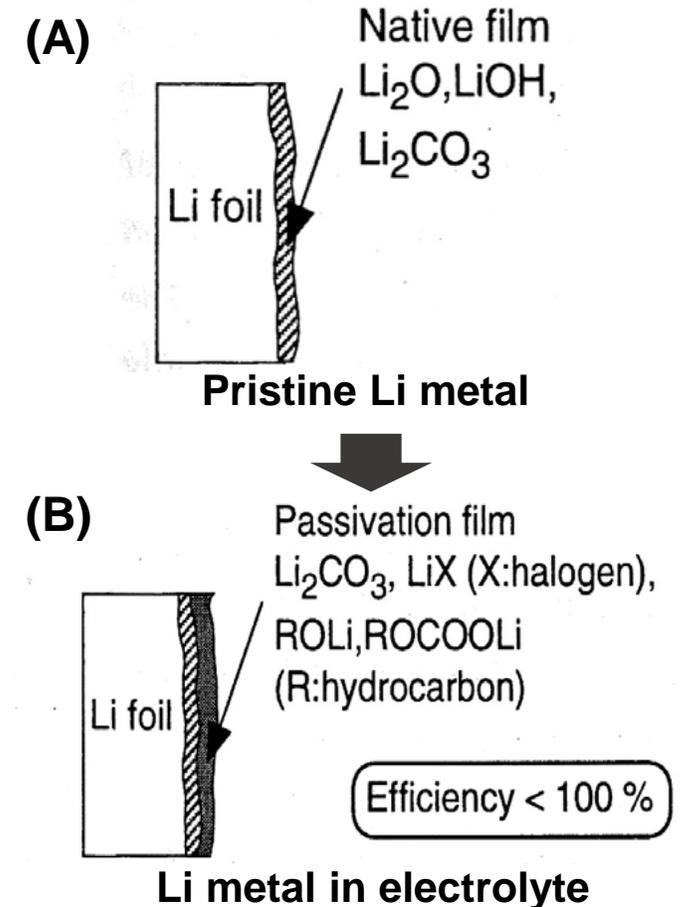
- 전해질 반응: Porous native film on Li → 전해질 담지후, 전해질과 반응 의해 표면 passivation film 형성.

- Passivation film: 전해질에 따라 Li₂CO₃, LiX (X: halogen), ROLi, ROCOOLi(R: hydrocarbon) 등 형성.

- 문제점: Li 금속 음극의 충·방전시 전해질과 반응

→ 새로운 passivation film의 신속형성 및 Li 금속 소모 및 손상을 불허합니다.

