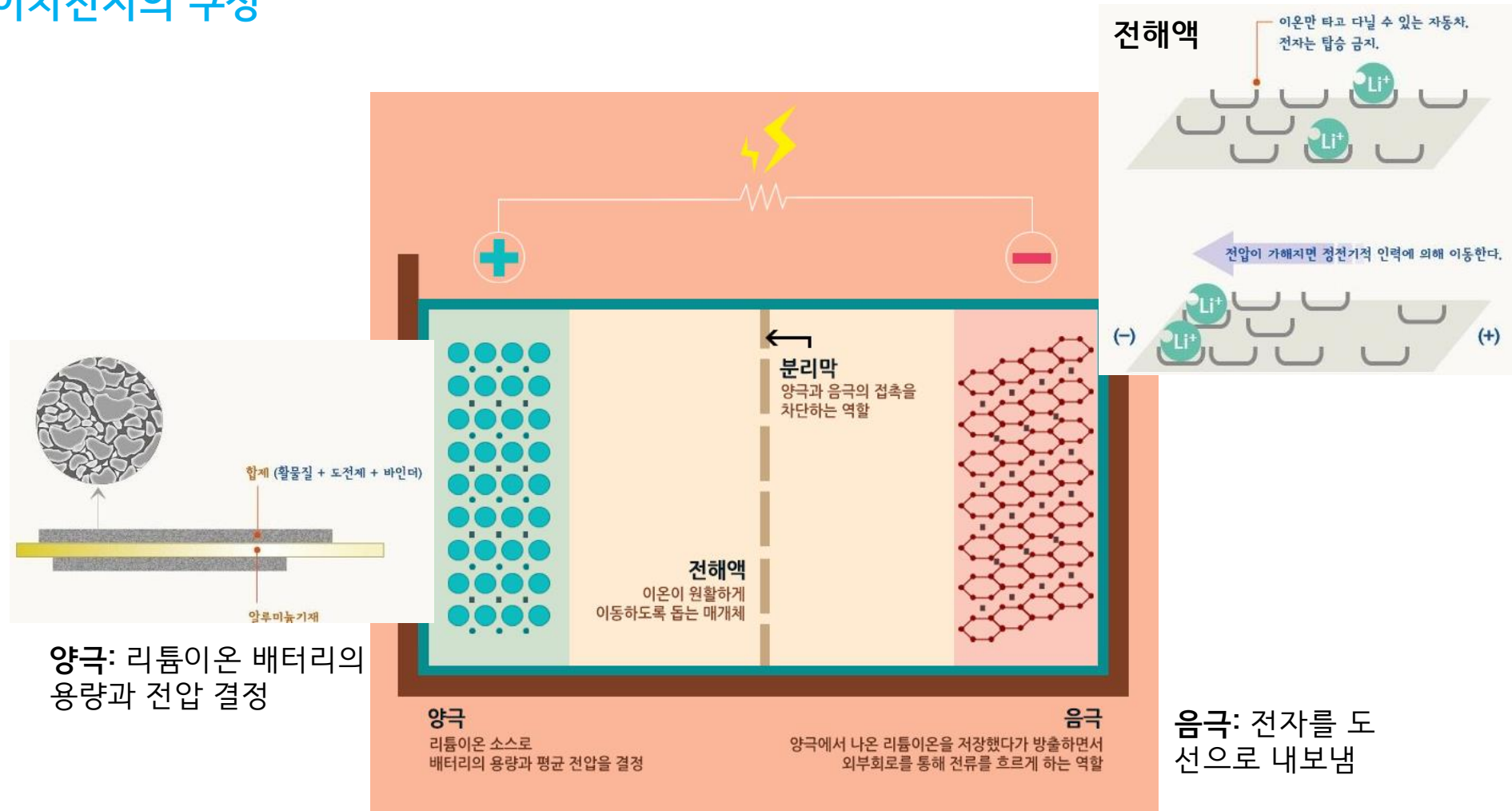


## 2. 리튬 이차전지의 구성요소 (양극, 음극, 전해질, 분리막) 및 소재 특성

### 1) 리튬 이차전지의 