

“수명 늘린 차세대 전기차 시대 성큼” 4배 더 오래 쓰는 리튬금속배터리 핵심기술 개발

- 간단한 전기화학 표면처리로 기존 대비 2.5배 용량 유지율과 4배 이상 수명 구현
- 지스트 엄광섭 교수팀, 재료 공학 분야 저명 국제학술지 「스몰(Small)」에 논문 게재



▲ (왼쪽부터) 지스트 신소재공학부 김수빈 박사과정생, 엄광섭 교수

전기자동차 보급 확대로 이차전지 수요가 증가하면서 현재 널리 쓰이는 리튬이온전지보다 **용량이 크고 빠른 충·방전이 가능한 차세대 이차전지의 필요성**이 커지고 있다.

오늘날 상용화되어 있는 리튬이온 전지의 음극 소재*인 흑연의 경우 **이론적 한계 용량에 거의 도달한** 상태로, 에너지 밀도를 높이려면 용량을 더 높은 음극 소재 개발이 필요하다. 흑연을 리튬 금속으로 대체한 '**리튬금속 전지**'는 이론적으로 리튬이온 전지보다 **10배 높은 용량을 구현**할 수 있어 고에너지 밀도*를 구현하기 위한 차세대 이차전지 시스템으로 각광받고 있다.

그러나 리튬금속 전지는 충·방전 중 **리튬의 수지상 결정* 성장**이 일어나면서 분리막*을 뚫고 전지의 단락을 일으키는 현상이 일어나며, 지속적인 전해질 분해 및 리튬 금속 손실이 일어나 충·방전 효율이 빠르게 감소하는 등 **안전성과 내구성 문제로 상용화되지 못했다.**

* 음극소재(anode material): 양극에서 나온 리튬이온을 저장했다가 방출하면서 전류를 흐르도록 하여 배터리의 충전속도와 수명에 중요한 역할을 함.

- * **에너지 밀도(energy density)**: 단위 부피 혹은 단위 무게에 저장된 에너지. 전지의 효율을 나타내는 지표.
- * **리튬 수지상 결정(Li-dendrite)**: 리튬금속전지를 충전하는 과정에서 전극에 리튬이 전극에 불균일하게 전착되며 수지상으로 성장함(용어설명 참고)
- * **분리막**: 배터리 내부의 양극과 음극이 접촉하지 않도록 하는 절연소재의 얇은 막. 배터리의 안전성과 관련됨.

지스트(광주과학기술원, 총장직무대행 박래길) 신소재공학부 엄광섭 교수팀은 **구리 집전체*의 전기화학적 전처리를 통해 리튬금속 전지의 용량 유지율 및 내구성을 대폭 향상시키는 기술을 개발했다.**

- * **집전체**: 배터리 내부의 음극 및 양극에 전류를 공급하는 부분으로 배터리의 충전 및 방전 속도와 안정성에 중요한 역할을 함(용어설명 참고)

연구진은 유기 전해질 내에서 **티오요소(Thiourea)의 리튬 질산염(LiNO₃) 분해 촉매 효과를 최초로 규명**하고, 이를 이용한 간단한 전기화학적 공정을 통해 리튬금속 전지 음극에 사용되는 구리 집전체 표면에 **무기물이 풍부한 인공 고체막을 형성**했다.

인공 고체막의 강한 물성과 이온 전도성에 의해 전지의 **성능과 내구성을 떨어뜨리는 리튬 수지상 결정 성장이 억제되는 효과가** 있었으며, 이는 리튬 질산염의 촉매적 분해로 생긴 다량의 무기물 때문임이 확인되었다.