Li 금속 음극재의 표면반응



2. 리튬 이차전지의 구성요소 (양극, 음극, 전해질, 분리막) 및 소재 특성

3) 리튬 이차전지의 음극재와 전극 반응

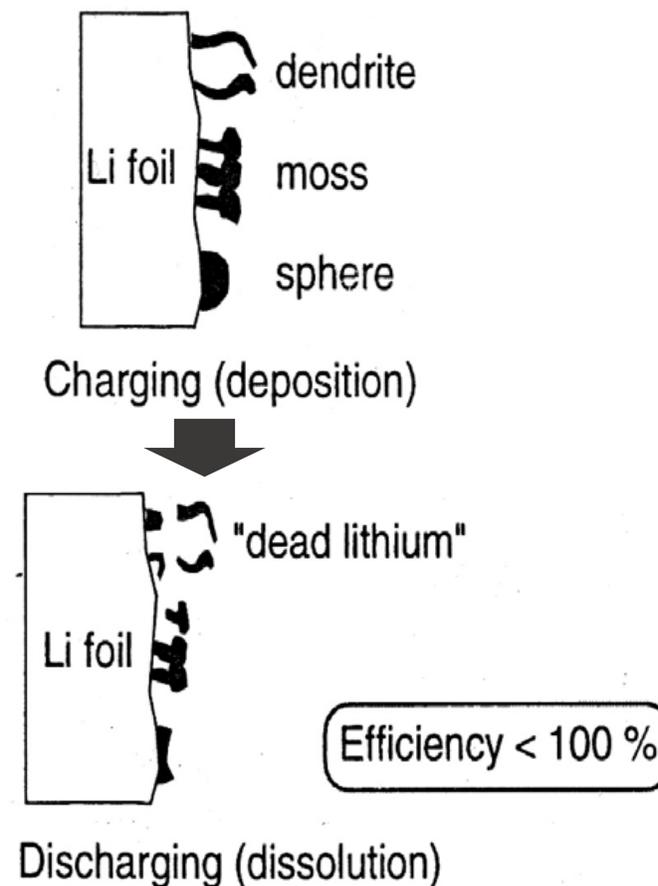
② 리튬 이차전지의 음극재의 구조 및 특성

a) 리튬금속

iii) Li 금속 음극재의 표면 반응 및 전기화학 특성

- 표면반응에 의한 전기화학 특성 악화
표면상 전류 밀도 (current density) 불균일 및 Li 용해 (dissolution)와 흡착(deposition) 표면적 감소.
- 높은 화학/전기화학적 반응성의 리튬금속 원인
흡착된 Li 형태는 충방전 전류 밀도 (charge-discharge current density)와 전해질 종류 및 dendrite, moss, sphere 형태의 Li 성장
- Li 덴드라이트 (Li dendrite)
Li 일부가 끊어지며 dead Li 과 passivation film 형성
→ 전기화학적 충방전 불가능. 화학적 강한 반응성.
- Li 금속 전지의 불안정한 전기화학적 특성
Li 금속의 음극재 사용시 가역적 충방전 어려움
→ 비수용성 전해질 내에서 불량한 Li 금속 전극 수명 특성 및 불량한 열적 안정성

Li 금속 음극의 표면 Li 덴드라이트 형성



허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

2. 리튬 이차전지의 구성요소 (양극, 음극, 전해질, 분리막) 및 소재 특성

3) 리튬 이차전지의 음극재와 전극 반응

② 리튬 이차전지의 음극재의 구조 및 특성

a) 리튬금속

iv) 액체 전해액과 Li 금속 계면 형성시 문제점

- 유기용매 및 리튬염 반응

리튬금속과 전해액 간 계면상 불용성 표면 성분 형성
→ 고체전해질 다층 피막 형성 (SEI: solid electrolyte interface)

- 리튬금속 음극의 저장 (storage) 특성

추가 부식반응 및 충전시 형성
리튬금속 전착층 형상과 밀접한 관계.
충전시 수지상 (dendrite) 형태 다공성 전착층 형성

v) 리튬 금속 전극 사용에 의한 안전 문제

- 반복적 충방전 반응

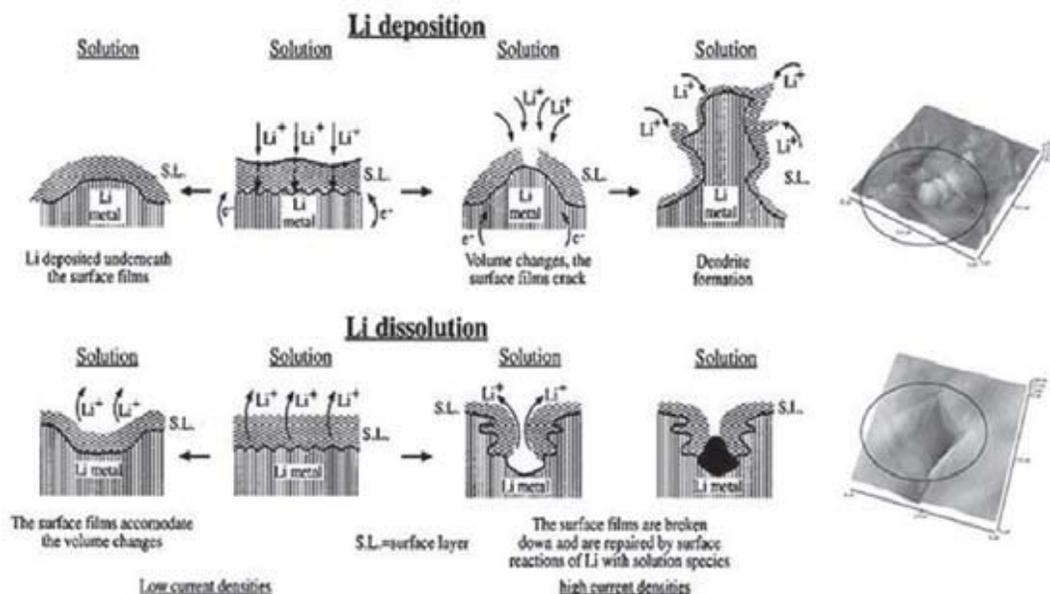
모재로부터 이탈, 낮은 충방전 효율, 전지 수명특성 열화

- 지속적 수지상 성장

전지 내부에서 양극과 접촉 통한 내부단락 → 전지의 발화 및 폭발 (안전 이슈 부각)

