리튬 이차전지 기술 동향

Technology Trends for Lithium Secondary Batteries

최윤호 (Y.H. Choi, wing0123@etri.re.kr) 전략기술기획실 선임연구원
정형석 (H.S. Chung, chunghs@etri.re.kr) 전략기술기획실 책임연구원/실장

ABSTRACT

Recently, with the trend of information technology convergence and electrification, batteries are being widely used in fields such as industry, transportation, and specific applications. By 2030, the secondary battery market is expected to grow explosively by more than eight times compared with 2020 to $351.7 billion owing to the expanding adoption of electric vehicles. Depending on the electrochemical reactions in the electrode, a primary battery can only discharge through an irreversible reaction, while a secondary battery can be repeatedly charged and discharged using reversible reactions. According to the type of charge carrier ions, secondary batteries may be classified into those made of lithium, sodium, potassium, magnesium, and aluminum ions. We analyze the current status and technological issues of lithium-ion batteries, lithium-sulfur batteries, and solid-state batteries, which are representative examples of lithium secondary batteries. In addition, research trends in lithium secondary batteries are discussed.

KEYWORDS 리튬이온전지, 리튬 이차전지, 리튬-황전지, 전고체전지

Ⅰ. 서론

최근 IT 융복합 및 전동화 추세로 일상뿐만 아니라 산업·수송, 특수목적(우주, 군사) 등 모든 분야에서 배터리가 활용되고 있다. 이와 더불어 전기차 보급 확대 등으로 이차전지 시장은 2030년 3,517억 달러로 2020년 대비 8배 이상 폭발적으로 성장할 것으로 전망되고 있다[1].

전극의 전기화학 반응의 가역성 여부에 따라 비가역 반응을 이용하여 방전만 가능한 전지를 일차전지, 가역 반응을 이용하여 반복적인 충전 및 방전을 할 수 있는 전지를 이차전지라 한다. 이차전지는 전하 캐리어 이온 종류에 따라 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 마그네슘 이온, 알루미늄 이온 등으로 분류한다.

그중 리튬 이차전지 기술은 전원 코드를 갖지 않는 모든 IoT 기기의 전력 공급원으로서, 기술 수준

* DOI: https://doi.org/10.22648/ETRI.2023.J.380509
* 이 논문은 한국전자통신연구원 내부연구사업 기획·정책연구사업[미래 선도를 위한 혁신 ICT 기술 발굴 및 기획 연구, 23YE1100의 논문임].

본 저작물은 공공누리 제4유형
출처표시+상업적이용금지+변경금지 조건에 따라 이용할 수 있습니다.
©2023 한국전자통신연구원

에 따라 휴대성, 이동성, 지속성(에너지 저장량), 안전성 및 내구성 등 전자기기의 주요 성능을 판가름하는 결정적 요소이다.

본고에서는 현재 리튬 이차전지를 대표하는 리튬이온전지, 리튬-황전지 및 전고체전지에 대한 기술 현황과 이슈에 대해 알아본다. 그리고 국내외 리튬 이차전지에 대한 연구 동향을 소개한다.

II. 리튬 이차전지 개요

1. 리튬 이차전지 특징

가. 높은 기술적 난이도

리튬 이차전지는 소재 간의 조합, 비율, 제조 공정, 방식(건식/습식)에 따른 성능 차가 다르며, 각각의 물성 지표 및 해당 특성 확보를 위한 실험 조건 등이 매우 민감하고 중요하다.

리튬 이차전지 성능을 평가하는 수많은 요구 특성 인자(용량, 율특성, 에너지 밀도, 수명, 사이클 특성, 저온/고온 성능, 안정성 등)가 존재하고, 해당 특성을 모두 만족시키는 소재 개발이 어려워 다른 기술 분야 대비 발전 속도가 더딘 것이 현실이다.

현재 양극 및 음극 소재는 학계에서 발굴되어 연구된 소재는 많지만, 초기에 개발된 리튬이온전지 구성 양극 $LiCo_2$와 동일 계열의 $Li(Ni, Co, Mn)O_2$ 소재를 가장 많이 활용 중이며, 음극도 여전히 초기에 개발된 흑연 소재를 사용 중이다.

나. 기존 에너지 저장 기술과의 차이

리튬 이차전지는 리튬의 낮은 환원 전위(-3.04V) 덕분에 다른 에너지 저장 기술보다 높은 에너지 밀도를 갖는다. 또한, 전하 캐리어 이온인 리튬의 무게가 다른 전지 시스템인 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 알루미늄 등보다 가벼워 무게당 에너지 밀도 측면에서 장점이 있다.

2. 리튬 이차전지 구성

가. 양극

전위가 높은(리튬의 화학 포텐셜이 낮은) 전극으로 자발적 반응(방전) 기준으로 환원 반응이 일어나는 전극을 의미한다. 양극은 리튬을 저장할 수 있는 물질로 구성되며, 대표적으로 $LiCoO_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiFePO_4$ 등이 있다.

