

2024년 석학 커리어 디지전스
과 학 기 술 정 책 제 언

지속가능한 미래를 위한 고성능 이차전지용 촉상제 양극재 개발 방향

선양국(공학부 정회원, 한양대학교)



KAST 한국과학기술한림원
The Korean Academy of Science and Technology

2024년 석학 커리어 디지전스 과학기술정책제언

지속가능한 미래를 위한 고성능 이차전지용 촉상제 양극재 개발 방향

선양국(공학부 정회원, 한양대학교)

KAST 한국과학기술한림원
The Korean Academy of Science and Technology

KAST 한국과학기술한림원
The Korean Academy of Science and Technology



9 791186 795941 94500
ISBN 979-11-86795-94-1

이 사업은 복권기금 및 과학기술진흥기금의 지원을 통한 사업으로 우리나라의 공익적 가치에 기여하고 있습니다.

발행처

한국과학기술한림원
031) 726-7900
kast@kast.or.kr

발행인

유옥준

발행일

2024년 12월

홈페이지

<http://www.kast.or.kr>

디자인/인쇄

경성문화사



이 보고서의 모든 저작권은 한국과학기술 한림원에 있습니다.



한국과학기술한림원은

대한민국 과학기술분야를 대표하는 석학단체로서 1994년 설립되었습니다.
우리나라 과학기술계를 대표하는 석학집단으로서,
1,000여명의 과학기술분야 석학들이 한국과학기술한림원의 회원이며,
대한민국이 과학기술 선진국으로 도약하여
글로벌 난제를 해결할 수 있는 최첨단 과학기술 업적을 창출할 수 있도록
창의와 도전의 연구개발 생태계를 만드는 데 기여하고자 합니다.

한국과학기술한림원 더 알아보기

- 홈페이지 www.kast.or.kr
- 블로그 kast.tistory.com
- 포스트 post.naver.com/kast1994
- 페이스북 www.facebook.com/kastnews





GREAT SCHOLAR CAREER DECISIONS

석학 커리어 디시전스 정책제언 보고서는

과학기술석학의 연구성과 뒤에는 잘 알려지지 않은
수많은 선택과 실패의 경험이 존재합니다.
여기서 얻은 노하우를 폭넓게 공유함으로써 건강한 연구문화와
창의적 연구개발생태계 조성에 일조할 수 있는 방법을 고민했습니다.

동 보고서는 과학기술석학의 전공 학문 분야의 과거 발전사와
국내외 현황을 파악하고 해당 분야를 선도하기 위해 장애물을
찾아, 그 극복 방안 도출을 위한 정책제언 보고서이며
정부 및 학계, 언론, 대중 등에 전파하여 그 쓰임을 다하고자 합니다.

석학 커리어 디시전스 사업이 젊은 과학자들과 대학(원)생,
미래 인재들의 동기 부여와 현명한 결정을 돕고,
나아가 정책입안자와 과학행정가들에게도 유용한 정보를 제공할 수 있기를 기대합니다.

- 한국과학기술한림원 -



선 양 국
한양대학교 교수
(한국과학기술한림원 정회원)

선양국 교수는 한양대학교 배터리공학과 학과장이자 모스크 석좌교수로, 지난 28년간 이차전지 연구에 매진해왔다. 특히 양극 소재 분야에서 세계적인 권위자로 인정받으며, 학문적·산업적 성과를 동시에 이끌어 왔다.

그의 연구 성과는 국내외에서 높이 평가받아 과학기술정보통신부의 최고과학기술인상과 과학기술훈장 응비장, 삼성호암상 공학상을 수상했다. 또한 International Society of Electrochemistry(국제전기화학학회)의 석학 회원이며, 세계적인 전기화학 저널인 ACS Energy Letters의 편집장으로 활동 중이다. 아울러, 미국 Clarivate에서 2016년부터 2024년까지 9년 연속 '세계에서 가장 많이 인용된 연구자(HCR, Highly Cited Researcher)'로 선정되었다.

대표적인 연구 성과로는 막대 형상의 고에너지밀도 양극 소재 기술이 있다. 이 기술은 기존 양극 소재의 한계를 뛰어넘어 산업적으로도 활용 가능성을 제시한 획기적인 기술로 평가받는다. 이를 국내 산업계에 이전하여 큰 영향을 미쳤으며, 대표적으로 예코 프로비엠으로의 CSG NCM 양극 소재 기술 이전과 2022년 LG화학과의 약 250억 원 규모 기술 이전이 있다.

그의 연구 성과는 국내를 넘어 글로벌 무대에서도 주목받아 BASF, BMW, Argonne National Laboratory 등 해외 유수의 기업 및 연구소와 공동 프로젝트를 진행하고 있다. 선양국 교수는 단순한 학문적 성취에 그치지 않고, 연구 성과를 실질적인 산업 발전으로 연결하는 데 집중해왔으며, 이러한 노력은 그의 연구실을 세계적 수준의 이차전지 연구실로 성장시키는 원동력이 되었다.



지속가능한 미래를 위한 고성능 이차전지용 층상계 양극재 개발 방향

1. 리튬이온전지용 층상계 양극재	04
1) 리튬이온전지용 층상계 양극재 개요	
2) 리튬이온전지용 층상계 양극재 열화 메커니즘 및 이를 해결하기 위한 연구	
2. 소듐이온전지용 층상계 양극재	70
1) 소듐이온전지용 층상계 양극재 개요	
2) 소듐이온전지용 층상계 양극재 열화 메커니즘 및 이를 해결하기 위한 연구	
3) 소듐이온전지 미래 기술 개발 방향 및 전망	
3. 리튬메탈전지용 층상계 양극재	86
1) 리튬메탈전지용 층상계 양극재 개요	
2) 리튬메탈전지용 층상계 양극재 열화 메커니즘 및 이를 해결하기 위한 연구	
3) 리튬메탈전지 미래 기술 개발 방향 및 전망	
4. 전고체전지용 층상계 양극재 개발 방향	102
1) 전고체전지용 층상계 양극재 개요	
2) 전고체전지용 층상계 양극재 열화 메커니즘 및 이를 해결하기 위한 연구	
3) 전고체전지 미래 기술 개발 방향 및 전망	
5. 요약	116
1) 리튬이온전지	
2) 소듐이온전지	
3) 리튬메탈전지	
4) 전고체전지	
6. 정책 제언 및 남기는 말	122



1

리튬이온전지용 층상계 양극재

- 리튬이온전지용 층상계 양극재 개요
- 리튬이온전지용 층상계 양극재 열화 메커니즘 및 이를 해결하기 위한 연구

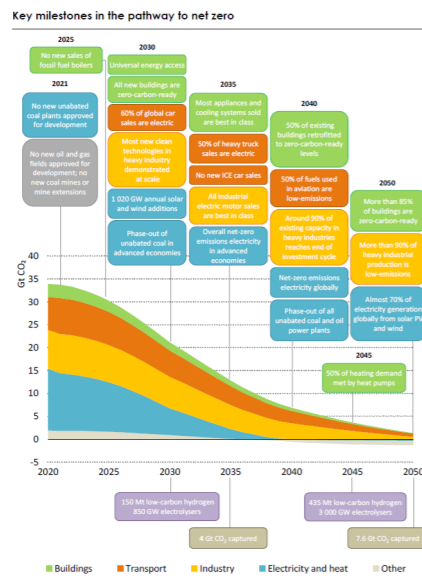
리튬이온전지용 충상계 양극재

리튬이온전지용 충상계 양극재 개요

1) 리튬이온전지 연구의 필요성

2050년까지 탄소중립 목표를 달성하기 위해서는 현재 우리가 사용하고 있는 에너지 시스템과 기술에 대한 재평가가 필수적이며, 관련 기술의 개발도 이루어져야 한다. 탄소중립이란 이산화탄소를 비롯한 온실가스의 배출량을 최대한 줄이고, 산림 복원이나 탄소 포집 기술을 통해 온실가스를 제거하여 실질적인 탄소 배출량을 '0'으로 만드는 것을 목표로 한다. 이를 달성하기 위해서는 여러 분야에서 온실가스 배출을 줄이는 것이 필수적이며, 특히 교통, 에너지 생산, 산업 분야에서의 노력뿐 아니라 화석연료를 대신할 리튬이온전지의 개발이 가장 중요하다.

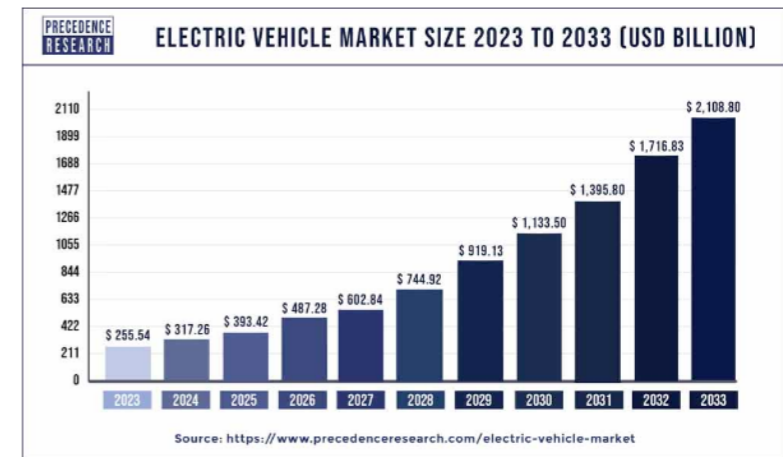
그림 1 2050년 탄소중립으로 가는 주요 마일스톤



출처: IEA. 2021. Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector. OECD Publishing, Paris, <https://doi.org/10.1787/c8328405-en>.

국제 에너지 기구(International Energy Agency: IEA)는 2050년까지 탄소중립을 달성하기 위한 분야별 주요 마일스톤을 제시했다(그림 1). 이에 따르면, 2050년까지 탄소중립을 달성하기 위해서는 2030년까지 전 세계 자동차 판매량의 60%가 전기차로, 2035년까지 대형 트럭 판매량의 50%가 전기 트럭으로 전환되어야 하며, 신규 내연기관차의 판매가 금지되어야 한다. 또한 2040년까지 항공 연료의 50%가 저탄소 연료로 대체되어야 2050년까지 탄소중립을 달성할 수 있다고 보고하고 있다.

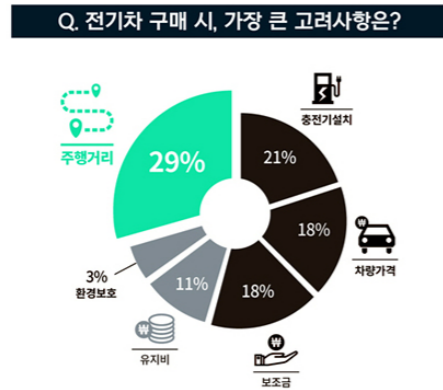
그림 2 2023년부터 2033년까지의 전기차 시장 규모 예측(USD Billion)



출처: Precedence Research. 2024. Electric vehicle market. Precedence Research, <https://www.precedenceresearch.com/electric-vehicle-market>

탄소중립 달성을 위해서 전기차의 대중화는 필수적인 요소로 평가받고 있다. 뿐만 아니라 이러한 전기차 대중화의 필요성은 전기차 시장의 빠른 성장 전망과도 관련이 있다. Precedence Research 보고서에 따르면, 전기차 시장 규모는 2033년까지 2023년 대비 약 8배의 규모로 성장할 것으로 전망된다(그림 2). 이처럼 급격한 전기차 시장의 성장을 뒷받침하기 위해서는 전기차 기술과 관련 산업의 발전이 필요하며, 특히 전기차의 주행거리, 충전 시간, 비용, 효율성에 직접적인 영향을 미치는 리튬이온전지 기술 개발이 중요하다.

그림 3 전기차 구매 시, 가장 큰 고려 사항은?

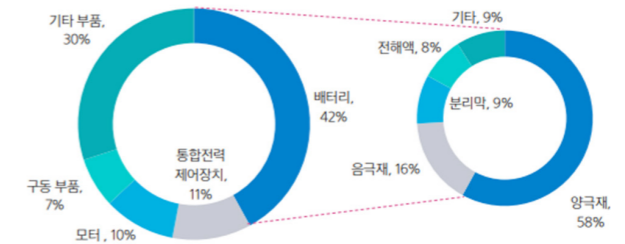


출처: 'xEV TREND KOREA 2022' 사무국

이러한 기술 개발의 방향성은 소비자들의 전기차 선택 기준을 통해서 확인할 수 있다. 2022년 xEV TREND KOREA 사무국이 진행한 소비자 조사에 따르면, 전기차 구매 시 가장 중요한 고려 사항으로 주행거리를 선택한 비율이 29%로 가장 높았다. 이는 한 번의 충전으로 얼마나 먼 거리를 주행할 수 있는지가 소비자들의 구매 결정에 가장 중요한 요소임을 보여준다. 그 다음으로는 충전 인프라가 21%로 두 번째로 높은 비율을 차지하였다. 이는 전기차 충전을 위한 시설이 얼마나 잘 구축되어 있는지가 구매에 큰 영향을 미친다는 것을 의미한다. 뒤이어 차량 가격과 보조금이 각각 18%로 같았고, 유지비는 11%를 차지했다(그림 3). 이는 전기차의 초기 구매비용과 유지비용 역시 소비자들에게 중요한 요소임을 알 수 있다.

따라서 전기차 대중화를 위해서는 소비자들이 전기차 구매 시 가장 중요하게 고려하는 주행거리를 확보해야 한다. 이를 위해 높은 에너지밀도를 갖춘 고성능 리튬이온전지 개발이 핵심 과제로 떠오르고 있다. 전기차에 탑재할 수 있는 배터리는 크기가 제한되어 있어 주행거리 향상을 위해서는 더 높은 에너지밀도를 갖춘 배터리 시스템이 요구된다. 그리고 리튬이온전지의 에너지밀도를 높이기 위해서는 특히 양극재 개발이 매우 중요하다. 전지의 용량과 수명 특성 같은 전지의 성능을 좌우하는 주요 요소가 양극재인 만큼, 양극재 기술에 관한 연구는 전기차용 리튬이온전지 기술 발전의 핵심이라고 할 수 있다.

그림 4 전기차 원가 비중 분석



출처: GGII, SMM, 삼성증권

양극재는 전기차 배터리의 성능뿐만 아니라 제조비용 측면에서도 큰 부분을 차지한다. 조사한 바에 따르면, 전기차 원가의 약 42%가 전지 부품 비용에 해당하며, 그중 양극재는 58%로 절반 이상을 차지하고 음극재는 16%, 분리막은 9%, 전해질은 8% 순으로 나타난다(그림 4). 이는 양극재의 가격이 리튬이온전지의 전체 가격을 결정짓는 주요 요인임을 보여준다.

전지 연구를 통해 고용량, 고출력, 저가격 전기차를 개발하는 것은 전기차 시장의 확대와 보급화에 매우 큰 영향을 미칠 것으로 보인다. 뿐만 아니라 에너지와 환경 문제를 해결하기 위한 중요한 열쇠이며, 지속 가능한 탄소중립 사회로 나아가기 위한 필수적인 요소일 것으로 판단된다.

2) 리튬이온전지 기술의 역사 및 원리

• 리튬이온전지 기술의 역사

전지란 전기화학반응을 이용하여 전극 물질의 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환하는 시스템을 말한다. 전지에 대한 최초의 기록은 1800년 이탈리아 과학자 볼타(Volta)가 런던의 왕립학회에 발표한 논문으로부터 시작된다. 1786년 이탈리아의 갈바니(Galvani)가 개구리 해부 실험을 하던 도중 개구리의 다리가 금속과 접촉할 때 경련을 일으키는 현상을 발견하였고, 이러한 현상을 토대로 개구리의 몸속에서 발생한 전기가 근육을 통하여 흘러간다는 '동물전기'설을 주장하였다. 볼타는 동물전기설에 대한 의구심을 품게 되었고 같은 종류의 금속이 아닌 다른 종류의 금속을 사용했을 때만 이러한 현상이 나타난다는 사실을 발견한다. 이를 토대로 볼타는 갈바니의 동물전기설을 비판하며 서로 다른 동전모양의 금속판 사이에 알칼리용액으로 적신 천 조각을 끼운 것을 여러 쌍 겹쳐 쌓은 후 양 끝에 전선을 연결하여 전류를 발생시키는 볼타의 전지를 발표했다. 이것이 우리가 현재 사용하고 있는 전지의 최초 형태로, 이를 기반으로 하여 묶은 황산 속에 구리와 아연을 담근 형태의 전지를 볼타 전지(Voltaic cell)라고 부르게 되었다.

전지는 한 차례만 사용이 가능한 일차전지와 재충전을 통하여 장시간 반복 사용이 가능한 이차전지로 나눌 수 있으며, 볼타 전지의 발명 이후 여러 연구자가 다양한 종류의 전지를 개발해 왔다.

최초의 상용화가 이루어진 일차전지는 1865년 프랑스의 르클랑세(Le clanché)가 고안한 망간전지이다. 망간전지는 아연 음극과 이산화망간 양극을 사용하며 전해질로 염화암모늄(NH₄Cl)과 염화아연염(ZnCl₂)을 혼합하여 사용한다. 망간전지는 다양한 소형 전자제품에 주로 사용되었으며, 이후 전지 용량 및 출력 특성을 개선하기 위해 기존 산성 전해질을 염기성 전해질인 수산화칼륨염(KOH)으로 바꾸어 개선한 알칼리전지 등의 다양한 리튬이차전지가 상용화되었다.

최초의 이차전지는 1859년 프랑스의 플랑떼(Planté)가 개발한 납축전지로 양극으로 과산화납(PbO₂), 음극으로 납(Pb), 전해질로 묽은 황산(H₂SO₄)을 사용한다. 이후 1948년에 Ni/Cd 전지가 상용화되면서 일차전지가 주로 사용되던 소형 전자제품 분야를 대체할 수 있게 되었다.

19세기에 들어서면서 기존의 Ni/Cd 전지보다 친환경적이며 우수한 성능을 보이는 Ni-MH 전지가 상용화되었고, 그 이후 기존 이차전지들의 3배에 달하는 작동전압을 갖는 리튬이차전지가 개발되면서 높은 에너지밀도를 확보할 수 있게 되었다.

지난 수십 년 동안 리튬이온전지는 지속적으로 발전해 왔으며, 최근에는 전기차(EV), 에너지 저장장치(ESS) 등 중-대형 에너지 저장 장치 응용 분야가 주목받으면서 리튬이온전지의 역할이 더욱 중요해졌다. 뿐만 아니라 전지의 안정성 향상, 수명 연장, 에너지밀도 증가를 목표로 한 다양한 차세대 전지 기술에 대한 연구 역시 활발히 진행되고 있다.

• 리튬이온전지의 원리 및 개념

그림 5 리튬이온전지의 내부 구조

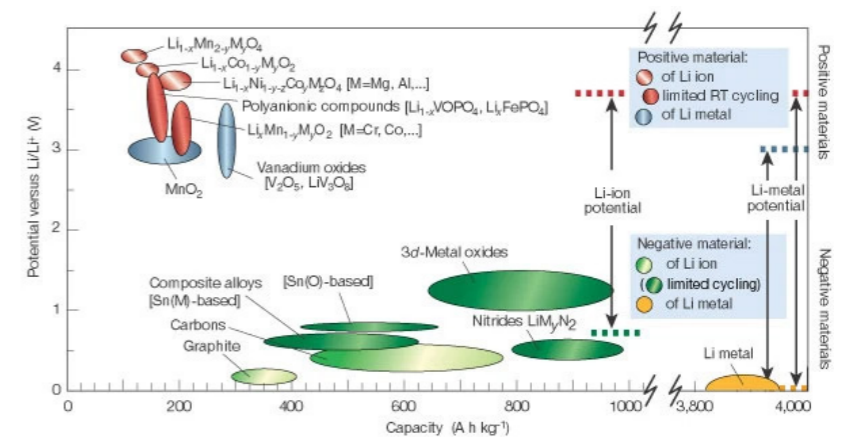


출처: 삼성SDI, 삼성증권

리튬이온전지는 기본적으로 양극, 음극, 전해질, 분리막의 4가지 구성 요소로 이루어진다(그림 5). 양극은 방전 시 리튬이온이 삽입되는 전극으로 전지의 용량, 수명, 출력을 결정하는 중요한 역할을 하며, 음극은 방전 시 리튬이온을 방출하며 충전 속도를 결정한다. 리튬이온전지는 양극과 음극 사이에서 충전과 방전이 반복적으로 일어나야 하므로 전극 내에서 리튬이온의 삽입 및 탈리가 용이해야하고, 이러한 과정이 진행되는 동안 구조가 안정하게 유지되어야 한다.

리튬이온전지 내의 리튬이온이 이동할 수 있는 이동 통로 매개체 역할을 하는 것은 전해질이다. 전해질을 통해 전극 내로 삽입된 리튬이온은 외부 도선을 따라 이동해 온 전자와 만나 전극 내에 전기적 에너지를 저장할 수 있게 된다. 마지막으로 분리막은 양극과 음극이 직접 닿는 것을 방지하여 전기적 단락이 발생하지 않도록 해주는 역할을 한다.

그림 6 리튬이온전지 양극활물질 및 음극활물질의 작동 전위와 용량



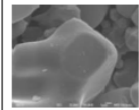
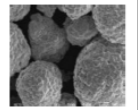
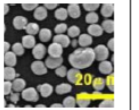
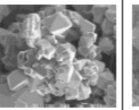
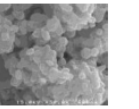
출처: Tarascon, J.-M., & Armand, M. 2020. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. Nature, Vol. 414, p. 359.

양극재와 음극재는 각각 고유의 이론 용량과 상대적인 에너지 전위를 가지며, 이는 물질의 화학적 조성 및 구조에 따라 결정된다. 상대적으로 에너지 전위가 높은 물질들은 양극재, 반대로 전위가 낮은 물질들은 음극재로 구분된다. 양극재와 음극재가 높은 이론 용량을 갖고, 두 소재 간의 전위 차이가 클수록 저장할 수 있는 전하량이 증가하기 때문에 셀 설계 시 적합한 소재를 선택하는 것이 매우 중요하다(그림 6).

특히 양극재는 리튬이온전지의 용량과 성능에 큰 영향을 미치는 소재로, 이를 개선하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그중에서도 우수한 양극재가 갖추어야 할 조건은 다음과 같다. 먼저, 단위 무게 또는 부피당 높은 용량을 제공할 수 있어야 하며, 이를 위해 소재의 무게는 가벼우면서도 높은 밀도를 가져야 한다. 이와 함께 사이클링 과정에서 높은 에너지 효율을 유지하려면 넓은 전압 범위에서 가역적인 반응이 일어나야 한다. 더불어, 사이클링 과정에서 결정구조의 비가역적 상전이가 발생하지 않아야 하며, 리튬의 삽입 및 탈리 과정에서 발생하는 부반응이 최소화되어야 한다. 마지막으로, 전해질과의 반응을 억제하기 위해 넓은 전압 범위에서도 안정적인 화학적 특성을 유지하는 것이 중요하다.

3) 리튬이온전지 양극재 기술 개발 현황

그림 7 양극재의 종류 및 특성

구분	LCO	NCM	NCA	LMO	LFP
분자식	LiCoO ₂ 리튬/코발트	Li[Ni, Co, Mn]O ₂ 리튬/니켈/코발트/망간	Li[Ni, Co, Al]O ₂ 리튬/니켈/코발트/알루미늄	LiMn ₂ O ₄ 리튬/망간	LiFePO ₄ 리튬/철/인
구조	층상구조 	층상구조 	층상구조 	스피널 구조 	올리빈 구조 
전지용량	145 mAh/g	120~240mAh/g	160~240mAh/g	100 mAh/g	150 mAh/g
작동전압	3.7 V	3.6 V~	3.6 V~	4.0 V	3.2 V
안전성	높음	다소 높음	낮음	높음	매우 높음
수명	높음	중간	낮음	낮음	높음
난이도	쉬움	다소 어려움	어려움	다소 어려움	어려움
용도	소형	소형, 중대형	중형	중대형	중대형
국내 업체	엘앤에프, 코스모신소재	엘앤에프, 코스모신소재	에코프로	포스코	
해외 업체	Shanshan, Umicore	Umicore, Nichia	Sumitomo, BASF	Quindao, Mitsui	Pulead

출처: 한화투자증권 리서치센터

• 층상 구조(층상계)의 양극재

층상 구조를 갖는 LiMO₂(M=전이 금속) 형태의 양극재는 전이 금속과 산소로 구성된 금속 산화물 층(MO₂)과 리튬을 둘러싸고 있는 산소 팔면체 형태의 층이 번갈아 배열된 이온결합성 결정구조를 형성하여 매우 조밀한 결정구조를 보인다. 금속 산화물층 내부는 강한 이온결합을 형성하며, 두 금속 산화물층 사이는 쿨롱 반발력이 크게 작용한다. 이러한 구조적 특징으로 인하여 리튬의 가역적인 삽입 및 탈리가 가능하며, 2차원 평면을 따라서 리튬이 이동하게 되어 우수한 이온전도도를 가지게 된다.

층상 구조 양극재의 대표적인 예인 LiCoO₂(LCO)는 R-3m 능면정계(rhombohedral) 구조를 가지며 다른 양극재에 비해 높은 구조적 안정성과 쉬운 대량 생산으로 인하여 높은 원료 가격에도 불구하고 상용화가 쉽게 이루어졌다. 이론 용량은 274 mAh g⁻¹로 알려져 있으나, 리튬이 50% 이상 탈리되면 O3 구조와 P3 구조가 섞이게 되며, 일부는 단사정계(monoclinic) 구조로 상전이가 일어난다. 이로 인해 실제 LCO에서 가용할 수 있는 리튬은 약 50% 이하에 불과하며, 실제 용량은 이론 용량의 절반 수준인 130~150 mAh g⁻¹에 그친다. 이러한 고용량 구현의 한계와 더불어 주요 원료인 Co의 가격 상승으로 인해 LCO를 대체할 수 있는 층상 구조 양극재에 관한 연구가 활발히 진행됐다.

LiNiO₂(LNO)는 R-3m 능면정계 구조를 가지며, 기존 LCO와 비교하였을 때 고가의 원료인 Co를 사용하지 않아 가격 측면에서 유리하고, 같은 전압 범위에서 더 높은 용량을 발현할 수 있다는 장점이 있어 새로운 층상 구조 양극재로 주목받았다. 그러나 Ni²⁺ 이온이 Li⁺ 이온과 유사한 이온 반지름을 가지기 때문에 충·방전 과정에서 서로 자리를 바꾸는 양이온 혼합(cation mixing) 현상이 쉽게 발생한다는 문제가 발견되었고, 그로 인하여 출력과 용량이 크게 감소하는 한계를 보인다. 뿐만 아니라 충전 시에 구조 내의 리튬이 감소하게 되면 구조적 불안정성이 커지면서 산화물 분해가 촉진되고, 산소 분압이 증가하여 여러 부반응으로 인한 위험성이 증가한다. 또한 LNO는 열적 안정성이 낮고 리튬이 많이 탈리될수록 비가역적인 상전이가 발생하여 양극재로 사용하는 데 한계가 있다는 것이 확인되었다.

LNO의 가장 큰 문제점인 구조적 안정성을 해결하기 위해 Ni 이온을 Co와 Mn 이온으로 부분 치환한 LiNi_{1-y-z}Co_yMn_zO₂(NCM) 양극재, Co와 Al 이온으로 부분 치환한 LiNi_{1-y-z}Co_yAl_zO₂(NCA) 양극재가 개발되었다. Co는 양이온 혼합현상을 억제하여 구조를 안정화하고, 충·방전 과정에서 가역적인 상전이가 일어나게 해준다. Mn 또한 Co와 유사하게 구조적 안정성을 향상시키며, 열적 안정성을 개선시켜준다. Al은 전기화학적으로 비활성을 띠는 물질로서 리튬이 완전히 삽입 및 탈리되는 것을 방지하여 NCA 양극재의 층상 구조를 안정적으로 유지하도록 도와준다. 이러한 특성으로 인하여 NCM, NCA 등의 3성분계 양극재는 LNO와 비교하여 더욱 안정적인 용량 및 출력을 유지하며 우수한 열적 안정성 또한 확보할 수 있다.

최근에는 이러한 3성분계 양극재에서도 더 높은 용량을 확보하기 위해 Ni의 함량을 증가시키는 연구가 많이 이루어지고 있다. 그러나 Ni의 양이 증가할수록 구조적 불안정성이 증가하는 한계가 존재하기 때문에 기존 3성분계 양극재의 장점을 유지하면서 Ni 함량을 늘리기 위한 추가적인 연구가 필요한 상황이다.

• 스피넬 구조의 양극재

대표적인 입방정계의 스피넬(spinel) 구조 양극재는 LiMn_2O_4 (LMO)이다. 스피넬 구조의 양극재는 모서리를 공유하고 있는 팔면체들이 3차원적으로 연결된 구조를 형성하고 있다. 이러한 구조적 특성으로 인하여 스피넬 양극재 내에서 리튬이온의 이온전도도가 높아 고율 충·방전 및 출력 특성이 우수하다. 뿐만 아니라 충전 상태에서의 열적 안정성도 상대적으로 뛰어나다는 장점이 있다.

그러나 이론 용량이 148 mAh g^{-1} 로 LCO보다 낮다는 한계점이 존재한다. 또한 방전 시 전극 표면의 Mn 이온 불균형화 반응으로 인해 생성된 Mn^{2+} 이온이 전해질에 용해되어 양극활물질의 양이 감소하게 된다. 용해된 Mn 이온은 음극에 전착(electrodeposition)되어 리튬이온의 이동을 방해하고 전해질 분해 반응의 촉매로 작용하여 급격한 용량 감소를 발생시킨다는 단점이 있다.

스피넬 구조의 양극재를 개선하기 위해 Mn의 일부를 Si이나 Mg으로 치환하여 산화가수를 높임으로써 구조를 안정하게 만드는 방법이 고안되었으나 산화 환원 반응에 참여하는 Mn 이온의 양이 감소하여 양극재의 용량이 감소한다는 한계점이 있다.

• 올리빈 구조의 양극재

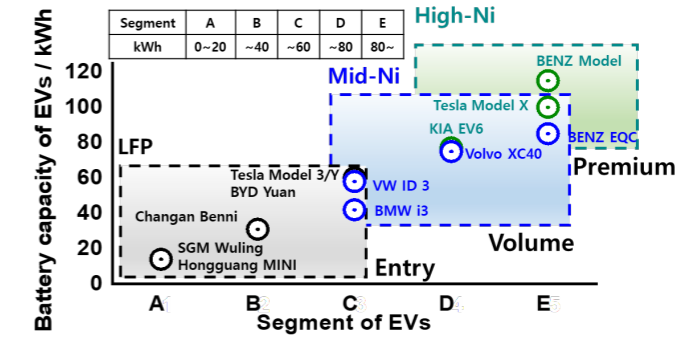
올리빈(olivine) 구조의 양극재 중 대표적인 물질은 LiFePO_4 (LFP)다. Fe는 매장량이 많아 기존 LCO 양극재에 사용되던 Co에 비하여 상당히 저가이며, 환경친화적이라는 장점이 있다. 또한 구조가 매우 안정하고 열적 안정성이 높다.

올리빈 구조는 결정학적 구조와 크기가 다른 두 개의 팔면체 자리가 규칙적인 구조를 형성하여 리튬이온이 일차원적인 경로를 따라 확산하게 된다. 그로 인하여 재료의 결함에 상당히 큰 영향을 받고 리튬이온 확산 속도가 느려 출력 특성이 떨어지며 이론 용량 또한 170 mAh g^{-1} 정도로 LCO보다 낮다는 단점이 있다.

또 다른 LFP의 가장 큰 문제점은 다중산 음이온을 포함하는 소재적 특징으로 인하여 전기전도도가 상당히 낮다는 점이다. 이에 따라 충·방전 시 심각한 분극 현상이나, 도전재의 분포가 균일하지 않을 시에 용량이 급격하게 감소하는 현상이 발생한다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 양극재를 나노 크기로 합성하거나, 입자에 얇은 탄소막 코팅 및 Nb과 같은 원소를 미량 도핑하는 연구들이 진행되고 있다.

• 전기 자동차에 사용되는 양극재 및 폼팩터

그림 8 리튬이온전지의 에너지에 따른 전기 자동차 모델의 분류



kWh는 에너지의 단위로, 1 kW 일률로 한 시간 동안 사용하는 에너지량을 나타낸다. kWh는 단순히 에너지의 양뿐만 아니라 지속 시간에 대한 정보도 제공하며, 전기차에서는 충전 또는 방전 시 전지에 얼마나 많은 에너지가 저장되고 사용되는지를 나타내는 지표로 사용된다.