허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

Li 금속 음극의 표면 Li 덴드라이트 형성



2. 리튬 이차전지의 구성요소 (양극, 음극, 전해질, 분리막) 및 소재 특성

3) 리튬 이차전지의 음극재와 전극 반응

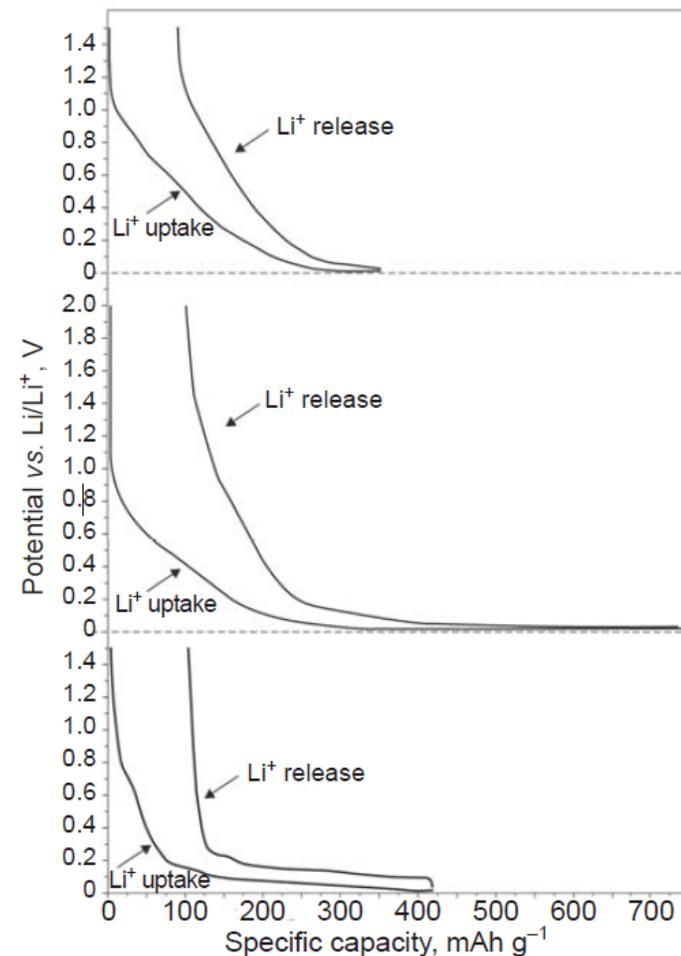
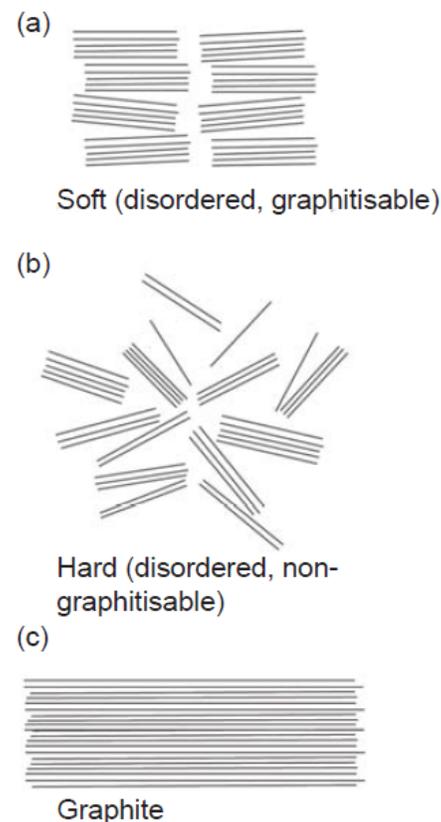
② 리튬 이차전지의 음극재의 구조 및 특성

b) 탄소 (Carbon)

i) 탄소 소재

- 탄소의 음극재로서 특징
다양한 종류의 동소체 중 일부는 Li이 가역적으로 삽입(insertion)/탈리(extraction) 될 수 있어 Rocking-Chair System 음극재로 사용 가능
- 흑연계(graphitic)
리튬이차전지의 기본 사용 음극재 (대부분 적용)
- 비흑연계(non-graphitic)
높은 power 특성 요구 전기차 및 ESS용 소재
soft carbon: 고온 일축 배향성
hard carbon: 고온 일축 배향성 갖기 어려움

소재	용량(mAh/g)	에너지 밀도(mAh/cc)	안전성
인조흑연	360	1.99	Poor
천연흑연	365	2.02	Poor
저온탄소	235	1.07	Good



2. 리튬 이차전지의 구성요소 (양극, 음극, 전해질, 분리막) 및 소재 특성

3) 리튬 이차전지의 음극재와 전극 반응

② 리튬 이차전지의 음극재의 구조 및 특성

b) 탄소

ii) 흑연(Graphite)의 결정구조

- 흑연결정

구조: sp² 탄소 육각망면 (graphene layer)