구성요소 및 소재

#### ① 이차전지의 구성



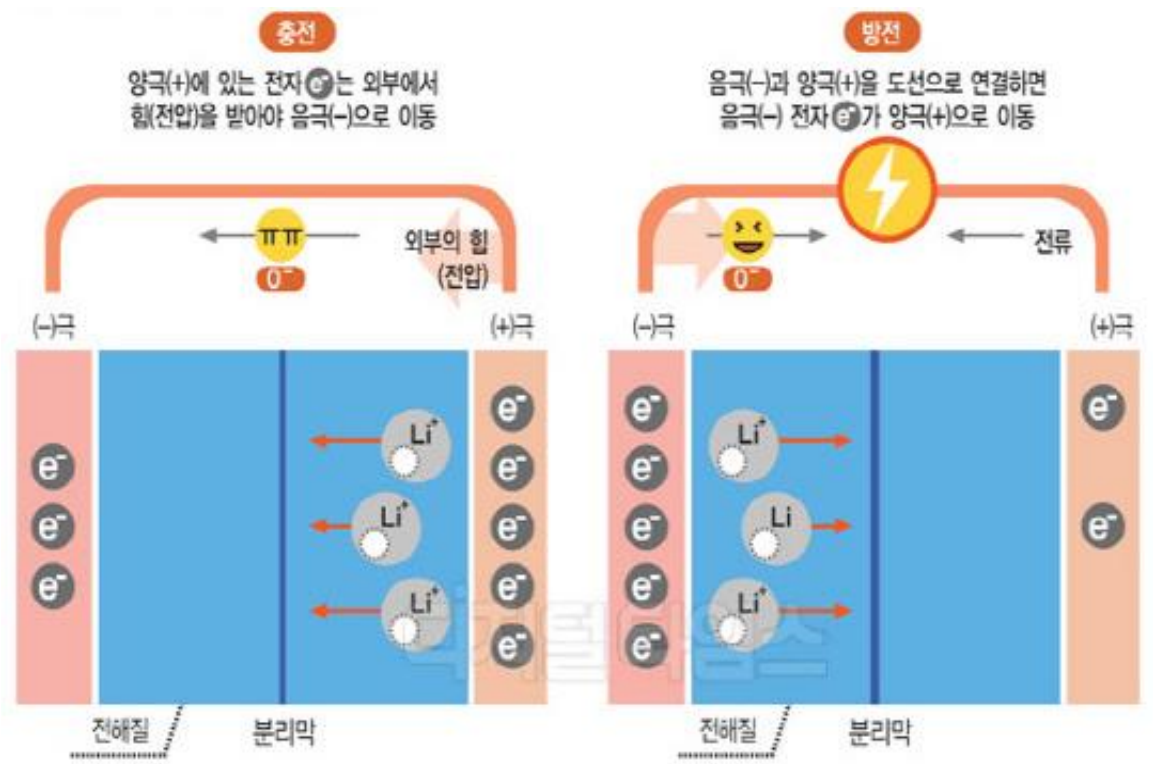
허가없이 본 수업사료의 무단 배포 및 사용을 하여합니다.