나. 음극

전위가 낮은(리튬의 화학 포텐셜이 높은) 전극으로 자발적 반응(방전) 기준으로 산화 반응이 일어나는 전극을 의미한다. 음극은 리튬을 저장할 수 있는 물질로 구성되며, 대표적으로 Graphite, $Li_4Ti_5O_{12}$, Li metal, Si 등이 있다.

다. 전해질

양극과 음극 사이에서 전하 캐리어 이온만을 통과시키는 물질로서, 배터리 내에서 이온과 전자의 이동을 분리하는 역할을 담당한다. 전해질의 종류는 액체 전해질과 고체 전해질로 나뉘며, 액체 전해질은 용매에 따라 유기계, 수계 전해질로 구분된다. 고체 전해질의 경우 소재 종류에 따라 무기계, 폴리머계, 유무기 혼합형 등으로 구분된다.

라. 분리막

양극과 음극이 직접 접촉하지 않도록 분리하는 역할을 하는 소재로서, 전해질을 통해 자유로운 리튬 이온의 이동이 가능하도록 다공성 구조를 갖는 얇은 막을 의미한다. 폴리에틸렌 혹은 폴리프로필렌과 같은 절연 특성이 뛰어난 고분자 소재로 주로 구성되어 있으며, 기공 형성을 유도하는 가공 방식에 따라 건식 분리막(기계적 가공), 습식 분리막(용매 기반 고온, 고압 반응)으로 구분된다.

Ⅲ. 리튬 이차전지 기술 현황

1. 리튬이온전지

1991년 일본 Sony에서 $LiCo_2$/Graphite로 구성된 최초의 상용 리튬이온전지 개발 이후 현재까지 무게당 에너지 밀도, 부피당 에너지 밀도를 높이기 위해 다양한 양극 및 음극 소재에 대한 개발이 진행되고 있다.

양극 소재는 음극 소재 대비 무게당 용량이 적어 리튬이온전지의 에너지 밀도를 결정하는 핵심 소재로 학계 및 산업계에서 가장 주목받고 있으며, 배터리 구성 요소 중 가격 및 무게를 결정하는 핵심 소재이다[2].

양극 소재의 경우 가격이 높고 용량이 낮은 $LiCoO_2$의 Co를 일부 Ni, Mn으로 대체하여 $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$(NCM) 계열의 소재들이 개발되었고, Ni:Co:Mn의 함량 비율에 따라 NCM111, NCM523, NCM622, NCM811 등으로 점차 Ni 함량 증가를 통해 높은 용량을 발현할 수 있는 양극 소재들이 개발되었다.

또한 Ni 함량을 90% 이상 증가시킨 $LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$(NCA) 소재도 개발되었으며, $LiMO_2$로 표현되는 물질에서 M 대신 Li 함량을 증가시킨 Li-excess라 일컫는 $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$ 조성의 소재 개발도 진행 중이다.

NCM 및 NCA 대비 작동 전압이 낮아 에너지 밀도는 낮지만 높은 안정성과 가격경쟁력이 우수한 $LiFePO_4$에 대한 소재 개발도 이루어졌으며, 이 외에도 학계에서는 에너지 밀도를 높이기 위한 4.5V 이상의 고전압 양극 소재 및 NCM 계열 소재 대비 2배 내외의 용량을 나타낼 수 있는 금속 불소화물 소재에 관한 연구를 진행 중이다[2].

음극 소재는 높은 에너지 밀도 확보를 위해 Graphite보다 낮은 전압, 높은 용량을 나타내는 소재에 대한 개발이 이루어졌으며, 리튬과 합금을 형성하여 에너지를 저장할 수 있고, Graphite 대비 용량이 큰 Si, Sn과 같은 소재들이 개발되었다. 또한, Si/C 복합체는 현재 상용화 연구 중이다.

궁극의 음극 소재라고 할 수 있는 Li metal에 관한 연구도 활발히 진행 중이다. Li metal은 전압이 가장 낮고 용량이 큰 소재로 가장 큰 에너지 밀도를 나타낼 수 있지만, 화재 및 폭발의 위험성, 덴드라이트 형성에 의한 배터리 단락 등의 문제로 사용이 제한되고 있다.

2. 리튬-황전지

양극으로 황, 음극으로 Li metal을 사용하는 차세대 전지 시스템으로, 이론상 리튬이온전지 대비 5배 이상의 에너지 밀도를 갖는다[3].

리튬-황전지는 황의 풍부함, 가격경쟁력, 친환경성 덕분에 많은 주목을 받고 있으며, 에너지 저장 시스템이나 전기자동차용 배터리 시스템으로 활용 가능성이 크다.

1962년도에 Herbert와 Ulam에 의해 황이 양극 소재로 활용되었으며, 1989년 에테르 기반의 전해질이 채용된 이후 2000년대에 이르러서 활발히 연구가 진행되었다.