- 육각망면 간 망면 결합

π 전자 이동 통한 우수한 전자 전도성, 일축 배향성
가역적 층방전 (Li⁺의 흑연층 사이 삽입/탈리)
층간 약한 분자간 결합 (반데르발스 결합)

- 육각망면 결합

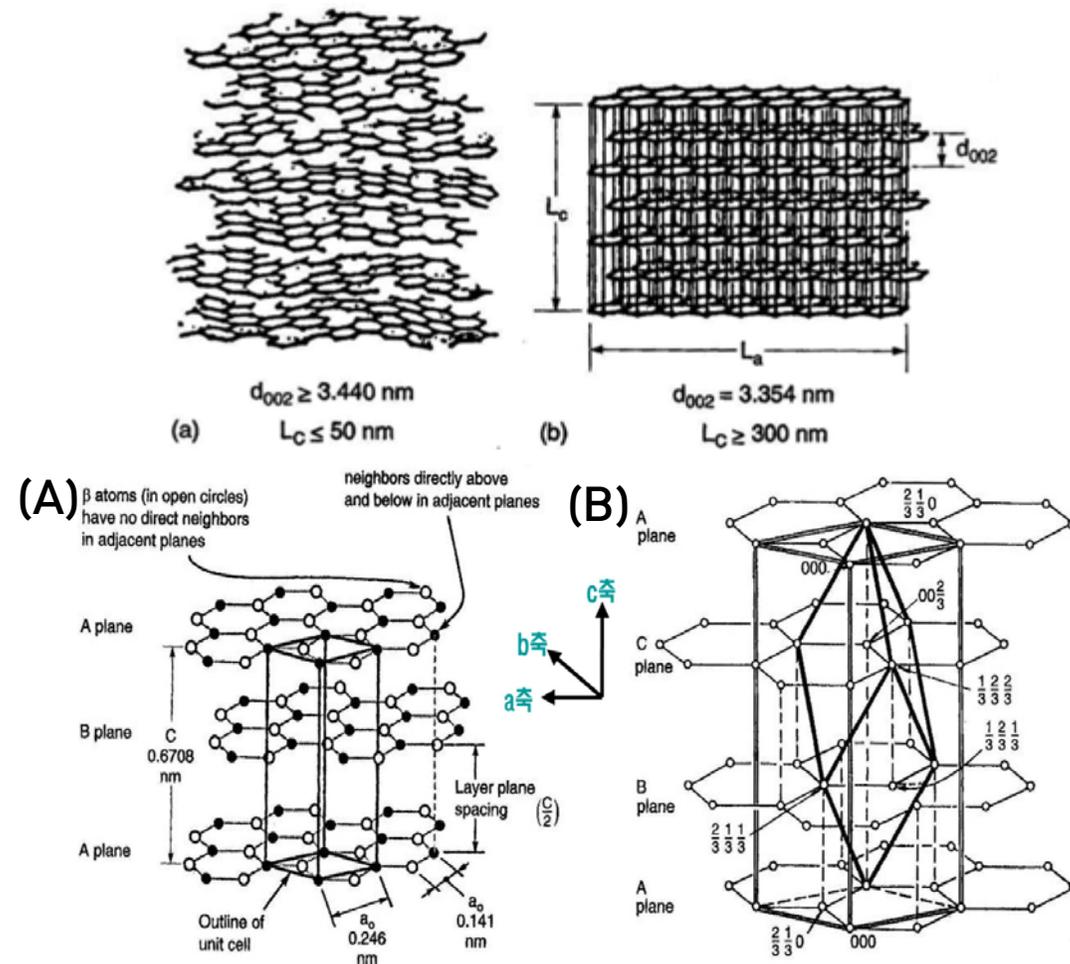
강한 공유결합의 이방적 성질(anisotropy)

- 흑연계 탄소재

ABAB 적층: 육방격자 흑연(hexagonal graphite)

ABCABC 적층: 부분적 능면체 흑연
(rhombohedral graphite)

흑연의 결정 구조



(A) Hexagonal unit cell, (B) Rhombohedral unit cell

허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

2. 리튬 이차전지의 구성요소 (양극, 음극, 전해질, 분리막) 및 소재 특성

3) 리튬 이차전지의 음극재와 전극 반응

② 리튬 이차전지의 음극재의 구조 및 특성

b) 탄소

iii) 흑연의 리튬 삽입 거동

- 리튬 이온(Li⁺)의 전기화학적 특징

전기화학적 특성 (반응 전위, 리튬 저장용량): 탄소재의 결정성, 미세구조 및 입자 형상 등 따라 다름

전극전위: Li 금속과 거의 유사한 전극전위 (0V vs. Li/Li⁺)