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

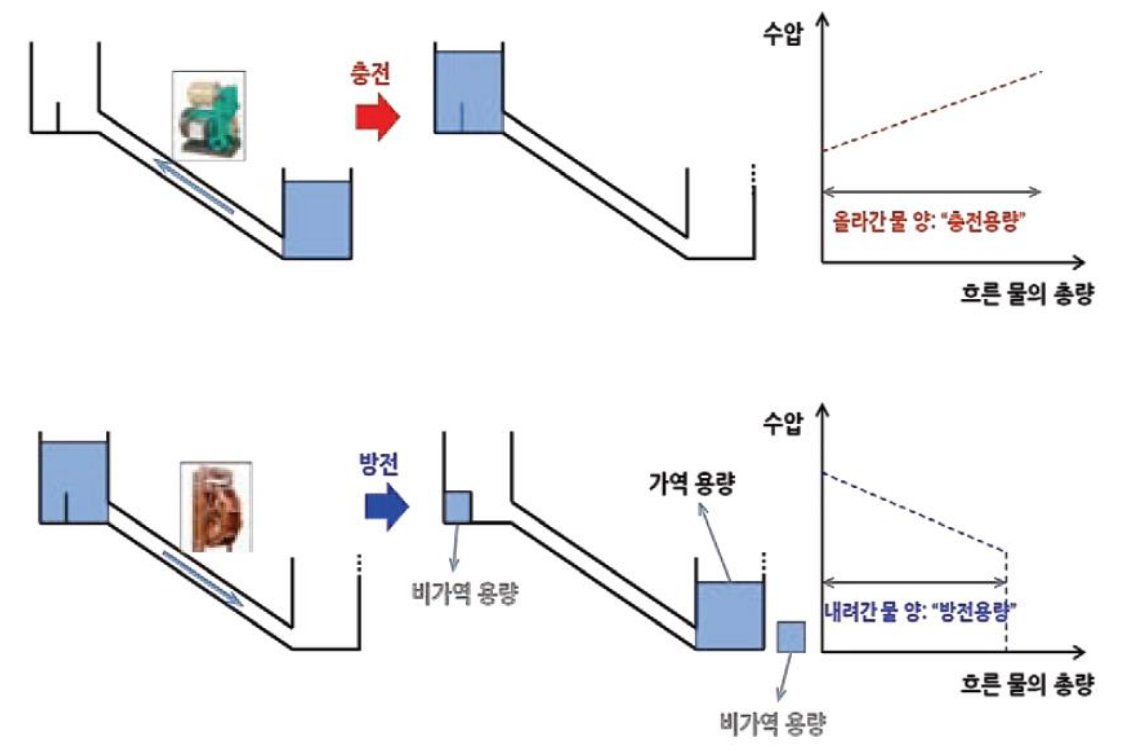
### 1) 리튬 이차전지의 구성요소 및 소재

#### ① 전극재의 전위와 용량

리튬이온전지의 충·방전 원리



물의 위치에너지와 리튬이온전지의 구동 원리



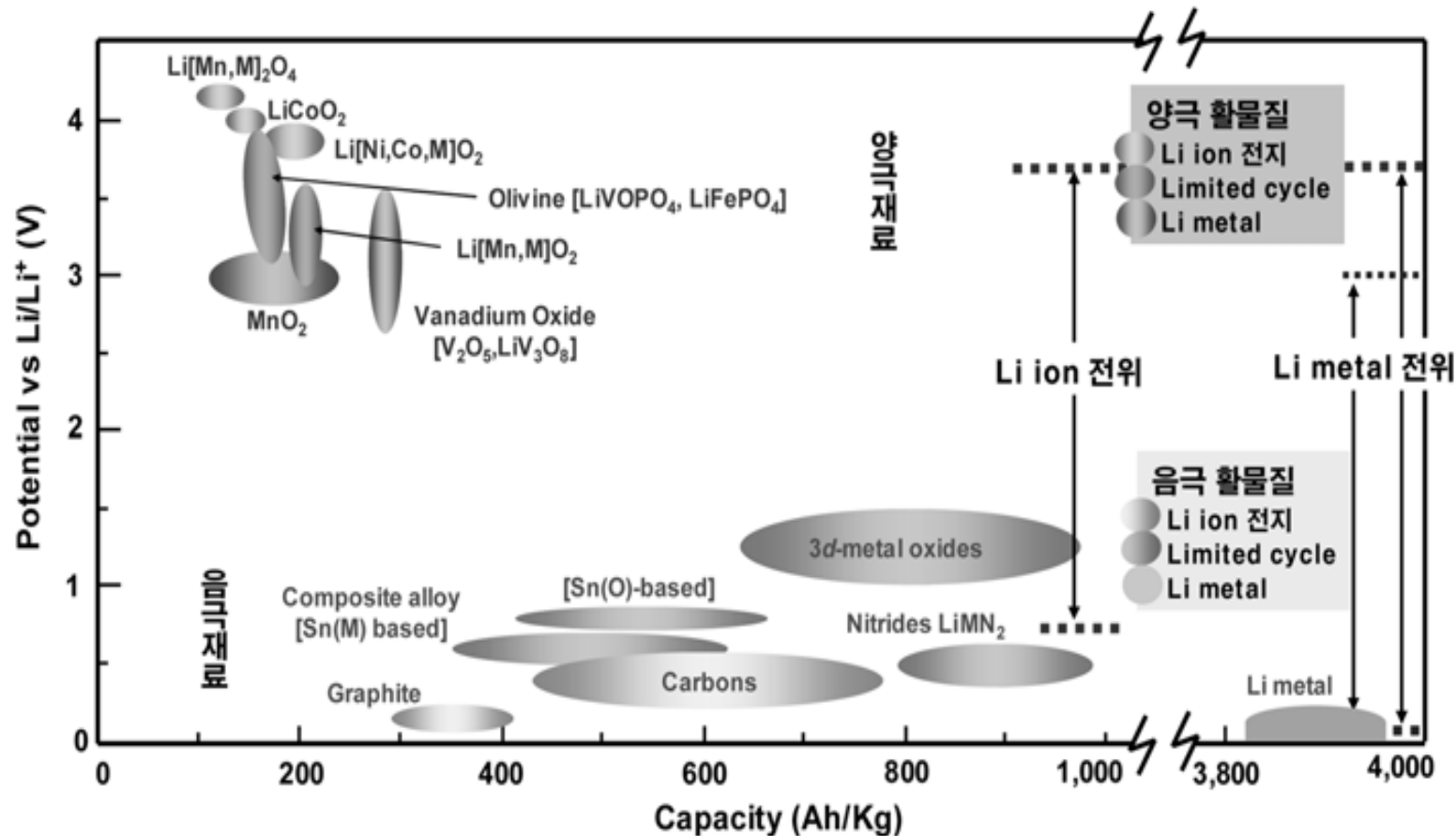
허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다

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

### 1) 리튬 이차전지의 구성요소 및 소재

#### ① 전극재의 전위와 용량

주요 양극 및 음극활물질의 전극전위와 용량



어시없이 온 구입사표의 두칸 메모 낫 사항을 풀어입니다.