전기차에 요구되는 주행거리에 따라 전기차 모델을 엔트리(Entry), 볼륨(Volume), 프리미엄(Premium) 모델로 분류할 수 있다. 주행거리 250~320 km(60 kWh)를 요구하는 엔트리 모델에는 가격 경쟁력 및 수명 안정성 측면에서 우수한 LFP 양극이 적합하다. 그러나 주행거리 380~452 km를 요구하는 볼륨 모델의 경우 LFP의 사용으로는 충분한 에너지밀도를 확보하기 어려우며, 이에 따라 상대적으로 높은 용량을 확보할 수 있는 Mid-Ni 조성의 전지를 주로 사용하고 있다. 400~450 km의 주행거리를 요구하는 프리미엄 모델의 경우에는 80 kWh 이상의 고에너지밀도를 필요로 하여 열적 안정성 및 수명 특성이 상대적으로 떨어진다는 한계점에도 불구하고 고니켈계 조성의 양극재 적용이 필요한 상황이다(그림 8).

최근 리튬이온전지의 화재로 인해 전기차에 들어가는 전지의 에너지밀도와 가격뿐만 아니라 열적 안정성도 중요한 요소로 떠오르고 있다. 이에 따라 전지 폼팩터(form factor, 제품의 외형이나 크기, 물리적 배열)에 대한 선호도 역시 변화하고 있다. 전지 폼팩터는 각형, 원통형, 파우치형으로 나뉘며, 각형 전지는 무겁지만 외부 충격에 강하고 열 방출이 효율적이어서 안정성이 중요시되는 현 전기차 시장에서 더 선호되고 있다. 이에 따라 고니켈계 조성의 양극재로 각형 전지를 개발하는 것은 안정성과 주행거리 두 가지를 모두 충족할 수 있으나, 알루미늄 캔을 사용하기 때문에 상대적으로 무겁고 에너지 밀도가 낮으며 제조 공정도 복잡하다. 원통형 전지는 대량 생산이 용이하고 부피당 에너지밀도가 높지

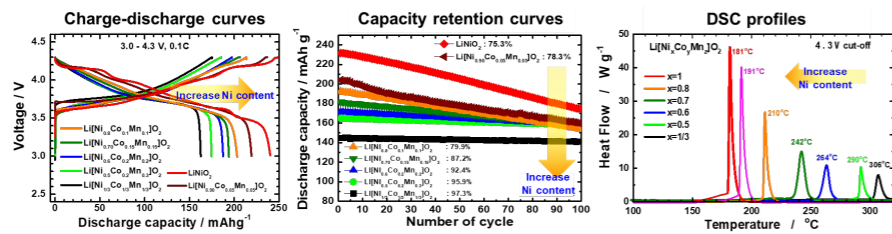
만 다른 폼팩터에 비해 용량이 상대적으로 작다. 따라서 여러 개의 전지를 하나로 묶어야 하기 때문에 전기차 공간 활용에 불리하고 고비용이 요구된다. 반면, 파우치형 전지는 가볍고 에너지밀도가 높아 다양한 디자인에 적합하다. 하지만 외부 충격에 취약해 화재 위험이 높기 때문에 최근에는 파우치형 전지의 선호도가 감소하는 추세이다. 그러나 이차전지의 고에너지밀도화를 달성하기 위해서는 파우치형 전지가 가장 유리하기 때문에 파우치 폼팩터를 유지하기 위한 추가 연구도 필요한 상황이다.

는 경우 열폭주에 대해 매우 취약하여 화재의 위험성이 높아진다. 따라서 고니켈계 양극은 에너지밀도 관점에서 매우 큰 장점을 가지나 급격히 감소하는 수명 특성 및 열악한 열적 안정성이라는 단점을 극복해야 한다.

102 리튬이온전지용 층상계 양극재 열화 메커니즘 및 이를 해결하기 위한 연구

1) 고니켈계 양극재의 열화 메커니즘

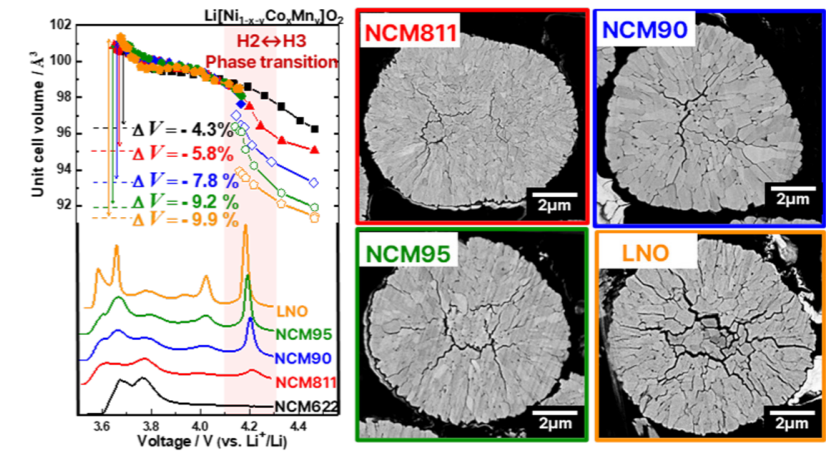
그림 9 Ni 함량에 따른 용량, 수명 특성, 열적 안정성 변화



출처: Noh, H.-J., Youn, S., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2013. Comparison of the Structural and Electrochemical Properties of Layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) Cathode Material for Lithium-ion Batteries. *Journal of Power Sources*, Vol. 233, p. 121.

현 산업이 이차전지에 기대하는 에너지밀도를 달성하기 위해서는 양극재의 Ni 함량을 증가시켜 용량을 크게 높여야 한다. 특히 Ni을 최대로 사용한 LNO의 경우 약 240 mAh g^{-1} 의 용량을 발현할 수 있다. 그러나 Ni 함량이 증가할수록 수명 특성은 떨어지는 문제점이 발생한다. Ni 함량이 전체 전이 금속 함량의 33%를 차지하는 NCM333은 100회 사이클 후 기존 용량의 97.3%를 유지한 반면, Ni 함량이 전체 전이 금속 함량의 100%를 차지하는 LNO는 100회 사이클 후 기존 용량의 78.3%밖에 유지하지 못한다. 또한, 각 Ni 함량별 소재의 안정성을 시차 주사 열량계(DSC)를 통해 확인하였을 때, NCM333은 306°C 에서 발열 피크를 보인 반면, LNO는 181°C 에서 발열 피크가 확인되었다. 즉, Ni 함량이 증가할수록 열적 안정성 또한 크게 감소하는 것을 알 수 있다(그림 9). 낮은 열적 안정성을 가지

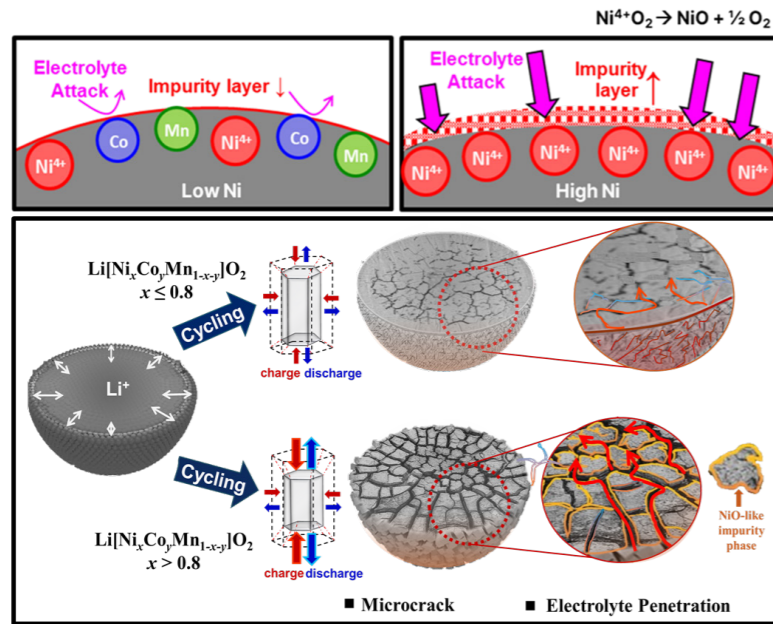
그림 10 Ni 함량에 따른 사이클 시 결정구조 부피 변화 및 이로 인한 양극재 내부 미세균열 발생



출처: Ryu, H.-H., Sun, H.-H., Myung, S.-T., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2021. Reducing Cobalt from Lithium-ion Batteries for the Electric Vehicle Era. *Energy & Environmental Science*, Vol. 14, p. 844.

고니켈계 양극재의 수명 특성 저하는 충전 말단인 4.2V 부근, 층상 구조의 결정구조가 H2 상에서 H3 상으로 변화할 때 발생하는 급격한 부피 변화로 인하여 발생한다. 특히 Ni 함량이 증가할수록 결정구조의 부피 변화가 더욱 크게 발생하게 되는데, Ni 함량이 각각 60%와 100%인 양극을 4.5V까지 충전하며 결정구조의 부피 변화를 비교해보면 각각 4.3%와 9.9%로, 약 두 배 이상의 부피 변화 차이를 확인할 수 있다. 이는 Ni 함량이 증가하는 경우 동일한 전압 범위에서 리튬의 삽입-탈리 반응이 더 쉽게 일어나기 때문이다. 급격한 결정구조 부피 변화가 장기 사이클 동안 계속 반복되는 경우 양극재 내부에 존재하는 일차입자의 경계를 따라 미세균열이 형성된다(그림 10).

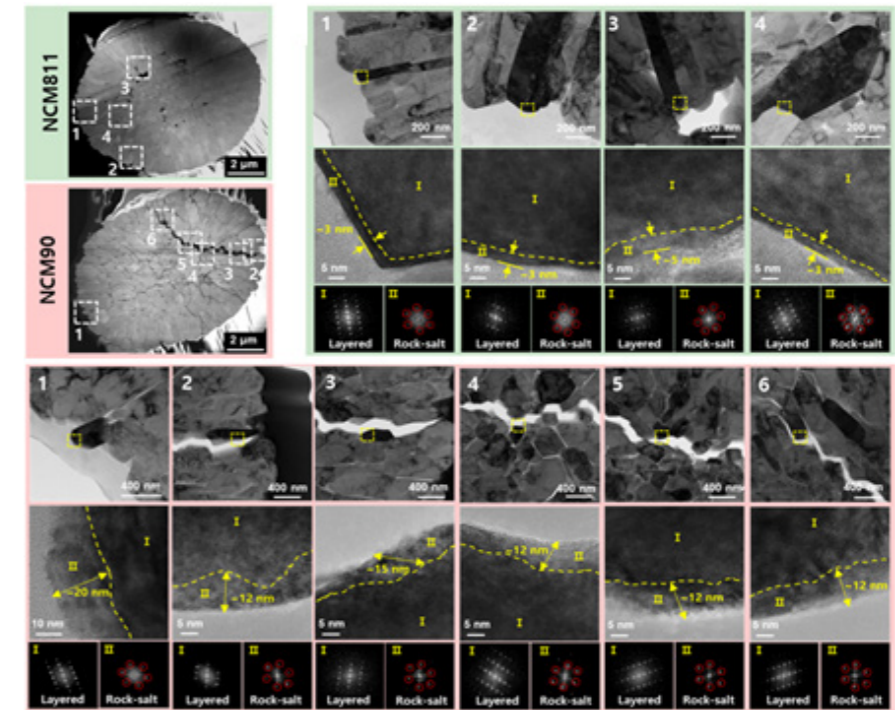
그림 11 양극재 표면부의 높은 Ni 조성으로 인한 열화 메커니즘



출처: Yang, J., Liang, X., Ryu, H.-H., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2018. Ni-rich Layered Cathodes for Lithium-ion Batteries: From Challenges to the Future. Energy Storage Materials, Vol. 63, p. 102969. / Ryu, H.-H., Park, K.-J., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2018. Capacity Fading of Ni-Rich $Li[Ni_xCo_yMn_{1-x-y}]O_2$ ($0.6 \leq x \leq 0.95$) Cathodes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries: Bulk or Surface Degradation?. Chemistry of Materials, Vol. 30, p. 1155.

충전 상태의 고니켈계 양극재에 많이 존재하는 Ni^{4+} 이온은 전기화학적으로 매우 불안정하여 입자 표면에서 전해질과 활발한 부반응을 일으킨다. 그 결과, 양극재 표면에는 NiO 형태의 전기화학적으로 불활성을 띠는 암염 구조가 형성된다. 이에 반하여 Ni 함량이 적은 양극재의 경우 입자 표면에 존재하는 Ni^{4+} 이온이 적어 부반응이 상대적으로 적게 발생하고, 그에 따라 불순물층이 상대적으로 얇게 형성된다. 이러한 불순물층은 리튬이온 확산에 악영향을 주기에 고니켈계 양극재의 치명적인 열화 요소 중 하나로 알려져 있다. 충방전과정을 거치며 고니켈계 양극재 내부에 미세균열이 발생하게 되면 전해질이 입자 내부까지 침투하여 내부에 있는 일차입자의 표면을 열화시키게 되고, 그 결과 양극재의 성능이 급격하게 감소하게 된다(그림 11).

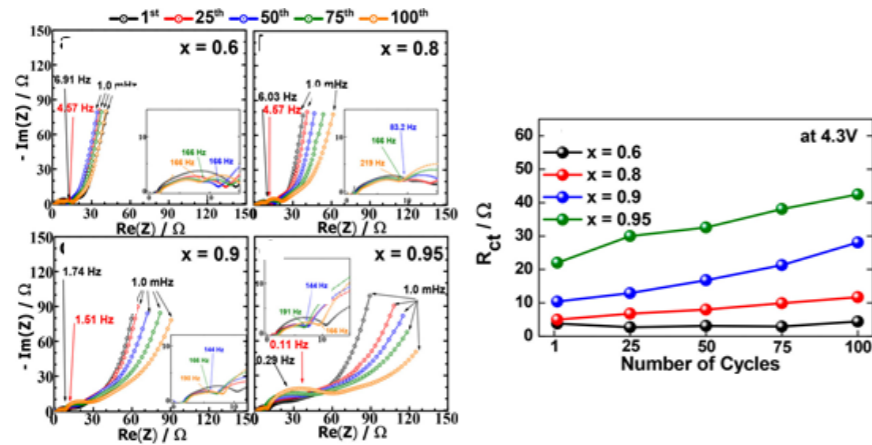
그림 12 Ni 함량에 따른 사이클 후 양극재 내·외부 결정구조 열화 정도 비교



출처: Park, N.-Y., Park, G.-T., Kim, S.-B., Jung, W., Park, B.-C., & Sun, Y.-K. 2022. Degradation Mechanism of Ni-Rich Cathode Materials: Focusing on Particle Interior. ACS Energy Letters, Vol. 7, p. 2362.

선양국 교수 연구팀은 고니켈계 양극재의 Ni 함량에 따른 장기 사이클 후 입자의 열화 정도를 비교하기 위해 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 양극재 결정구조를 분석하였다. 그 결과 전해질에 노출되지 않은 입자의 내부는 층상 구조가 잘 유지되는 것을 확인하였으나, 전해질과 맞닿는 입자의 표면에서는 불순물층인 암염 구조가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 불순물층의 두께는 Ni 함량에 따라 다르게 형성되었는데, Ni^{4+} 이온의 양이 적은 NCM811에서는 불순물층의 두께가 3~5 nm로 얇게 쌓인 반면, Ni^{4+} 이온이 많은 NCM90의 표면에서는 전해질과의 부반응이 더욱 활발하게 진행되어 약 20 nm의 두꺼운 불순물층이 형성된 것을 확인하였다. 뿐만 아니라 미세균열 근처에 존재하는 일차입자의 표면에서도 12~15 nm 두께의 불순물층이 형성된 것을 확인하였는데, 이는 전해질이 미세균열을 따라 입자 내부로 침투하여 부반응을 일으킨다는 것을 보여준다(그림 12).

그림 13 Ni 함량별 양극재의 사이클에 따른 저항 변화

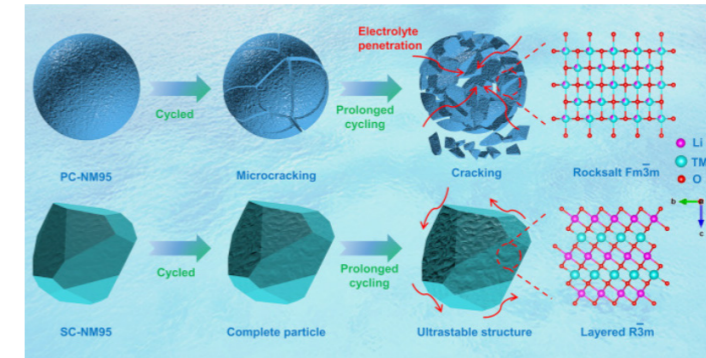


출처: Ryu, H.-H., Park, K.-J., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2018. Capacity Fading of Ni-Rich Li[Ni_xCo_yMn_{1-x-y}]O₂ (0.6 ≤ x ≤ 0.95) Cathodes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries: Bulk or Surface Degradation?. Chemistry of Materials, Vol. 30, p. 1155.

선양국 교수 연구팀은 전기화학적 임피던스 측정(EIS)을 통하여 Ni 함량별 양극재의 사이클에 따른 저항을 비교하였다. 그 결과 Ni 함량이 증가함에 따라 사이클이 진행됨에 따른 charge transfer resistance(R_{ct})가 더 크게 증가한다는 것을 확인하였다. 특히 Ni 함량이 60%일 때와 80%일 때의 R_{ct} 값은 100 사이클 후에도 큰 차이가 없었으나, Ni 함량 90%와 95%인 양극재에서는 100 사이클 후 R_{ct} 값이 큰 폭으로 증가하는 것을 알 수 있었다(그림 13). 이러한 결과는 Ni 함량이 높은 양극재일수록, 특히 Ni 조성이 90%를 넘어가는 경우 심각한 전해질과의 부반응 및 불순물층 형성으로 인하여 저항이 크게 증가한다는 것을 보여준다.

2) 단입자 양극재 개발을 통한 미세균열 억제 연구

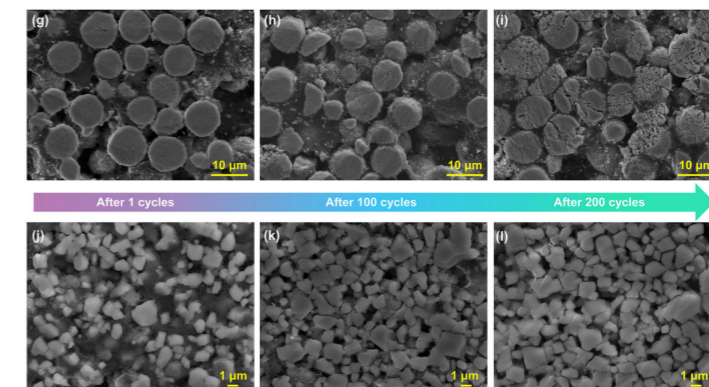
그림 14 장기 사이클 동안 다입자와 단입자 양극의 구조적 열화



출처: Ni, L., Guo, R., Fang, S., Chen, J., Gao, J., Mei, Y., Zhang, S., Deng, W., Zou, G., Hou, H., & Ji, X. 2022. Crack-free Single-crystalline Co-free Ni-rich LiNi_{0.95}Mn_{0.05}O₂ layered Cathode. eScience, Vol. 2, p. 116.

오랜 연구 끝에 고니켈계 다입자 양극재 성능 저하의 가장 큰 원인이 결정립 경계를 따라 발생하는 미세균열임이 밝혀졌다. 최근에는 이를 해결하기 위한 한 가지 방안으로서 양극재 성능 저하의 근본적인 원인인 미세균열의 발생 자체를 없애고자 단입자라는 새로운 형태의 양극재에 관한 연구가 많은 주목을 받고 있다(그림 14).

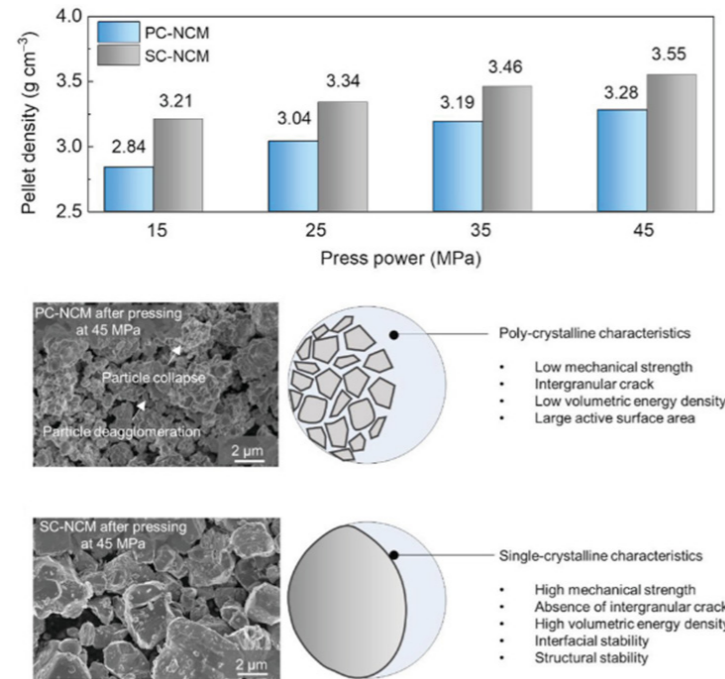
그림 15 1C 충방전 과정에서 다양한 사이클 횟수에 따른 다입자 양극과 단입자 양극의 단면 SEM 이미지



출처: Ni, L., Guo, R., Fang, S., Chen, J., Gao, J., Mei, Y., Zhang, S., Deng, W., Zou, G., Hou, H., & Ji, X. 2022. Crack-free Single-crystalline Co-free Ni-rich LiNi_{0.95}Mn_{0.05}O₂ layered Cathode. eScience, Vol. 2, p. 116.

단입자란 작은 크기의 일차입자들이 모여 형성된 다입자와 달리 결정립계가 존재하지 않는 소재를 의미한다. 그림 15는 단입자 양극재를 통한 미세균열 억제 효과를 확인하기 위해 사이클 횟수에 따른 다입자 및 단입자 양극재의 단면을 비교한 것이다. 다입자 양극재는 사이클이 진행됨에 따라 미세균열이 입자 표면에서부터 내부까지 이어지지만, 단입자 양극재는 이러한 미세균열이 거의 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 이로써, 단입자 양극재가 양극 성능의 저하를 유발하는 주요 원인인 미세균열을 효과적으로 억제할 수 있음을 확인할 수 있다.

그림 16 다입자와 단입자 양극의 전극 밀도 및 압연 시 양극재 형상 변화

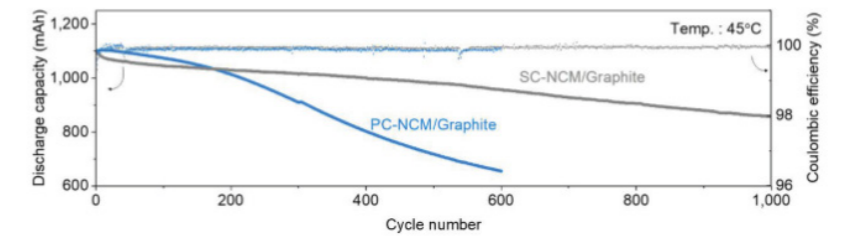


출처: Cha, H., Kim, J., Lee, H., Kim, N., Hwang, J., Sung, J., Yoon, M., Kim, K., & Cho, J. 2020. Boosting Reaction Homogeneity in High-Energy Lithium-Ion Battery Cathode Materials. *Advanced Materials*, Vol. 32, p. 2003040.

뿐만 아니라 단입자 양극재는 높은 기계적 강도를 가진다는 장점을 가진다. 그림 16은 양극재의 펠릿 밀도를 측정하기 위해 다양한 압력에서 다입자 및 단입자 양극재를 압착한 결과를 보여준다. 그 결과, 동일한 압력에서 단입자 양극재의 펠릿 밀도가 더 높다는 것을 확인할 수 있다. 이는 기계적 강도의

차이 때문인데, 강도가 약한 다입자 양극의 경우 강한 압착이 가해질 때 입자가 붕괴되는 현상을 확인할 수 있다. 이에 반하여 단입자 양극은 원래의 형태를 안정적으로 유지하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 단입자 양극재의 우수한 기계적 특성은 높은 전극 밀도 제조 조건에서 유리하게 작용할 수 있다.

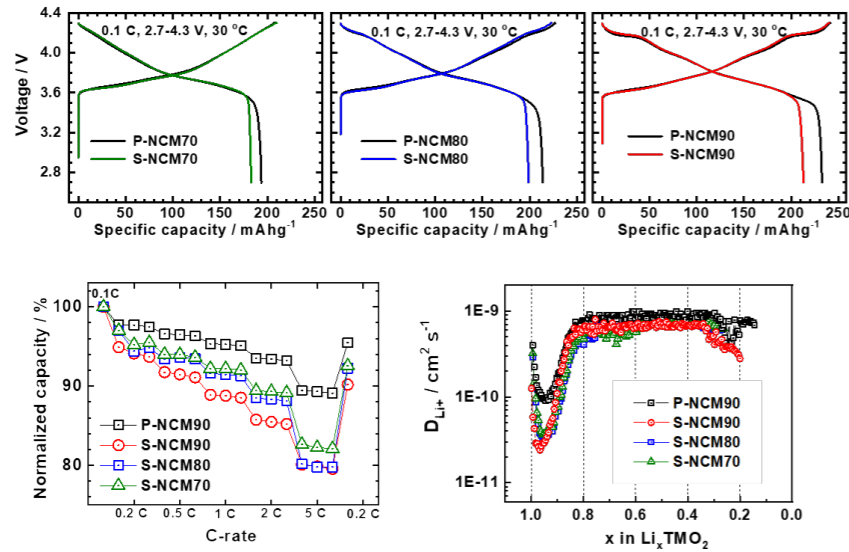
그림 17 다입자와 단입자 양극의 고온 풀셀 전기화학 평가 결과



출처: Cha, H., Kim, J., Lee, H., Kim, N., Hwang, J., Sung, J., Yoon, M., Kim, K., & Cho, J. 2020. Boosting Reaction Homogeneity in High-Energy Lithium-Ion Battery Cathode Materials. *Advanced Materials*, Vol. 32, p. 2003040.

이러한 특성들로 인하여 단입자 양극재는 다입자 양극재에 비해 특정 조건에서 우수한 전기화학 성능을 보여줄 수 있다. 그림 17과 같이 두 양극재를 사용한 풀셀의 장기 수명 특성을 비교하면 초반 약 200 사이클 이하에서는 단입자 양극재에서 발견되는 용량이 더 작은 것을 확인할 수 있다. 그러나 약 200 사이클 이후부터는 다입자 양극재의 용량이 급격히 감소하는 현상이 나타났다. 이후 600 사이클에서는 단입자 양극재가 다입자 양극재보다 약 20% 더 우수한 용량 유지율을 보였으며, 1000 사이클 후에도 단입자 양극재는 초기 용량의 약 80%를 유지하는 뛰어난 성능을 보였다. 이는 단입자 양극재의 뛰어난 기계적 특성으로 인한 우수한 장기 수명 특성을 보여주는 직접적인 예시이다.

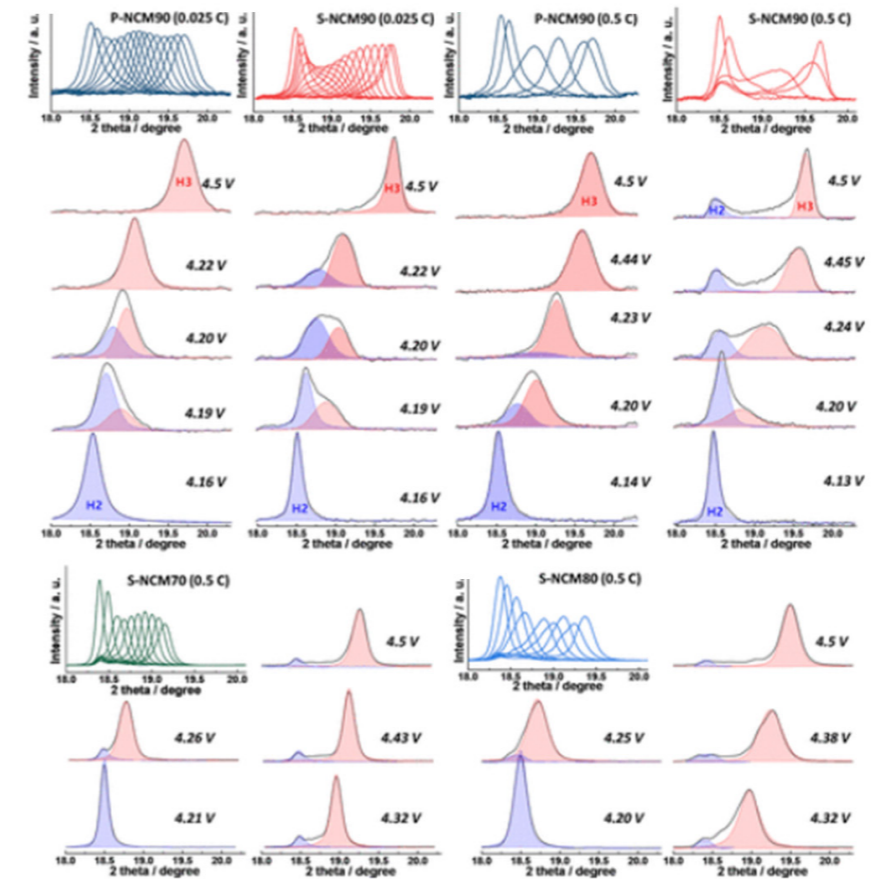
그림 18 다입자와 단입자 양극의 비용량 및 율특성과 이온전도도 비교



출처: Ryu, H.-H., Namkoong, B., Kim, J.-H., Belharouak, I., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2021. Capacity Fading Mechanisms in Ni-Rich Single-Crystal NCM Cathodes. ACS Energy Letters, Vol. 6, p. 2726.

그러나 단입자 양극재에도 한계점이 존재하며 이를 극복하기 위한 연구들이 이어지고 있다. 먼저, 단입자 양극재는 다입자 양극재에 비하여 떨어지는 율특성을 보인다. 이는 단입자 양극재의 결정 구조 내에서의 리튬 확산 경로가 다입자 양극재보다 더 길기 때문이다. 이러한 문제점으로 인하여 단입자 양극재에서는 동일한 Ni 조성을 가진 다입자 양극재에 비해 상대적으로 낮은 용량이 발현된다(그림 18). 이러한 용량의 차이는 충-방전 속도를 나타내는 c-rate가 증가함에 따라 더 두드러지게 나타난다. 이러한 단입자 양극재의 떨어지는 리튬이온 이동도는 Galvanostatic Intermittent Titration Technique(GITT) 분석 결과를 통해서도 확인할 수 있다.

그림 19 In-situ XRD 분석을 통한 다입자와 단입자 양극의 H2-H3 상전이

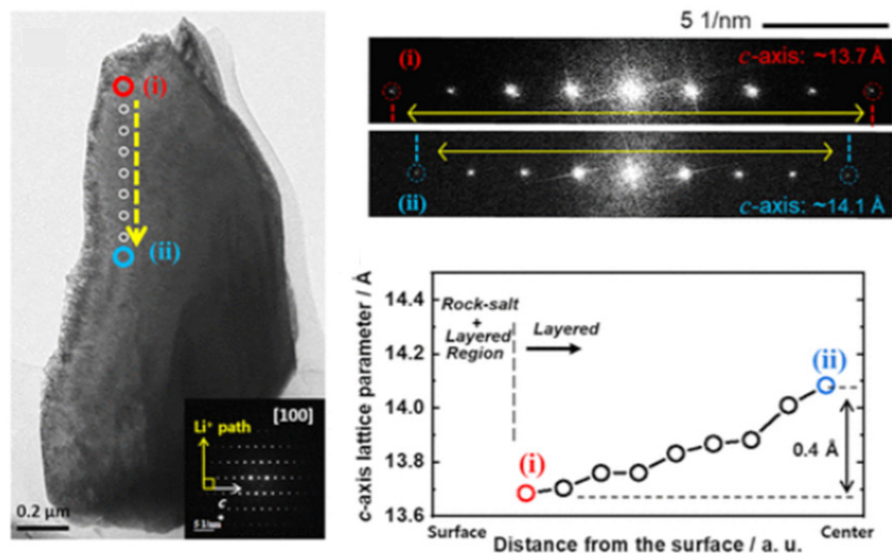


출처: Ryu, H.-H., Namkoong, B., Kim, J.-H., Belharouak, I., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2021. Capacity Fading Mechanisms in Ni-Rich Single-Crystal NCM Cathodes. ACS Energy Letters, Vol. 6, p. 2726.