→ 산화물 양극(LiCoO₂)과 셀 구성시 더 높은 에너지 수득 가능

- Li⁺의 삽입 반응 (환원 (충전) → 스테이징: 단계적 리튬 삽입과정)

Li⁺ 삽입 현상: Li⁺의 흑연 층상구조 내 삽입 및 Li_xC 형성

LiC₆ 타입 흑연의 무게당 이론용량 (372 mAh/g)

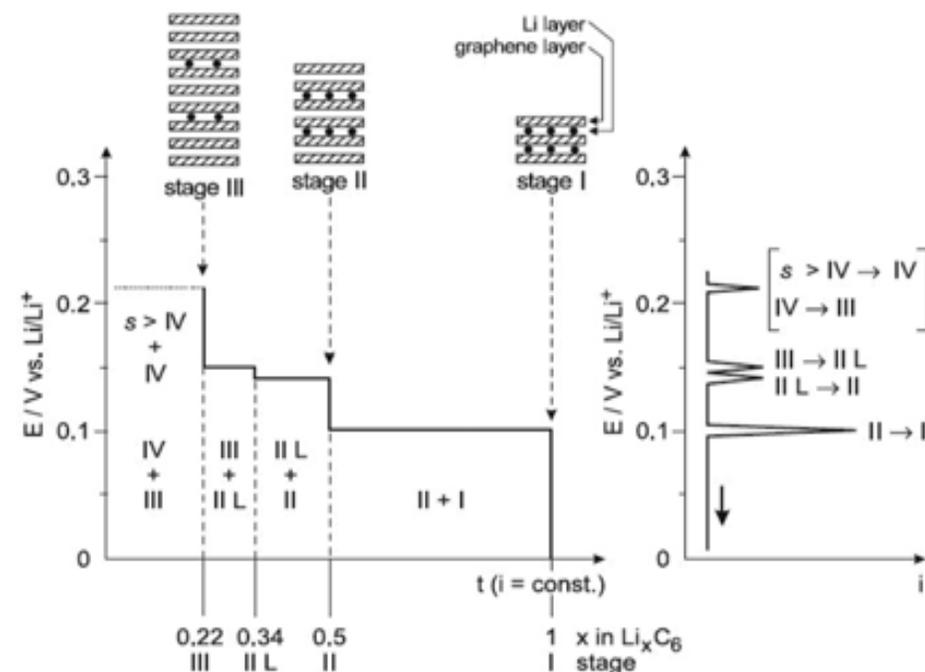
초기: 흑연 모서리면 및 구조적 결함 있는 기저면 통해 삽입.

진행: 삽입된 Li⁺ 농도 낮을 때 리튬 이온층 형성 및 인접 흑연층 삽입 않음. (전위 < 0.25 V)

최종: 리튬의 최대 삽입 상태(LiC₆)에서 Li⁺과 흑연층의 교대배열 (면간 거리 증가 (10.3%))

부반응: 전해질 염의 co-intercalation 통한 층상구조 파괴

흑연층에 리튬 삽입시 스테이징 현상.
(좌: 정전류 곡선. 우: 전류-전위 곡선)



허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

2. 리튬 이차전지의 구성요소 (양극, 음극, 전해질, 분리막) 및 소재 특성

3) 리튬 이차전지의 음극재와 전극 반응

② 리튬 이차전지의 음극재의 구조 및 특성

b) 탄소

iv) 흑연 (Graphite)의 전기화학적 특징

- 흑연내 Li⁺의 삽입 및 탈리 반응



- 리튬 삽입 (충전, 환원반응)

Li⁺ 농도 증가 따른 스테이지 변화 (높음 → 낮음) 및 흑연 적층 순서 전환 (ABAB → AAAA)