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

### 2) 리튬 이차전지의 양극재와 전극 반응

#### ① 양극활물질의 개요

##### a) 양극 활물질의 산화·환원 반응

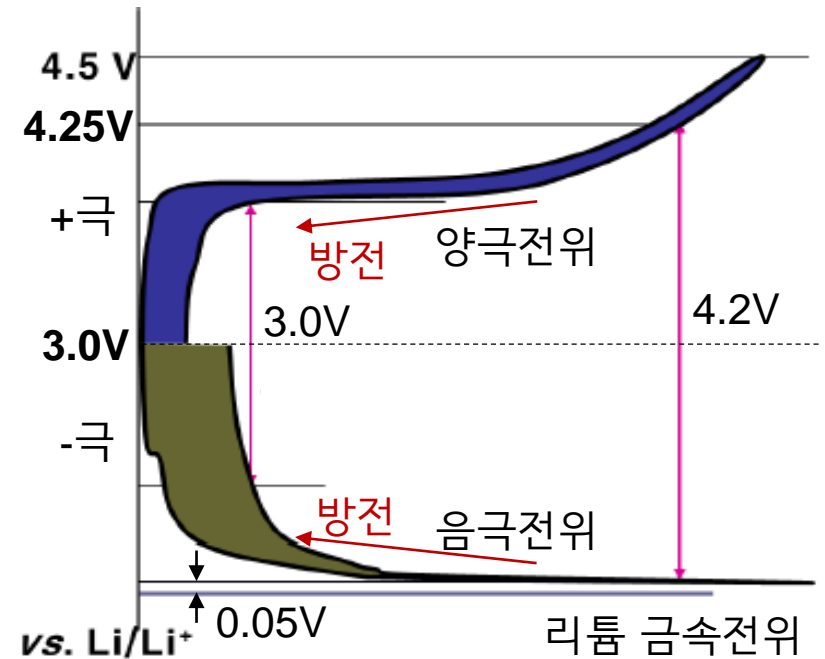
###### i) $\text{Li}^+$ 방출 (충전)

- $\text{LiCoO}_2$ 의  $\text{Li}^+$ 이 격자 밖으로 탈리 (deintercalation), Co 산화 통한 전자방출 ( $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ )
- 외부도선으로 전자방출 (음극 활물질의 환원)
- 외부전원장치에 의한 비자발적 반응

###### ii) $\text{Li}^+$ 삽입 (방전)

- $\text{Li}^+$ 이 격자내 삽입 (intercalation), 외부회로 전자에 의해  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 의 Co 환원 ( $\text{Co}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ )
- 외부도선부터 전자 받음 (음극 활물질 산화)
- 전극활물질의 전위차(기전력) 의한 자발적 반응
- 양극활물질 전위 낮아짐/음극활물질 전위 높아짐 (4.2→3.0V)