리튬-황전지는 가역적으로 황(S)-리튬(Li) 설파이드(Li_2S)로 변환되는 과정에서 에너지를 저장하는데, 전기화학 반응 중간 생성물로 리튬 폴리설파이드(Li_2S_2, Li_2S_4, Li_2S_6, Li_2S_8)들이 형성되고 리튬 폴리설파이드들이 유기계 전해질에 용출되는 문제점을 가지고 있다. 용출된 리튬 폴리설파이드와 음극의 리튬 금속과의 화학적 반응에 의한 배터리 성능 저하를 극복하기 위해 $LiNO_3$ 전해질 첨가제 및 다공성 구조 탄소 기반 황-탄소 복합체 형성을 통해 리튬 폴리설파이드의 전해질로의 용출을 억제하는 연구가 진행 중이다.

또한 리튬-황전지는 Li metal을 사용함으로써 덴드라이트 형성에 의한 단락 문제가 동일하게 존재하고, 전해질에 용출된 리튬 폴리설파이드와 Li metal과의 화학반응 때문에 비가역적으로 소비되는 Li metal의 비율이 높다는 문제를 가지고 있다.

3. 전고체전지

전고체전지는 리튬이온전지 구성 요소 중 가장 낮은 발화점을 가진 액체 전해질을 세라믹 기반의 무기계 고체 전해질로 대체하여 안정성을 확보한 차세대 전지 시스템이다.

기존 리튬이온전지에서는 낮은 발화점의 액체 전해질과 반응성 및 폭발성이 있는 Li metal을 함께 사용하여 취약한 안전성을 나타내므로, 불연성의 고체 전해질을 도입하여 안전성 확보 및 Li metal의 활용 가능성을 높이고자 하는 연구가 활발히 진행 중이다.

고체 전해질은 종류에 따라 무기계, 폴리머계, 유무기 하이브리드계로 나뉘며, 현재까지 발굴된 무기계 고체 전해질 소재는 물질을 구성하는 음이온 종류에 따라 황화물계, 산화물계, 할라이드계 소재로 구분된다.

황화물계 고체 전해질은 대표적으로 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS) 계열과 Li_6PS_5Cl 조성의 Argyrodite가 있으며, 특히 LGPS 계열의 물질은 액체 전해질과 유사한 높은 이온전도도를 나타내고 있다. 그러나 공기 노출 시 유독한 황화수소(H_2S)가 발생할 수 있는 단점을 갖고 있으며, 양극과의 전기화학적 안정성이 떨어지는 특징이 있다. 이를 보완하기 위해 고체 전해질-양극 소재 계면 형성 시 양극 소재에 보호막 코팅층을 도입한 배터리를 제조하여 사용한다.

산화물계 고체 전해질은 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(Garnet) 소재가 대표적이다. 황화물 대비 이온전도도가 낮은 단점이 있지만, 공기 중에 노출 시 안정적이고 Li metal과의 안정성이 우수하다는 장점이 있어 전고체전지의 핵심 소재로 주목받고 있다.

할라이드계 고체 전해질은 2018년 Panasonic사에서 높은 이온전도도를 갖는 소재를 발굴하면서 다시 주목받고 있다. 황화물 고체 전해질보다 이온전도도는 낮지만, 기계적 물성이 유사하고 양극 소재에 대한 화학적 안정성이 높다는 장점이 있다. 반면, 대부분의 할라이드계 고체 전해질 소재는 금속 이온을 포함(Li_3MX_6, M:metal, X:halide anion)하고 있어 Li metal 음극에 대한 안정성이 취약하다. 이에 할라이드계 전해질은 양극용 고체 전해질로 사용되고 있다.

Ⅳ. 리튬 이차전지 기술 이슈

1. 리튬이온전지

가. 양극 소재 개발

리튬이온전지의 에너지 밀도 극대화를 위해 NCM 계열의 소재를 Ni 함량을 늘리지 않고(NCM111) 고전압 구동하는 방식과 Ni 함량을 증가시켜(NCM811) 용량을 늘리는 두 가지 방식이 있다. 고전압 구동 및 Ni 함량 증가하는 방식 모두, 높은 에너지 밀도 확보를 위해 다량의 리튬 탈리(脫離, Secession) 시 열안정성 저하, 전해질과의 반응에 의한 산소 발생 등의 안전성 이슈와 금속 이온 용출, 급격한 구조 변화에 의한 양극 입자 크랙 발생, 전기화학적 활성이 없는 NiO 계열의 암염구조 형성 등 배터리 성능 저하의 이슈가 공통으로 존재한다.