Li⁺의 탄소재 내 삽입 통한 Li_xC 형성

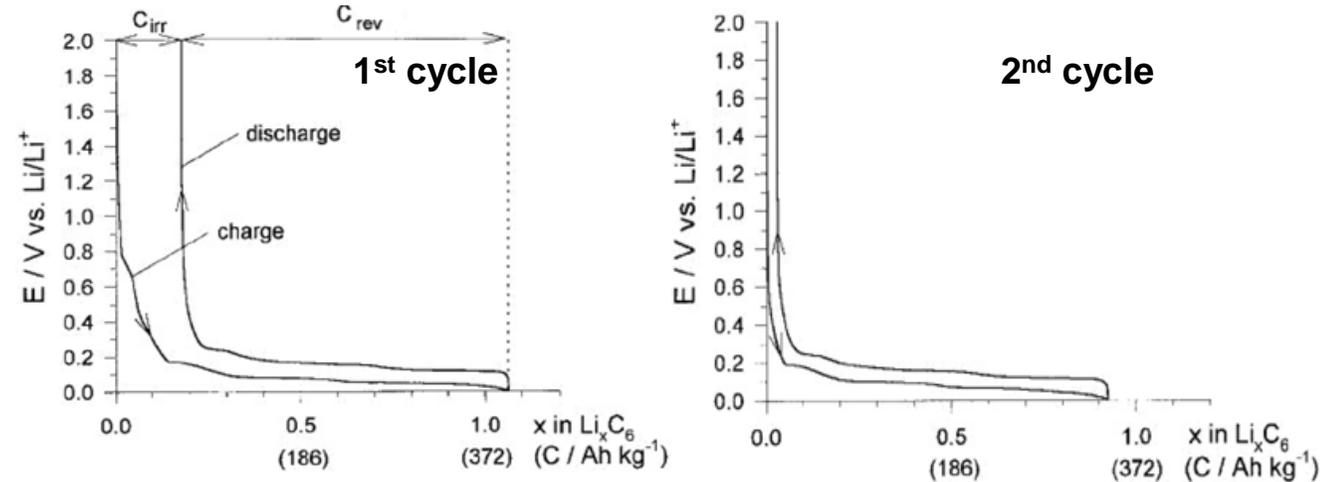
전위거동: 리튬 전극 전위 평탄구역 (0.8 V) → 급격 감소후 대부분 리튬 삽입 (<0.25 V)

- 리튬 탈리 (방전, 산화반응)

리튬 삽입의 역반응 진행 (흑연(탄소재)으로부터 Li⁺ 탈리)

결정성, 미세구조 및 입자 형상 등에 따라 다른 특성 나타냄

흑연의 충전/방전 곡선



2. 리튬 이차전지의 구성요소 (양극, 음극, 전해질, 분리막) 및 소재 특성

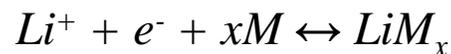
3) 리튬 이차전지의 음극재와 전극 반응

② 리튬 이차전지의 음극재의 구조 및 특성

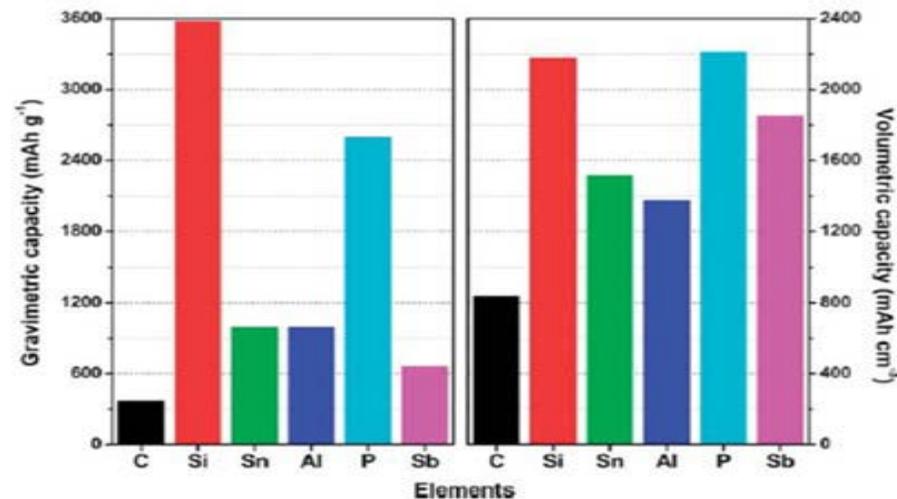
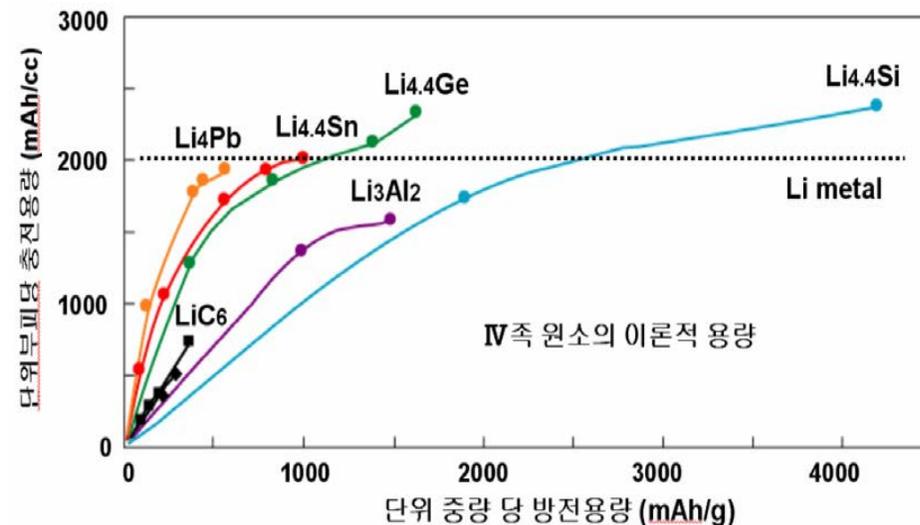
c) 합금계