충·방전에 따른 전지전압의 변화



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

### 2) 리튬 이차전지의 양극재와 전극 반응

#### ① 양극활물질의 개요

##### b) 양극활물질의 요구특성

###### i) 양극활물질

- 전자를 받아 양이온과 함께 환원되는 물질 → 전지 용량, 구동전압 등 특성에 가장 큰 영향

###### ii) 전위특성

- 넓은 영역에서 가역반응과 일정한 평탄전위

→  $\text{Li}^+$ 의 삽입-탈리 (intercalation-deintercalation)되며, 충방전 과정의 에너지 효율 향상

###### iii) 전극의 성능 향상 (최대 용량 구현)

- 적재량 향상: 입자크기, 크기 분포, 입자의 밀도(탭 밀도, 진밀도) 등

- 순환효율 향상: 양극/음극에서의 부반응 저감 통한  $\text{Li}^+$ 의 고사이클 특성 구현

###### iii) 전극재와 전기화학 특성

- 높은 전자전도도와 이온전도도: 단위무게 또는 부피당 고용량, 경량, 치밀 구조, 고출력 구현

- 상전이: 결정구조의 비가역적 상전이 방지

- 안정성: 화학적, 전기화학적, 열적 안정성 → 전해질 등과의 반응 안정성

- 형상: 구형 및 입도의 좁은 분포 범위 → 입자들 접촉효율 및 전기전도도 향상, 집전체의 손상 방지

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

### 2) 리튬 이차전지의 양극재와 전극 반응

#### ① 양극활물질의 개요

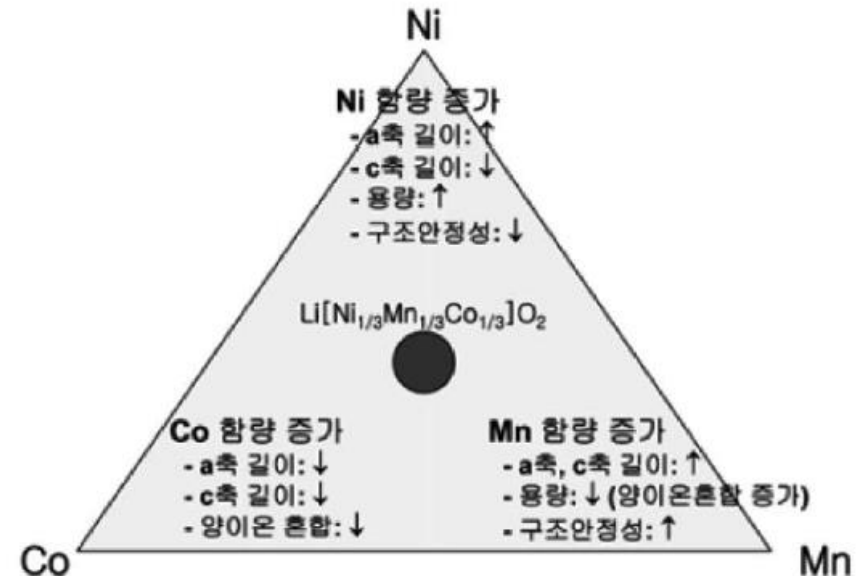
##### c) 주요 양극활물질

- 양이온: 3d 전이금속 (높은 전극전위, 가볍고, 작은 무게·부피, 높은 용량)
- 음이온: 칼코겐족 (반복된 산화·환원에 따른 구조적 안정성)
- 대표 양극활물질 : 층상구조 ( $\text{LiMO}_2$ ), 스피넬구조 ( $\text{LiM}_2\text{O}_4$ ), 올리빈 구조 ( $\text{LiMPO}_4$ ) 화합물

#### 양극활물질 특성

	$\text{LiCoO}_2$	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{LiFePO}_4$
구조	층상	층상	스피넬	올리빈
이론 용량	274mAh/g	285mAh/g	148mAh/g	170mAh/g
가용 용량	145mAh/g	170mAh/g	120mAh/g	150mAh/g
가용 전압 ( $\text{Li/Li}^+$ vs.)	3.7V	3.6V	4.1V	3.4V
장 점	· 높은 전기전도도 · 합성이 쉬움	· 높은 용량 · 가격 저렴 · 열적 안정성	· 가격 저렴 · 독성이 없음	· 열적안정성 · 가격 저렴 · 독성이 없음
단 점	· 가격 고가, 독성 · 열적 불안정	· 합성이 어려움	· 망간 용출 · 적은 방전 용량	· 낮은 전기전도도 · 낮은 에너지 밀도

#### 3성분계 양극활물질의 조성에 따른 특성 변화



허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용은 금지됩니다.