고전압 구동을 통한 에너지 밀도 확보 방식 도입 시, 전해질 분해에 의한 부반응성 문제와 Ni 함량 증가 소재 대비 값비싼 다량의 Co 함량 때문에 경제적 이슈 또한 존재한다. Ni 함량을 증가시킬 경우, 입자 크랙을 유발할 수 있는 구조 변화가 큰 2상 반응

(Two-phase Reaction)이 여러 번 나타나게 되는 문제가 있고, 합성 과정에서 잔류 리튬 화합물 양이 증가하여 전해질과의 반응으로 인한 산소 및 이산화탄소 등의 가스가 발생할 수 있다.

NCM 계열 대비 고용량을 나타내는 금속 불화물 소재의 경우 충·방전 과정 중의 전압 히스테리시스(Voltage Hysteresis)가 커서 에너지 효율이 낮으며, 동시에 율속 특성이 낮아 빠른 충·방전이 어렵다. 또한, 충·방전 과정 중에 전환반응으로 형성되는 금속 나노입자들에 의해 전해질 분해가 가속되고 분해 산물이 누적되어 리튬이온의 이동을 막아 율속 특성이 낮아진다. 그리고 금속 불화물 중 가장 높은 전압으로 높은 에너지 밀도를 나타내는 CuF_2의 충·방전 반응의 가역성이 떨어져 용량 발현 및 수명 특성이 떨어지는 문제가 존재한다.

나. Li metal 소재 안정화

Li metal 음극은 리튬 덴드라이트 형성, 불균일한 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 층 형성, 급격한 부피 변화에 의한 리튬 손실 등의 문제가 복합적으로 존재한다.

Li metal은 충·방전 과정 중 자발적으로 유기 전해질과 반응하여 SEI 층을 형성하는데, 해당 SEI 층이 불균일하게 형성될 경우 복합적인 문제를 유발한다. SEI 층이 불균일하게 두껍게 형성된 영역은 리튬 이온이 Li metal에 도달하기 어려워 계면 저항 층으로 작용하게 되어 셀의 성능을 감소시킨다. SEI 층이 불균일하게 상대적으로 얇게 형성된 영역에서는 리튬 이온 및 전류가 집중되어 덴드라이트를 형성시키고, 결국 분리막을 관통하여 양극과 맞닿아 단락이 발생한다. 이는 열을 발생시켜 배터리 폭발을 유발할 수 있다. 또한, 충·방전 과정 중에 급격한 부피 변화로 인해 전기적으로 음극과 연결되지 못하는 'dead Li'이 형성되어 전지의 쿨롱 효율 및 수명을 감소시킬 수 있다[4].

Li metal은 그 자체로 수분 및 산소와의 반응성이 매우 크기 때문에 Li metal 자체를 음극으로 다루기 쉽지 않고, 폭발의 위험성이 높으므로 Li metal 소재의 안정화가 필요하다.

2. 리튬-황전지

가. 활물질 비율 향상

리튬-황전지는 양극 물질로 사용되는 황의 전자전도도가 매우 낮아 전지 구동을 위해 카본 계열의 전자전도성 물질 비율이 높은 특징이 있다. 카본 계열의 도전재는 낮은 황의 전자전도도를 보완할 뿐만 아니라 충·방전 과정에서 나타나는 폴리설파이드의 용출을 억제하는 역할도 담당한다. 따라서 상대적으로 황/카본 비율이 더욱 낮아져서 에너지 밀도가 낮아지는 이슈가 있다. 실용적 관점에서 높은 에너지 밀도 확보를 위해 낮은 전해질/양극(E/S) 비율 구성이 필요하다. 그러나 E/S 비율이 낮아지면, 황 양극의 이온 전도 확보를 위한 젖음성(Wettability)이 좋지 않고, Li metal 음극과의 부반응으로 인한 전해질 소모에 의해 배터리 성능 저하가 발생한다[5].

나. 폴리설파이드 용출 억제

충·방전 중간에 생성되는 리튬 폴리설파이드는 유기 전해질에 용출되어 전해질의 점도를 높이고, 음극과 양극을 오가며 각 전극에 두꺼운 부반응 산물을 석출시킨다. 이는 용량 감소, 내부 저항 증가 등의 성능 저하와 전해질 소모에 따른 리튬 이동도 감소, 배터리 기능 상실 등의 문제가 발생할 수 있다[4].

카본 계열 도전재를 활용하여 폴리설파이드 용출 문제를 해결하려는 시도가 많이 진행 중이다. 그러나 이는 활물질 비율이 줄어들기 때문에 에너지 밀도 확보 차원에서 트레이드오프(Trade-off) 관계가 존

재한다. 이에 리튬 폴리설파이드가 용해되는 액체 전해질을 고체 전해질로 대체는 전고체전지 구성을 통해 리튬-황전지를 구현하려는 시도도 있다.

3. 전고체전지

가. 고체 전해질 소재 발굴 및 합성

전고체전지는 리튬이온전지에서 사용하는 액체 전해질 대비 1/10 수준의 낮은 이온전도도를 갖는다. 에너지 밀도 극대화를 위해 양극 전극의 두께가 두꺼워지고(후막), 양극 전극 내 활물질 비율이 늘어남에 따라 안정적으로 리튬 이온을 전달할 수 있는 액체 전해질 수준의 이상적인 높은 이온전도도를 갖는 소재 확보가 필요하다.