i) 합금계 물질

- 합금계 물질(Al, Ge, Si, Sn)
합금-탈합금 (Li-alloying, dealloying) 반응 통한 Li⁺의 충·방전 가능 금속 원소
고용량 음극재로서 높은 에너지 밀도 구현
- 합금계 물질의 특성
흑연 (graphite) 대비 무게, 부피당 월등한 용량특성
무게당, 부피당 용량에서 우수한 특성
Host 금속(M)의 합금 (LiM_x) 형성: Li⁺와 동일 수 전자와 함께 축적.



리튬과 합금 형성 금속원소와 대표 원소들의 방전용량



허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사행글 걸어입니나.

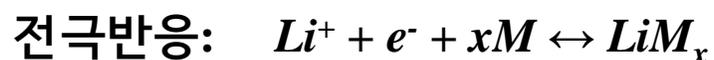
2. 리튬 이차전지의 구성요소 (양극, 음극, 전해질, 분리막) 및 소재 특성

3) 리튬 이차전지의 음극재와 전극 반응

② 리튬 이차전지의 음극재의 구조 및 특성

c) 합금계

리튬 합금계 금속 (Li Alloying Metal)



58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

용량 (Capacities) 및 부피변화 (Volume Changes)

Starting Materials	C	Al	Si	Sn	Bi
Lithiated phase	LiC ₆	Li ₉ Al ₄	Li ₂₂ Si ₅	Li ₂₂ Sn ₅	L ₃ Bi
Th. specific capacity (Ah/kg)	372	2235	4200	993	385
Th. volumetric capacity (Ah/L)	833	6035	9340	7000	3773
Volume changes (%)	12	238	297	257	115
Cycle property	Excellent	Poor	Poor	Poor	Poor

허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

2. 리튬 이차전지의 구성요소 (양극, 음극, 전해질, 분리막) 및 소재 특성

3) 리튬 이차전지의 음극재와 전극 반응

② 리튬 이차전지의 음극재의 구조 및 특성

c) 합금계

ii) 합금계 물질의 단점

- Li-alloying 과정 중 구조적 변화 및 부피팽창

부피팽창 거동: 전하 이동의해 중성 원자대비 큰 반경 음이온 형성

부피증가: 순금속 대비 Li Alloy 금속 (100~400%, Si (400 %))

- Li 합금 특성 (Zintl-phase: $Li_{x^+}M_{x^-}$): 이온결합 특성, 부서지기 쉬움 (취성)

- 충방전에 따른 합금 안정성

부피변화 따른 기계적 응력(stress): 기계적 안정성 (mechanical stability) 저하

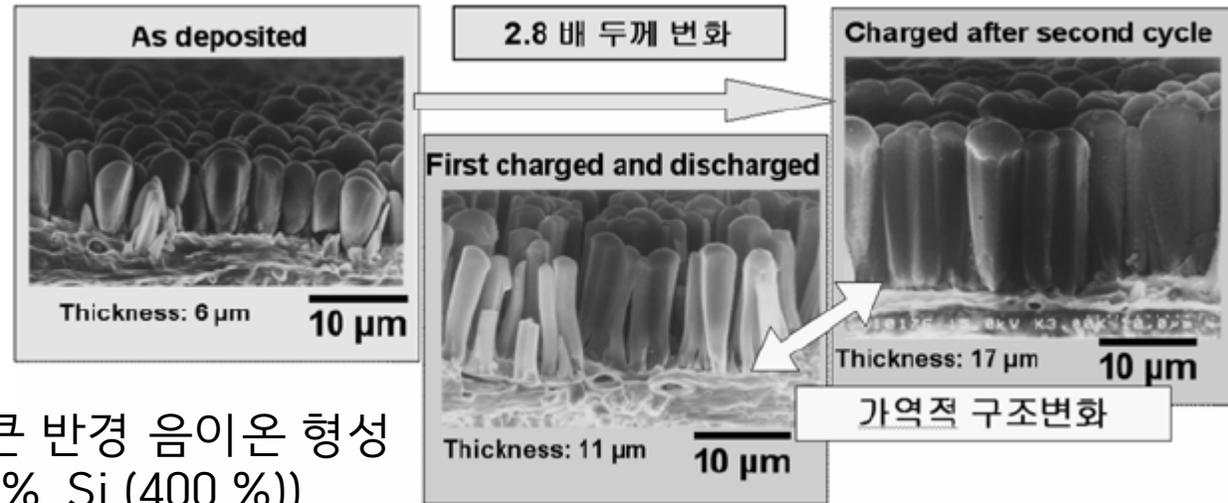
전극에서 crack 발생 및 부서져 입자간 전기적 접촉 저하

충·방전 사이클 안정성: 사이클에 따른 용량의 급격한 감퇴

- 해결책

활물질의 입자크기 감소 (Nanowire, nanoparticle, 다공성 구조 등)