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

### 2) 리튬 이차전지의 양극재와 전극 반응

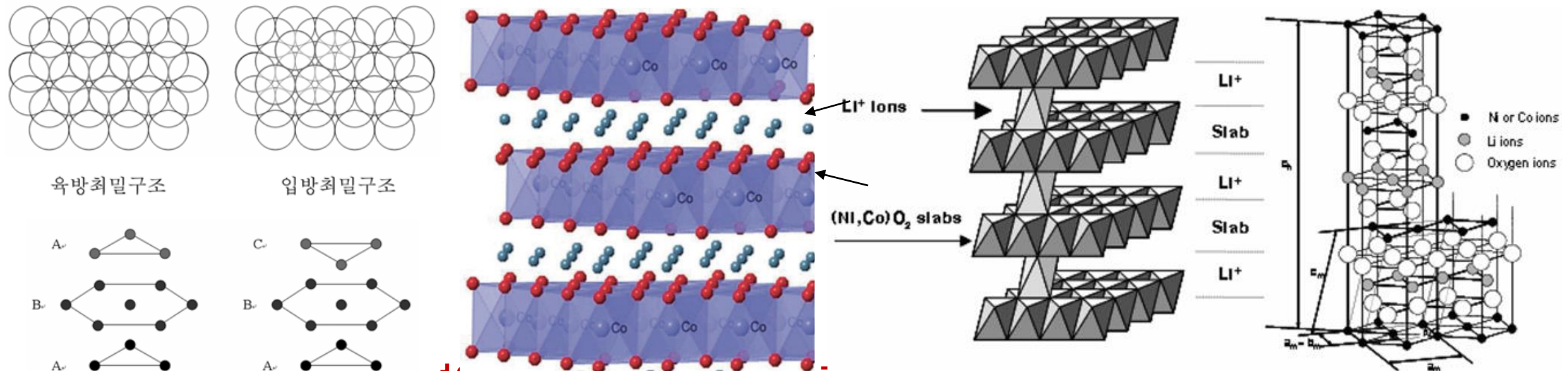
#### ② 양극활물질의 특성

##### a) 층상구조 화합물 ( $\text{LiMO}_2$ , $M = \text{Co, Mn, Ni}$ )

- 특성: 이온결합성 결정구조의 최조밀 결정구조 (육방조밀구조 (HCP), 입방조밀구조(CCP)) 형성
  - 충전밀도 향상: 산소 이온(큰 이온반경)으로 조밀층 쌓고 축조된 산소이온들 사이에  $\text{Li}^+$ 과 전이금속 배열
  - $\text{LiCoO}_2$  기반 양극재 (우수한 수명특성 및 고온성능)
- 전기화학반응:  $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

가장 치밀한 산소 층 쌓기

층상형  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co, Mn, Ni}$ ) 구조



여기없이 온 구입사표의 무단 배포 및 사행금 풀어입니다.

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

### 2) 리튬 이차전지의 양극재와 전극 반응

#### ② 양극활물질의 특성

##### a) 층상구조 화합물 ( $\text{LiMO}_2$ , $M = \text{Co, Mn, Ni}$ )

##### i) 층상구조 양극재 ( $\text{LiCoO}_2$ )의 전기화학적 용량

- 실제 용량: ~150 mAh/g (축적된 응력을 견딜 수 있는 4.25 V까지 충전)
- 이론 용량: ~274mAh/g (평균전압이  $\text{Li}^+/\text{Li}$ 대비 약 3.9 V 나타냄)