그리고 Li metal 및 고전압 양극과의 화학적 안정성이 높은 넓은 전기화학적 안정성을 가진 소재와 공기 및 수분에 안정적인 고체 전해질 소재 발굴이 필요하다. 현재까지 개발된 소재는 대부분 공기 및 수분에 취약한 특성이 있으며, 황화물 고체 전해질의 경우 유독한 황화수소 가스를 발생시킨다. 산화물 고체 전해질의 경우 대표적인 Garnet 물질은 공기 중의 이산화탄소와 반응하여 Li_2CO_3를 형성한다. 이에 고체 전해질/전극 계면의 물리적 접촉 형성 및 유지를 위한 기계적 유연성을 가진 고체 전해질 개발이 요구되고 있다[4].

나. 고체 전해질/전극 계면 안정화

전고체전지의 안정적 구동을 위해서는 고체 전해질/전극 계면의 물리적, 화학적 열화를 방지하는 것이 필수적이다.

화학적 열화는 고체 전해질/전극 간 접촉 및 계면 형성을 통해서 부반응 층이 형성되고, 저항 층으로 작용하여 배터리 성능이 저하되는 것을 의미한다. 양극의 열화는 대체로 고체 전해질의 전기화학적 안정성과 관련이 있다. 고체 전해질 소재 중 황화물 소재(S_2-)는 산화물이나 할라이드 소재를 구성하는 O_2-, Cl- 대비 낮은 산화 분해 전압을 갖는다. 따라서 전기화학적으로 안정한 전압 구간이 양극 작동 전압 구간보다 낮아 양극 소재와의 계면 접촉 및 형성 시 부반응을 일으키게 된다. 음극의 화학적 열화는 고체 전해질을 구성하는 양이온과 관련되어 있으며, $Li_{10}GeP_2S_{12}$와 같이 금속 이온을 포함하고 있는 경우 Li metal과 접촉 시 고체 전해질의 금속 이온이 환원되어 전해질 분해가 발생한다. 환원 분해된 부산물 층이 이온전도성을 나타내면 부반응 층의 성장이 시간에 따라 점차 억제되어 안정화되기도 하지만, 전자전도성을 함께 나타내면 지속적인 부반응층 형성으로 전고체전지 구동이 어려운 이슈가 존재한다.

물리적 열화는 충·방전 과정에서 양극 및 음극의 부피 변화에 따른 고체 전해질-전극 계면의 물리적 접촉이 손실되는 것을 의미한다. 물리적 접촉이 손실되면, 실제 전기화학 반응에 참여하는 활성 면적이 줄어들게 되고 계면 저항의 증가로 배터리의 성능이 열화된다. 양극의 물리적 계면 열화는 충·방전 시 발생하는 NCM 계열의 부피 변화(약 5% 내외)로 인해 고체 전해질/양극 계면 접촉이 손실되는 것이다. 또한, 충·방전 과정에서의 양극 입자의 크랙 발생 및 고립은 물리적 계면 열화를 더욱 가속한다. 음극의 물리적 계면 열화는 Li metal/고체 전해질 계면에서 방전 과정 중 Li metal이 고체 전해질을 통해 이동한 뒤, Li metal/고체 전해질 계면에 이동된 리튬이 존재했던 부분이 빈공간(Void) 형태로 남게 되고, 이것이 누적되어 전기화학적 반응 활성 면적이 줄어드는 것이다[6].

Ⅴ. 리튬 이차전지 연구 동향

1. 리튬이온전지

LG화학은 양극 소재로 Ni-Co-Mn-Al계(NCMA) 개발에 주력하고 있으며, 음극은 실리콘 소재를 개발 중이다. Li metal 음극 관련 연구를 지원 및 진행하고 있으며, Li metal 및 NCM811 조합을 활용하여 카보네이트 전해질 기반의 불연성 전지를 구성하는 연구를 진행하고 있다. 또한, Li metal 표면에서 이온성 액체 전해질과의 리튬 확산 거동에 대해 시뮬레이션 및 Si, Si/C 복합체 연구도 진행 중이다.

CATL사는 주력 중인 $LiFePO_4$(LFP) 소재의 배터리 에너지 밀도 개선과 NCM 계열 소재의 NCM811를 기반으로 한 배터리의 개발을 발표하였다. LFP 및 NCM의 에너지 밀도는 각각 230Wh/kg, 350Wh/kg을 목표로 하고 있다. 궁극적으로는 Co가 포함되지 않은 양극 소재의 개발을 추진하고 있다.