Li과 반응성 없는 새로운 원소 첨가 통한 복합체 형성 (intermetallic 화합물, 탄소복합체 등)



허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

2. 리튬 이차전지의 구성요소 (양극, 음극, 전해질, 분리막) 및 소재 특성

3) 리튬 이차전지의 음극재와 전극 반응

② 리튬 이차전지의 음극재의 구조 및 특성

d) 화합물계

i) 전이금속 산화물 특성

- 전이금속 산화물

전이원소 산화물 (MO_x): CoO, FeO, NiO, Co_3O_4

특성: 고용량과 높은 작동 전압 (반응전위: 0.8 V)

산화물의 종류에 따라 cycle life 크게 다름

- 산화물 (MO_x)의 전환반응 (conversion reaction)

전이금속산화물과 Li의 반응 통한 Li_2O 형성 및 분해



- 산화물의 상전이 반응

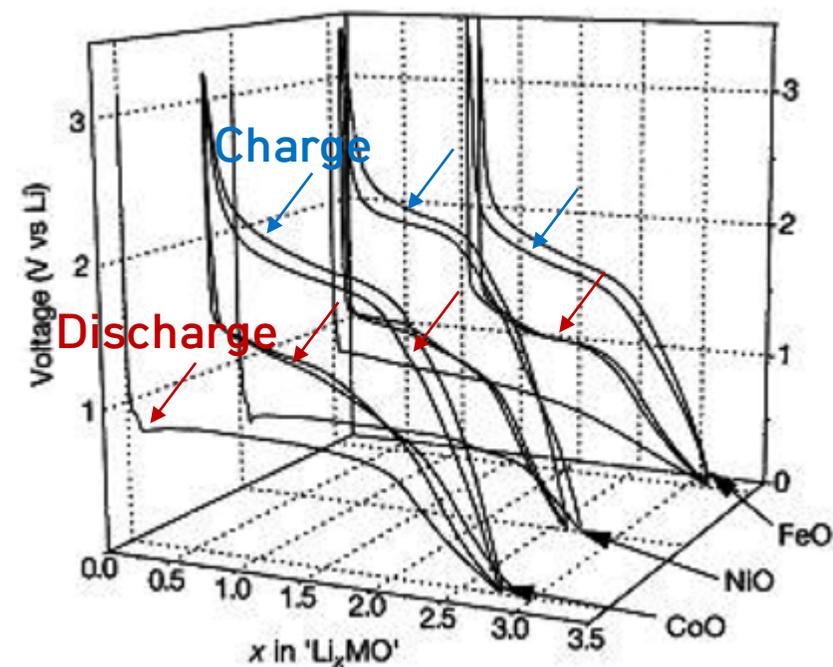
충전곡선 상전이: 긴 전위 평탄면(potential plateau)

충전과정: MO_x 의 분해와 그에 따른 Li_2O 형성

방전과정: 충전과정과 반대

Li_2O 의 분해와 MO_x 의 재형성 및 분해 반복

산화물의 충·방전 거동:
전환반응 (Conversion reaction)



허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다.

2. 리튬 이차전지의 구성요소 (양극, 음극, 전해질, 분리막) 및 소재 특성

3) 리튬 이차전지의 음극재와 전극 반응

② 리튬 이차전지의 음극재의 구조 및 특성

d) 화합물계

ii) 전이금속 산화물의 전기화학 특성

- 할로겐화 전이금속 화합물 (MX)의 전환반응 기반 충방전 반응

MX (X=Oxygen, phosphide, fluoride)의 전환반응

전이금속 산화물과 같은 mechanism (전환반응: Conversion reaction)에 의한 충방전 반응
촉매 역할 전이금속과 Li₂O 사이 접촉 통한 전환반응

- 전이금속 산화물 (예시: CoO)의 전환 반응

CoO와 Li⁺가 반응 통해 Li₂O의 형성 ↔ Li₂O가 Co와 반응해 CoO 형성

Co²⁺ 와 Li⁺ 사이의 ion exchange에 의해 발생