##### ii) 충전과정에서 $\text{LiCoO}_2$ 의 결정구조 변화

##### - 충전과정 상전이

리튬 탈리시  $\text{MO}_2$  산소원자들 간 반발력 의해 c축 방향 팽창  
→ 충전시 리튬 조성 따라 안정 결정구조로 상전이

##### - 비가역적 상전이: $\text{Li}^+$ 이 탈리된 $\text{CoO}_2$ 에서 O1 층상구조 (육방조밀구조) 전이시 발생.

##### - 리튬충전 따른 구조변화

충전시 리튬양이 0.5 이하가 되면 구조변화 (O3 → P3)  
다른 두 상 존재 및 구조 내 응력(stress) 축적

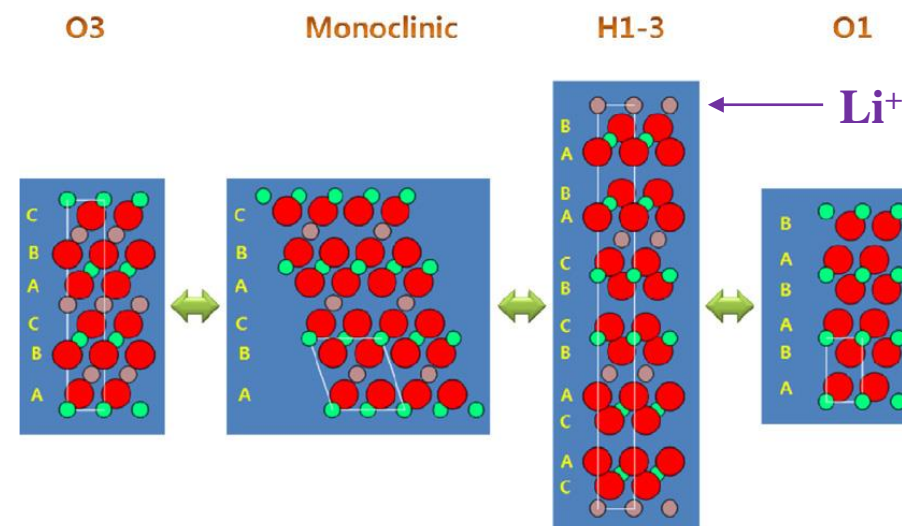
##### - 결정구조에 의한 반응 가역성

결정구조: O3와 P3의 층상구조가 섞인 상태

일부 단사정계 구조로 상전이 되므로 비가역 용량 발생

$\text{LiCoO}_2$ 의 약 50% **비가역적 용량 손실** 및 **리튬 탈리 무단 배포 및 사용을 불허합니다.**

$\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 의 리튬 삽입/탈리에 따른 상변화





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

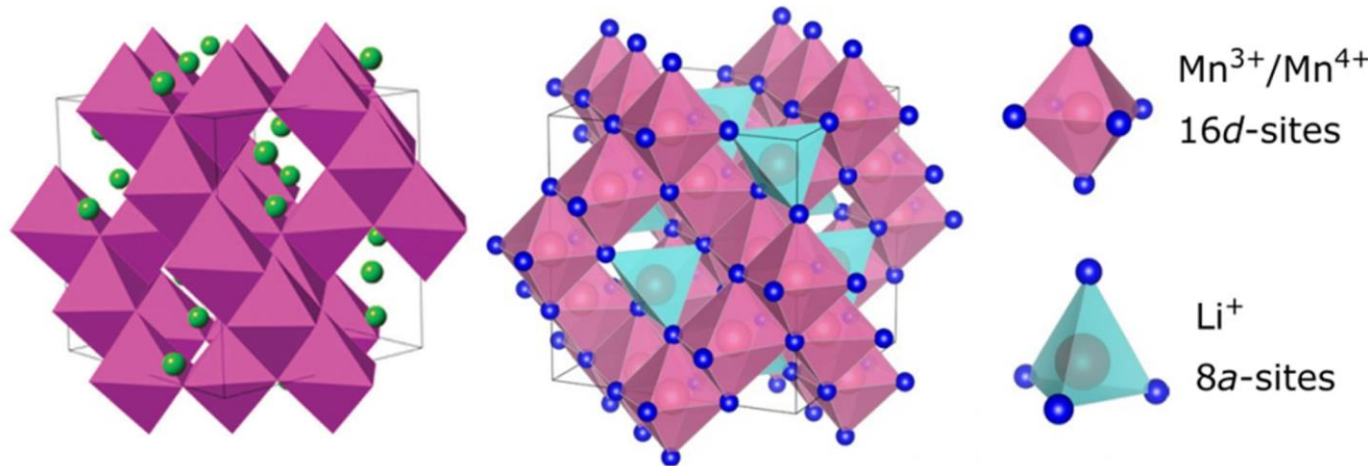
### 2) 리튬 이차전지의 양극재와 전극 반응

#### ② 양극활물질의 특성

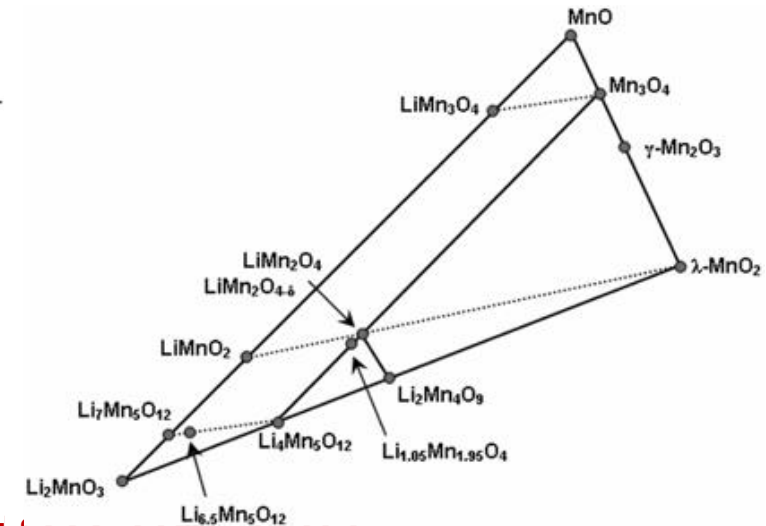
##### b) 스피넬구조 화합물 ( $\text{LiM}_2\text{O}_4$ )

- 특성: 저렴한 가격과 친환경 특성의 Mn, 산화-환원 반응 과정에서  $\text{Mn}^{3+}/4+$  사용.  
화학적 안정성 및 우수한 전지 출력 특성 및 안정성, 높은 작동전압 (4.7 V) 구동
- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  결정구조: CCP  $\text{O}^{2-}$  격자에서 사면체 8d site에 위치 (Li)  
팔면체의 16c site에 위치 ( $\text{Mn}^{3+}$ )
- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  기반 스피넬 화합물: 치환된 형태인  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$  (작동전압: 4.1 V)

다양한 조성과 산화수의 망간 산화물



다양한 조성과 산화수의 망간 산화물



허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 하여 않습니다. 한국전기화학회지, 11, 3, 197 (2008)