단입자 및 다입자 양극재의 리튬 확산 경로 차이는 충전 중 양극재의 결정구조 변화에도 영향을 미친다. 선양국 교수 연구팀은 두 양극재의 충전 중 결정구조 변화를 in-situ XRD 분석을 통해 비교한 결과, H2-H3 상전이 거동에 차이가 있는 것을 확인할 수 있었다(그림 19). 다입자 양극재는 충전 중 (003) 회절 피크가 대칭적이고 매끄럽게 높은 각도로 이동하는 안정적인 상전이를 보였다. 반면 단입자 양극재는 H2-H3 상전이 과정에서 비대칭적인 회절 피크와 큰 구조적 왜곡이 관찰되었고, 충전이 완료된 후에도 일부 H2 상이 잔류하는 현상이 확인되었다. 이는 리튬이 제대로 이동하지 못하여 일부 H2 상이 H3 상으로 변하지 못하고 남아있기 때문이다.

이러한 구조적 왜곡은 충전 속도가 빨라질수록 뚜렷하게 나타났으며, 고율 충전 시 더 많은 H2 상이 H3 상으로 전이되지 못하고 잔류하는 현상이 확인되었다. 반면, 다입자 양극재는 고율 충전에서도 안정적인 상전이를 유지하였다. 이로부터, 단입자 양극재는 충전 속도가 빠를수록 구조적 불균일성이 심화된다는 것을 알 수 있다. 특히 이러한 현상은 Ni 함량이 높을수록 더욱 두드러졌다.

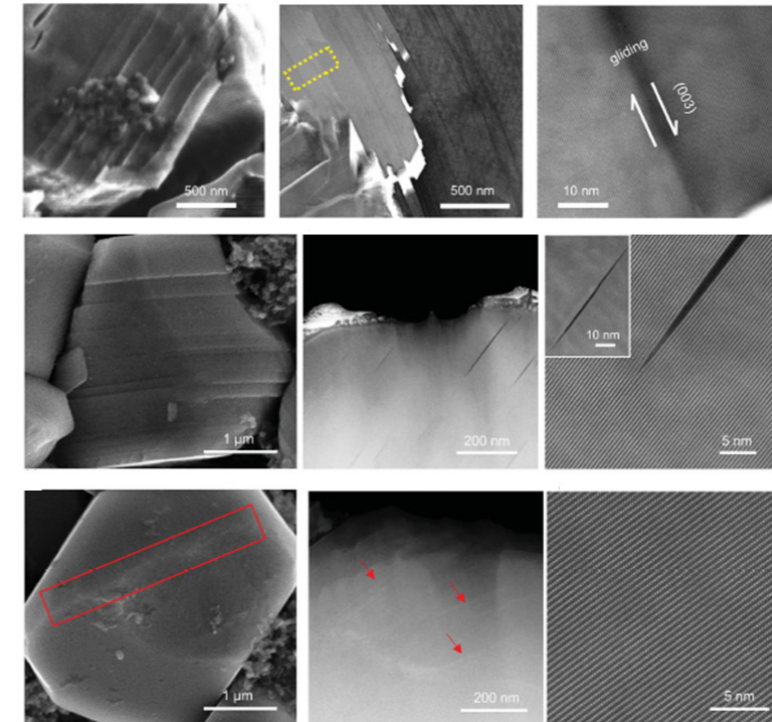
그림 20 단입자 양극의 리튬이온 확산 경로 및 c축 격자 상수



출처: Ryu, H.-H., Namkoong, B., Kim, J.-H., Belharouak, I., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2021. Capacity Fading Mechanisms in Ni-Rich Single-Crystal NCM Cathodes. ACS Energy Letters, Vol. 6, p. 2726.

구조적 불균일성을 좀 더 자세히 분석하기 위해, 충전된 단입자 양극재의 내부 구조를 TEM 분석을 통해 조사하였다. 분석 결과, 단입자 양극재의 표면부는 리튬이온이 많이 빠져나가 격자 구조가 더 크게 수축한 상태였고, 중심부는 리튬이온이 덜 빠져나가 구조의 수축이 덜 일어난 상태임을 알 수 있었다(그림 20). 즉, 양극재 내부 리튬이온 농도가 균일하지 않으며, 표면과 중심 사이에 리튬이온 농도 차이가 존재한다는 것이다. 이러한 결정구조의 불균일성은 양극재 내부에서 발생하는 불균일한 응력 분포를 유발할 수 있다.

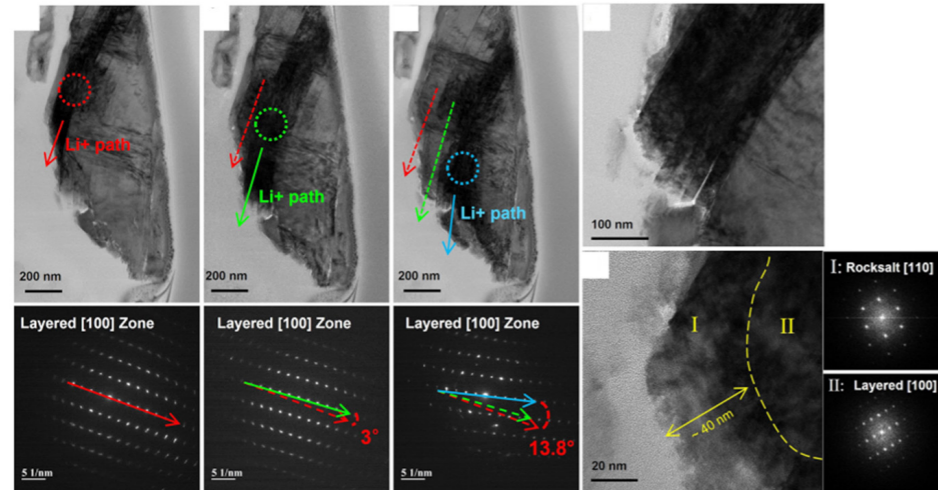
그림 21 단입자 양극재의 결정구조 연구



출처: Bi, Y., Tao, J., Wu, Y., Li, L., Xu, Y., Hu, E., Wu, B., Hu, J., Wang, C., Zhang, J., Qi, Y., & Xiao, J. 2020. Reversible Planar Gliding and Microcracking in a Single-crystalline Ni-rich Cathode. Science, Vol. 370, p. 1313.

일반적으로 결정립계가 없는 단입자 양극재는 미세균열이 발생하지 않는 것으로 알려져 있지만, 최근 한양대 선양국 교수 연구팀이 분석한 바에 따르면 단입자 양극재를 높은 전압까지 충전했을 때 글라이딩(gliding) 현상이 관찰되는 것이 확인된다. 여기서 글라이딩 현상은 양극재 내부의 전이 금속 층들이 서로 미끄러지며 결정구조 내부에 균열이 생기는 것을 말한다. 2.7 V에서 4.2 V 사이에서는 200 번의 충-방전 후에도 양극재의 결정구조가 잘 유지되었지만, 4.3 V 이상에서는 글라이딩 현상의 초기 징후로 보이는 균열들이 나타나기 시작했고, 4.4 V에서는 이러한 현상이 심화되어 입자가 마치 얇게 잘린 것처럼 보였다(그림 21). 고전압 충전 시 발생하는 글라이딩 현상은 방전 후 다시 원래 상태로 회복되지만, 이러한 현상이 장기적인 사이클 동안 반복적으로 발생하면 결정구조가 비가역적으로 변형되는 것을 확인할 수 있었다.

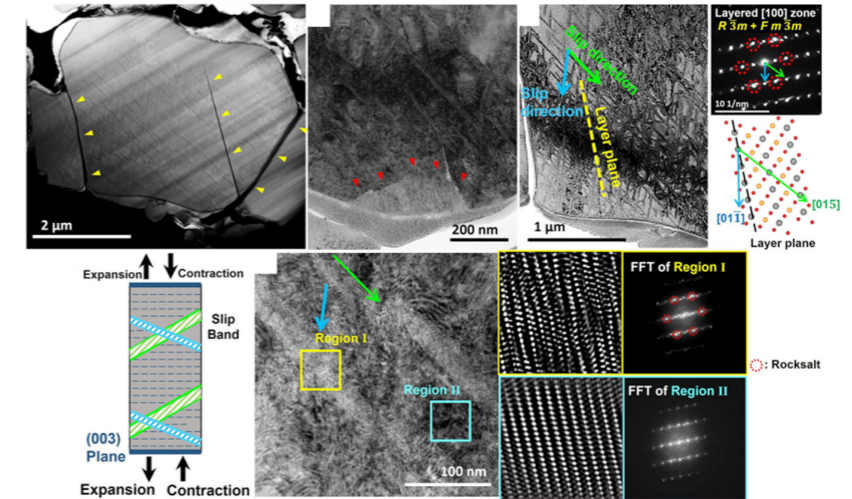
그림 22 사이클 후 단입자 양극재의 TEM 분석 결과



출처: Ryu, H.-H., Lee, S.-B., Yoon, C. S., & Sun, Y. K. 2022. Morphology-Dependent Battery Performance of Ni-Rich Layered Cathodes: Single-Crystal versus Refined Polycrystal. ACS Energy Letters, Vol. 7, p. 3072.

글라이딩 현상으로 단입자 양극재 결정구조에 변화가 발생하고, 그로 인하여 구조적 왜곡이 나타난다. 글라이딩 현상뿐만 아니라 앞서 설명한 리튬이온의 불균일한 분포 등으로 인하여 단입자 양극재에서는 결정구조적인 왜곡이 발생할 수 있다. 지속적인 충·방전 이후 이와 같은 단입자 양극재의 결정구조적인 변형을 조사하기 위해 200번의 사이클을 거친 양극을 TEM으로 분석한 결과, 단일 입자가 세 개의 서로 다른 미세결정(subgrain)으로 부서져 있는 것이 확인되었다. 각 미세결정은 서로 다른 리튬이온 경로를 가지며, 입자의 표면에서부터 리튬이온의 확산 경로를 따라 미세균열이 발생한 것을 확인할 수 있다. 이는 미세균열의 형성이 주로 리튬이온의 이동과 관련이 있다는 것을 보여주는 결과이다. 또한, 입자의 표면부에 약 40 nm 두께의 압연 구조의 층이 형성된 것을 확인할 수 있는데, 이러한 불순물층은 저항으로 작용하여 성능을 저하시킬 수 있다(그림 22).

그림 23 단입자 양극의 슬립밴드(slip band) 및 미세구조 분석



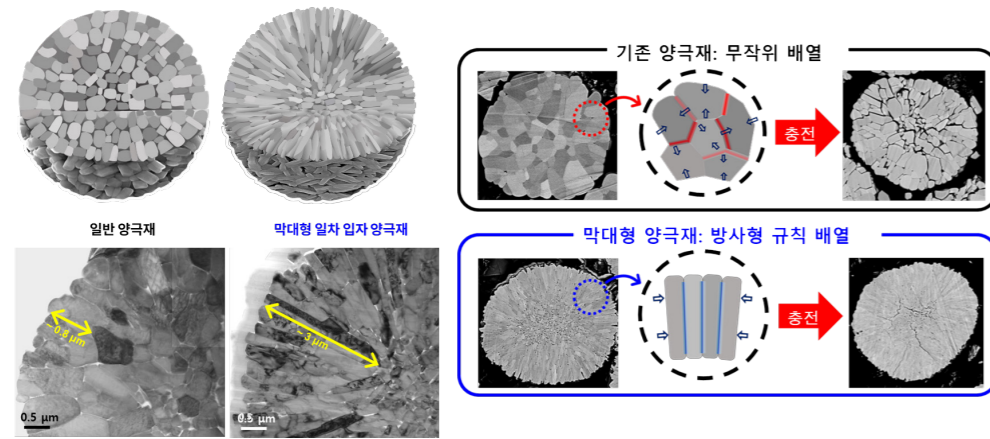
출처: Ryu, H.-H., Lee, S.-B., Yoon, C. S., & Sun, Y. K. 2022. Morphology-Dependent Battery Performance of Ni-Rich Layered Cathodes: Single-Crystal versus Refined Polycrystal. ACS Energy Letters, Vol. 7, p. 3072.

단입자 양극재에서 발생하는 구조적 왜곡은 입자의 크기와도 밀접한 관련이 있다. 최근 선양국 교수 연구팀이 발견한 바에 따르면, 단입자 양극재의 입자 크기가 5 μm 이상으로 커지는 경우 하나의 입자 내에 과도한 응력이 집중되어 많은 미세균열이 발생할 수 있다. 이때, 입자 내부에는 슬립 밴드(slip band)라는 결정구조가 미끄러지는 현상이 발생하는데, 이는 금속 소재 내부에 반복적인 응력이 가해질 때 발생하는 현상과 유사하다. 이러한 슬립 밴드는 리튬이온의 이동을 방해하며, 구조적 왜곡이 발생하는 시작점이 될 수 있다. 큰 입자에서는 슬립 밴드가 더 많이 형성되어 구조적으로 손상이 일어나기 쉬운 반면, 1 μm 이하의 작은 입자에서는 슬립 밴드가 거의 형성되지 않아 200회의 사이클 후에도 눈에 띄는 구조적 결함이 확인되지 않는다. 그러나 입자의 크기가 너무 작아지면 비표면적이 증가하여 전해질과의 부반응이 증가할 수 있으므로 적절한 크기의 단입자 양극을 확보하는 것이 중요하다. 이처럼 단입자 양극재에 대한 연구는 아직 개선해야 하는 부분이 많아 더 나은 성능을 위한 다양한 접근의 연구가 필요하다.

3) 일차입자 형상 제어 전략을 통한 미세균열 억제 연구

- 형상 제어를 통한 일차입자의 막대 형상화

그림 24 일차입자 형상 제어를 통한 미세균열 발생 억제

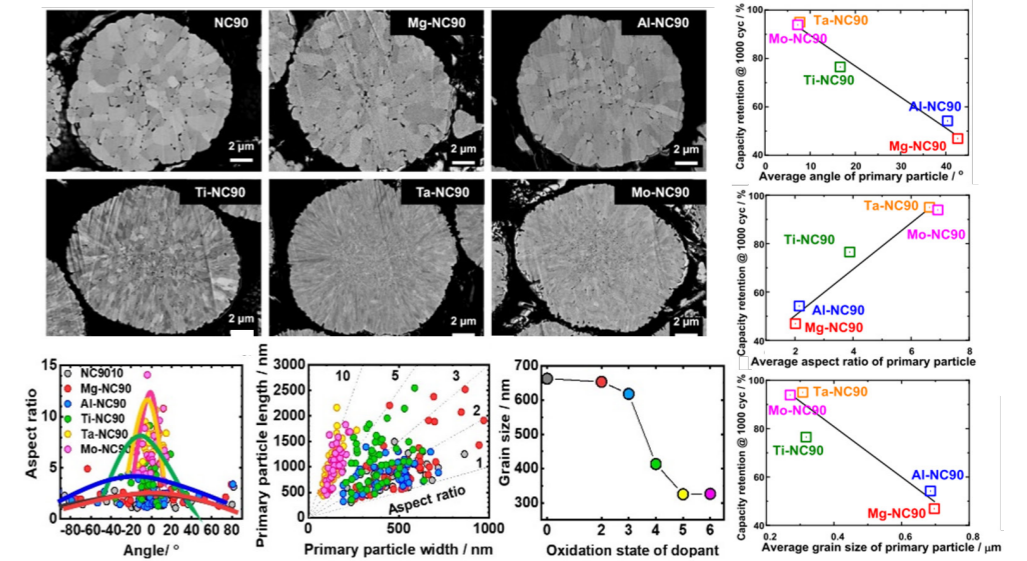


출처: Ryu, H.-H., Park, N.-Y., Seo, J. H., Yu, Y.-S., Sharma, M., Mücke, R., Kaghazchi, P., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2020. A Highly Stabilized Ni-rich NCA Cathode for High-energy Lithium-ion Batteries. *Materials Today*, Vol. 36, p. 73.

단입자 양극재가 결정립을 없애는 방법으로 미세균열의 형성을 억제한다면, 다입자 양극재에서는 일차입자를 긴 막대형으로 만들어 미세균열의 형성을 억제할 수 있다. 그림 24와 같이 고니켈계 다입자 양극재는 사이클 동안 결정구조가 수축 및 팽창을 반복하며 일차입자 사이에 응력이 발생하게 되는데, 일차입자가 무작위로 배열된 다각형 형상을 이루는 경우 응력 또한 무작위로 작용하게 되어 일차입자의 경계를 따라 미세균열이 형성된다.

그러나 양극재가 배향성을 갖는 막대형 일차입자로 이루어진 경우 일차입자 사이의 접촉 면적이 넓어지기 때문에 입자 내부에 발생하는 응력을 효과적으로 분산시킬 수 있다. 사이클 후 충전 상태의 두 양극재 단면을 비교하면 입자 내부에 심각한 미세균열이 발생한 기존 양극재와는 다르게, 막대형 양극재는 입자의 중심부에만 미세한 균열이 국부적으로 형성된 것을 확인할 수 있다. 이를 확인한 선양국 교수 연구팀은 입자 내부에 발생하는 응력을 더욱 효과적으로 분산시키기 위한 일차입자 형상에 대하여 고민하였고, 그 결과 일차입자의 크기를 더욱 줄이는 전략을 생각해 내었다.

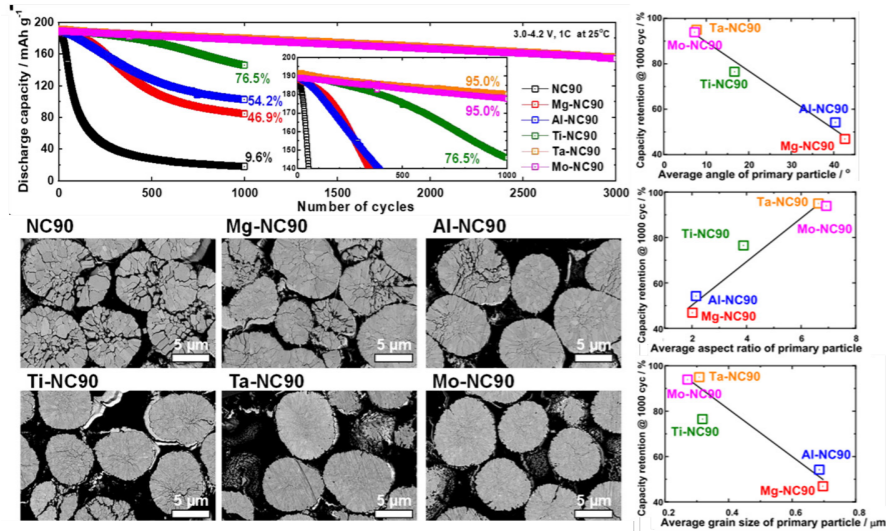
그림 25 도펀트에 따른 일차입자 형상 비교



출처: Sun, H. H., Kim, U.-H., Park, J.-H., Park, S.-W., Seo, D.-H., Heller, A., Mullins, C. B., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2021. Transition Metal-doped Ni-rich Layered Cathode Materials for durable Li-ion Batteries. *Nature Communications*, Vol. 12, p. 6552.

오랜 연구 끝에, 한양대 선양국 교수 연구팀은 고산화가수 도펀트를 사용하는 경우 일차입자 크기를 획기적으로 줄일 수 있다는 것을 발견하였다. 그림 25는 NC90 양극재에 Mg, Al, Ti, Ta, Mo를 도핑했을 때 단면 이미지를 통하여 일차입자의 크기, 종횡비 및 배향성의 변화를 정량화한 것이다. 그 결과, 사용된 도펀트의 산화수가 증가함에 따라 일차입자의 배향성이 향상되는 것을 확인할 수 있다. 그와 동시에 일차입자의 두께가 감소하여 종횡비가 점점 증가하고, 일차입자의 크기가 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다.

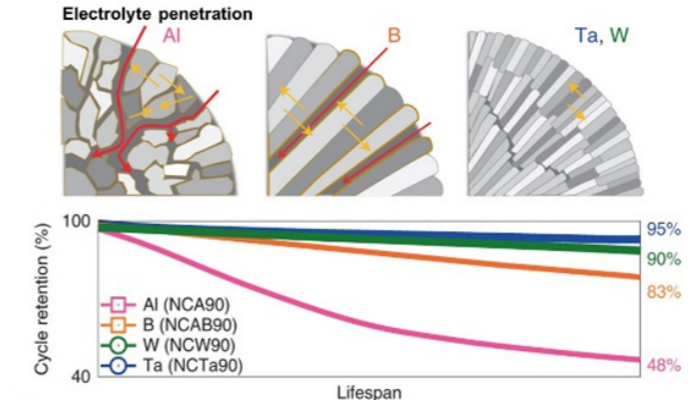
그림 26 양극재 일차입자 형상에 따른 공극 및 일차입자 균일성 비교



출처: Sun, H. H., Kim, U.-H., Park, J.-H., Park, S.-W., Seo, D.-H., Heller, A., Mullins, C. B., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2021. Transition Metal-doped Ni-rich Layered Cathode Materials for durable Li-ion Batteries. Nature Communications, Vol. 12, p. 6552.

그림 26은 일차입자 형상(배향성, 중형비 및 크기)에 따른 장기 사이클 수명 특성과 미세균열의 발생 정도를 비교한 것이다. 사용하는 도펀트의 산화수가 증가할수록 장기 사이클 수명 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있다. 또한 장기 사이클 후 양극재의 단면 이미지를 확인하였을 때, 사용한 도펀트의 산화수가 증가할수록 입자 내부에 발생하는 미세균열이 적은 것을 알 수 있었다. 이는 도펀트의 산화수가 증가하여 배향을 갖는 나노 막대 형상의 일차입자가 잘 발달될수록 입자 내부 미세균열의 형성이 효과적으로 억제되기 때문이다. 이러한 결과는 일차입자의 크기를 나노화하는 선양국 교수 연구팀의 일차입자 나노 막대화 전략이 입자 내부에서 발생하는 응력을 효과적으로 분산시켜 수명 특성을 크게 개선하는 데 유효한 전략임을 보여준다.

그림 27 일차입자 형상에 따른 장기 사이클 성능 비교



출처: Kim, U.-H., Park, G.-T., Son, B.-K., Nam, G. W., Liu, J., Kuo, L.-Y., Kaghazchi, P., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2020. Heuristic Solution for Achieving Long-term Cycle Stability for Ni-rich Layered Cathodes at Full Depth of Discharge. Nature Energy, Vol. 5, No. 860.

그림 27은 사용하는 도펀트에 따른 대표적인 일차입자의 형상과 그에 따른 장기 사이클 결과를 나타낸 것이다. 저산화수를 갖는 Al을 도핑하는 경우 일차입자 형상에 큰 변화 없이 다각형 형태의 일차입자를 가진 양극재가 만들어진다. 이 경우 사이클 과정에서 발생하는 결정구조의 수축 및 팽창으로 인하여 일차입자 간에 응력이 무작위한 방향으로 발생하게 되고, 그 결과 입자 내부에 미세균열이 쉽게 형성된다.

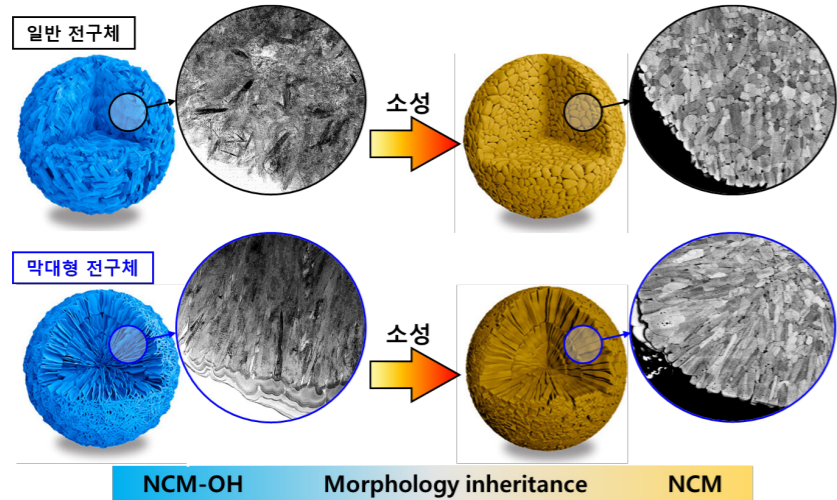
이와 달리 일차입자가 긴 막대형으로 형성되는 B의 경우 Al에 비해서 사이클 시 발생하는 응력을 잘 분산시키지만, 전해질이 침투할 수 있는 통로가 직선상으로 존재하여 전해질이 상대적으로 쉽게 입자 내부까지 침투할 수 있다.

반면, 뾰족한 나노 막대형 일차입자로 이루어진 양극재를 만들어주는 Ta, W 등의 고산화수 도펀트를 사용하는 경우 입자 내부에 발생하는 응력을 더욱 잘 분산시킬 뿐만 아니라, 전해질 침투 경로를 복잡하게 만들어 입자의 내부까지 전해질이 침투하는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.

그 결과, Al을 도핑한 NCA90 소재의 경우 1000 사이클 후 48%의 낮은 수명 특성을 보이는 것에 반하여 일차입자가 긴 막대형을 갖는 NCAB90 소재의 경우 83%의 상대적으로 우수한 수명 특성을, 나노 막대형 일차입자를 갖는 NCW90이나 NCTa90 소재의 경우 90%가 넘는 매우 우수한 수명 특성을 보이는 것이 확인된다. 해당 결과는 나노 막대형 일차입자가 양극재 수명 특성에 매우 중요한 역할을 한다는 것을 보여준다.

• 도핑을 통한 일차입자 형상 변화 메커니즘

그림 28 전구체 형상의 중요성



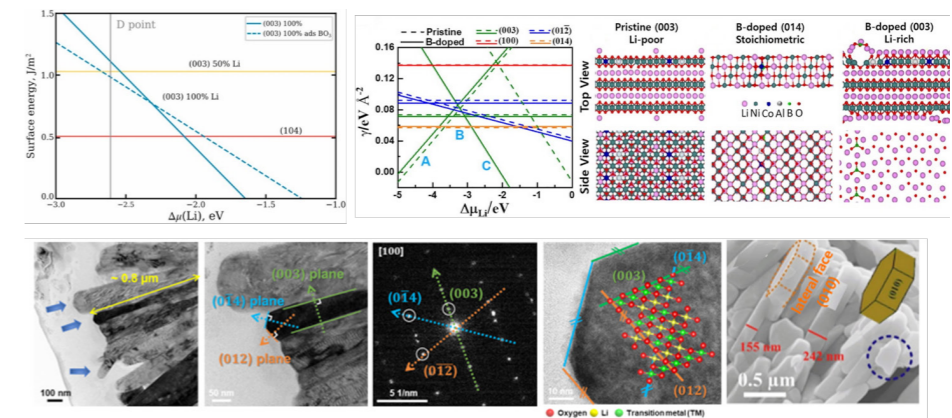
출처: Park, G.-T., Park, N.-Y., Noh, T.-C., Namkoong, B., Ryu, H.-H., Shin, J.-Y., Beierling, T., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2021. High-performance Ni-rich Li[Ni_{0.9-x}Co_{0.1}Al_x]O₂ Cathodes Via Multi-stage Microstructural Tailoring from Hydroxide Precursor to the Lithiated Oxide. Energy & Environmental Science. Vol. 14, p. 5084.

그러나 도핑을 통한 일차입자의 나노 막대화가 모든 전구체에서 적용 가능한 것은 아니다. 선양국 교수 연구팀은 도펀트를 이용한 일차입자 나노 막대화의 메커니즘을 파악하고자 많은 연구를 진행하였다. 먼저 연구팀은 이러한 양극재의 일차입자 형상이 전구체로부터 기인한다고 생각하였다. 여기서 전구체란 양극재의 모체가 되는 전이 금속 수산화물을 지칭하는 것으로, 합성 조건에 따라 전구체의 구형도나 일차입자 크기 및 형상, 결정성 등의 특성들이 달라진다. 즉, 모체가 되는 전구체의 일차입자가 긴 막대 형상을 갖는 것이 양극재의 막대 형상 입자 발달의 필요조건이라고 생각하였다.

이를 확인하기 위하여 선양국 교수 연구팀은 전구체 합성 조건을 조절하여 배향성이 떨어지는 일차입자를 갖는 전구체를 합성하였다. 해당 전구체를 소성한 결과, 소성체의 일차입자 역시 방사형의 배향성을 제대로 갖지 못하는 것을 발견하였다. 위 그림은 전구체 형상에 따른 소성 이후 양극재의 일차입자 형상을 비교한 것으로, 일차입자의 배향성이 떨어지는 일반 전구체의 경우 소성을 거쳐 다각형 형상의 일차입자를 갖게 된다. 이는 무작위로 존재하는 일차입자가 소성 과정에서 서로 무분별하게 달라붙어 조대화된 결과이다.

이에 비해 방사형의 일차입자를 갖는 전구체의 경우 동일한 소성 과정에 거쳤음에도 양극재 일차입자의 배향성이 잘 남아있는 것을 확인할 수 있는데, 이는 전구체 단계에서부터 배향성 일차입자가 균일하게 조대화되었기 때문이다. 이러한 결과를 통해, 선양국 교수 연구팀은 우수한 성능을 가진 나노 막대형 양극재를 제조하기 위해서는 전구체 단계에서부터 방사형의 배향성이 있어야 한다는 것을 확인하였다.

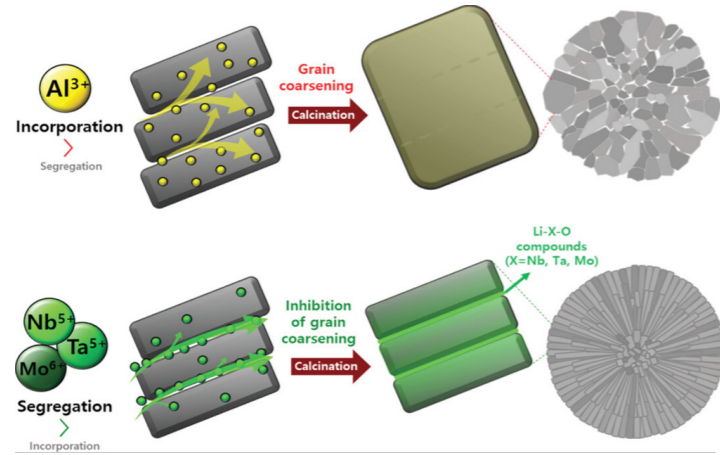
그림 29 surface energy 감소를 통한 나노 막대형 일차입자 형성



출처: Ryu, H.-H., Park, N.-Y., Seo, J. H., Yu, Y.-S., Sharma, M., Mücke, R., Kaghazchi, P., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2020. A Highly Stabilized Ni-rich NCA Cathode for High-energy Lithium-ion Batteries. Materials Today, Vol. 36, p. 73. / Park, G.-T., Kim, S.-B., Yoon, J.-I., Park, N.-Y., Kim, M.-C., Han, S.-M., Kim, D.-H., Kim, M.-S., & Sun, Y.-K. 2024. Unraveling the New Role of Manganese in Nano and Microstructural Engineering of Ni-Rich Layered Cathode for Advanced Lithium-ion Batteries. Advanced Energy Materials, Vol. 14, p. 2400130.

또한 선양국 교수 연구팀은 도핑에 의하여 일차입자의 형상이 변화하는 원리를 파악하기 위해 일차입자 형상 조절 메커니즘을 연구하였다. 연구팀에서 파악한 형상 조절 메커니즘 중 하나는 특정 도펀트의 첨가가 일차입자의 표면에서 특정 결정면의 성장을 촉진하는 것이다. 이러한 방식의 형상 조절 메커니즘은 다른 분야에서도 많은 연구가 진행되고 있는데, 이들을 참고한 계산화학적 방법을 통하여 결정면 안정화에 의한 형상 조절 메커니즘을 증명할 수 있었다. 한 가지 예시로 B는 대부분의 표면이 (003) 면에 의해 둘러싸인 육각형 모양의 일차입자를 형성한다. 이는 B이 일차입자 표면부 (003) 면의 표면 에너지를 크게 감소시켜 일차입자가 판상 형태를 갖도록 유도하기 때문인데, 동시에 (012) 및 (014) 면의 표면 에너지도 감소시킴으로써 막대 형상의 일차입자를 형성한다. 이와 유사하게 Mn의 경우도 (003), (014), (012) 결정면으로 이루어진 막대 형상 일차입자를 형성할 수 있다.