연구진은 개발한 구리 집전체를 사용한 리튬 금속 음극을 사용한 결과, **기존 구리 집전체 대비 약 2.5배 높은 용량 유지율 및 4배 이상의 수명을 갖는 리튬금속 전지**를 제조하는데 성공했다. 기존의 구리 집전체는 약 30회의 충.방전 후 70% 이하로 용량이 줄어들었지만, 새로 개발한 구리 집전체를 사용한 음극은 **120회 이상의 충.방전 후에도 70% 이상의 용량을 유지하는 등 안정적인 성능을 보였다.**

특히 전기화학 처리가 전압 주사*와 같은 간단한 전기적 신호 적용만으로 이루어지기 때문에 **전극 제조공정을 단순화할 수 있게 된다.**

- * **전압 주사** : 배터리 내 음극과 양극의 전기화학적 에너지 준위 차이인 전압을 일정 속도로 변화시키는 전기화학 실험법.

엄광섭 교수는 “이번 연구 성과는 **소량의 전해질 첨가제와 간단한 전기화학 표면처리**로 리튬금속전지 음극용 집전체로 사용할 수 있는 **충분한 안정성을 확보**했다는 데에 큰 의의가 있다”면서, “향후 **고에너지 리튬금속전지를 장착한 전기자동차의 상용화에 기여할 것으로 기대된다**”고 밝혔다.

지스트 신소재공학부 엄광섭 교수가 지도하고 김수빈 박사과정생이 주도적으로 수행한 이번 연구는 **한국연구재단 중견연구자지원사업, 지스트 차세대에너지연구소 및 현대자동차 NGV**의 지원을 받아 수행하였으며, 연구 성과는 재료 공학 분야 국

용어 설명

1. 리튬금속 전지

- 리튬금속 전지는 기존 리튬이온전지의 음극재인 흑연 대신 리튬 금속을 음극재로 사용하는 전지이다. 리튬 금속의 이론용량은 3,860 mAh g⁻¹로써 흑연의 이론용량인 372 mAh g⁻¹에 비해 10배 이상의 무게당 용량을 가지고 있다. 만약 흑연을 리튬금속으로 완전 대체하게 된다면 2배 이상의 높은 에너지 밀도를 구현시킬 수 있기 때문에 현재 리튬금속 전지가 차세대 배터리로 주목받고 있다.

2. 리튬 수지상 결정 (Li-dendrite)

- 리튬금속 전지의 충전 과정에서 리튬의 도금 반응이 일어나는데, 도금 과정 중 불균일한 리튬의 핵 형성 및 성장으로 인해 리튬 금속이 뾰족한 수지상 결정 모양(dendrite)으로 성장하게 된다. 이 모양이 나뭇가지처럼 뾰족한 모양이기 때문에 덴드라이트(dendrite)라는 이름이 붙었다. 이러한 리튬 수지상 결정이 전지 내부에서 계속 성장하게 되는 경우, 분리막을 뚫고 양극과 닿는 전지 단락 현상이 일어날 수 있다. 전지 단락 현상이 일어날 경우 일시적으로 고전류가 흐르고 온도가 올라가 전지의 폭발로 이어질 수 있다. 또한, 충·방전이 반복됨에 따라 리튬 수지상 결정들이 전착 및 탈리 과정을 거치며 리튬 금속에서 떨어져 나가게 되고, 이에 사용하지 못하는 리튬들이 만들어져 충·방전시 효율이 떨어지며 전지의 수명도 짧아지게 된다.

3. 집전체

- 집전체는 배터리의 양극과 음극의 전극 물질에 전자를 제공하는 역할을 하는 구성 요소이다. 전자 공급이 주요 목적이기 때문에 일반적으로 전도성이 높은 동박(copper foil)을 음극의 집전체로 사용하고, 양극의 집전체로는 산화 저항성이 높고 전도성이 좋은 알루미늄박을 사용한다. 한편 리튬금속 전지에서 음극 집전체의 경우 리튬금속이 성장되는 부분이기 때문에, 음극 집전체의 특성에 따라 리튬금속의 성장 양상이 달라지며 이는 리튬금속 전지의 안정성과 수명에 결정적인 영향을 주게 된다.