Panasonic사는 Ni-Co-Al계 양극 소재 개발에 주력하고 있으며, 2017년부터 테슬라에 공급하고 있다. 배터리 가격경쟁력 확보를 위해 2021 CES에서 코발트가 없는 양극 소재 개발을 발표했으며, Co를 포함하지 않는 제조 공정 개선에 관한 연구도 병행될 것으로 예상된다.

삼성SDI는 니켈 비중을 높이고 코발트 비중을 낮춘 양극 소재 기술 개발을 진행 중이며, Ni-Co-Al계 양극 소재에서 니켈 함량이 88% 이상인 소재 개발에 집중하고 있다. 최근 삼성에서는 고 Ni 함량의 양극 소재 합성에 관하여 잔류 리튬을 측정하고 조절하는 방법에 관한 연구를 학계와 공동 연구 진행하고 있으며, 해당 양극 소재의 열화 메커니즘 및 음극용 nano-porous Si 마이크로 입자의 대량 합성에 관한 연구를 진행하고 있다.

학계에서는 리튬이온전지의 에너지 밀도 극대화를 위해 기존에 가장 많이 상용화된 $LiCoO_2$ 양극 소재의 고전압 구동 가능성을 확인한 연구가 진행되었다. 기존 $LiCoO_2$의 경우 고전압 구동을 통해 많은 양의 리튬 탈리 시 급격한 구조 변화로 인한 수명 특성 감소라는 문제점이 존재하였다. 이에 $LiCoO_2$에 Ti-Mg-Al을 도핑하여 고전압 구동에서도 구조 변화를 완화하여 수명 특성을 개선하였다.

리튬이온전지 양극은 수백 나노미터의 일차 입자가 서로 뭉쳐진 5~10μm의 이차 입자로 구성되어 있다. 충·방전 시 이차 입자 내부에서 일차 입자 간 크랙 발생으로 전해질과 접촉하는 면적이 증가하여 가스 발생, 전이금속 용출, NiO 구조 형성과 같은 문제들이 발생하며, 이는 수명 특성 열화로 이어진다. 이를 해결하기 위해 일차 입자의 형성을 구형이 아닌 방사형 형태의 이차 입자를 합성함으로써 크랙 발생을 줄이는 연구가 진행 중이다.

금속 불화물 중 가장 높은 전압을 나타내는 CuF_2의 전기화학적 가역성을 증가시키기 위한 연구도 진행 중이다. CuF_2의 낮은 가역성은 Cu 이온의 높은 이동도 때문이며, 방전 과정 후 형성되는 Cu 금속의 크기가 매우 커지기 때문에 가역성을 떨어뜨리는 것으로 알려져 있다. 이에 대한 해결책으로 CuF_2에 Fe가 도핑된 $Cu_{1-x}FeF_2$ 고용체 화합물을 구성하여 방전 이후의 생성물을 조절하여 가역성을 높이는 방식이 제시되었다.

2. 리튬-황전지

LG화학에서 분사한 LG에너지솔루션에서 리튬-황전지에 대한 연구계획을 발표하였다. 기존 리튬이온전지 대비 1.5배 이상 에너지 밀도가 높은 배터리 개발을 목표로 하고 있다. 낮은 E/S 비율에서 황 양극의 사용 비율을 높이기 위한 연구로, NO_3^-의 높은 Donor number를 갖는 음이온 솔트를 첨가하고 그 메커니즘을 밝힌 연구이다. Cationic poly-

mer-grafted graphene oxide/CNT 복합체를 황 양극에 코팅하여 리튬 폴리설파이드 용출을 억제하고, 황 양극의 부피 변화를 완화하여 셀 성능을 개선시킨 연구를 발표하였다.

OXIS Energy사는 2026년까지 600Wh/kg, 900Wh/L의 에너지 밀도를 갖는 리튬-황전지를 확보하겠다고 선언하였다. 리튬-황전지의 양극은 폴리설파이드 용출을 억제하기 위해 황, 카본, 가교결합 폴리머 네트워크를 형성하는 중합체를 포함하는 물질로 설계하며, 폴리설파이드 용출에 따른 자가방전 현상에 대한 분석/평가와 리튬-황전지의 충전상태를 파악하는 연구를 진행 중이다.

학계에서는 리튬 폴리설파이드 용출을 막기 위해 카본 계열의 물질이 아닌 전이금속 산화물, 황화물, 수소화물, 탄화물 등을 황 양극 호스트로 사용하는 연구가 진행 중이다. 해당 물질들은 카본보다 리튬 폴리설파이드와의 결합력이 크기 때문에 차세대 황 양극 호스트로 주목받고 있다. 황 양극 호스트로 무기화합물 이외에도 리튬 폴리설파이드와 강력한 공유결합을 형성하여 유기 전해질에 용출되지 않도록 황을 다량 포함하는 폴리머에 관한 연구도 진행 중이다.