그림 30 도펀트 산화가수에 따른 도핑 메커니즘 도식화

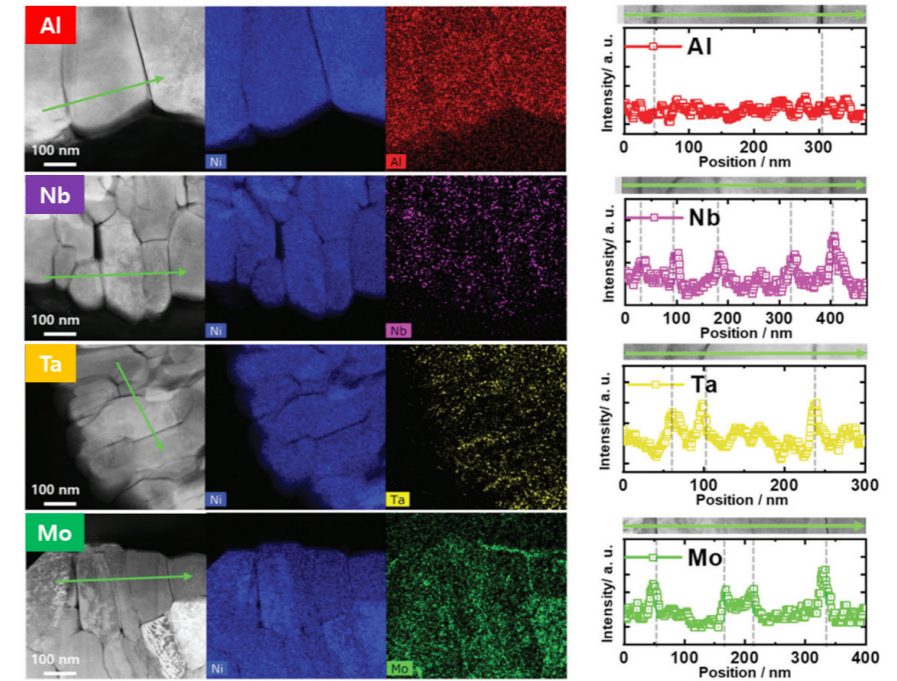


출처: Park, N.-Y., Kim, S.-B., Kim, M.-C., Han, S.-M., Kim, D.-H., Kim, M.-S., & Sun, Y.-K. 2023. Mechanism of Doping with High-Valence Elements for Developing Ni-Rich Cathode Materials. *Advanced Energy Materials*, Vol. 13, p. 2301530.

한양대 선양국 교수 연구팀이 발견한 또 다른 일차입자 형상 변화 메커니즘은 도펀트의 산화가수와 관련이 있다. 일반적으로 소성 과정에서 도펀트를 사용하는 경우 높은 열에너지로 인하여 도펀트가 결정구조 내부로 침투하게 된다. 선양국 교수 연구팀은 그림 30과 같이 특히나 저산화가수 도펀트들이 도핑 과정에서 결정구조 내부로 들어가기(Incorporation)가 쉬우며, 이 경우 도펀트를 사용하지 않은 양극재처럼 소성 과정에서 일차입자들 간의 조대화 현상이 발생한다는 것을 확인하였다.

이러한 결과를 바탕으로 선양국 교수 연구팀은 고산화가수 도펀트를 사용할 때 일차입자의 크기가 감소하는 원인이 세라믹 연구에서 많이 사용되는 소결 억제제와 관련이 있다는 생각을 하게 되었다. 산화가수가 높은 도펀트의 경우 +3의 전하를 띠는 고니켈계 양극재의 전이 금속 자리에 치환되기가 쉽지 않다. 이는 결정구조가 전기화학적으로 중성일 때 안정하기 때문이다. 결정구조 내로 들어가지 못한 고산화가수 도펀트들은 일차입자의 경계부에 많이 남아 소성 과정에서 리튬과 반응하여 Li-X-O 등의 화합물을 만들며 일차입자가 조대화되는 것을 방해하게 되고, 결과적으로는 크기가 작고 긴 나노 막대형 일차입자가 형성되는 것이다.

그림 31 도펀트에 따른 양극재의 TEM-EDS mapping 및 line scan 결과

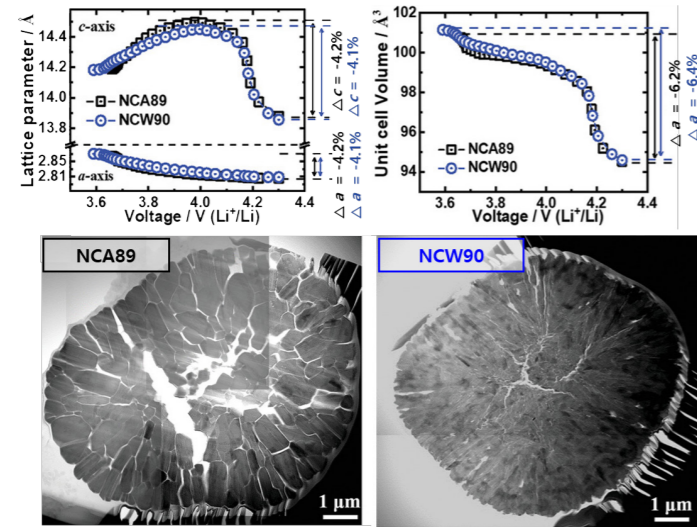


출처: Park, N.-Y., Kim, S.-B., Kim, M.-C., Han, S.-M., Kim, D.-H., Kim, M.-S., & Sun, Y.-K. 2023. Mechanism of Doping with High-Valence Elements for Developing Ni-Rich Cathode Materials. *Advanced Energy Materials*, Vol. 13, p. 2301530.

이러한 고산화가수 도펀트 도핑 메커니즘은 Transmission Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(TEM-EDS)를 통하여 확인할 수 있었다(그림 31). 위 그림은 Al, Nb, Ta, Mo 도펀트를 사용한 양극재의 도펀트 분포를 시각화한 TEM-EDS mapping 및 일차입자 경계부를 가로지르는 방향으로 도펀트 양을 비교 분석하는 TEM-EDS line scan 결과를 보여준다.

Al을 도핑한 양극재의 경우 Al이 일차입자의 내부에 균일하게 분포하는 것을 확인할 수 있다. 이에 반하여 대표적인 고산화가수 도펀트들인 Nb, Ta, Mo를 사용하는 경우, 일차입자 경계부를 따라 도펀트들이 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 고산화가수 도펀트의 특징은 TEM-EDS line scan 결과에서 입자 경계부의 높은 peak intensity를 통하여 다시금 확인할 수 있다. 이처럼 일차입자의 경계부에 남아있는 도펀트는 일차입자의 조대화를 억제하여 소성 후에도 전구체의 막대 형상을 소성체까지 더 잘 유지할 수 있게 한다.

그림 32 일차입자 형상에 따른 결정구조 격자 상수 및 부피 변화와 미세균열 발생 양상

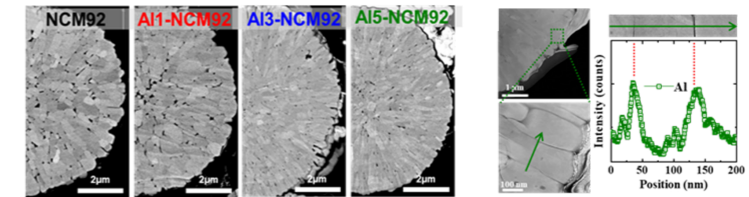


출처: Ryu, H.-H., Park, K.-J., Yoon, D. R., Aishova, A., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2019. Li[Ni_{0.9}Co_{0.09}W_{0.01}]O₂: A New Type of Layered Oxide Cathode with High Cycling Stability. *Advanced Energy Materials*, Vol. 9, p. 1902698.

일반적으로 알려진 도핑의 효과 중 하나는 결정구조 안정화이다. 그러나 고산화수 도펀트의 경우 결정구조 내로 잘 들어가지 못하여 결정구조 자체가 안정화되는 효과는 크지 않다. 그림 32는 in-situ XRD를 통하여 NCA 양극재와 NCW 양극재를 4.3 V까지 충전하며 발생하는 결정구조 격자 변화 및 충전 후 발생하는 입자 내부의 미세균열을 비교한 것이다.

고니켈계 양극재는 충전 시 높은 전압대에서 결정구조 내부의 리튬이온이 급격하게 빠져나가 결정구조의 c축 방향으로 격자 상수가 크게 감소한다. 일반적으로 많이 사용되는 도펀트들은 결정구조 내부로 들어가 격자를 안정화시켜 충·방전 과정에서 c축 방향으로의 격자 상수 변화를 완화시키는 효과를 가지고 있다. 그러나 고산화수를 갖는 W를 도핑한 NCW90 소재는 충전 과정에서 발생하는 결정구조 격자 변화가 일반적으로 많이 사용되는 NCA90 양극재와 큰 차이가 없음을 확인할 수 있다. 그럼에도 불구하고 충전 후 입자 내부에 발생하는 미세균열은 NCW90 소재가 눈에 띄게 적었다. 이러한 결과를 통하여 한양대 선양국 교수 연구팀은 고산화수 도펀트가 결정구조 안정화보다는 나노 막대형 일차입자를 형성시켜 발생하는 응력을 효과적으로 분산시킴으로써 미세균열의 발생을 억제시킨다는 것을 확인하였다.

그림 33 저산화수 도펀트를 이용한 나노 막대형 일차입자 형성



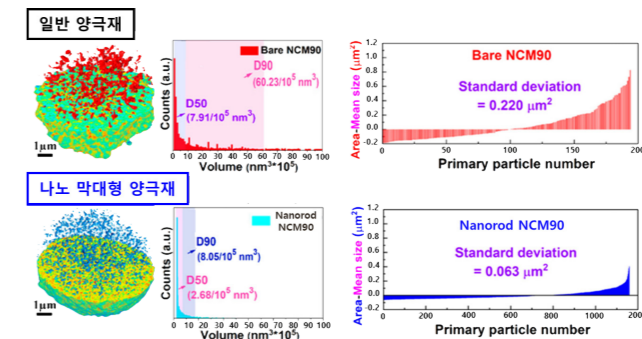
출처: Kim, U.-H., Lee, S.-B., Ryu, J.-H., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2023. Optimization of Ni-rich Li[Ni_{0.92}-xCo_{0.04}Mn_{0.04}Al_x]O₂ Cathodes for High Energy Density Lithium-ion Batteries. *Journal of Power Sources*, Vol. 564, p. 232850. / Park, G.-T., Park, N.-Y., Noh, T.-C., Namkoong, B., Ryu, H.-H., Shin, J.-Y., Beierling, T., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2021. High-performance Ni-rich Li[Ni_{0.9}-xCo_{0.1}Al_x]O₂ Cathodes Via Multi-stage Microstructural Tailoring from Hydroxide Precursor to the Lithiated Oxide. *Energy & Environmental Science*. Vol. 14, p. 5084.

일반적으로 적은 함량의 Al을 도핑하는 경우 소성 과정에서 Al 원소가 결정구조 내부로 들어가 일차입자가 조대화 되는 것을 막지 못한다. 그러나 한양대학교 선양국 교수 연구팀은 많은 양의 저산화수 도펀트를 도핑하는 경우 고산화수 도펀트를 사용하였을 때와 동일하게 일차입자의 조대화를 막을 수 있다는 것을 발견하였다.

연구팀은 앞선 방법과 유사하게 Al이 5% 들어간 소재에 TEM-EDS line scan을 진행하였고, 그 결과 고산화수 도펀트를 사용했을 때와 마찬가지로 일차입자의 경계부에 더 많은 함량의 Al 원소가 분포하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여 저산화수 도펀트라도 함량이 많아지는 경우 결정구조 안으로 들어가지 못하고 일차입자 경계부에 남아 일차입자의 조대화를 막아준다는 것을 알 수 있다.

• 나노 막대형 일차입자를 갖는 양극재의 우수성

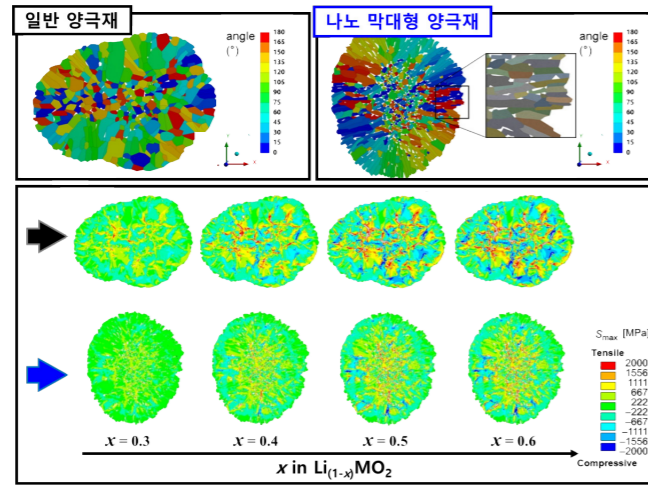
그림 34 일차입자의 형상에 따른 공극 및 일차입자 균일성 비교



출처: Ju, P., Ben, L., Li, Y., Yu, H., Zhao, W., Chen, Y., Zhu, Y., & Huang, X. 2023. Designer Particle Morphology to Eliminate Local Strain Accumulation in High-Nickel Layered Cathode Materials. *ACS Energy Letters*, Vol. 8, p. 3800.

중국의 Huang 그룹이 연구한 바에 따르면, 나노 막대형 일차입자를 갖는 양극재는 일반 양극재보다 입자 내부의 공극과 일차입자의 크기가 작고 균일하다는 것을 알 수 있다(그림 34). 일차입자가 다각형으로 이루어진 경우 입자 내부에 부피가 큰 공극이 다수 존재하게 되고, 정량화 시 공극의 D50 크기는 $7.91 \times 10^{-5} \text{ nm}^3$ 이다. 하지만 일차입자가 나노 막대 형상이 되는 경우 공극의 D50 크기는 $2.68 \times 10^{-5} \text{ nm}^3$ 로 약 3배 감소함을 확인할 수 있다. 나노 막대 형상의 일차입자를 가진 양극재는 공극의 균일성 측면에서도 더 우수한데, 이는 나노 막대형 일차입자의 크기가 작아 일차입자들이 더 촘촘하게 쌓일 수 있기 때문이다. 일차입자의 크기에 대한 균일성을 측정해본 결과, 다각형 형상을 갖는 양극재의 경우 표준편차가 0.220 um^2 임에 반하여 나노 막대 형상을 갖는 양극재의 경우 0.063 um^2 로 약 3배가량 더 균일하다는 것을 확인할 수 있다. 이는 나노 막대형 일차입자 양극재 사이클 시 입자 내부에서 발생하는 응력을 더욱 효과적으로 분산시키는 데 도움을 준다.

그림 35 일차입자 형상에 따른 응력 분산 시뮬레이션 결과 비교

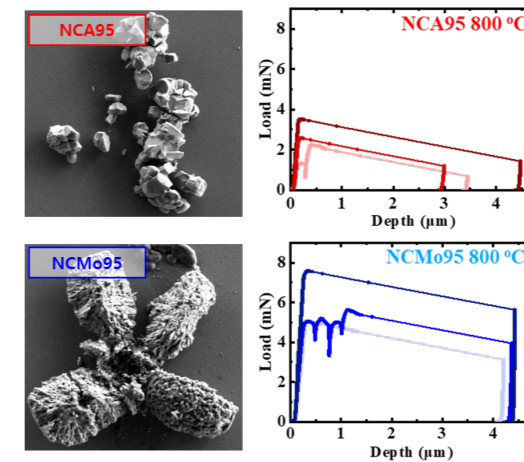


출처: Ryu, H.-H., Park, N.-Y., Seo, J. H., Yu, Y.-S., Sharma, M., Mücke, R., Kaghazchi, P., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2020. A Highly Stabilized Ni-rich NCA Cathode for High-energy Lithium-ion Batteries. *Materials Today*, Vol. 36, p. 73.

한양대 선양국 교수 연구팀은 나노 막대형 일차입자를 갖는 양극재가 응력을 잘 분산시키는지 확인하기 위하여 응력 분산 시뮬레이션을 진행하였다. 이를 위하여 다각형 일차입자가 무작위로 분포된 일반 양극재와 나노 막대형 일차입자가 방사형으로 배열된 나노 막대형 양극재를 위 그림과 같이 모델링하였다.

양극재에서 리튬이온 이온이 빠져나감에 따른 (x in $\text{Li}_{(1-x)}\text{MO}_2$ 에서 x 가 증가함에 따른) 입자 내부의 응력을 비교해 보았을 때, 일반 양극재의 경우 입자 내부에 각각 인장(tensile) 및 압축(compressive) 응력을 나타내는 붉은색과 푸른색 영역이 전반적으로 더 넓게 분포하는 것이 확인된다. 이에 반하여 나노 막대형 양극재의 경우 동일한 양의 리튬이온이 빠져나왔을 때 입자 내부에 발생하는 응력의 크기가 상대적으로 더 작고 균일한 것을 확인할 수 있는데, 이는 나노 막대형 일차입자를 가진 양극재가 응력을 더 효과적으로 분산시킨다는 것을 의미한다.

그림 36 일차입자 형상에 따른 기계적 특성 비교

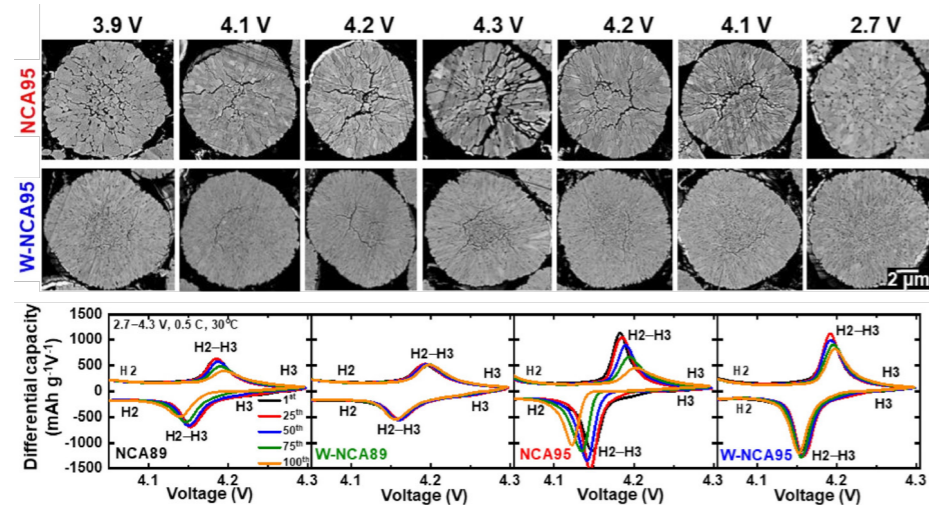


출처: Park, G.-T., Yoon, D. R., Kim, U.-H., Namkoong, B., Lee, H., Wang, M. M., Lee, A. C., Gu, X. W., Chueh, W. C., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2021. Ultrafine-grained Ni-rich Layered Cathode for Advanced Li-ion Batteries. *Energy & Environmental Science*, Vol. 14, p. 6616.

한양대 선양국 교수 연구팀은 나노 막대형 일차입자를 가진 양극재의 응력 분산 효과를 실험적으로 증명하기 위해 미소압자로 양극재 입자를 물리적으로 눌러서 소재의 강도를 분석하는 입자 강도 실험을 진행하였다.

일반 양극재인 NCA95 소재는 외부에서 힘을 가했을 때 양극재 입자가 작은 일차입자 조각들로 완전히 파쇄되는 반면, 나노 막대형 양극재인 NCMo95 소재의 경우 양극재 입자가 큰 덩어리 형태로 분쇄되는 것을 확인할 수 있다. 데이터상으로 보았을 때, NCA95 소재의 경우 $4.0 \pm 2.1 \text{ mN}$ 의 compressive load를 보인 것에 반하여 NCMo95 소재의 경우 $5.1 \pm 1.6 \text{ mN}$ 의 더 큰 수치를 보였는데, 이는 나노 막대형 양극재가 외압으로 인하여 입자 내부에 발생하는 응력을 더 효과적으로 분산시킨다는 실험적 증거가 된다.

그림 37 사이클 시 일차입자 형상에 따른 미세균열 발생 및 상전이 양상



출처: Kim, U.-H. Park, N.-Y., Park, G.-T., Kim, H., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2020. High-Energy W-Doped Li[Ni_{0.95}Co_{0.04}Al_{0.01}]O₂ Cathodes for Next-Generation Electric Vehicles. Energy Storage Materials, Vol. 33, p. 399.

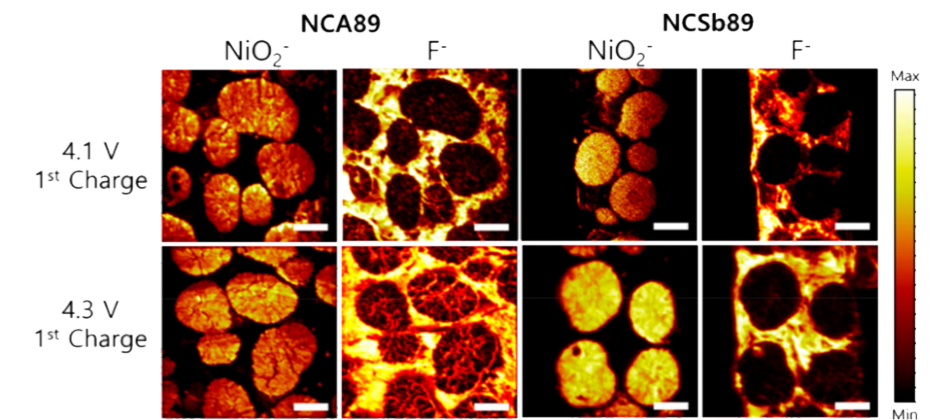
이러한 시뮬레이션 및 가속화 실험 결과는 실제 사이클 과정에서 발생하는 입자 내부의 미세균열 발생 양상과 일치한다. 위 그림은 충전 과정에서 일차입자 형상에 따른 미세균열 발생 양상을 비교한 것이다. 일반 양극재인 NCA95 소재의 경우 3.9 V에서 입자의 중심부에 눈에 띄는 미세균열이 형성된 것을 확인할 수 있다. 충전 과정에서 작동하는 전압이 증가함에 따라 미세균열이 점점 확대되어 4.3 V에 도달했을 때에는 입자의 표면까지 균열이 도달하는 것이 확인되며, 방전되는 과정에서는 형성된 미세균열이 서서히 닫히는 것을 확인할 수 있다.

이에 반하여 나노 막대형 양극재인 W-NCA95 소재의 경우 3.9 V에서는 미세균열이 거의 발생하지 않는다. 작동하는 전압이 점점 높아짐에 따라 입자의 중심부터 미세균열이 형성되기 시작하지만, 형성된 미세균열이 4.3 V에 도달해서도 입자 표면까지 이어지지는 않는다. 즉, 나노 막대형 일차입자를 가진 양극재는 전해질이 입자의 내부로 침투하는 것을 효과적으로 억제하여 입자 내부의 열화를 막을 수 있다는 것이다.

전해질의 침투로 인한 양극재 내부의 열화 현상은 양극재의 상전이 양상을 나타내는 dQ/dV 곡선에서 확인할 수 있다. 일반 양극재인 NCA95 소재의 경우 충전 시 발현되는 H2-H3 상전이 피크의 시작 전위가 사이클이 반복됨에 따라 크게 증가함과 동시에 intensity는 점차 감소하는 양상을 보인다.

이는 입자 내부의 미세균열이 심화됨에 따라 입자 내부로 침투하게 된 전해질이 부반응을 일으킴으로써 불순물층 형성 및 저항 증가로 리튬이온의 이동을 동반하는 상전이가 제대로 일어나지 못하기 때문이다. 반면, 나노 막대형 양극재인 W-NCA89와 W-NCA95 소재는 미세균열의 형성이 억제되기 때문에 사이클이 지남에도 초기 H2-H3 상전이 거동을 잘 유지하는 것을 확인할 수 있다.

그림 38 일차입자 형상에 따른 충전 시 전해질 침투량 비교

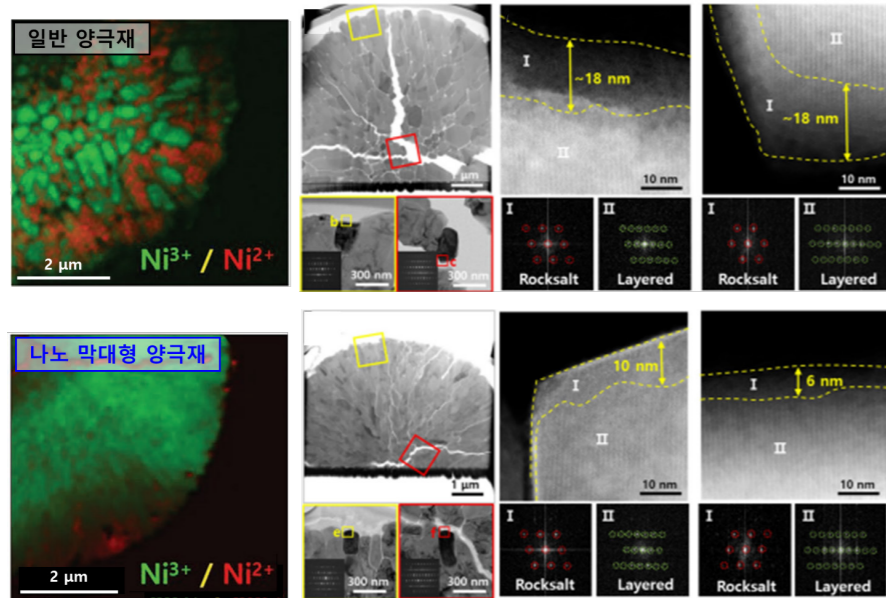


출처: Sun, H. H., Dolocan, A., Weeks, J. A., Heller, A., & Mullins, C. B. 2020. Stabilization of a Highly Ni-Rich Layered Oxide Cathode through Flower-Petal Grain Arrays. ACS nano, Vol. 14, p. 17142.

도핑을 통해 제조된 나노 막대형 양극재는 미세균열의 발생 및 전해질의 침투를 억제한다. 이를 실험적으로 확인하고자 Mullins 그룹은 이온빔을 조사하여 분석 시료에서 발생하는 이차이온의 질량을 측정하여 화합물의 종류 및 양을 알 수 있는 Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry(ToF-SIMS) 분석을 활용하였다. 그림 38은 일반 양극재와 나노 막대형 양극재를 충전 상태에서 해체한 후, 단면을 가공하여 NiO₂⁻와 F⁻ 이온의 분포를 이미징한 것이다.

일반 양극재인 NCA89 소재를 4.3 V까지 충전하는 경우 입자 내부에 형성된 심각한 미세균열을 따라 전해질이 내부로 침투하게 된다. 침투한 전해질은 입자 내부 표면에 부반응물을 형성하여 리튬염에서 기인한 F⁻ 이온이 미세균열을 따라 분석되는 것을 확인할 수 있다. 동시에, 입자 내부 표면의 열화로 인하여 NiO₂⁻ 이온의 intensity가 감소하게 된다. 이에 반하여 나노 막대형 양극재인 NCSb89 소재의 경우 4.3 V 충전 후에도 전해질 침투 및 부반응을 효과적으로 억제하여 입자 내부 미세균열을 따라 형성되는 F⁻ 이온의 양이 적고, NiO₂⁻ 이온의 intensity가 잘 유지되는 것을 확인할 수 있다.

그림 39 일차입자 형상에 따른 입자 내·외부 결정구조 열화 정도 비교



출처: Park, N.-Y., Ryu, H.-H., Park, G.-T., Noh, T. C. & Sun, Y.-K. 2021. Optimized Ni-Rich NCMA Cathode for Electric Vehicle Batteries. *Advanced Energy Materials*, Vol. 11, p. 2003767. / Park, N.-Y., Kim, M.-C., Han, S.-M., Park, G.-T., Kim, D.-H., Kim, M.-S., & Sun, Y.-K. 2024. Mechanism Behind the Loss of Fast Charging Capability in Nickel-Rich Cathode Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 63, e202319707.

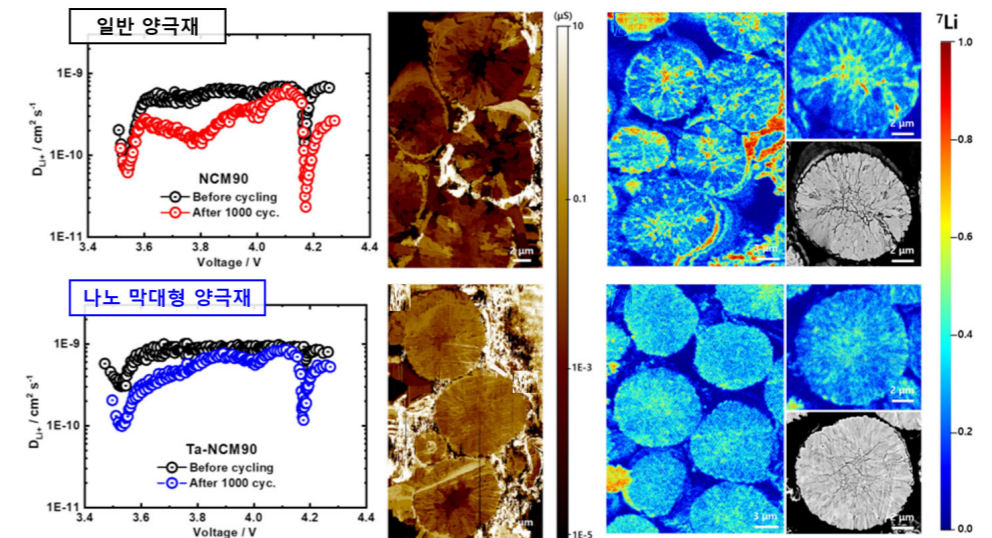
고니켈계 양극재의 경우 입자 내부에 미세균열이 발생하여 전해질이 침투하게 되면 계면에서 부반응이 발생하게 된다. 그로 인하여 미세균열 근처에 있는 일차입자의 표면이 기존 NiO₂ 형태의 층상 구조에서 전기화학적으로 불활성을 띠는 NiO 형태의 암염 구조로 변하게 된다. 그러나 나노 막대형 일차입자를 갖는 양극재의 경우 전해질이 입자 내부로 침투하는 것을 억제하기 때문에 입자 내부 일차입자 표면의 열화를 막을 수 있다.

이를 실험적으로 증명하기 위하여 한양대 선양국 교수 연구팀은 시료에 X-ray를 조사함으로써 전이 금속의 오비탈 에너지 준위를 측정하여 전이 금속의 산화수를 분석하고 이미징하는 Scanning Transmission X-ray Microscopy(STXM) 및 TEM 분석을 진행하였다(그림 39). 이를 통해 연구팀은 일반 양극재와 나노 막대형 양극재의 장기 사이클 후 Ni의 산화수 분포와 양극재의 국부적인 결정 구조를 분석 및 비교하였다. STXM 분석 결과, 일반적인 양극재에서는 입자의 내부, 특히 미세균열 근처에 NiO 형태의 암염 구조에서 확인되는 Ni²⁺ 이온이 많이 분포하는 것을 알 수 있었다. 그러나 나노

막대형 양극재의 내부에서는 열화의 증거인 Ni²⁺ 이온의 분포가 상대적으로 적음을 확인할 수 있었다.

이러한 결과는 TEM을 통해서도 확인할 수 있다. 연구팀이 분석한 바에 따르면, 일반적인 양극재의 경우 미세균열 주위에 존재하는 일차입자 표면에 NiO 형태의 암염 구조가 ~ 18 nm로 두껍게 형성된 것이 확인된다. 그러나 나노 막대형 양극재는 ~ 6 nm로 상대적으로 얇은 불활성 층이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 고산화수를 갖는 도펀트의 표면 코팅 효과로 인하여 양극재 표면에 존재하는 일차입자에서도 이와 비슷한 경향을 확인할 수 있다. 표면부 일차입자에서 ~ 18 nm 두께의 불활성 층을 갖는 일반 양극재와 비교하여 나노 막대형 양극재는 ~ 10 nm 두께의 상대적으로 얇은 불활성 층을 갖는 것이 확인된다.

그림 40 일차입자 형상에 따른 양극재의 리튬이온 이동도, 전기전도도 및 입자 내부의 리튬이온 분포 비교



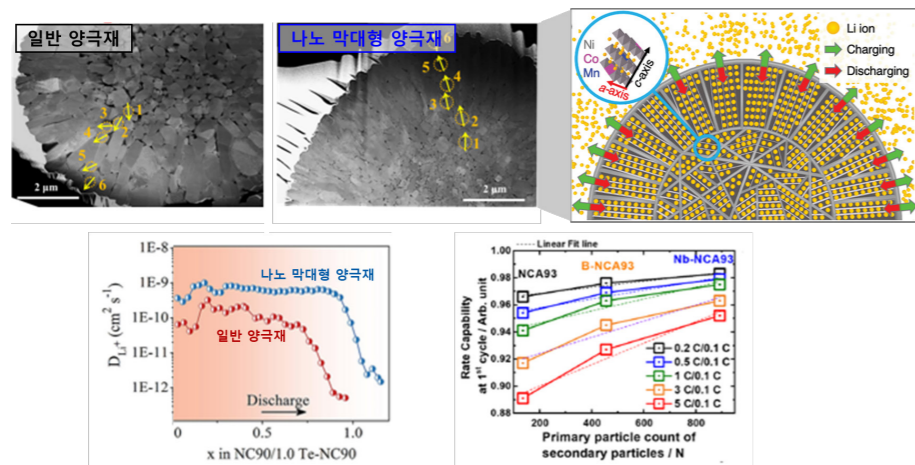
출처: Park, N.-Y., Kim, M.-C., Han, S.-M., Park, G.-T., Kim, D.-H., Kim, M.-S., & Sun, Y.-K. 2024. Mechanism Behind the Loss of Fast Charging Capability in Nickel-Rich Cathode Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 63, e202319707.