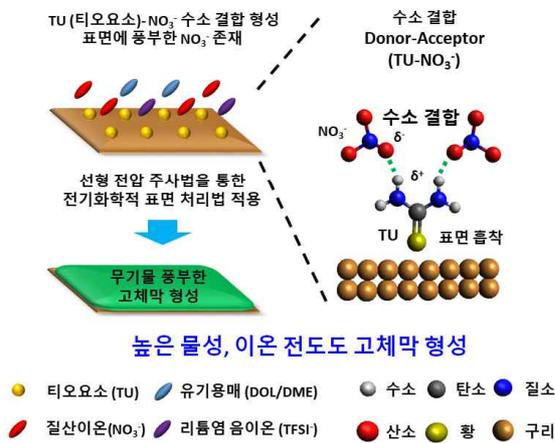
4. 고체막 (solid electrolyte interphase layer)

- 충·방전 과정에서 전지에 사용되는 전해질의 전기분해로 인해 음극재 표면에 형성되는

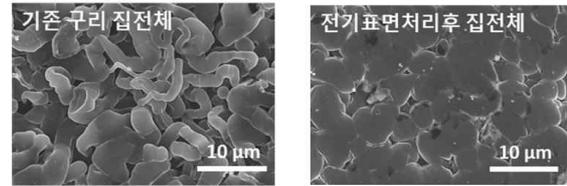
막을 뜻한다. 리튬금속 전지에서는 전해질과 리튬 금속 사이에 있는 막이기 때문에 고체막의 특성은 리튬의 도금 및 탈착에 큰 영향을 주게 되며, 이에 따라 리튬금속 전지의 성능 또한 크게 달라진다. 보통 전해질의 자연적인 분해에 의해 만들어지는 고체막의 경우 물적·화학적 특성이 떨어지는 경우가 많아, 인공적으로 고체막을 만들어 주기도 하는데 이를 인공 고체막(Artificial SEI layer)이라 부른다.

그림 설명

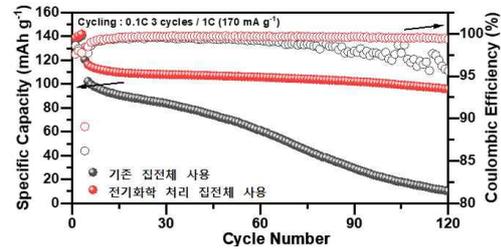
- 집전체 전기화학 표면처리법 개발



- 리튬 금속 도금 형상 변화



- 완전 셀 성능 향상



[그림] 티오요소의 리튬질산염 분해 촉진 원리 및 전기화학 표면처리법 도안, 집전체의 전기표면처리 유무에 따른 리튬 금속 도금 형상 및 완전 셀 성능 비교.

모식도는 티오요소의 리튬질산염 분해 촉진 원리와 전기화학적 표면 처리법, 그리고 표면처리된 집전체에서의 리튬 성장 형상과 완전 셀에서의 개선된 성능을 보여준다. 개발된 집전체는 본 연구에서 제안된 티오요소와 질산 이온을 포함한 전해질 시스템에서 전압 주사법을 통한 표면 처리를 통해 무기물이 풍부한 고체막으로 코팅되었으며, 이러한 고체막은 리튬 이온의 확산을 빠르게 하고 물성을 강화시켜 리튬 금속의 수지상 성장을 억제하는 효과를 보였다. 그 결과, 음극으로 리튬 금속을 도금한 집전체 (전기화학 처리 유무)를 사용하고 양극으로 리튬인산철(LiFePO₄)을 채택한 완전 셀에서 전기화학 처리를 거친 집전체의 경우 약 2.5배가 높은 용량 유지율과 4배 이상의 전지 수명을 보이게 된다.

논문의 주요 내용

1. 논문명, 저자정보

- 저널명 : Small (Impact factor: 15.153 2021년 기준)
- 논문명 : An inorganic-rich SEI layer by the catalyzed reduction of LiNO₃ enabled by surface-abundant hydrogen bonding for stable lithium metal batteries
- 저자정보 : 김수빈 박사과정생(지스트, 제1저자), 엄광섭 교수(지스트, 교신저자)