리튬 폴리설파이드 용출에 의한 부반응 층 형성을 안정화하기 위해 액체 전해질에 LiI, P_2S_5, LiBr, FEC(Fluoroethylene Carbonate) 등의 첨가제를 도입하여 수명 특성을 개선시키는 연구가 진행 중이며, 이온성 액체 전해질, 고농도 전해질, 폴리머 전해질, 고체 전해질 등 리튬 폴리설파이드 용출을 억제할 수 있는 다양한 시도가 있다.

3. 전고체전지

가. 황화물계 전고체전지

Toyota사는 황화물계 고체 전해질 및 전고체전지 제조 관련 기술 특허를 최대 보유하고 있으며, Panasonic사와 협력을 통해 고체 전해질 및 전고체전지 개발을 진행 중이다. 가장 높은 이온전도도를 나타내는 $Li_{10}GeP_2S_{12}$(LGPS) 계열의 $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}C_{10.3}$ 물질을 개발하여 Nature Materials에 논문을 출판하였다. 이 논문을 통해 기존 LGPS 소재는 리튬이 이동하는 채널이 1차원이지만, 새로 개발된 소재는 3차원의 리튬 이동 채널을 갖고 있어 높은 이온전도도(25mS/cm)의 이유를 밝혀냈다.

삼성은 Argyrodite 기반의 황화물 고체 전해질을 활용하여 1,000사이클 이상의 수명 특성을 나타내는 전고체전지를 개발 및 발표하였다. 파우치 형태의 음극/고체 전해질/양극/양극/고체 전해질/음극으로 구성된 Bi-cell 구조로 전고체전지 성능 평가를 시행하였으며, 해당 셀 구조를 통해 700Wh/L 이상의 에너지 밀도를 확보하였다. 리튬 덴드라이트 형성 및 성장을 억제하기 위해 리튬을 포함하지 않는 은/탄소 나노 복합체를 음극으로 사용하였다. 충전 과정 중에 음극에서 리튬이 석출되는 위치가 고체 전해질/음극 계면이 아닌 음극/집전체 계면이 되도록 하였다.

Solid Power사는 신규 황화물 고체 전해질을 개발하고 있으나, 신규 고체 전해질 조성에 대해서는 자세히 밝히고 있지 않다. 기존의 잘 알려진 경쟁사인 Toyota사에서 개발한 LGPS 계열의 소재보다 이온전도도는 낮지만, Li metal에 대한 화학적 안정성, 리튬 덴드라이트 형성에 대한 저항성, 고함량 Ni 양극 소재와의 안정성이 뛰어나다고 발표하였다. NCM811 소재와 Si를 각각 양극, 음극 조합으로 신규 황화물 고체 전해질을 활용한 전고체전지를 구성하였으며, 향후 양극을 금속 불화물과 같은 고용량 양극 소재를 전고체전지에 적용하고 음극은 Si 이후 Li metal로 전극을 변화할 연구 방향을 제시하였다.

학계에서는 신규 황화물계 고체 전해질 발굴 측면에서 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 및 Li_6PS_5Cl 계열의 LGPS와 Arygrodite 화합물 발굴 이후에 해당 물질에 양·음이온 도핑 및 치환 등을 통해 조성을 다양화하는 연구를 진행 중이다. 특히, 전해질 합성에 참여하는 전구체 성분 수에 따라 Binary, Ternary, Quaternary 형태로 발전하는 연구 흐름을 파악할 수 있다.

이온전도도, 수분 및 산소 화학적 안정성, 전기화학적 안정성 관점에서 전해질 소재 개발이 이루어지고 있으며, 황화물 고체 전해질-양극 소재 간 계면 부반응을 억제하기 위한 보호층 소재에 대해 Li-M-O(M: Ta, Nb, Si, Ti) 계열의 소재들이 탐색되었고, 실험적으로 보호층 소재로서 특성 개선에 효과적인 것이 검증되었다. 최근 코팅 소재의 이온전도도 증가가 셀 성능 향상에 큰 효과가 있는 것이 확인되어, $Li_{0.35}La_{0.5}Sr_{0.05}TiO_3$ 및 Li_3InCl_6와 같은 기존 전해질 소재들이 코팅 소재로 연구되고 있다.

나. 산화물계 전고체전지

QuantumScape사는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO)라는 Garnet 계열의 산화물 고체 전해질을 바탕으로 전고체전지를 개발하고 있다. 유튜브를 통해 자체 단일 모노 셀의 성능을 공개했는데, 공개한 성능은 450km 주행용 배터리를 충전하는 데 필요한 시간은 약 12분이며, 이는 리튬 덴드라이트 형성으로 인해 고속충전이 어려운 산화물계 전고체전지 특성을 기존 대비 100배가량 성능을 개선한 결과이다(CCD(Critical Current Density) 기준 0.5~1mA/cm^2 vs. 100mA/cm^2). 삼성과 마찬가지로 음극 설계에서 리튬을 포함하지 않았으며, 2025년 이후에 폭스바겐에 배터리를 탑재하기로 하였다.