양극재가 열화되는 경우 리튬이온의 이동도 및 전기전도도가 크게 감소하며, 그로 인하여 입자 내부에 갇히는 리튬이온의 양이 많아지게 된다. 이런 현상들을 각각 Galvanostatic Intermittent Titration Technique(GITT)과 Scanning Spreading Resistance Microscopy mode of Atomic Force Microscopy(SSRM mode of AFM), ToF-SIMS을 통해 분석하였다(그림 40).

먼저 GITT를 통하여 일반 양극재인 NCM90 소재의 장기 사이클 전후 리튬이온 이동도를 분석한 결과, 장기 사이클 후 리튬이온 이동도가 장기 사이클 전에 비해 모든 전압 대에서 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 감소는 특히 미세균열의 형성과 관련이 있는 H2-H3 상전이 구간에서 눈에 띄게 나타났다. 이에 반하여 나노 막대형 일차입자를 갖는 Ta-NCM90 소재는 장기 사이클 후에도 리튬이온 이동도가 상대적으로 잘 유지되는 것을 확인할 수 있다.

리튬이온 이동도의 저하 원인을 분석하기 위하여 장기 사이클 후 두 소재의 전기전도도 및 리튬이온 분포를 비교한 결과, Ta-NCM90 소재에 비하여 NCM90 소재의 입자 내부 전기전도도가 더욱 급격하게 저하되며, 입자 내부에 리튬이온이 불균일하게 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이는 장기 사이클 후에 발생한 입자 내부의 미세균열 때문인데, 미세균열이 발생하는 경우 일차입자 간의 접촉이 떨어져 전기전도도가 저하되고, 입자 표면부 불활성층의 형성으로 리튬이온의 이동이 원활하게 일어나지 못하여 불균일한 분포를 보이는 것이다. 이러한 결과는 미세균열의 발생이 양극재에 미치는 또 다른 영향을 보여준다.

그림 41 일차입자의 배향성에 따른 이온 전도도 및 율특성 비교

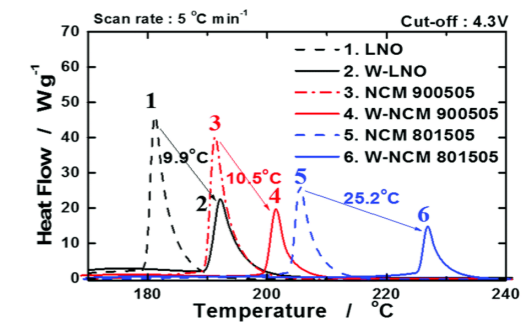


출처: Park, G. T., Ryu, H.-H., Noh, T.-C., Kang, G.-C. & Sun, Y.-K. 2022. Microstructure-optimized Concentration-gradient NCM Cathode for Long-life Li-ion Batteries. *Materials Today*, Vol. 52, p. 9. / Brandt, L. R., Marie, J.-J., Moxham, T., Förstermann, D. P., Salvati, E., Besnard, C., Papadaki, C., Wang, Z., Bruce, P. G., & Korsunsky, A. M. 2020. Synchrotron X-ray Quantitative Evaluation of Transient Deformation and Damage Phenomena in a Single Nickel-rich Cathode Particle. *Energy & Environmental Science*, Vol. 10, p. 3556. / Wang, R., Chen, J., Zhang, Y., Li, Z., Cao, S., Liu, X., Hu, H., Wu, L., Shen, Y., & Wang, X. 2024. Inhibiting phase Conversion and Improving Cyclic Stability of Ni-rich layered Oxide by High-valence Element Concentration Gradient Doping. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 485, p. 149827. / Kim, U.-H., Lee, S.-B., Park, N.-Y., Kim, S. J., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2022. High-Energy-Density Li-Ion Battery Reaching Full Charge in 12 min. *ACS Energy Letters*, Vol. 7, p. 3880.

나노 막대형 일차입자를 갖는 양극재는 우수한 수명 특성 외에도 여러 이점을 갖는데, 그 중 하나는 우수한 배향성으로 인한 뛰어난 율특성이다. 최근 수요가 급증하고 있는 전기차에서 율특성이 우수한 양극재는 매우 중요하데, 이는 빠른 충전 속도를 지원하여 사용자의 편의를 향상시킬 수 있기 때문이다. 한양대 선양국 교수 연구팀은 TEM 분석을 통하여 나노 막대형 양극재가 입자의 중심부터 표면까지 리튬이온이 직선상으로 이동할 수 있는 빠른 이동 경로를 제공한다는 것을 발견하였다. 그림 41은 이러한 리튬이온의 이동 경로 도식화와 그로 인한 리튬이온 이동도 및 율특성 향상을 보여준다.

한양대 선양국 교수 연구팀은 일차입자가 무작위로 배열된 일반적인 양극재와 달리, 일차입자의 배향성이 우수한 나노 막대형 일차입자를 가진 양극재의 경우 사이클 과정에서 리튬이온의 이동이 원활하여 율특성이 향상될 것이라 예상하였다. 예상한 바와 같이 일반적인 양극재인 NCA93 소재에 비하여 일차입자가 막대형을 가지며, 입자의 중심으로부터 표면까지 리튬이온의 이동 경로가 직선상으로 쭉 뻗어있는 B-NCA93 소재는 상대적으로 더 우수한 율특성을 가지는 것이 확인되었다. 일차입자의 크기가 더 작은 형태의 나노 막대형 일차입자를 갖는 Nb-NCA93 소재의 경우에는 더욱 우수한 이온 이동도 및 율특성을 갖는 것이 확인되는데, 이는 나노 막대형 일차입자의 우수한 율특성을 보여주는 결과이다.

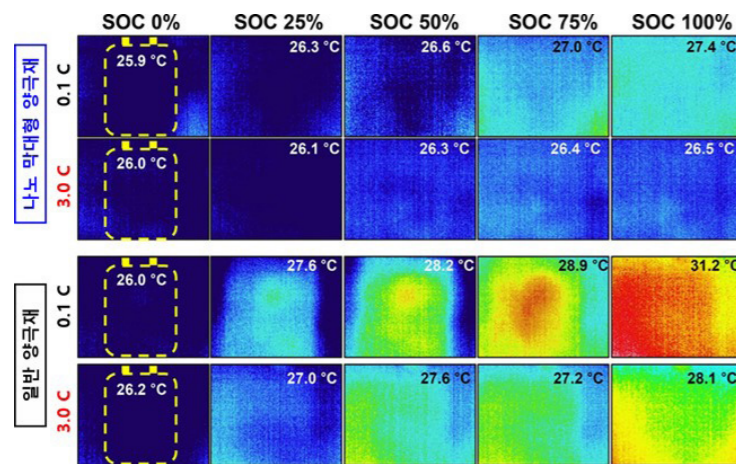
그림 42 일차입자 형상에 따른 고니켈계 양극재의 열적 안정성 비교



출처: Kim, U.-H., Jun, D.-W., Park, K.-J., Zhang, Q., Kaghazchi, P., Aurbach, D., Major, D. T., Goobes, G., Dixit, M., Leifer, N., Wang, C. M., Yan, P., Ahn, D., Kim, K.-H., Yoon, C. S., & Sun Y.-K. 2018. Pushing the Limit of Layered Transition Metal Oxide Cathodes for High-energy Density Rechargeable Li ion Batteries. *Energy & Environmental Science*, Vol. 11, p. 1271.

또 다른 나노 막대형 양극재의 이점으로는 우수한 열적 안정성이 있다. 최근 전기차 화재사고가 많은 주목을 받으면서, 고니켈계 양극재의 열적 안정성이 중요한 이슈로 떠오르고 있다. 한양대 선양국 교수 연구팀은 다양한 조성의 양극재 LNO, NCM900505, NCM801505에 고산화가수를 갖는 도펀트인 W를 도핑하여 나노 막대형 일차입자를 갖도록 만든 뒤, Differential Scanning Calorimetry(DSC) 분석을 통하여 열적 안정성을 비교하였다. 분석 결과 W 도핑을 통한 일차입자 나노 막대화는 발열이 시작되는 온도를 LNO 기준 약 9.9 °C, NCM900505 기준 약 10.5 °C, NCM851505 기준 약 25.2 °C 향상시킴과 동시에 방출되는 총 열량을 크게 감소시키는 것이 확인되었다(그림 42). 이는 입자 내부의 미세균열 형성 및 전해질 침투가 억제되어 발열을 일으키는 여러 부반응들이 억제되기 때문이다.

그림 43 일차입자 형상에 따른 충전 과정에서의 파우치형 셀 온도 변화 비교



출처: Kim, U.-H., Lee, S.-B., Park, N.-Y., Kim, S. J., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2022. High-Energy-Density Li-Ion Battery Reaching Full Charge in 12 min. ACS Energy Letters, Vol. 7, p. 3880.

뿐만 아니라 한양대 선양국 교수 연구팀은 열 발생량이 많은 급속 충전 조건에서 실제 셀 구동 중 일반 양극재와 나노 막대형 양극재의 열 발생을 비교하기 위해 800 mAh의 대형 파우치형 셀을 제작하여 적외선 온도계를 통하여 온도 변화를 측정하였다. 그 결과, 일반 양극재인 NCA93 기반의 셀은 0.1 C 전류밀도로 완충 시 온도가 기준 대비 약 1.5 °C 증가한 것에 반하여 나노 막대형 양극재인 Nb-NCA89 소재의 경우 온도 증가가 0.5 °C에 그치는 것을 확인할 수 있었다. 3 C의 빠른 충전 조건에서

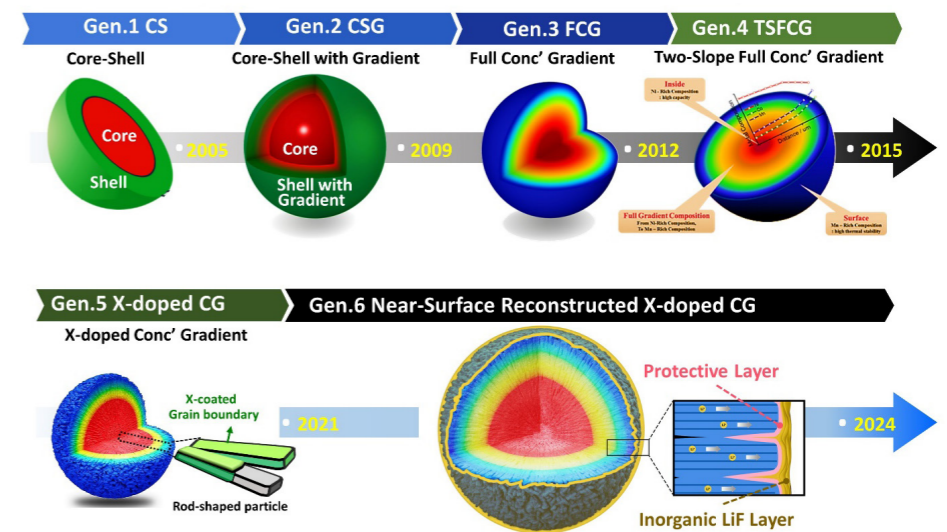
도 측정된 결과, NCA89 소재는 약 5.2 °C로 크게 증가한 것에 반하여 Nb-NCA89 소재는 약 1.9 °C만 상승한 것을 확인할 수 있다(그림 43). 연구팀은 이러한 열적 안정성 비교실험을 통하여 나노 막대형 일차입자를 가진 양극재의 우수성이 수명 특성에만 국한되지 않고, 열적 안정성 부분에서도 우수한 특성을 보인다는 것을 확인하였다.

4) 농도구배형 양극재 연구

• 농도구배형 양극재 개발 역사 및 개념

한양대학교 선양국 교수 연구팀은 농도구배형 양극재를 세계 최초로 디자인하고 약 20년에 걸쳐 6세대까지 개발시켜 왔으며 현재도 꾸준히 활발한 연구를 진행 중이다. 농도구배형 양극재의 역사를 살펴보면 양극재 연구에 일생을 헌신한 선양국 교수의 몰입의 흔적이 잘 드러난다.

그림 44 농도구배형 양극재 개발 역사



출처: Park, G.-T., Park, N.-Y., Ryu, H.-H., Sun, H. H., Hwang, J.-Y., & Sun, Y.-K. 2024. Nano-rods in Ni-rich Layered Cathodes for Practical Batteries. Chemical Society Reviews, Vol. 53, p. 11462.

농도구배형 양극재 개발 역사의 시작은 2005년에 세계 최초로 도입한 1세대 CS(Core-Shell) 양극재로, 농도구배형 양극재를 개발하면서 착안한 근본 아이디어를 가장 잘 보여주는 것이 바로 1세대 양극재의 구조이다. 전 세대에 걸쳐 농도구배형 양극재는 기본적으로 core 부에는 높은 용량을 위해 Ni 함량이 높은 조성으로 구성하였고, shell 부에는 우수한 열적 안정성을 위해 Mn 함량이 높은 조성으로 구성하여 입자 표면의 불안정한 Ni^{4+} 이온과 전해질의 부반응을 최소화면서 core 부를 보호하도록 설계되었다. 하지만 1세대의 CS 양극재 디자인은 core 부와 shell 부의 계면을 기점으로 화학 조성이 급격하게 변화하여 계면의 결정격자 불일치로 인해 core 부와 shell 부 사이에서 물리화학적인 계면 분리가 발생하는 문제가 있었다.

화학 조성이 급변하는 CS 디자인의 단점을 해결하기 위해 core 부와 shell 부를 점진적으로 연결해 줄 수 있도록 전이 금속 농도구배를 주어 농도구배형 2세대 CSG(Core-Shell Concentration Gradient) 디자인을 개발하였다. 이후 농도구배형 3세대 FCG(Full Concentration Gradient) 디자인을 개발하여 입자 중심에서부터 표면까지 전반에 걸쳐 완전한 농도구배를 주어 농도구배 디자인을 확장하였다.

농도구배형 양극재에서 공통적으로 나타나는 특징 중 하나가 나노 막대 형태의 입자 형태이다. 하지만 1세대, 2세대 양극재가 개발되었을 때는 성능 향상의 주원인이 농도구배라는 내부 화학 조성 변화에 초점이 맞춰져 있어서 나노 막대에 대한 깊은 논의가 없었다. 3세대로 넘어와서는 최초로 나노 막대 형태를 갖는 입자들의 crystallographic texture을 입증하였는데, 이 때문에 3세대는 의미가 큰 농도구배형 양극재 디자인이다. 특히 3세대 FCG 양극재는 확장된 농도구배로 인하여 1세대, 2세대에 비하여 더 긴 나노 막대형 입자를 가지며, 이러한 미세구조에 의해 사이클 중 입자 내부에 미세균열 발생이 최소화되어 우수한 장기 수명 특성을 보였다.

그러나 3세대 FCG 디자인은 전체 Ni 함량을 늘리는 데에 제한이 있어 Ni 80% 이상을 달성하기 어려워 개발한 것이 4세대 TSFCG(Two-Slope Full concentration Gradient) 양극재이다. TSFCG 양극재는 FCG 디자인에 비해 내부는 더 완전한 농도구배를 갖도록 하고, 표면부에는 더 가파른 농도구배를 하나 더 추가함으로써 평균 Ni 함량을 극도로 끌어올리는 형태의 구조를 갖는다.

농도구배형 양극재는 우수한 성능을 보이며, 합성 공정이 기존 제조 라인을 쉽게 대체할 수 있다는 특징은 농도구배형 양극재를 산업계에서 쉽게 사용할 수 있게 해주었다. 하지만 고온 소성 과정 중에 발생하는 전이 금속의 상호 확산으로 인하여 기존에 설계한 전이 금속 농도구배가 완만해지거나 소멸될 수 있다는 문제가 존재하였다. 또한 소성 과정에서 온도 제어가 제대로 되지 않는다면 농도구배형

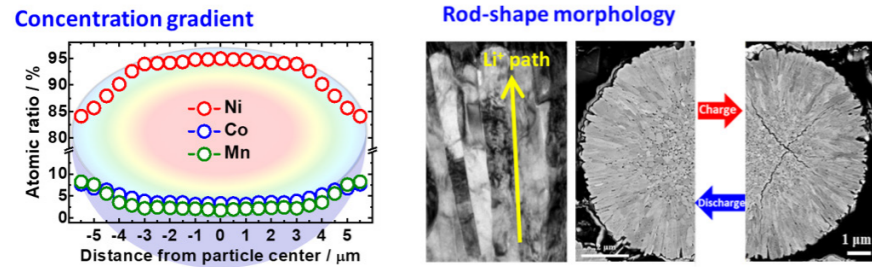
양극재의 고유한 특징인 나노 막대형 입자입자가 형성되는 것이 아닌 불규칙한 다각형 입자입자가 형성될 수 있다는 문제도 확인되었다.

하지만 5세대 X-doped CG(X-doped Concentration Gradient) 소재를 개발하면서 앞선 고온 소성 시 발생할 수 있는 입자입자 형성 및 농도구배에서의 문제들을 해결할 수 있게 되었다. 앞서 설명한 바와 같이 고산화가수 도펀트를 사용하는 경우 도펀트가 grain boundary를 따라 입자입자 표면에 존재하여 입자가 조대화되는 현상을 억제해준다. 뿐만 아니라 선양국 교수 연구팀은 고산화가수 도펀트가 농도구배를 잘 유지해준다는 것을 발견하였다. 이는 계면에 존재하는 도펀트가 인접한 입자들 사이에서 발생하는 전이 금속 확산을 지연시킴으로써 농도구배를 더 잘 유지할 수 있게 해주기 때문이다.

농도구배형 양극재의 가장 최근 세대인 6세대 Near-Surface Reconstructed X-doped Concentration Gradient 소재는 Co를 녹인 수용액에 5세대 양극재를 넣고 수세를 진행한 후에 F 코팅을 진행하여 양극재 표면의 잔류리튬을 제거함과 동시에 Co, F 이중 코팅층을 형성한 소재이다. 형성된 이중 코팅층은 불안정한 고니켈계 양극재 표면을 보호함으로써 사이클 중 가스 발생을 막아 셀이 부풀어오르는 스웰링 현상을 억제하고, 표면부에서 저항으로 작용하는 불순물층의 형성을 완화시켜준다. 6세대 양극재는 에너지밀도, 수명, 내구성 및 안정성의 모든 측면에서 우수한 특성을 보여 실제 산업계에 응용되기에 아주 적합한 소재로 평가받고 있다.

농도구배형 전구체를 디자인할 때는 core 및 shell 부의 두께, 농도구배의 조성 및 기율기 등 매우 다양한 변수가 존재한다. 또한 소성체를 제조할 때도 소성 온도 등 최적의 조건을 파악하는 것이 쉽지 않다. 이러한 어려움에도 불구하고 이전 세대들에서 나타나는 문제점들을 하나씩 해결해 나가면서 6세대 양극재까지 개발해 왔다. 한양대학교 선양국 교수 연구팀은 수많은 성공과 실패를 반복하면서도, 실제 응용이 가능한 완벽한 소재를 개발하겠다는 일념으로 사소한 변수 하나도 간과하지 않고 심혈을 기울이며 연구를 이어오고 있다.

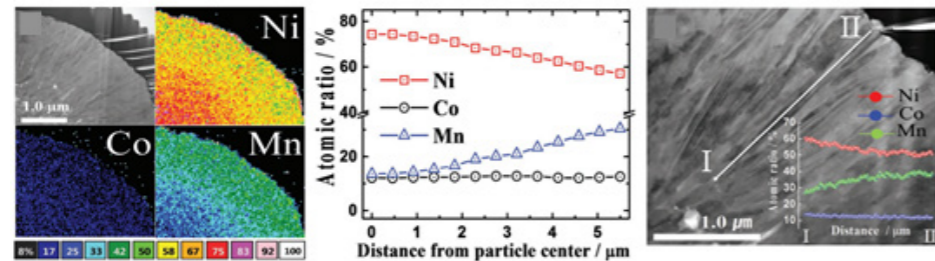
그림 45 농도구배형 양극재의 특징



출처: Park, G.-T., Park, N.-Y., Ryu, H.-H., Sun, H. H., Hwang, J.-Y., & Sun, Y.-K. 2024. Nano-rods in Ni-rich Layered Cathodes for Practical Batteries. *Chemical Society Reviews*, Vol. 53, p. 11462.

그림 45는 2세대 CSG 양극재의 농도구배 디자인의 개념을 담은 실제 Electron Probe Micro Analysis(EPMA) 데이터와, 나노 막대형 일차입자의 TEM 및 SEM 이미지를 보여준다. 농도구배형 양극재의 특징인 배향성 있는 일차입자 구조로 인하여 양극재 열화의 주된 원인인 미세균열 발생이 충전 후 입자의 중심부에만 국부적으로 발생한 것을 확인할 수 있다.

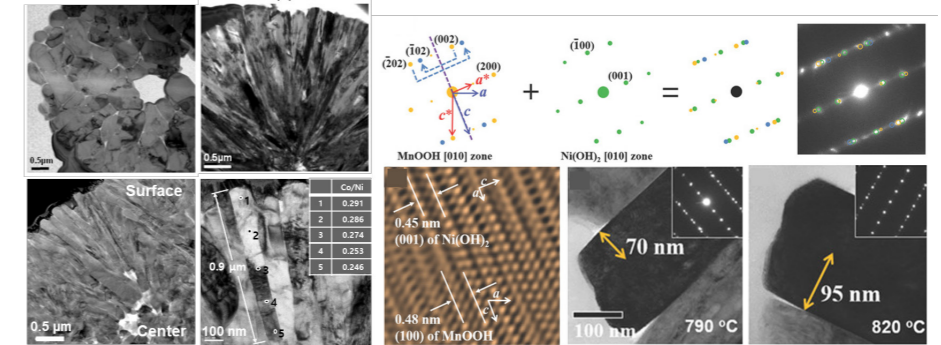
그림 46 농도구배형 3세대 양극재의 특징



출처: Kim, U.-H., Lee, E.-J., Yoon, C.-S., & Sun, Y.-K. 2016. Compositionally Graded Cathode Material with Long-Term Cycling Stability for Electric Vehicles Application. *Advanced Energy Materials*, Vol. 6, p. 1601417.

농도구배형 3세대 FCG 양극재의 concept에 따른 실제 실험 데이터는 위와 같다(그림 46). TEM-EDS 분석을 통해 Ni, Co, Mn이 입자 전반에 걸쳐 농도구배 형태로 분포하며, EPMA(Electron Probe Micro Analysis) 분석을 통해 이를 수치화하였다. 입자의 표면부 위주로 농도구배가 존재하는 2세대 양극재와는 다르게, 3세대 양극재는 입자의 중심에서부터 표면에 이르기까지 전반적으로 농도구배가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

그림 47 농도구배형 양극재에서 확인되는 나노 막대형 일차입자의 결정구조 분석

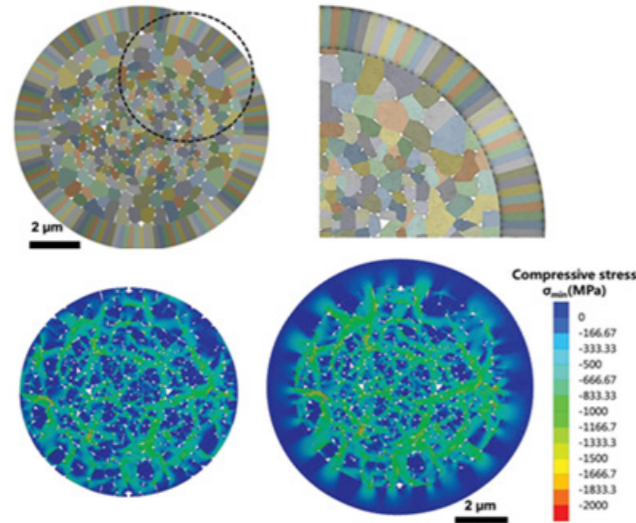


출처: Noh, H.-J., Chen, Z., Yoon, C.-S., Lu, J., Amine, K., & Sun, Y.-K. 2013. Cathode Material with Nanorod Structure—An Application for Advanced High-Energy and Safe Lithium Batteries. *Chemistry of Materials*, Vol. 25, p. 2109. / Yoon, C.-S., Kim, S.-J., Kim, U.-H., Park, K.-J., Ryu, H.-H., Kim, H.-S., & Sun, Y.-K. 2018. Microstructure Evolution of Concentration Gradient Li[Ni0.75Co0.10Mn0.15]O2 Cathode for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, Vol. 28, p. 1802090.

농도구배형 양극재가 갖는 중요한 특징인 나노 막대형 일차입자는 전구체 합성 단계인 공침 합성 단계에서 기인하며, 소성 후 양극재의 최종 미세구조에 영향을 미친다. 이는 전이 금속의 농도가 점진적으로 변화하며 공침되는 과정에서 일차입자가 방사형의 배향으로 성장하기 때문이다. 추가적으로, HR-TEM을 통한 농도구배형 전구체의 결정구조 분석 결과, 입자 표면부에서 높은 Mn 함량으로 인하여 형성된 MnOOH 상이 Ni(OH)₂ 상과 함께 공존하는 것이 확인되었다(그림 47). 이러한 MnOOH 상의 존재는 소성 과정에서 나노 막대형 일차입자의 조대화 현상을 억제하는 역할을 하는 것으로 확인되었다.

• 농도구배형 양극재의 성능 및 특성

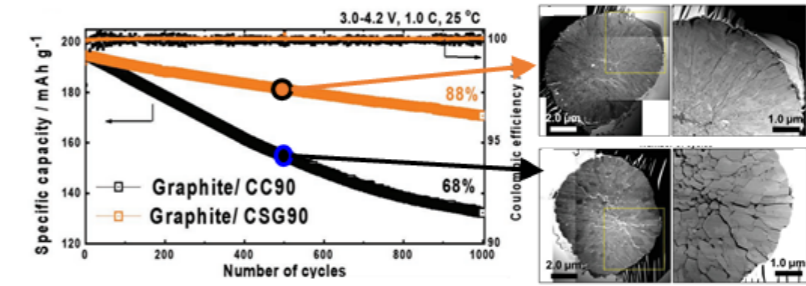
그림 48 충전 상태의 일반 양극재 및 농도구배형 양극재의 tensile stress 분포 비교



출처: Kim, U.-H., Ryu, H.-H., Kim, J.-H., Mucke, R., Kaghazchi, P., Yoon, C.-S., & Sun, Y.-K. 2019. Microstructure-Controlled Ni-Rich Cathode Material by Microscale Compositional Partition for Next-Generation Electric Vehicles. *Advanced Energy Materials*, Vol. 9, p. 1803902.

농도구배형 양극재의 미세균열 형성 억제 메커니즘을 확인하기 위하여 충·방전 과정에서 XRD로 측정된 격자 상수의 변화를 기반으로 완전 충전 상태에서의 입자 내 응력 분포를 계산하였다. 계산 결과에 따르면, 완전 충전 상태의 농도구배형 양극재는 입자 전체를 감싸는 shell 부가 core 부를 압축하여 일반 양극재에 비해 더 작은 core 부 인장 응력을 보였다(그림 48). 앞서 설명한 바와 같이 다입자형 양극재에서 인장 응력은 미세균열을 발생시키는 원인이 된다. 따라서 이러한 시뮬레이션 결과는 막대형 일차입자로 구성된 농도구배형 양극재의 미세구조가 입자 내부의 미세균열 형성을 효과적으로 억제할 수 있음을 의미한다.

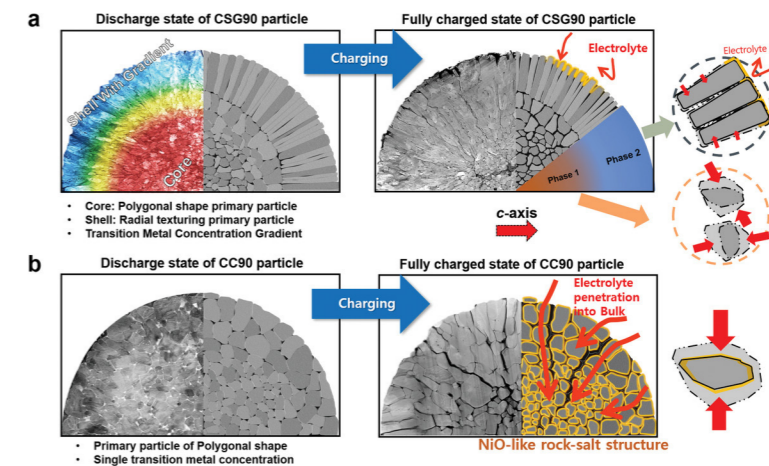
그림 49 일반 양극재와 농도구배형 양극재의 수명 특성 비교



출처: Kim, U.-H., Ryu, H.-H., Kim, J.-H., Mucke, R., Kaghazchi, P., Yoon, C.-S., & Sun, Y.-K. 2019. Microstructure-Controlled Ni-Rich Cathode Material by Microscale Compositional Partition for Next-Generation Electric Vehicles. *Advanced Energy Materials*, Vol. 9, p. 1803902.

일반 양극재와 농도구배형 양극재의 장기 수명 특성을 비교하기 위해 흑연을 음극으로 하여 풀셀을 구동시켰다. 1000 사이클 이후 일반 양극재는 약 68%의 용량 유지율을 보이는 반면, 농도구배형 양극재는 약 88%의 높은 수명 특성을 보여준다. 500 사이클 이후의 풀셀을 해체하여 회수한 양극의 단면을 확인해 본 결과, 일반 양극재는 일차입자를 따라 형성된 심각한 미세균열이 입자 표면까지 이어지는 것이 확인되었다. 이에 반하여 농도구배형 양극재의 경우 약간의 미세균열이 입자 중심부에만 국부적으로 분포되어 있었다(그림 49).

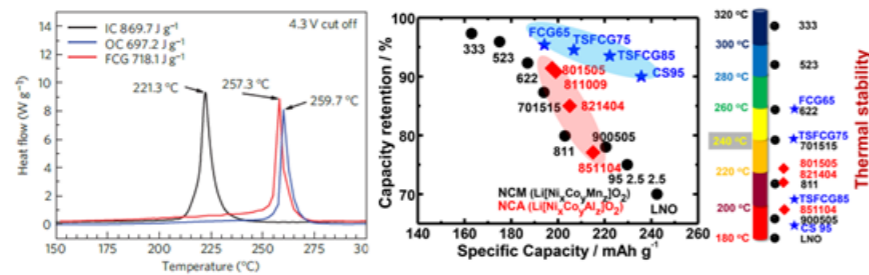
그림 50 일반 양극재와 농도구배형 양극재의 미세균열 형성 및 부반응 발생 정도 비교



출처: Kim, U.-H., Ryu, H.-H., Kim, J.-H., Mucke, R., Kaghazchi, P., Yoon, C.-S., & Sun, Y.-K. 2019. Microstructure-Controlled Ni-Rich Cathode Material by Microscale Compositional Partition for Next-Generation Electric Vehicles. *Advanced Energy Materials*, Vol. 9, p. 1803902.

그림 50은 앞선 그림 49의 장기 사이클 결과를 설명하기 위한 일반 양극재와 농도구배형 양극재의 입자 내부 미세균열 형성 및 그로 인한 부반응 발생 정도를 보여준다. 일반적인 양극재(CC90)는 미세 균열을 통해 전해질이 입자 내부로 침투하게 되면 입자 전반에 걸쳐 부반응이 발생하며, 이로 인해 형성된 NiO-like rock-salt 불순물층이 양극재의 성능을 저하시킨다. 하지만, 농도구배형 양극재의 나노 막대형 일차입자는 충·방전 과정에서 발생하는 결정구조의 수축 및 팽창으로 인한 입자 내부의 응력을 효과적으로 분산시킬 수 있으며, 그 결과 입자 내부의 미세균열 형성을 억제하여 전해질이 침투하는 것을 막아준다. 뿐만 아니라, 표면부의 낮은 Ni 조성으로 인하여 부반응이 억제되어 양극재의 열화 관점에서 볼 때 물리적으로 미세균열을 억제할 뿐만 아니라, 화학적으로도 표면부에서 발생하는 부반응을 억제하는 효과가 있다.