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

### 2) 리튬 이차전지의 양극재와 전극 반응

#### ② 양극활물질의 특성

#### c) 올리빈구조 화합물 ( $\text{LiMPO}_4$ )

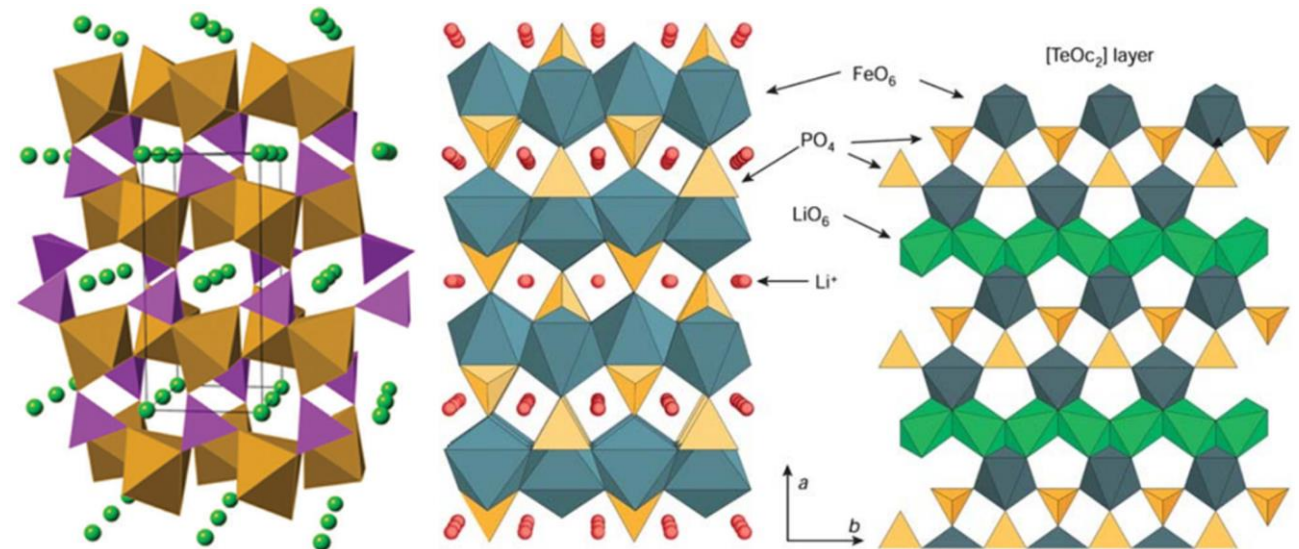
##### i) 올리빈 구조화합물

- 종류:  $\text{LiFePO}_4$  (LFP),  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$  및  $\text{LiMn}_{3/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$
- 특성: 핵심재료로서 금속 (Fe) (풍부함, 저가, 환경 친화)  
작동전압 ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ):  $\sim 3.2\text{ V}$   
낮은 이론밀도( $3.6\text{ g/cm}^3$ ), 이론용량 ( $170\text{ mAh/g}$ )

##### ii) 올리빈 구조화합물( $\text{LiFePO}_4$ )의 구조

- 올리빈 결정구조:  
Pmnb space group  
Fe 위치 (M2 팔면체), Li (M1 팔면체)
- 결정구조  
완전 방전 형태의  $\text{LiFePO}_4$  =  
완전충전상태인  $\text{FePO}_4$ 의 결정구조
- P-O 결합 의한 유발효과  
강한 결합 의해  $\text{PO}_4^{2-}$ 로 대체

올리빈  $\text{LiFePO}_4$  구조



허가없이 본 수업자료의 무단 배포 및 사용을 불허합니다. 한국전기화학회지, 11, 3, 197 (2008)

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

### 2) 리튬 이차전지의 양극재와 전극 반응

#### ② 양극활물질의 특성

#### c) 올리빈구조 화합물 ( $\text{LiMPO}_4$ )

#### iii) $\text{LiFePO}_4$ 의 전기화학 특성 (충·방전 곡선)

- 넓은 조성의  $x$  범위에서 평탄한 전압곡선.
- 충·방전 과정에서 리튬 이동이 상경계 이동에 의한 것  
상 규칙에 의하면  $\text{LiFePO}_4$ 와  $\text{FePO}_4$  사이의 탈리·삽입 반응

#### iv) $\text{LiFePO}_4$ 의 상전이

- 일차전이: 2 상(two-phase)의 산화·환원 반응
- Gibbs 자유에너지 곡선에서 리튬의 화학 전위 불변
- 올리빈 구조 화합물의 충·방전 반응  
상 경계(phase boundary)의 이동 속도에 의해 영향  
직선 방향  $\text{Li}^+$  확산 속도 매우 빠름  
 $\text{Li}$  삽입 시  $\text{Li}$  이온의 침체 현상 발생

#### $\text{LiFePO}_4$ 충방전 곡선 및 상경계 이동