Ion Storage System(ISS)사는 메릴랜드 대학의 Eric Wachsman 교수가 창업한 메릴랜드 대학 스핀오프 스타트업이다. 스펀지 형상의 산화물계 고체 전해질을 이용하여 전고체전지를 제조하며, Roll-to-Roll 공정을 이용한 Tape casting 방법을 활용하여 다공성/밀집중/다공성 구조(3층)의 산화물 고체 전해질을 합성하는 기술을 이용한 사업화를 예상한다.

학계에서는 고체 전해질/양극 계면의 물리적 열화를 방지하기 위해 부피 변화 최소화를 위한 최적의 Ni:Co:Mn 비율을 갖는 NCM 양극을 조성하였다. 일반적인 NCM811 소재의 부피 변화가 6%지만, NCM361 또는 NCM271과 같이 Co 함량이 높은 NCM의 경우 부피 변화가 0%에 근접한 결과를 도출하였다.

고속 충전 시 발생하는 리튬 덴드라이트의 형성 및 단락 발생 문제를 해결하기 위해 리튬 금속/고체 전해질 계면에서의 전류 집중 현상을 완화하는 연구도 진행 중이다. 전류 집중은 Li metal/고체 전해질 계면에서 리튬이 방전 과정 중 양극으로 이동하고 남은 빈공간(Void)을 형성한다. 이는 빈공간을 채울 만큼 Li metal의 리튬 확산이 빠르지 않기 때문이며, 음극 설계 시 Li metal보다 리튬의 확산 속도가 빠른 리튬-마그네슘 합금을 이용하는 것으로 해결될 수 있다[6].

Ⅵ. 결론

지금까지 리튬 이차전지 중 리튬이온전지, 리튬-황전지 및 전고체전지에 대한 기술 이슈와 동향에 대해 소개하였다.

현재 정부에서는 제5차 과학기술기본계획을 기반으로 차세대 전지 초격차 R&D 전략 및 27대 핵심기술을 발표하였다. 혁신적 효율 및 성능 향상을 위해 현재 대비 2배 이상의 에너지 밀도를 가지는 Li metal 전지(1,000Wh/L) 기술과 소형·경량화가 가능한 리튬-황전지 기술, 건식 극판 공정 기술 기반 고성능 리튬이온전지 기술을 핵심기술로 선정하였다.

그리고 리튬이온계 전지 안정성 확보를 위해 리튬이온계 전고체전지용 황화물계 고체 전해질 신소재 기술 개발을 선정하고 추진전략 및 계획을 수립하고 있다.

이에 리튬 이차전지는 현 에너지 밀도 한계를 돌파하면서, 리튬의 높은 반응성과 발화성에 따른 폭발 위험을 줄이는 기술개발의 방향으로 중기적 연구가 진행될 것으로 예상한다.

용어해설

Dendrite(덴드라이트) 배터리를 충전할 때 양극에서 음극으로 이동하는 리튬이 음극 표면에 적체되며 나타나는 나뭇가지 모양의 결정체임. 이러한 결정체가 배터리의 분리막을 훼손해 수명과 안전성이 낮아짐

Polysulfide(폴리설파이드) 황 원자 사슬을 포함하는 화합물의 한 종류로 리튬-황 배터리의 양극에서 황의 전기화학적 충·방전을 거치면서 생성되며 유기 전해질에 용출되어 셀 내부를 돌아다니면서 배터리의 성능 감소를 일으킴

약어 정리

CCD	Critical Current Density
LFP	Li-Fe-P-O
LGPS	Li-Ge-P-S
NCA	Li-Ni-Co-Al-O
NCM	Li-Ni-Co-Mn
NCMA	Li-Ni-Co-Mn-Al
SEI	Solid Electrolyte Interphase

참고문헌

[1] SNE Research, "리튬이온 2차전지 주요 소재 업체 심층 분석(4대 부재)," 2020. 2.

[2] W. Li, E.M. Erickson, and A. Manthiram, "High-nickel layered oxide cathodes for lithium-based automotive batteries," Nat. Energy, vol. 5, no. 1, 2020, pp. 26-34.

[3] Y. Liu et al., "Strategy of enhancing the volumetric energy density for lithium-sulfur batteries," Adv. Mater., vol. 33, no. 8, 2021, article no. 2003955.

[4] F. Wu, J. Maier, and Y. Yu, "Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries," Chem. Soc. Rev., vol. 49, no. 5, 2020, pp. 1569-1614.

[5] J. Ma et al., "The 2021 battery technology roadmap," J. Phys. D.: Appl. Phys., vol. 54, no. 18, 2021, article no. 183001.

[6] T. Krauskopf et al., "Toward a fundamental understanding of the lithium metal anode in solid-state batteries-an electrochemo-mechanical study on the garnet-type solid electrolyte $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 11, no. 15, 2019, pp. 14463-14477.