그림 51 농도구배형 양극재의 열적 안정성 개선



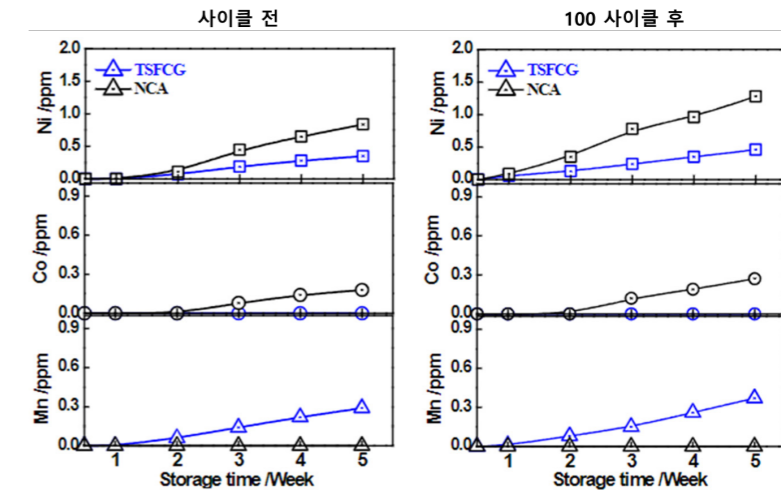
출처: Sun, Y.-K., Chen, Z., Noh, H.-J., Lee, D.-J., Jung, H.-G., Ren, Y., Wang, S., Yoon, C.-S., Myung, S.-T., & Sun, Y.-K. 2012. Nanostructured High-energy Cathode Materials for Advanced Lithium Batteries. *Nature Materials*, Vol. 11, p. 942. / Yoon, C.-S., Park, K.-J., Kim, U.-H., Kang, K.-H., Ryu, H.-H., & Sun, Y.-K. 2017. High-Energy Ni-Rich Li[Ni_xCo_yMn_{1-x-y}]O₂ Cathodes via Compositional Partitioning for Next-Generation Electric Vehicles. *Chemistry of Materials*, Vol. 29, p. 10436.

농도구배형 양극재의 또 다른 특징은 열적 안정성이 우수하다는 것이다. 한양대학교 선양국 교수 연구팀은 바깥 조성(Outer composition: OC)을 NCM701020으로, 내부 조성(Inner composition: IC)을 NCM861004로 디자인하여 농도구배형 3세대 FCG NCM751015 양극재를 개발하였다. 농도구배형 양극재의 우수한 열적 안정성을 확인하기 위하여 본 양극재의 바깥 및 내부 조성과 동일한 전체 조성을 갖는 두 양극재를 합성한 후, 3가지 양극재에 대해 DSC 분석을 진행하였다. DSC 분석 결과 농도구배형 양극재 FCG NCM751015의 열적 안정성은 Ni 함량이 5% 정도 낮은 NCM701020 양극재와 유사한 수준의 열적 안정성을 보이는 것이 확인되었다(그림 51). 농도구배형 양극재는 충전 시 일반

양극재에 비하여 미세균열이 억제되어 주로 양극재의 외각부와 전해질이 접촉하여 발열 반응이 발생하기 때문에 외각부와 동일한 조성을 갖는 양극재와 비슷한 열적 안정성을 보인다.

여러 Ni 함량을 갖는 일반 양극재 및 농도구배형 양극재들의 열적 안정성, 용량 및 수명 특성을 비교하였을 때, 농도구배형 양극재들이 전체적으로 우수한 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이러한 특성들은 전기차에 사용될 양극재로서 가져야 할 핵심적인 특성들로, 농도구배형 디자인의 전기차용 양극재로서 탁월한 적합성을 입증하는 결과이다.

그림 52 일반 양극재와 농도구배형 양극재의 사이클 전후 저장 일수에 따른 전이 금속 용출 정도 비교



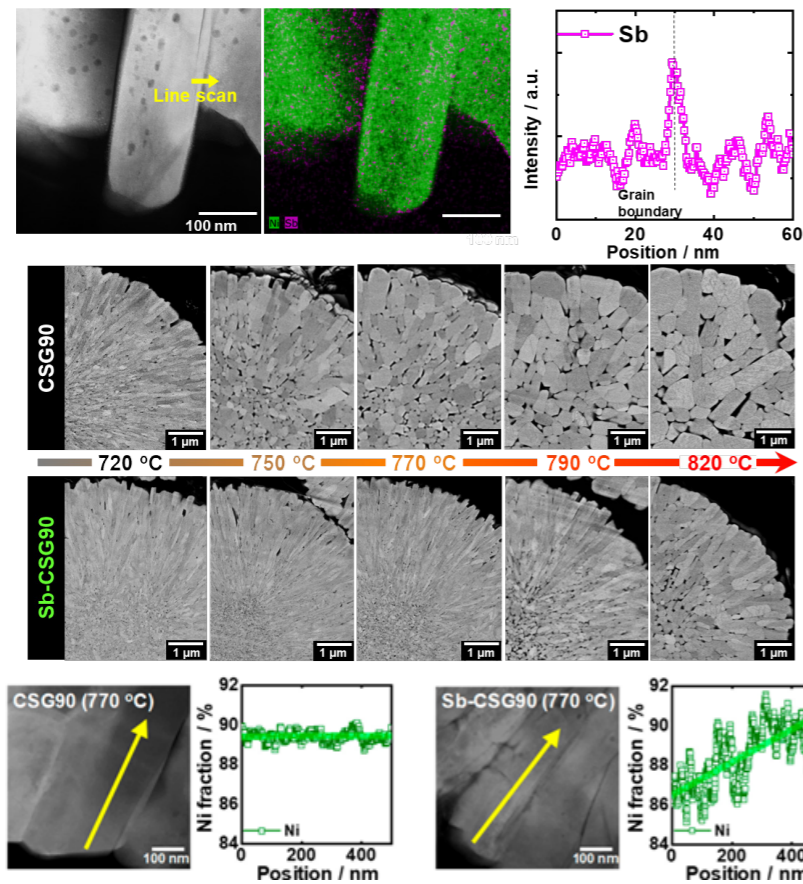
출처: Lee, J.-H., Yoon, C.-S., Hwang, J.-Y., Kim, S.-J., Maglia, F., Lamp, P., Myung, S.-T., & Sun, Y.-K. 2016. High-energy-density Lithium-ion Battery Using a Carbon-nanotube-Si Composite Anode and a Compositionally Graded Li[Ni_{0.85}Co_{0.05}Mn_{0.10}]O₂ Cathode. *Energy & Environmental Science*, Vol. 9, p. 2152.

그림 52는 농도구배형 양극재의 표면부 전이 금속 용출 억제 효과를 설명하기 위하여 사이클 전후로 일반 양극재인 NCA851104와 농도구배형 4세대 양극재인 TSFCG NCM850515가 전해질에 노출되었을 때 전이 금속 용출 정도를 비교한 것이다. 먼저, 일반 양극재의 경우 사이클 전 양극을 5주 저장하였을 때 약 0.8 ppm의 Ni이, 사이클 후에는 약 1.3 ppm의 Ni이 용출되는 것을 확인할 수 있다. 사이클 후 Ni의 용출이 증가한 것은 양극재 표면 결정구조가 열화되었기 때문인데, 전이 금속 용출이 발생하면 양극재 표면 저항이 증가할 뿐만 아니라 음극에도 전착되어 SEI 층을 파괴하고 리튬이온

의 확산을 방해하게 된다. 반면, 농도구배형 양극재의 경우 사이클 전에는 약 0.3 ppm의 Ni이 용출되었으며, 사이클 후에도 0.5 ppm 이하의 Ni이 용출되는 것을 확인할 수 있다. Co 역시 농도구배형 양극재가 일반 양극재에 비해 용출이 적다. Mn 용출의 경우 농도구배형 양극재가 일반 양극재에 비해 더 많이 일어나는 것을 확인할 수 있는데, 이는 표면부의 높은 Mn 함량 때문이며 그 수치가 0.3 ppm 정도로 Ni의 용출에 비해 작아 상대적으로 그 효과가 미미하다. 이러한 결과는 농도구배형 양극재의 표면부 전이 금속 용출 억제 효과를 보여주는 직접적인 증거가 된다.

• 농도구배형 5세대 양극재 개발

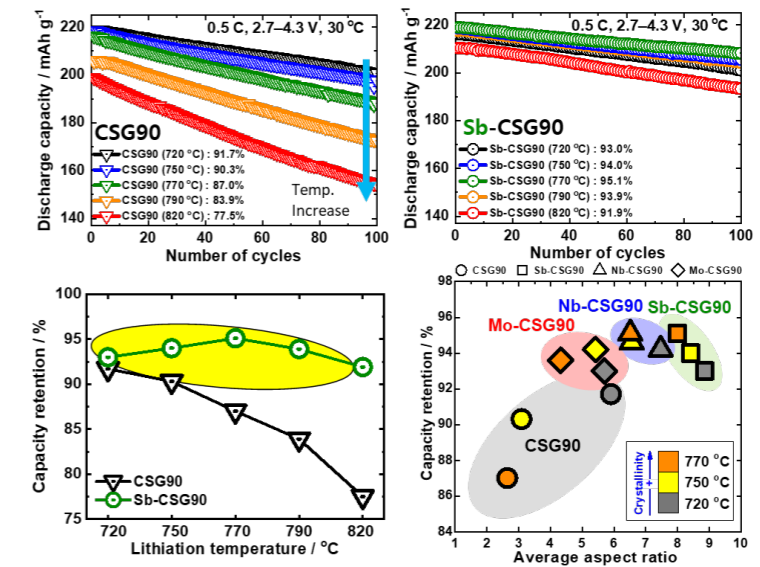
그림 53 5세대 농도구배형 양극재의 특징



출처: Park, N.-Y., Ryu, H.-H., Kuo, L.-Y., Kaghazchi, P., Yoon, C.-S., & Sun, Y.-K. 2021. High-Energy Cathodes via Precision Microstructure Tailoring for Next-Generation Electric Vehicles. ACS Energy Letters, Vol. 6, p. 4195.

5세대 농도구배형 양극재인 X-doped CG는 농도구배형 양극재에 Ta⁵⁺, Sb⁵⁺, Nb⁵⁺, W⁶⁺ 이온과 같이 sintering inhibitor 역할을 하는 고산화가수 도펀트를 첨가한 양극재로, 본래 농도구배형 양극재의 특징인 나노 막대형 일차입자 형상을 더욱 잘 유지할 수 있도록 설계하였다. 그림 53은 Sb를 도핑한 농도구배형 양극재의 TEM-EDS mapping 및 line scan, 그리고 Sb 도핑 유무에 따른 농도구배형 양극재의 소성 온도별 양극재 단면 이미지를 보여준다. 일반적인 양극재와 같이, 농도구배형 양극재에서도 고산화가수 도펀트인 Sb를 도핑하였을 때 일차입자의 조대화가 억제되는 것을 확인할 수 있다. 흥미로운 것은 일차입자의 크기가 커지는 것이 억제될 뿐만 아니라, 전구체 단에서 만들어진 농도구배가 더 높은 소성 온도에서도 잘 유지된다는 것이다. 동일한 소성 온도에서 소성한 CSG90 및 Sb-doped CSG90 소재의 표면부를 TEM-EDS를 통하여 분석한 결과, Sb를 도핑한 소재에서 Ni의 농도구배가 더 잘 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이는 소성 시 grain boundary에 존재하는 Sb가 전이 금속의 상호 확산을 억제하여 기존에 디자인한 농도구배를 더 잘 유지시켜주기 때문이다.

그림 54 도핑 유무 및 소성 온도에 따른 5세대 농도구배형 양극재의 성능 비교

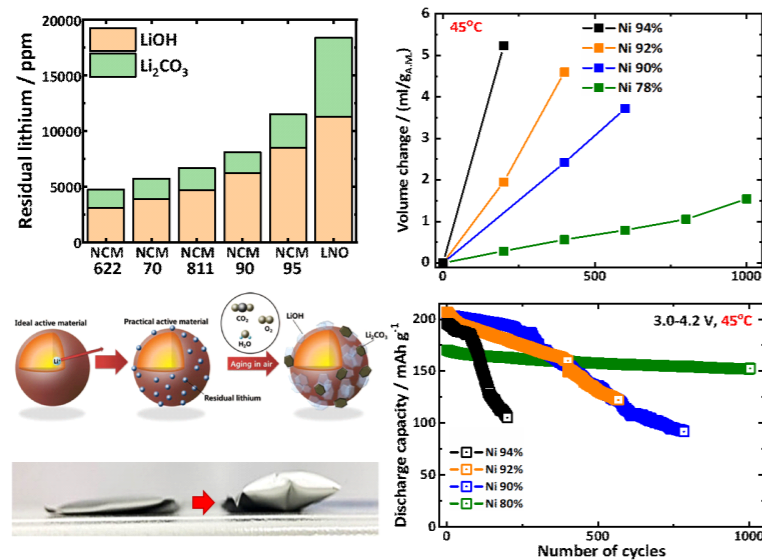


출처: Park, N.-Y., Ryu, H.-H., Kuo, L.-Y., Kaghazchi, P., Yoon, C.-S., & Sun, Y.-K. 2021. High-Energy Cathodes via Precision Microstructure Tailoring for Next-Generation Electric Vehicles. ACS Energy Letters, Vol. 6, p. 4195.

소성 온도 범위 전반에 걸쳐 미세구조의 형상 및 농도구배를 잘 유지하는 Sb 도핑된 농도구배형 양극재가 전기화학 평가에서도 더 우수한 용량 및 수명 특성을 유지하는 것을 확인할 수 있었다(그림 54). 이에 반하여 도핑을 하지 않은 농도구배형 양극재에서는 소성 온도에 크게 영향을 받아 특정 온도 이상에서 용량 및 수명 특성이 급격히 저하되는 현상을 보였다. 이러한 효과는 Sb에 국한되지 않고, 또 다른 고산화가수 도펀트인 Mo 및 Nb에서도 동일하게 적용되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 정확한 온도 제어가 어려운 실제 대규모 산업계에서도 5세대 농도구배형 양극재가 충분히 적용될 수 있는 소재라는 것을 입증해 준다.

5) 코팅 및 수세 전략을 통한 부반응 억제 연구

그림 55 Ni 함량에 따른 잔류리튬 수치와 이로 인한 가스 발생 및 장기 수명 특성 비교

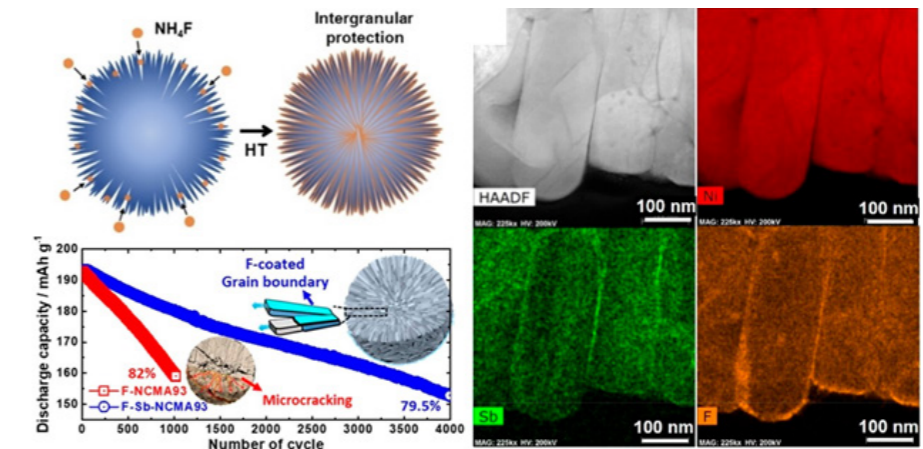


출처: Cho, D.-H., Jo, C.-H., Cho, W., Kim, Y.-J., Yashiro, H., Sun, Y.-K., & Myung, S.-T. 2014. Effect of Residual Lithium Compounds on Layer Ni-Rich Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O₂. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 161, p. A920.

한양대 선양국 교수 연구팀은 나노 막대형 일차입자 설계를 통하여 고니켈계 양극재가 겪는 미세 균열로 인한 성능 저하를 크게 완화시킬 수 있었다. 하지만 잔류리튬으로 인하여 수명 특성이 저하되는 문제는 여전히 해결해야 할 문제로 남아있었다. 고니켈계 양극재 사용 시 전지 성능에 큰 악영향을

끼치는 것 중 하나는 잔류리튬으로 인한 부반응이다. 일반적으로 니켈 함량이 증가할수록 소성 온도를 낮추게 되는데, 그로 인하여 양극재 결정구조 내부로 미처 들어가지 못한 잔류리튬인 Li₂CO₃ 및 LiOH가 표면부에 많이 쌓이게 된다. 이들 중 Li₂CO₃는 충-방전 과정에서 부반응을 거쳐 CO₂ 가스를 형성한다. 이에 따라 전지가 팽창하여 급격한 수명 특성 저하 및 전지 폭발이 발생할 수 있다. 또한 전극 제조 시 양극재를 용매에 녹이게 되는데, 잔류리튬인 LiOH로 인해 용액의 염기화가 발생한다. 염기화된 용액을 바인더와 섞는 경우 겔(gel)화가 진행되는데, 겔화를 통해 굳어버린 슬러리는 전극 제작에 사용할 수 없게 된다. 따라서 잔류리튬으로 인한 성능 감소 및 전지 생산에 대한 악영향을 완화하기 위한 방법이 필요하다.

그림 56 TEM-EDS를 통한 일차입자 경계부 F 코팅층 분석 및 F 코팅층으로 인한 수명 특성 향상

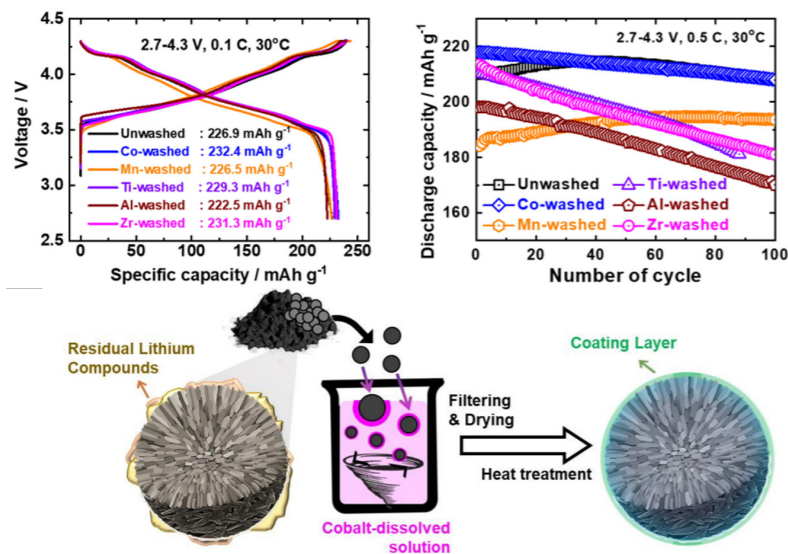


출처: Park, N.-Y., Ryu, H.-H., Park, G.-T., Noh, T. C. & Sun, Y.-K. 2021. Optimized Ni-Rich NCMA Cathode for Electric Vehicle Batteries. Advanced Energy Materials, Vol. 11, p. 2003767. / Park, N.-Y., Kim, M.-C., Han, S.-M., Park, G.-T., Kim, D.-H., Kim, M.-S., & Sun, Y.-K. 2024. Mechanism Behind the Loss of Fast Charging Capability in Nickel-Rich Cathode Materials. Angewandte Chemie International Edition, Vol. 63, e202319707.

잔류리튬으로 인한 부반응을 개선하기 위한 방법 중 하나는 양극재 표면에 코팅층을 형성하여 잔류리튬과 전해질이 맞닿는 것을 방지하는 방법이다. 이러한 조건에 부합하는 우수한 코팅 소스를 찾기 위하여 한양대 선양국 교수 연구팀은 많은 실험을 진행하였다. 그 결과, 고니켈계 양극재에 소량의 F를 코팅하였을 때 장기 수명 특성이 크게 개선되는 것을 발견하였다.

이러한 성능 개선의 원인을 파악하고자 연구팀은 수많은 고도 분석을 진행하였다. 먼저, TEM-EDS 분석을 통하여 F를 코팅층으로 사용하는 경우 양극재의 표면뿐만 아니라, 입자 내부에 존재하는 일차입자의 표면까지 균일하게 코팅된다는 것을 확인하였다(그림 56). 다입자 양극재는 이차입자 하나가 수많은 일차입자로 구성되어 있으며, 사이클이 진행될수록 입자 내부에 미세균열이 발생하고, 미세 균열을 따라 전해질이 침투하여 일차입자의 표면을 열화시킨다. 따라서 일반적인 코팅 방식과 같이 이차입자 표면에만 코팅층을 형성할 경우 입자 내부에서 발생하는 부반응을 막지 못하여 양극재 성능 향상에 한계가 존재한다. 그러나 F 코팅과 같이 입자 내부의 일차입자 표면까지 균일하게 코팅층을 형성하는 경우, 사이클이 진행되어 입자 내부에 미세균열이 발생하여 전해질이 입자 내부로 침투하더라도 부반응이 발생하는 것을 효과적으로 억제할 수 있게 된다.

그림 57 코팅 소재 최적화 실험 및 Co를 활용한 수세 방법

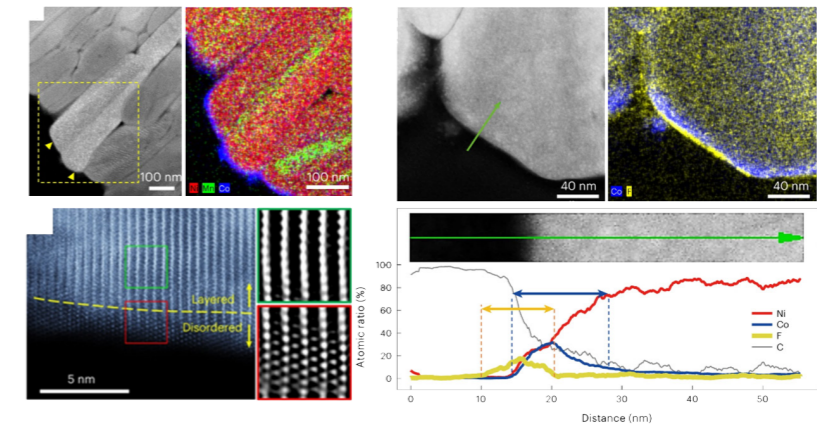


출처: Ryu, H.-H., Lim, H.-W., Lee, S.-G., & Sun, Y.-K. 2024. Near-surface Reconstruction in Ni-rich Layered Cathodes for High-performance Lithium-ion Batteries. Nature Energy, Vol. 9, p. 47.

수명 특성 저하를 발생시키는 잔류리튬으로부터 양극재를 보호하는 또 다른 방법은 수세 공정을 통하여 양극재 표면의 잔류리튬을 씻어내는 것이다. 뿐만 아니라 수세 과정에서 양극재 표면에 코팅층을 형성할 수 있는 소스를 함께 사용하는 경우, 표면의 잔류리튬을 제거함과 동시에 균일한 코팅층을 형성

할 수 있다. 한양대 선양국 교수 연구팀은 우수한 고니켈계 양극재를 제조하기 위하여 다양한 수세 코팅 용 소스를 평가하였다. 그 결과, Co를 첨가하여 양극재를 수세하는 경우 잔류리튬을 씻어내는 효과와 더불어 표면에 균일한 코팅층을 만들어 양극재 성능을 크게 개선시킨다는 것을 발견하였다(그림 57).

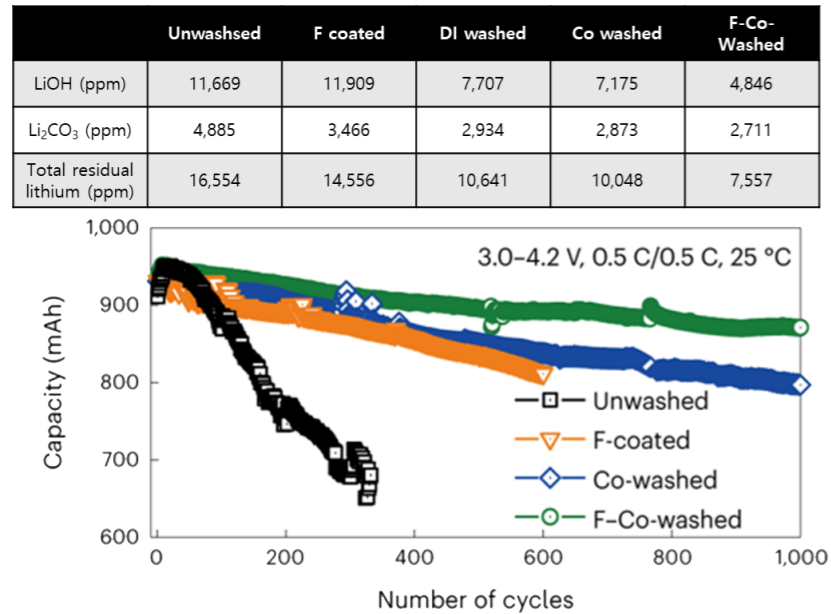
그림 58 TEM 및 TEM-EDS를 통한 Co-F 이중 코팅층 분석



출처: Ryu, H.-H., Lim, H.-W., Lee, S.-G., & Sun, Y.-K. 2024. Near-surface Reconstruction in Ni-rich Layered Cathodes for High-performance Lithium-ion Batteries. Nature Energy, Vol. 9, p. 47.

한양대 선양국 교수 연구팀은 고니켈계 양극재 표면과 전해질 간의 부반응을 더욱 억제시키기 위하여 고니켈계 양극재 표면에 Co를 통한 수세로 1차 코팅층을 형성한 뒤, F 코팅을 추가로 진행하여 Co-F 이중 코팅층을 가진 양극재를 제조하였다. 연구팀은 Co-F 이중 코팅층이 균일하게 형성되었는지 확인하기 위하여 양극재 표면을 TEM 및 TEM-EDS를 통하여 분석하였고, 그 결과 무질서한 (disordered) 결정구조를 갖는 Co 코팅층(파란색) 위에 F 코팅층(노란색)이 이중층을 이루며 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있었다(그림 58).

그림 59 각 소재별 잔류리튬 수치 및 장기 사이클 평가에 따른 성능 비교



출처: Ryu, H.-H., Lim, H.-W., Lee, S.-G., & Sun, Y.-K. 2024. Near-surface Reconstruction in Ni-rich layered Cathodes for High-performance Lithium-ion Batteries. Nature Energy, Vol. 9, p. 47.

한양대 선양국 교수 연구팀은 제조한 Co-F 이중 코팅층을 가진 고니켈계 양극재의 우수성을 평가하기 위하여 두 코팅층의 유무에 따른 양극재들의 잔류리튬 수치를 비교하였다. 그 결과, 이중 코팅층을 갖는 양극재는 매우 낮은 잔류리튬 수치를 갖는 것을 확인할 수 있었는데, 특히나 Co 수세 및 F 코팅을 진행하지 않은 양극재에 비해 50% 이상(9,000 ppm)의 잔류리튬이 감소한 것을 확인할 수 있었다. 각 양극재들의 잔류리튬에 의한 가스 발생 및 그로 인한 성능 저하를 비교하기 위하여 가스로 인한 부피 팽창에 큰 영향을 받는 대면적 파우치형 셀을 제조하였다. Co 수세와 F 코팅을 적용하지 않은 양극재의 경우 높은 잔류리튬과 그로 인한 심각한 가스 발생으로 인하여 수명 특성이 급격하게 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 이에 반하여 Co 및 F 단일 코팅층을 가진 양극재는 상대적으로 개선된 수명 특성을 보였는데, 이는 두 코팅층 모두 가스 발생으로 인한 성능 열화를 일부 막아줄 수 있다는 것을 의미한다. 반면 Co-F 이중 코팅층을 가진 양극재의 경우 두 코팅층의 시너지 효과로 인하여 가스 발생을 더욱 억제하여 단일 코팅한 양극재들보다 우수한 수명 특성을 보이는 것이 확인되었다.

6) 실제 산업에서 응용되는 나노 막대형 양극재

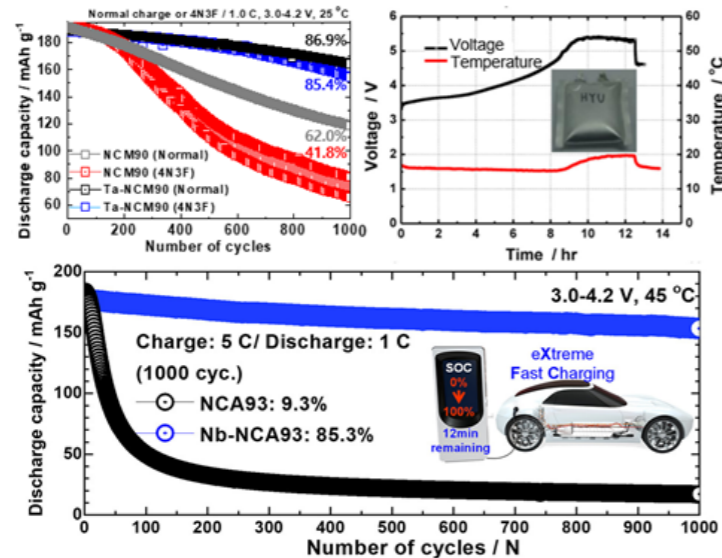
선양국 교수는 국내 전지 연구 분야의 1세대 연구자로, 전지가 국가산업으로 지정되는 등의 인기 연구 주제가 아닌 시절부터 연구를 해왔기 때문에 초반에는 연구비를 유지하는 것은 물론 연구 자체에도 큰 어려움을 겪었다. 하지만 자신의 연구 인생을 바쳐 양극재라는 한 우물만 팠고, 결국에는 양극재 분야 세계 최고의 자리에 도달하였다.

연구뿐만 아니라 지속적인 특허 출원 및 등록을 통해 한국 전지 산업 발전에 큰 기여를 한 선양국 교수는 다수의 특허를 기술 이전하여 학계뿐만 아니라 산업계에도 큰 영향을 미치고 있다. 학계에서 연구된 소재의 특허가 직접적으로 실제 산업계에 적용되어 응용 및 양산됐다는 점은 매우 큰 의미를 시사한다. 특히나 기술 이전한 기술들 중 나노 막대형 일차입자를 갖는 농도구배형 양극재는 선양국 교수의 오랜 연구 끝에 나온 창의적인 아이디어를 실현한 대표적인 성과로 인정받고 있다.

전기차 시장이 더 활발해지기 위해서는 1회 충전으로 약 700 - 800 km의 주행거리를 가져야 하며, 30 - 80% SOC(State of charge) 조건에서 200 - 300 km의 주행거리를 갈 수 있는 에너지가 10분 이내로 급속 충전이 가능해야 한다. 뿐만 아니라 가격 경쟁력도 있어야 하며, 최근 대두되고 있는 전지 화재를 억제하기 위한 thermal propagation delay가 일어나도록 전지 소재 각각의 열적 안정성을 높이는 연구도 많이 진행되고 있다.

전지를 구성하는 여러 소재 가운데 양극재는 전기차 전지 성능에 가장 큰 영향을 미치는 핵심 소재이다. 특히 화학 조성 및 미세구조 엔지니어링을 통해 나노 막대형 일차입자를 갖는 양극재를 활용하였을 때 수명 특성이 증가하여 주행거리가 길어지고, 급속 충전이 가능해지며, 열적 안정성도 높아지는 것이 확인되어 소비자의 기대를 충족시킬 수 있는 양극재로 평가받고 있다.

그림 60 상용화 관점에서 나노 막대형 양극재의 우수성



출처: Kim, U.-H., Lee, S.-B., Park, N.-Y., Kim, S. J., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2022. High-Energy-Density Li-Ion Battery Reaching Full Charge in 12 min. ACS Energy Letters, Vol. 7, p. 3880. / Park, N.-Y., Cho, G., Kim, S.-B., & Sun, Y.-K. 2023. Multifunctional Doping Strategy to Develop High-Performance Ni-Rich Cathode Material. Advanced Energy Materials, Vol. 13, p. 2204291. / Noh, H.-J., Chen, Z., Yoon, C.-S., Lu, J., Amine, K., & Sun, Y.-K. 2013. Cathode Material with Nanorod Structure—An Application for Advanced High-Energy and Safe Lithium Batteries. Chemistry Materials, Vol. 25, pp. 2109.

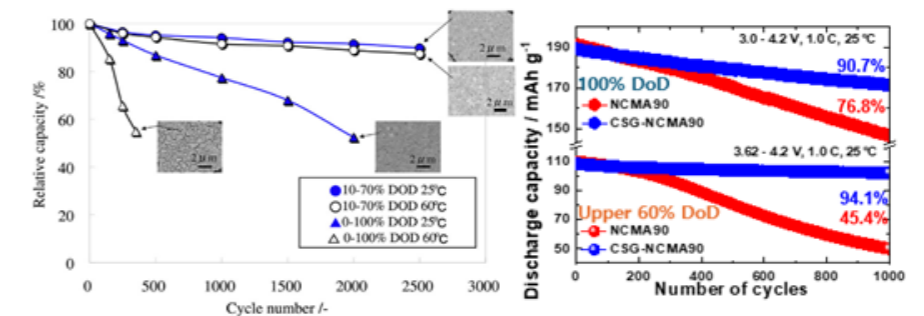
실제 전기차 사용자가 일반 충전과 고속 충전을 혼합하여 사용한다는 점을 고려하여 4번의 전류밀도 0.8 C 조건에서의 일반(Normal) 충전과 3번의 전류밀도 2.0 C 조건에서의 고속(Fast) 충전 패턴을 혼합한, 이른바 4N3F 프로토콜을 만들어 양극재의 성능 평가를 진행하였다. 평가 결과 4N3F 프로토콜에서 약 41.8%의 수명 특성을 보인 일반 양극재 NCM90에 비해 나노 막대형 양극재 Ta-NCM90은 약 85.4%의 우수한 수명 특성을 보이는 것이 확인된다. 또한, 나노 막대형 양극재에서 normal 충전 프로토콜과 4N3F 충전 프로토콜 간의 용량 차이가 거의 없는 것 또한 매우 중요한 특징인데, 이는 해당 소재가 충전 조건이 매번 달라지더라도 안정한 성능을 보이는 양극재임을 의미한다.

과충전은 열폭주로 이어져 전기차 화재까지 일으킬 수 있는 electrical abuse의 원인 중 하나인 만큼, 과충전 발생 시에도 온도가 급격히 상승하지 않는 것은 실제 전기차 양극재가 지녀야 할 매우 중요한 특징이다. 일반적인 충전 상태의 250%에 해당하는 강도로 과충전하였음에도 불구하고, 농도구배 기술이 적용된 나노 막대형 양극재를 이용한 셀의 전압 증가는 약 5.5 V에 그쳤으며, 온도는 여전히

20 °C 미만으로 유지되었다. 이는 나노 막대형 양극재가 성능뿐만 아니라 안정성 측면에서도 소비자들에게 신뢰를 줄 수 있는 소재라는 것을 보여준다.

현재 전기차가 더 활발히 보급되지 못하는 이유 중 하나는 충전이 내연기관차에 비해 매우 느리다는 것이다. 머지않은 미래에 전기차의 전면적인 보급화를 위하여 세계 각국은 고속 충전 시스템을 구축하고자 노력하고 있다. 그러나 중요한 것은 소재, 특히 양극재가 고속 충전 조건에서 성능을 잘 유지해야 한다는 것이다. 나노 막대형 양극재의 고속 충전 능력을 평가하기 위해 5.0 C의 전류밀도로 충전하여 사이클 평가를 진행한 결과, 일반 양극재는 초기 100 사이클 이내 급격한 성능 저하를 보인 반면, Nb-NCA93 나노 막대형 양극재는 극한의 고속 충전에도 1,000 사이클 이후 85.3%의 우수한 수명 특성을 보여주었다(그림 60).

그림 61 작동하는 DOD(Depth of Discharge) 범위에 따른 양극재 수명 특성 비교



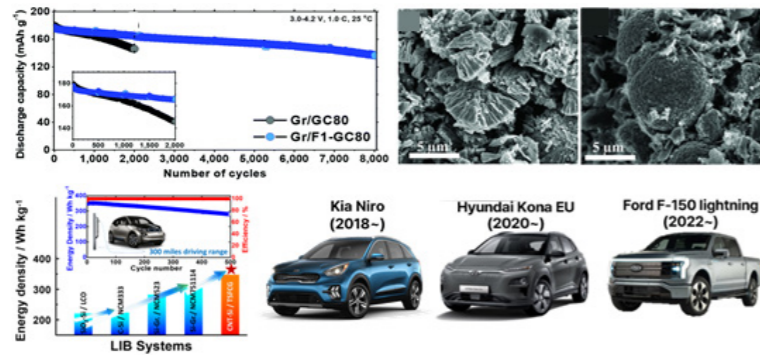
출처: Watanabe, S., Kinoshita, M., Hosokawa, T., Morigaki K., & Nakura, K. 2014. Capacity Fade of $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{O}_2$ Cathode for Lithium-ion Batteries during Accelerated Calendar and Cycle Life Tests (Surface Analysis of $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{O}_2$ Cathode After Cycle Tests in Restricted Depth of Discharge Ranges). Journal of Power Sources, Vol. 258, p. 210. / Park, N.-Y., Ryu, H.-H., Park, G.-T., Noh, T. C. & Sun, Y.-K. 2021. Optimized Ni-Rich NCMA Cathode for Electric Vehicle Batteries. Advanced Energy Materials, Vol. 11, p. 2003767.

DOD(Depth of Discharge)는 SOC(State of Charge)의 반대 지표로, DOD 범위에 따라 실제 전기차의 전지 수명이 크게 달라진다. DOD 0 - 100% 조건에서 전지를 장기간 사이클 구동시키면 10 - 70% 조건에 비해 수명 특성이 크게 저하된다. 심지어 60 °C의 고온에서 10 - 70% 조건으로 구동한 셀이 25 °C의 온도에서 0 - 100% 조건으로 구동한 셀에 비해서 더 우수한 수명 특성을 보인다(그림 61). 이는 DOD가 전지 수명에 매우 큰 영향을 미친다는 것을 보여준다. 높은 DOD 영역을 지날 때 전지의 수명은 급격히 저하되므로 충방전 시 상부 DOD 영역을 지나지 않는 것이 좋다는 것을 의

1. 리튬이온전지용 층상계 양극재

미하기도 한다. 실제 전기차 사용 시 소비자들은 주로 상부 DOD에서 충/방전을 진행하게 되는데 나노 막대형 양극재는 60% 이상의 DOD에서 뿐만 아니라, 전체 DOD 범위에서도 큰 수명 저하 없이 활용 가능하다는 점이 실제 전기차 전지에 적용될 수 있는 또 다른 이유 중 하나이다.

그림 62 나노 막대형 양극재가 산업계에서 실제로 적용된 사례



출처: Kim, U.-H., Park, G.-T., Conlin, P., Ashburn, N., Cho, K., Yu, Y.-S., Shapiro, D. A., Maglia, F., Kim, S.-J., Lamp, P., Yoon, C.-S., & Sun, Y.-K. 2021. Cation Ordered Ni-rich Layered Cathode for Ultra-long Battery Life. *Energy & Environmental Science*, Vol. 14, p. 1573. / Kim, U.-H., Lee, E.-J., Yoon, C.-S., & Sun, Y.-K., 2016. Compositionally Graded Cathode Material with Long-Term Cycling Stability for Electric Vehicles Application. *Advanced Energy Materials*, Vol. 6, p. 1601417. / Lee, J.-H., Yoon, C.-S., Hwang, J.-Y., Kim, S.-J., Maglia, F., Lamp, P., Myung, S.-T., & Sun, Y.-K. 2016. High-energy-density Lithium-ion Battery using a Carbon-nanotube-Si Composite Anode and a Compositionally Graded Li[Ni_{0.85}Co_{0.05}Mn_{0.10}]O₂ Cathode. *Energy & Environmental Science*, Vol. 9, p. 2152.

나노 막대형 양극재의 장기 수명 특성은 표면 코팅을 통해 더욱 향상시킬 수 있다. F 도핑된 농도구배 소재를 양극재로, 흑연을 음극재로 사용하여 제작한 풀셀은 8,000 사이클이라는 전례 없는 수명 특성을 보여준다(그림 62). 농도구배형 양극재를 양극으로, 음극을 탄소나노튜브-Si 복합 소재로 사용한 풀셀은 350 Wh kg⁻¹의 에너지밀도를 가지며, 1.0 C 구동 시 500 사이클 동안 용량 유지율이 매우 우수하여 전기차 전지로서 요구되는 에너지밀도 및 주행거리 조건을 충족한다. 8,000회라는 초장기 사이클 후에도 나노 막대형 양극재는 일반 양극재에 비해 미세균열이 거의 발생하지 않고 초기 양극재 형상을 거의 그대로 보존하고 있는 것이 확인된다.

이런 이유들로, 나노 막대형 양극재는 오랜 기술 개발을 통해 실제 산업계에 적용되어 2018년 기아 니로, 2020년 현대 코나 EU 및 2022년 포드 F-150 라이트닝과 같은 전기차의 양극재로 채택되어 지금도 도로 곳곳을 누비고 있다.

2

소듐이온전지용 층상계 양극재

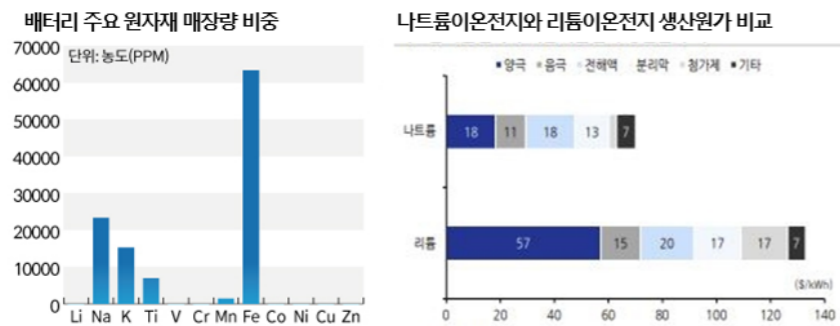
- 소듐이온전지용 층상계 양극재 개요
- 소듐이온전지용 층상계 양극재 열화 메커니즘 및 이를 해결하기 위한 연구
- 소듐이온전지 미래 기술 개발 방향 및 전망

소듐이온전지용 층상계 양극재

101 소듐이온전지용 층상계 양극재 개요

1) 소듐이온전지의 개요

그림 63 소듐이온전지와 리튬이온전지 주요 원자재 매장량 비중 및 생산 원가 비교



출처: <https://monthly.newspim.com/news/view/4732/?yymm=2024-09>, <https://biz.heraldcorp.com/view.php?ud=20230224000191>

리튬이온전지는 높은 에너지밀도와 안정적인 수명 특성을 바탕으로 에너지 저장 시스템에서 상업적으로 뛰어난 성공을 거두었지만, 리튬이온전지에 사용되는 Li, Ni, Co와 같은 원료의 가격이 급등하고, 제한된 매장량으로 인해 원료 공급의 불안정성에 대한 우려가 증가하고 있어 대규모의 에너지 저장 시스템 개발에 적용하는 데에는 큰 제약이 있다. 리튬이온전지 사용에 대한 이런 불안정성으로 인하여 공급 문제가 없고 가격적으로 안정적인 원료를 기반으로 제작하는 차세대 이차전지 개발이 점차 관심을 받고 있다. 이러한 관점에서 리튬이온전지와 유사한 시스템을 사용하며 매장량이 풍부한 소듐을 사용하는 소듐이온전지가 가장 유망한 리튬이온전지의 대체제로 인식되고 있다.

2) 소듐이온전지의 역사

소듐이온전지의 개념은 1970년대 처음 제안되었으며 LiCoO₂(LCO) 전극이 개발된 비슷한 시기에 NaCoO₂ 등을 포함한 소듐 층상 구조 산화물도 개발이 되어왔다. 하지만 더 높은 에너지밀도를 제공할 수 있는 리튬이온전지의 연구가 활발해지면서 소듐이온전지 연구는 점차 줄어들었다.

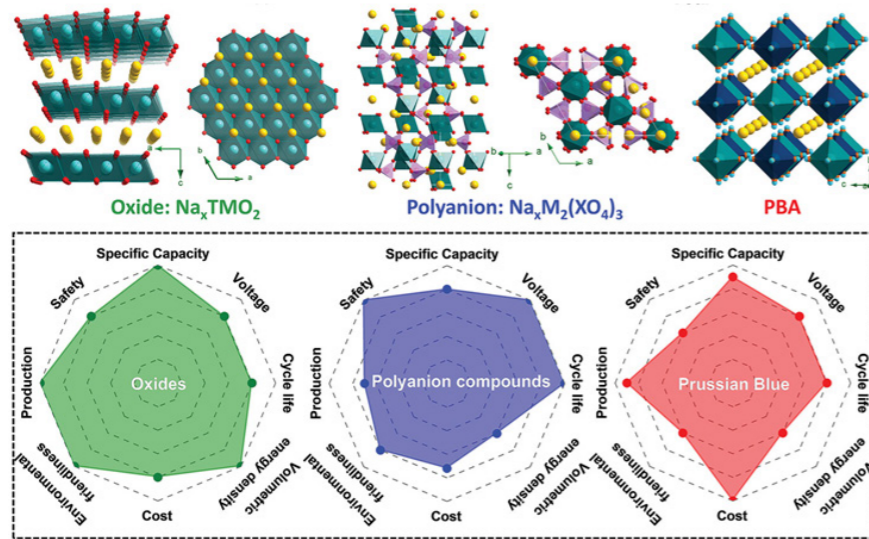
이후 2010년대에 들어서면서 리튬이온전지의 개발 및 수요가 급증함에 따라 리튬 자원에 대한 수요 또한 증가하게 되었고 원료에 대한 공급망, 가격 문제가 부각되면서 소듐이온전지는 다시 주목받기 시작했다. 특히 소듐이온전지는 리튬이온전지에 비해 에너지밀도는 낮지만 풍부한 원료를 기반으로 한 자원적·경제적 이점 덕분에 대규모 에너지 저장 시스템과 저가형 전기차에 사용될 적합한 대안으로 주목받게 되었다.

특히 2021년 중국의 CATL이 최초로 소듐이온전지 시제품을 공개함으로써 상용화에 대한 기대감을 높였고, 2023년 소듐이온전지를 중국의 Chery Automobile에 공급하겠다고 밝혀 실제로 전기차에도 소듐이온전지가 적용될 수 있음을 보여주었다. 이처럼 많은 기업과 연구자들은 차세대 전지로서 소듐이온전지에 관심을 갖고 개발을 지속하고 있다.

3) 소듐이온전지용 양극재 개발 현황

양극재는 배터리 구성 요소 중 성능을 결정하는 요소이기 때문에 리튬이온전지에서와 마찬가지로 소듐이온전지 개발 또한 양극재의 설계 및 개발에 집중해 왔으며, 현재까지 개발된 대표적인 소듐이온전지용 양극재로는 층상 구조 산화물 양극재(Na_xTMO₂)를 비롯하여 폴리아니온 화합물(Polyanionic Compounds, Na_xM₂(XO₄)₃), 프러시안 블루 유사체(Prussian Blue Analogs: PBA)가 있다.

그림 64 소듐이온전지용 양극재의 결정구조 및 주요 특성



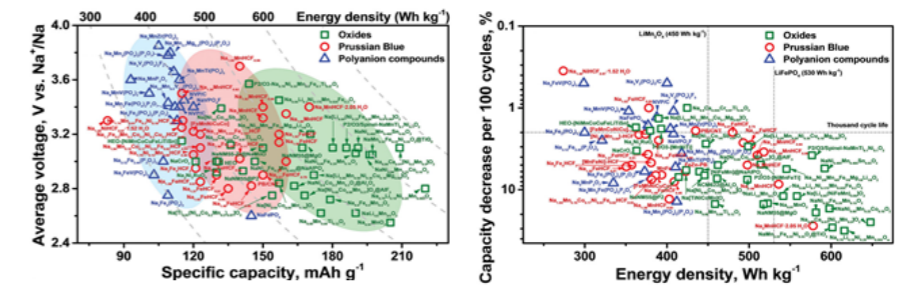
출처: Liang, X., Hwang, J.-Y., & Sun, Y.-K. 2023. Practical Cathodes for Sodium-Ion Batteries: Who Will Take The Crown? Advanced Energy Materials, Vol. 13, p. 2301975.

폴리아니온 화합물은 높은 구조적 안정성과 강한 유도 효과를 기반으로 유망한 소듐이온전지용 양극재 중 하나이다. 대표적인 polyanionic compounds 양극재인 NAVP($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)는 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 그룹을 통해 연결되어 있으며 3D의 소듐이온 확산 채널을 보유하고 있어 유효성이 높다는 특징과 높은 구조적 안정성 및 고전압 특성으로 인해 각광받는 소재이나 낮은 전자전도도를 높이기 위한 추가적인 카본(C) 코팅 공정의 필요성, 고비용·유독성의 바나듐(V) 사용, 낮은 용량 등의 문제점이 존재한다.

프러시안 블루 유사체는 $A_x[M'(CN)_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$; $y < 1$)의 구조를 가지고 있으며 □는 H_2O 와 배위하여 차지하는 빈 공간(vacancy)을 나타낸다. 제조방법이 용이하고 비용이 매우 저렴하기 때문에 각광 받은 소재이다. 또한 구조적으로 큰 공극을 가지고 있어 소듐이온이 결정구조 내에 빠르게 삽입/탈리될 수 있기 때문에 고속 충·방전이 필요한 응용 분야에 적용될 수 있다는 장점을 가지고 있다. 하지만 결정구조 내의 결함, vacancy의 존재 등으로 인해 매우 낮은 실제 용량을 보이며 매우 낮은 열적 안정성, 내부 물 분자 함유로 인한 전기화학적 성능 저하 등의 문제점이 존재하며 현재로서는 상업화 단계에서의 광범위한 적용에 어려움이 있다.

층상 구조 산화물 양극재는 높은 비용량, 순수한 전기화학적 성능으로 인해 소듐이온전지용 양극재에서 가장 유망한 후보로 여겨진다. 또한 양극재의 합성 공정 자체의 비용은 저렴한 편은 아니지만 공침합성법을 사용하여 전구체를 합성한다는 측면에서 상대적으로 스케일업에 유리한 이점이 있다. 층상 구조 산화물 양극재는 결정구조에서 TMO_2 층의 수에 따라 P2구조(ABBA)와 O3구조(ABCABC)로 나뉘는데 P2구조 산화물의 경우 좁은 전위창(2.0 - 4.0 V vs Na/Na^+)에서 우수한 수명 특성을 보이지만 넓은 전위창, 특히 고전위(1.5 - 4.5 V vs Na/Na^+)에서 수명 특성이 매우 떨어진다. 또한 P2 구조 양극재의 경우 낮은 소듐함량으로 인해 일반적으로 낮은 초기 충전용량과 비정상적인 초기 쿨롱 효율(ICE)을 보이는 문제가 있다. 따라서 소듐이온전지에서 리튬이온전지용 양극재와 동일한 구조를 갖는 O3구조 층상 구조 산화물 양극재(Na_xTMO_2 TM: Ni, Fe, Mn 등, $0.7 < x \leq 1$)가 높은 비용량과 우수한 수명 특성을 보이는 가장 유망한 후보로 여겨진다.

그림 65 소듐이온전지용 양극재의 전기화학적 특성

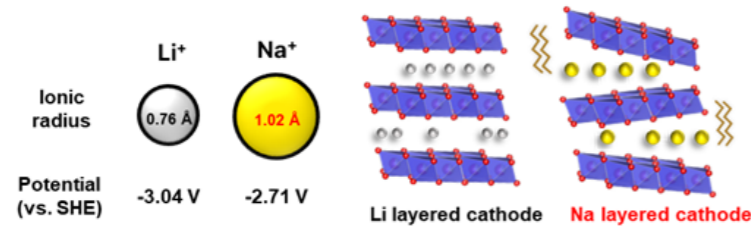


출처: Liang, X., Hwang, J.-Y., & Sun, Y.-K. 2023. Practical Cathodes for Sodium-Ion Batteries: Who Will Take The Crown? Advanced Energy Materials, Vol. 13, p. 2301975.

102 소듐이온전지용 층상계 양극재 열화 메커니즘 및 이를 해결하기 위한 연구

1) 소듐이온전지용 O3 층상계 산화물 양극재의 문제점

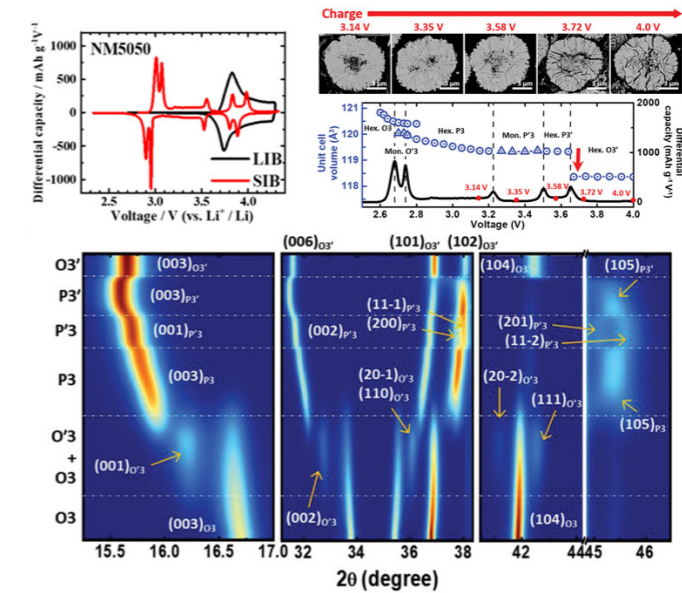
그림 66 리튬과 소듐이온의 이온 반지름 차이 및 결정구조에 관한 모식도



출처: Park, G.-T., Park, N.-Y., Ryu, H.-H., Sun, H.H., Hwang, J.-Y., Sun, Y.-K. Nano-rods in Ni-rich Layered Cathodes for Practical Batteries. Chemical Society Reviews, Vol. 53, p. 11462.

O3 층상 구조 산화물 양극재는 높은 에너지밀도를 얻을 수 있고, 리튬이온전지용 양극재의 합성 과정과 유사한 방식을 사용한다는 점에서 소듐이온전지용 양극재의 상업화에 가장 적합한 소재이지만 상업화를 위해서는 아직 극복해야 할 문제점이 많다. 그중 대표적인 것은 리튬이온보다 상대적으로 큰 소듐이온의 이온 반지름으로 인해 발생하는 문제점이다(Li⁺: 0.76 Å, Na⁺: 1.02 Å). 이러한 차이는 충·방전 과정동안 소듐이온이 양극의 결정구조 안팎으로 쉽게 확산되는 것을 방해한다(그림 66). 결과적으로 소듐이온이 삽입/탈리되는 과정에서 리튬이온전지용 양극재보다 더 큰 부피 변화를 야기하고 심각한 상전이를 유도한다.

그림 67 동일 전구체로 Li, Na 소성을 통한 양극재 합성 시 양극재의 상전이 차이 및 소듐 양극재의 충전 과정 동안 미세구조 및 부피 변화



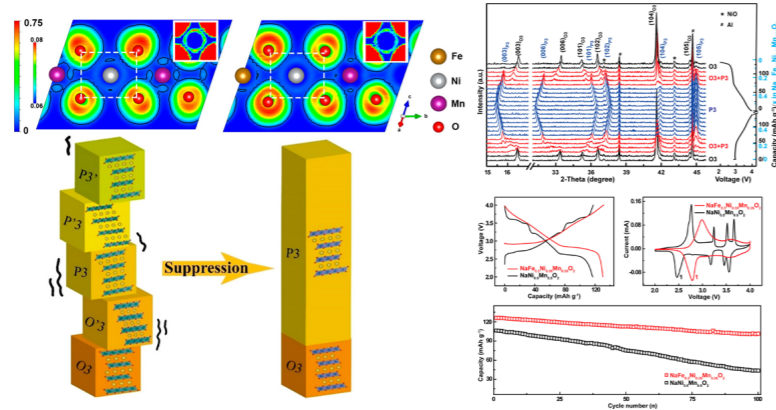
출처: Yu, T.-Y., Ryu, H.-H., Han, G., Sun, Y.-K. Understanding the Capacity Fading Mechanisms of O3-Type Na[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O₂ Cathode for Sodium-Ion Batteries. Advanced Energy Materials, Vol. 10, p. 2001609.

NM5050 수산화물 전구체(Ni_{0.5}Mn_{0.5}(OH)₂)를 사용하여 소성 과정에서 각각 리튬(Li)과 소듐(Na)을 사용하여 양극재를 합성한 뒤 충·방전 과정 동안 발생하는 상전이를 dQ dV⁻¹ 곡선을 통해 확인했을 때, 리튬이온전지의 경우 2.7 V - 4.3 V의 전압 범위 내에서 리튬의 삽입/탈리 과정에 해당하는 넓은 피크를 보였으며 이는 적은 횟수의 상전이가 발생한다는 것을 의미한다(그림 67). 반면 소듐이온전지의 경우 2.3 V - 4.3 V의 전압 범위 내에서 다수의 피크를 보였으며 이는 충·방전 과정 동안 다양한 상전이가 발생함을 나타낸다. 2.0 - 4.0 V 충전 과정 동안 소듐이온전지용 O3 양극재의 상전이는 Hex(Hexagonal) O3에서 Mon(Monoclinic) O'3, Hex. P3, Mon. P'3, Hex. P3', 그리고 이후 Hex. O3'으로 상전이가 발생하게 되며 특히 충전 후반부에서 발생하는 Hex. O3'으로의 상전이에서 입자의 부피가 급격히 수축하면서 구조적 붕괴를 초래한다. 지속적인 충·방전 과정 동안 발생하는 다수의 상전이 과정에서 반복되는 부피 변화를 겪으면서 리튬이온전지 양극재와 비교하여 더 극심한 미세 균열이 입자 내부에 생기게 되고 이를 통해 전해질 침투가 일어나며 열화가 발생하게 된다.

2) 전이 금속 층 금속 치환을 통한 상전이 억제 연구

O3 층상 구조 산화물 양극재에 금속이온을 도핑 또는 치환시키는 경우, 격자구조를 안정화시킬 수 있으며 Hex. O3' 상전이를 억제함으로써 O3 양극재의 사이클 안정성을 높일 수 있다.

그림 68 Fe 치환에 의한 상전이 억제 모식도 및 성능 개선효과

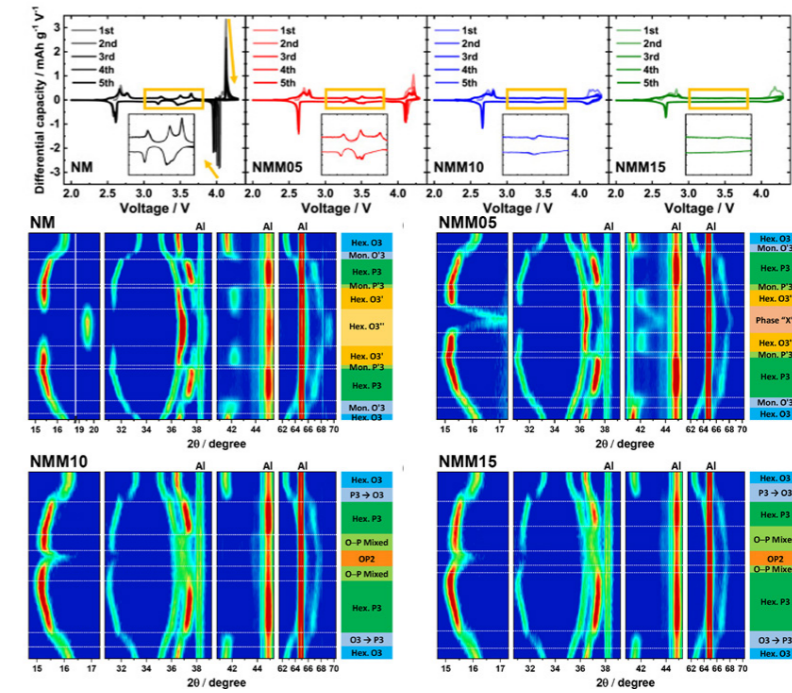


출처: Yao, H.-R., Lv, W.-J., Yin, Y.-X., Ye, H., Wu, X.-W., Wang, Y., Gong, Y., Li, Q., Yu, X., Gu, L., Huang, Z., & Guo, Y.-G. 2019. Suppression of Monoclinic Phase Transitions of O3-Type Cathodes Based on Electronic Delocalization for Na-Ion Batteries. ACS Applied Materials Interfaces, Vol. 11, p. 22067.

O3 층상 구조 산화물 양극재에서 금속 원소의 도핑 또는 치환이 일어나는 위치에 따라 작용하는 역할이 다른데, Fe의 경우 전이 금속 층에 도입되어 충·방전 과정 동안 발생하는 상전이를 효과적으로 억제할 수 있기 때문에 가장 대표적으로 사용되는 물질이다. Chinese Academy of Sciences의 Yu Guo Guo 연구팀에서는 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 양극재에 Fe를 30% 치환한 $\text{NaFe}_{0.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ 양극재를 합성한 결과 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 양극재의 충전 과정에서 발생하던 monoclinic으로의 상전이 (Hex. O3 → Mon. O'3)가 등장하지 않았으며 Hexagonal 상이 유지되는 모습을 보였다(그림 68). 충전 과정 동안의 상전이 억제는 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 과 $\text{NaFe}_{0.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ 양극재의 충·방전 그래프에서 나타나는 voltage plateau 차이, in-situ XRD를 통해 충·방전 과정 동안의 상전이를 파악함으로써 확인할 수 있었으며 이러한 결과로 $\text{NaFe}_{0.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ 양극재는 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 양극재에 비해 더욱 안정적인 수명 특성을 보였다.

한양대학교 선양교 교수 연구팀은 이러한 데이터를 바탕으로 소듐이온전지의 성능 향상을 위해 금속이온의 치환 및 도핑을 통한 상전이 억제 전략을 택하여 연구를 진행하였다.

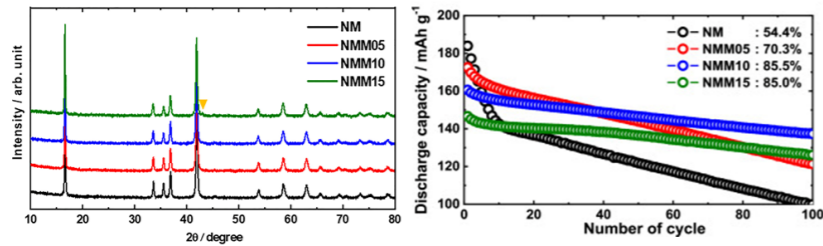
그림 69 Mg 함량에 따른 충·방전 과정 동안 양극재의 상전이 차이



출처: Yu, T.-Y., Kim, J., Oh, G., Alfaruqi, M.H., Hwang, J.-Y., & Sun, Y.-K. 2023. High-voltage Stability of O3-type Sodium Layered Cathode Enabled by Preferred Occupation of Na in the OP2 Phase. Energy Storage Materials, Vol. 61, p. 102908.

Mg 또한 소듐이온전지용 O3 양극재의 상전이를 억제함으로써 성능을 향상시킬 수 있는 대표적인 물질로 알려져 있다. 한양대학교 선양교 교수 연구팀은 이를 확인하기 위해, $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 양극재에 Mg를 치환함으로써 Mg의 함량에 따라 상전이가 어떻게 달라지는지에 대해 연구를 진행하였다. 그림 69에 나타난 것처럼 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 양극재는 4.3 V 고전위까지 충전하였을 때 4.1 V 부근에서 Hex. O3' → Hex. O3''으로의 상전이가 발생하며, 높은 피크가 발생한다. 하지만 사이클이 진행됨에 따라 해당 상전이 피크가 빠르게 줄어들면서 급격한 용량 감소가 발생함을 알 수 있다. 해당 양극재의 전이 금속 층에 Mg 치환을 진행한 결과 Mg 함량이 증가할수록 전체 충전 과정동안의 상전이뿐 아니라 충전 끝부분에서 등장하는 Hex. O3''으로의 상전이 또한 효과적으로 억제되는 모습을 보였으며 이는 In-situ XRD를 통해 확인할 수 있었다. 이를 통해 Fe 치환과 마찬가지로 Mg 치환 또한 상전이 억제의 효과로 수명 특성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

그림 70 Mg 15% 치환 시 XRD 상의 불순물 등장과 저하된 셀 성능

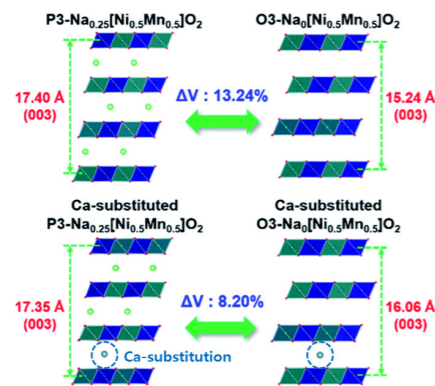


출처: Yu, T.-Y., Kim, J., Oh, G., Alfaraqi, M. H., Hwang, J.-Y., & Sun, Y.-K. 2023. High-voltage Stability of O3-type Sodium Layered Cathode Enabled by Preferred Occupation of Na in the OP2 Phase. Energy Storage Materials, Vol. 61, p. 102908.

다만 Mg의 함량을 계속 증가시킨다고 해서 성능이 계속 향상되는 것은 아니었다. 그림 70에서 확인할 수 있듯이, Mg를 총 15%를 치환하여 합성한 양극재의 경우 XRD 상에 불순물 피크 등장하는 모습을 보였다. 이는 치환하고자 하는 Mg가 과량이었기 때문에 결정구조 내에 전부 들어가지 못하고 빠져나오게 된 것임을 확인했다. 이로 인해 15%의 Mg를 치환하는 경우에는 전기화학적 성능 또한 저하되는 모습을 보였으며, 금속 치환을 통해 양극재의 성능을 개선하는 경우에는 치환하는 물질의 함량 또한 중요하게 적용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

3) 소듐이온 층 금속 도핑을 통한 상전이 억제 연구

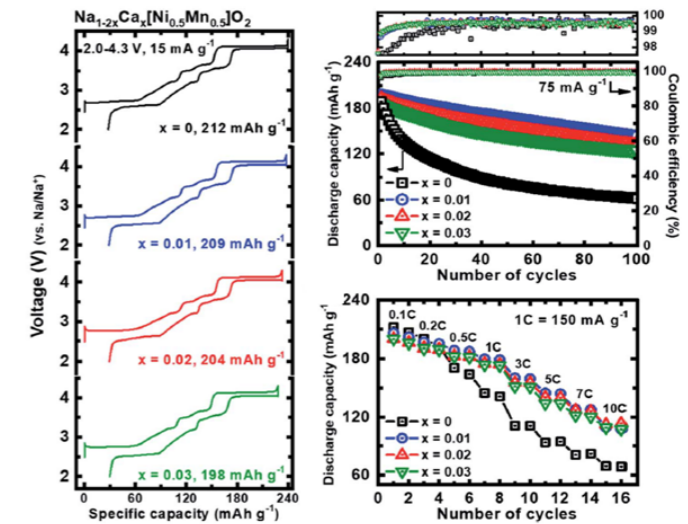
그림 71 Na층에 Ca 도핑을 통한 충전 과정 중 부피 변화 억제



출처: Yu, T.-Y., Kim, J., Hwang, J.-Y., Kim, H., Han, G., Jung, H.-G., & Sun, Y.-K. 2020. High-energy O3-Na_{1-2x}Ca_x[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O₂ Cathodes for Long-life Sodium-ion Batteries. Journal of Materials Chemistry, Vol. 8, p. 13776.

전이 금속 층이 아닌 소듐이온 층에 이중 원소를 도핑하는 방법 또한 O3 양극재의 성능을 향상시킬 수 있다. 그림 71과 같이 이온반지름이 소듐이온(1.02 Å)보다 작은 리튬이온(0.76 Å)이나 소듐이온과 유사한 이온반지름을 갖는 Ca²⁺ 이온(0.99 Å)의 경우 소성 과정에서 소듐이온 층에 삽입될 수 있으며 해당 원소들은 충전 과정에서 소듐이온이 음극으로 이동하는 동안 소듐이온 층에 남아 양극의 과도한 부피 변화를 막음으로써 성능을 향상시킬 수 있다.

그림 72 Ca 도핑 함량에 따른 전기화학적 성능 변화



출처: Yu, T.-Y., Kim, J., Hwang, J.-Y., Kim, H., Han, G., Jung, H.-G., & Sun, Y.-K. 2020. High-energy O3-Na_{1-2x}Ca_x[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O₂ Cathodes for Long-life Sodium-ion Batteries. Journal of Materials Chemistry, Vol. 8, p. 13776.

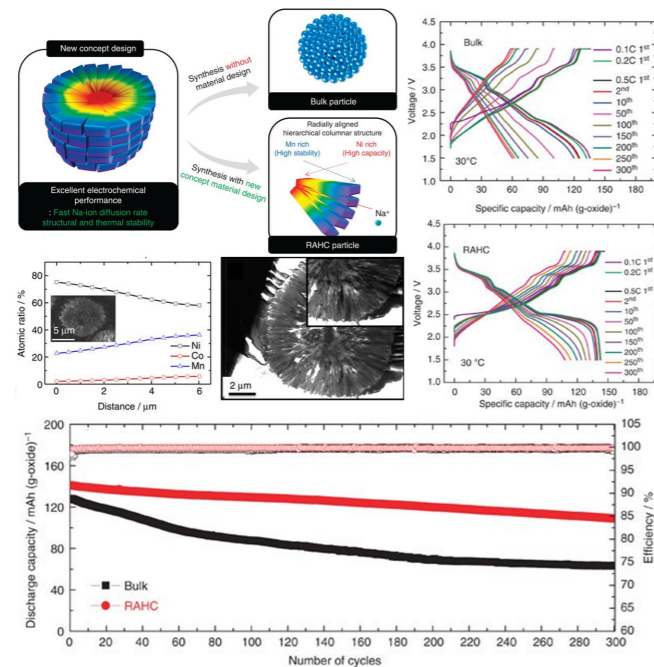
하지만 Mg 치환과 비슷하게, Ca 도핑을 하는 경우에도 도핑 함량에 따라 전기화학적 성능에 영향을 미쳤다(그림 72). 소듐이온전지에서는 Na가 용량을 발현하는 역할을 하기 때문에 Na의 함량이 줄어들수록 발현할 수 있는 용량이 줄어들게 된다. 이때 Ca가 Na층에 도핑되기 위해서는 Ca가 들어갈 공간을 확보하기 위해 양극재 합성 시 사용되는 Na의 양을 줄여야 했으며, 산화가수를 고려하였을 때 Ca 이온은 2가(+2), Na 이온은 1가(+1) 이기 때문에 Na는 Ca를 도핑하는 물수의 2배만큼 줄어들어야 했다. 이 때문에 Ca 도핑 시 성능이 좋아지더라도 그 양을 계속해서 늘리면 Na의 양이 크게 감소하기 때문에 용량이 떨어지는 모습을 보여 이 연구에서도 최적의 Ca 도핑 함량을 찾아내는 것이 중요하였다.

이 외에도 Ti, Cu, Y, Li 등의 원소 또한 전이 금속 층에 도입될 경우 상전이를 억제함으로써 소듐 이온전지용 O3 양극재의 성능을 향상시킬 수 있다.

4) 미세구조 제어를 통한 안정성 향상 연구

한양대학교 선양국 교수 연구팀은 농도구배형 리튬이온전지용 양극재 개발을 통해 일반적인 양극재와 다르게 농도구배형 양극재의 경우 방사형으로 배열된 막대형 일차입자가 등장하는 것을 확인하였다. 농도구배형 양극재에서 등장하는 이러한 독특한 입자 형상은 율특성, 전극 밀도를 효과적으로 높일 수 있으며 반복되는 충·방전 과정 동안 발생하는 양극재의 미세균열을 효과적으로 억제할 수 있다는 사실이 확인되어 리튬이온전지 양극재에서 성능을 결정짓는 핵심적인 요소임이 밝혀졌다. 소듐이온전지에 사용되는 O3 층상 구조 산화물 양극재의 경우 동일하게 일차입자로 구성되어 있으며 리튬이온전지 양극재와 동일한 메커니즘으로 작용하기 때문에, 이러한 미세구조의 특징이 소듐이온 양극재에서도 동일하게 적용될 수 있는지에 대한 연구를 진행하였다.

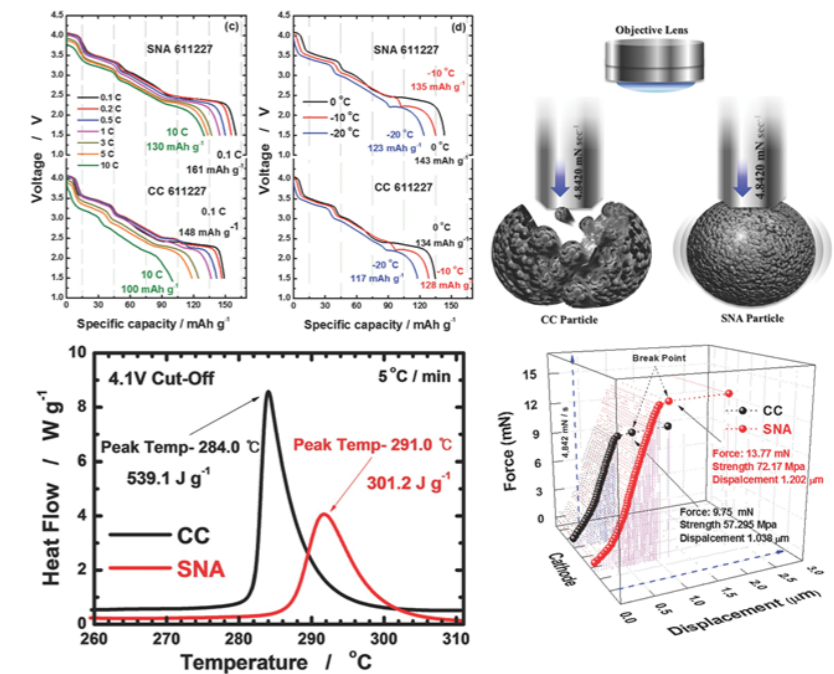
그림 73 일반 양극재와 RAHC 일차입자 양극재의 모식도 및 전기화학적 성능



출처: Hwang, J.-Y., Oh, S.-M., Myung, S.-T., Chung, K. Y., Belharouak, I., & Sun, Y.-K. 2015. Radially Aligned Hierarchical Columnar Structure as a Cathode Material for High Energy Density Sodium-ion Batteries. Nature Communications, Vol. 6, p. 6865.

일반 공침합성 방법을 적용하여 합성한 Na[Ni_{0.60}Co_{0.05}Mn_{0.35}]O₂ 양극재와 평균 조성은 동일하나 중심부는 Na[Ni_{0.75}Co_{0.02}Mn_{0.23}]O₂, 표면부는 Na[Ni_{0.58}Co_{0.05}Mn_{0.36}]O₂ 조성을 갖는 농도구배형 양극재의 일차입자 미세구조를 분석한 결과 농도구배형 양극재에서 방사형으로 배열된 나노 막대형 일차입자 구조(Radially Aligned Hierarchical Columnar Structure: RAHC)가 등장하는 모습을 확인하였다(그림 73). 해당 미세구조는 리튬이온 양극재에서와 마찬가지로 양극의 수명 특성과 율특성을 효과적으로 향상시킬 수 있었다.

그림 74 일반 양극재와 SNA 양극재의 전기화학적 성능, 입자강도, 열적 안정성 차이



출처: Hwang, J.-Y., Myung, S.-T., Yoon, C. S., Kim, S.-S., Aurbach, D., & Sun, Y.-K. 2016. Novel Cathode Materials for Na-ion Batteries Composed of Spoke-Like Nanorods of Na[Ni_{0.61}Co_{0.12}Mn_{0.27}]O₂ Assembled in Spherical Secondary Particles. Advanced Functional Materials, Vol. 26, p. 8083.

RAHC 구조와 유사하게 중심부 조성을 Na[Ni_{0.75}Co_{0.08}Mn_{0.17}]O₂, 표면부 조성을 Na[Ni_{0.58}Co_{0.14}Mn_{0.28}]O₂로 구성하여 평균 조성이 Na[Ni_{0.61}Co_{0.12}Mn_{0.27}]O₂인 Spoke-like Nanorod Assemblies(SNAs)의 경우 일반 양극재와 비교했을 때 모든 전류밀도 범위에서 우수한 율특성을 보

였으며, 수명 특성 또한 높게 평가되었다(그림 74). 또한 입자강도테스트(Micro-Compression Test: MCT)를 진행했을 때 일반 양극재와 비교하여 나노 막대형 일차입자로 구성된 SNA 양극재가 매우 높은 기계적 강도를 보여 전극 밀도를 높이는 데에도 SNA 양극재가 매우 유리함을 알 수 있다. DSC 평가 결과에서도 SNA 양극에서 발열 피크가 발생하는 온도가 높았고, 발열량이 낮게 평가되어 배터리의 안정성 측면에서도 SNA 양극이 우수함을 확인할 수 있어 나노 막대 형태로의 미세구조 제어가 소듐이온 양극재에서도 효과적으로 적용될 수 있음이 확인되었다.

103 소듐이온전지 미래 기술 개발 방향 및 전망

소듐이온전지는 리튬이온전지와 비교하여 아직까지는 낮은 에너지밀도와 소재 안정성을 보여 당장 상용화를 시작하기에는 제한되는 부분이 있으나 저비용, 지속 가능성을 강점으로 리튬이온전지의 대체 및 보완 역할을 할 수 있을 것으로 보인다.

리튬이온전지를 성공적으로 대체하기 위해서는 특히 소듐이온전지용 양극재의 개발이 우선시될 것으로 보이며 소듐이온의 큰 반지름 문제로 인해 발생하는 구조적 불안정성을 해결하기 위해 망간(Mn), 철(Fe)과 같이 구조적 안정성이 높은 금속의 함량을 높이는 금속 복합체에 대한 연구가 지속될 것으로 보인다. 또한 대기 중의 습기 및 산소와 반응하여 성능이 저하될 가능성이 크기 때문에 표면 코팅 기술을 통한 안정화 연구가 진행될 것으로 보인다.

소듐이온전지의 연구 및 상용화 부분은 현재 중국이 빠르게 앞서나가고 있다. 리튬이온전지를 대체할 가능성이 가장 큰 차세대 전지인 소듐이온전지 기술을 개발하기 위해서 학계에서는 혁신적인 소재 연구와 이를 지속할 수 있는 인재 양성을 위해 노력해야 하며, 산업계에서는 배터리 원재료 공급망을 확보하고 리튬이온전지 개발 기술을 기반으로 한 효율적인 생산 공정을 확보하는 것이 중요하다. 또한 산학협력체재를 구축하여 연구 성과를 신속히 산업에 적용할 수 있는 환경을 조성하는 것이 중요하다.



3

리튬메탈전지용 층상계 양극재

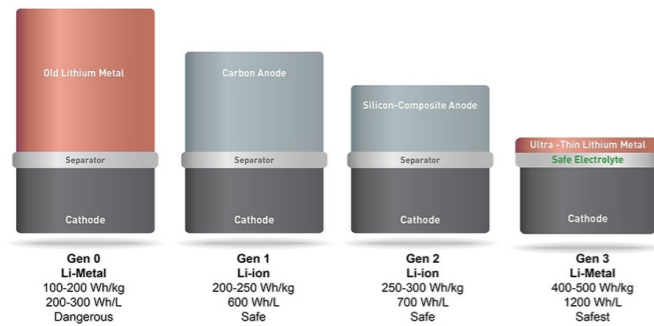
- 리튬메탈전지용 층상계 양극재 개요
- 리튬메탈전지용 층상계 양극재 열화 메커니즘 및 이를 해결하기 위한 연구
- 리튬메탈전지 미래 기술 개발 방향 및 전망

리튬메탈전지용 층상계 양극재

101 리튬메탈전지용 층상계 양극재 개요

1) 리튬메탈전지 개발 필요성

그림 75 음극재에 따른 질량 및 부피당 에너지밀도 차이



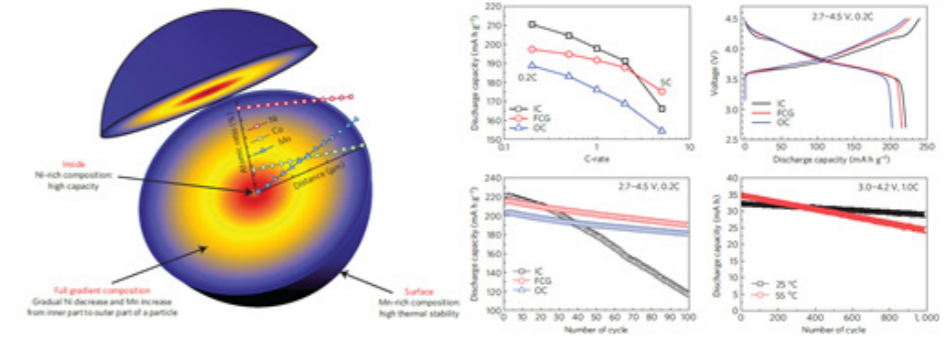
출처: Matheson, R. 2016. Doubling Battery Power of Consumer Electronics, MIT News Office. <https://news.mit.edu/2016/lithium-metal-batteries-double-power-consumer-electronics-0817>

리튬이온전지의 에너지밀도 한계 문제를 극복하기 위하여, 음극으로 리튬메탈을 사용하는 리튬메탈전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 리튬메탈음극은 흑연 대비 약 10배에 해당하는 매우 높은 이론 용량(3,860 mAh g⁻¹)을 가지고 있고, 낮은 표준전극전위(-3.040 V vs. 표준수소전극(SHE))를 갖고 있기 때문에 이상적인 음극 후보로 많은 주목을 받아왔다. 이러한 리튬메탈전지의 에너지밀도를 극대화하기 위하여, 고용량 양극의 사용도 필수적이다. 고니켈계 NCM 양극재의 활용을 통해, 리튬메탈전지는 400 Wh kg⁻¹에 달하는 높은 에너지밀도의 달성이 가능하며, 이는 전기차와 같은 응용 분야에서 주행거리를 획기적으로 늘릴 수 있다는 것을 의미한다(그림 75).

2) 리튬메탈전지용 양극재 개발 필요성

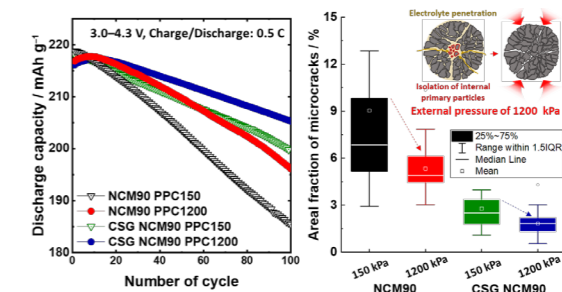
고에너지밀도를 가지는 리튬메탈전지를 구현하기 위해서 효과적으로 고니켈계 양극재가 활용될 수 있다. 하지만, 고니켈계 양극재의 활용은 전지 용량이 증가하는 이점과 함께 수명 안정성과 열적 안정성이 감소하며 전이 금속 용출이 가속화되는 문제가 발생한다. 고니켈계 양극재에서 성능 저하가 빠르게 일어나는 주된 이유는 Ni⁴⁺ 이온의 불안정성에 의한 전해질과의 부반응이다. 특히, 고니켈계 양극재는 (탈)리튬화 과정 중 발생하는 부피 변화로 인하여 입자 내부에서 스트레스가 발생하며, 이로 인해 미세균열이 형성된다. 이는 전해질이 양극 내부로 침투할 수 있는 통로 역할을 하며, 양극재의 용량 저하를 일으킨다. 이러한 미세균열은 양극재의 Ni 함량이 높아질수록 더욱 심하게 발생하는 특징이 있다.

그림 76 농도구배형 양극재 모식도 및 특성



출처: Sun, Y.-K., Chen, Z., Noh, H.-J., Lee, D.-J., Jung, H.-G., Ren, Y., Wang, S., Yoon, C.-S., Myung, S.-T., & Amine, K. 2012. Nanostructured High-energy Cathode Materials for Advanced Lithium Batteries. Nature Materials, Vol. 11, p. 942.

그림 77 일반 양극재와 농도구배형 양극재 성능 및 양극 미세균열 비교



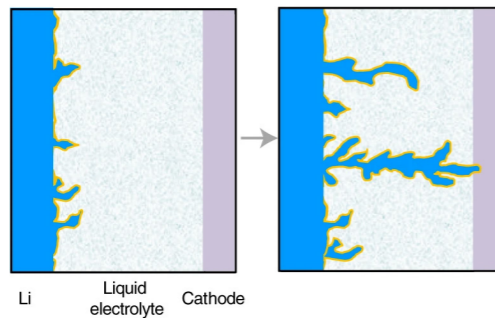
출처: Kim, H., Lee, S.-H., Kim, J.-M., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2023. High-Energy-Density, Long-Life Li-Metal Batteries via Application of External Pressure. ACS Energy Letters, Vol. 8, p. 2970.

한양대 선양국 교수 연구팀은 고에너지밀도를 실현할 수 있는 Ni의 농도가 입자의 중심에서 표면부로 갈수록 점차 감소하고 반대로 Mn의 농도는 점차 증가하는 농도구배형 양극재를 개발하였다(그림 76). 더불어, 농도구배형 양극재는 방사형으로 배향된 막대 형태의 일차입자로 이루어졌다는 특징을 가지고 있다. 표면부의 Ni 조성을 낮추고 Mn 조성을 올린 농도구배형 양극재는 일반적인 양극재보다 표면에서 안정성을 확보할 수 있으며, 방사형으로 배향된 막대 형태의 일차입자는 비등방성 격자 부피 변화로 발생하는 양극의 국부적 변형을 완화하여, 입자 간 미세균열을 줄이고 전해질과의 추가적인 부반응을 억제한다(그림 77). 농도구배형 양극재의 도입을 통해서 용량 저하를 감소시키고 수명 안정성과 열적 안정성을 향상시켰다.

02 리튬메탈전지용 층상계 양극재 열화 메커니즘 및 이를 해결하기 위한 연구

1) 리튬메탈의 수지상 성장 문제

그림 78 리튬메탈의 수지상 성장 모식도



출처: Chen, R., Li, Q., Yu, X., Chen, L., & Li, H. 2019. Approaching Practically Accessible Solid-State Batteries: Stability Issues Related to Solid Electrolytes and Interfaces. Chemical Reviews, Vol. 120, p. 6820.

음극으로 흑연 대신 리튬메탈을 사용하게 되면 사이클 시에 리튬이온의 삽입/탈리가 일어나는 것이 아니라 음극의 표면에서 증착/탈착 반응이 일어난다. 증착은 리튬이온이 환원되면서 음극 표면에서 금속의 형태로 석출되는 과정이며, 이 과정에서 리튬이 수지상 형태(나뭇가지 형태)로 성장하게 된다(그림 78).

음극 표면에서의 리튬메탈 수지상 성장은 리튬메탈전지의 수명 특성, 안전성에 큰 영향을 미친다. 리튬메탈의 수지상 성장은 반응성이 높은 리튬의 비표면적을 증가시키고 전해질과의 부반응을 가속화하며 전해질의 소모를 일으킨다. 수지상 성장이 계속되면, 일부가 전극 표면에서 떨어져 나가면서 전기적으로 비활성이고 전지의 저항을 증가시키는 dead Li이 전극 표면에 형성된다. 그 결과, 지속적인 전해질 소모와 dead Li으로 인한 저항이 증가하면서 리튬메탈전지의 수명 특성을 감소시킨다. 또한, 계속되는 리튬메탈의 수지상 성장은 분리막을 손상시키고 관통할 수 있다. 이는 양극과 음극이 직접 맞닿게 되면서 내부 단락을 일으키며 전지 화재·폭발과 같은 안전 문제를 초래할 수 있다.

리튬메탈의 수지상 성장은 리튬메탈음극의 불균일한 표면에너지와 전기장에 의해 발생한다. 매끄럽지 못한 전극 표면, 우선 plating된 리튬은 표면에너지를 높이고 전류밀도를 불균일하게 만든다. 이 불균일한 전류밀도는 전극 표면에 불균일한 전기장을 유도하게 된다. 이로 인하여, 특정 지점에서 리튬의 성장이 집중되는 수지상 성장을 초래하게 된다. 또한, 리튬메탈음극의 큰 반응성으로 인해, 전해질과의 부반응으로 음극 표면에 Solid Electrolyte Interphase(SEI) layer를 형성하게 된다. 이때, SEI layer가 불균일하거나 불안정하여 쉽게 손상되는 경우, 불균일한 Li plating이 일어나게 되면서 수지상 성장이 촉진된다.

그림 79 Sand's time equation

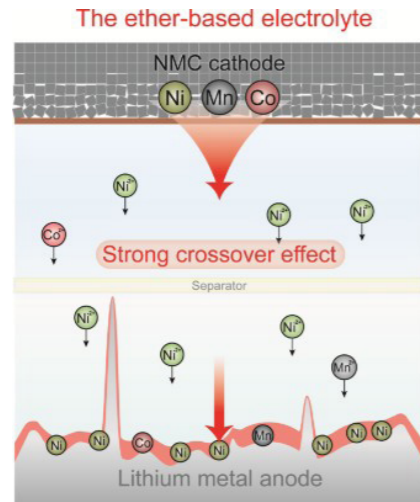
$$t_{Sand} = \pi D_{app} \frac{(z_c c_0 F)^2}{4(J t_a)^2}$$

출처: Hwang, J.-Y., Park, S.-J., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2019. Customizing a Li-metal Battery that Survives Practical Operating Conditions for Electric Vehicle Applications. Energy Environmental. Science, Vol. 12, p. 2174.

일반적으로, 리튬메탈의 수지상 성장과 전류밀도의 관계는 Sand's time equation을 따른다(그림 79). 전해질의 diffusion limitation을 초과하는 전류가 가해지는 경우, 전극 표면의 염 농도가 0으로 감소하고 균일한 electroplating이 불안정해지는 시간을 Sand's time (t_{Sand})이라고 한다. (D_{app} : 겉보기 확산 계수, z_c : 리튬이온 전하 수, c_0 : bulk 염 농도, F : 패러데이 상수, J : 전류 밀도, t_a : 음이온의 transference number ($t_a=1-t_{Li+}$)) 아래 식에서 볼 수 있듯이, t_{Sand} 는 전류밀도의 제곱과 반비례 관계로서, 전류밀도가 증가할수록 리튬메탈의 수지상 성장은 가속화된다.

2) 양극에서 기인하는 리튬메탈전지 성능 열화 메커니즘

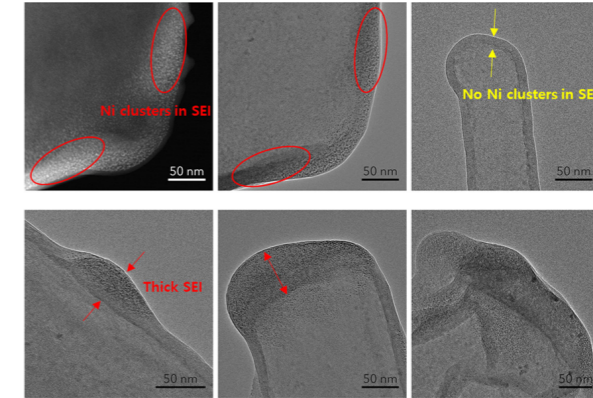
그림 80 고니켈계 양극재의 전이 금속 용출에 따른 crossover effect



출처: Li, W., Jie, Y., Chen, Y., Yang, M., Chen, Y., Li, X., Guo, Y., Meng, X., Cao, R., & Jiao, S. 2023. Crossover Effects of Transition Metal Ions in High-voltage Lithium Metal Batteries. *Nano Research*, Vol. 16, p. 8417.

고에너지밀도 리튬메탈전지를 실현하기 위하여 고로딩의 고니켈계 양극재의 사용은 불가피하다. 또한, 고로딩의 고니켈계 양극재를 활용함에 따라 에너지밀도를 향상시킬 수 있지만 리튬의 이동량이 많아지고 전류 밀도가 증가하며, 전이 금속 용출이 심화되는 문제가 있다. Ni, Co, Mn과 같은 전이 금속이 포함된 고용량 양극(NCM, NCA 등)에서는 사이클 동안 전이 금속이 전해질로 용출될 수 있으며, 이 용출은 특히 높은 충전 상태(State of Charge: SOC)나 높은 온도 등 가혹한 작동 조건에서 더 가속화된다(그림 80). 또한 전해질에 주로 사용되는 리튬염인 LiPF₆가 분해되면서 생성되는 Hydrofluoric acid(HF, 불산)와 같은 산성 부산물이 양극 표면을 공격하여 전이 금속 용출을 촉진할 수 있다.

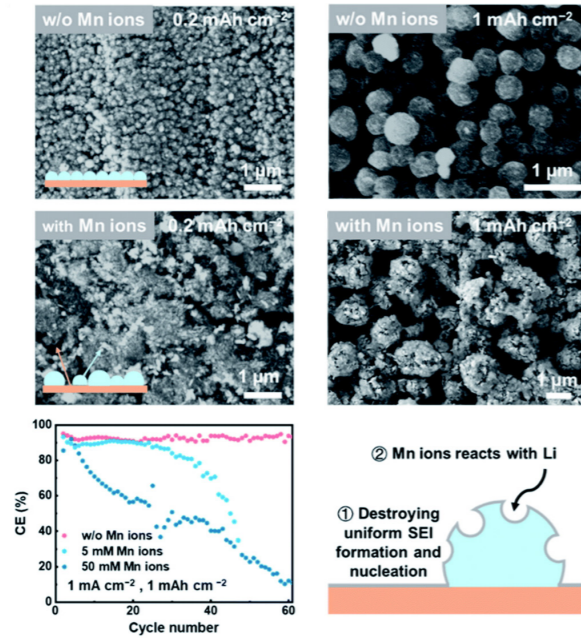
그림 81 Cryo-EM을 통해 확인한 Ni 유/무에 따른 리튬메탈음극의 SEI layer



출처: Vilá, R. A., Huang, W., & Cui, Y. 2020. Nickel Impurities in the Solid-Electrolyte Interphase of Lithium-Metal Anodes Revealed by Cryogenic Electron Microscopy. *Cell Reports Physical Science*, Vol. 1, p. 100188.

용출된 Ni²⁺ 이온은 전해질을 통해 리튬메탈음극으로 이동하며 환원되어 표면에 증착된다. 본래 SEI layer의 역할은 리튬이온만을 이동시키고 전자를 차단하는 역할을 하지만 환원된 Ni은 리튬이온의 이동을 방해하고 전기전도성을 띠는 Ni-rich SEI layer를 형성한다. Ni-rich SEI layer는 추가적인 전해질의 부반응을 일으키며 국부적으로 전류밀도를 증가시킨다. 이에 따라, 불균일하고 두꺼운 SEI layer를 형성하게 되고 불균일한 Li plating/stripping이 일어나 결과적으로 리튬메탈의 수지상 성장을 초래한다(그림 81).

그림 82 Mn 이온 유무에 따른 Li plating morphology와 Mn 이온 농도에 따른 쿨롱 효율



출처: Zhang, X.-Q., Wang, X.-M., Li, B.-Q., Shi, P., Huang, J.-Q., Chen, A., & Zhang, Q. 2020. Crosstalk Shielding of Transition Metal Ions for Long Cycling Lithium-metal Batteries. Journal of Materials Chemistry, Vol. 8, p. 4283.

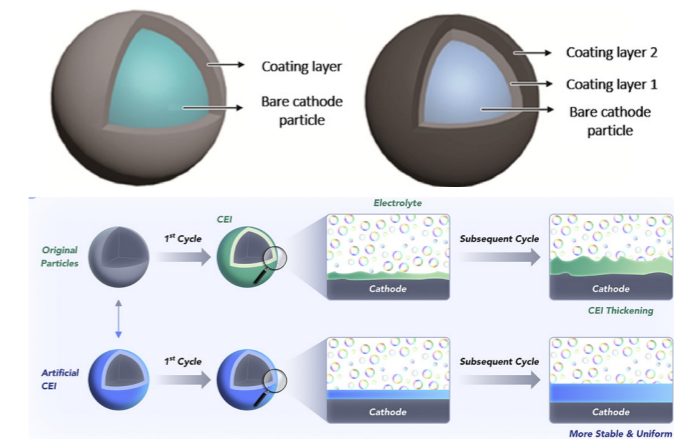
Mn 이온(주로 Mn^{2+} 이온)이 용출되었을 때에도 SEI layer 형성과 Li plating에 부정적인 영향을 미친다. Mn 이온은 SEI layer를 형성하기 위한 전해질의 전기화학적 분해를 방해하고 SEI layer에 새롭게 형성된 분해생성물과 반응할 수 있다. 또한, 균일한 SEI layer 형성과 Li plating을 도와주는 Li_2O , LiF 와 같은 무기 성분의 비율을 감소시키고 SEI layer 성분의 균일도를 감소시킨다. 결과적으로, Mn 이온에 의해 형성된 불균일한 SEI layer는 불균일하고 불규칙적인 Li nucleation으로 이어지며 리튬메탈의 수지상 성장을 초래한다. 또한, Mn 이온은 SEI layer를 관통하여 치환반응을 일으키고 리튬메탈음극을 부식시킬 수 있다. 결국, Mn 이온의 용출은 리튬메탈전지의 성능을 저하시키고 불안정한 리튬메탈 음극을 유발한다(그림 82).

3) 고에너지 리튬메탈전지용 양극재 개발 아이디어 도출 과정

고니켈계 양극재를 사용하면 양극 표면에 불안정한 많은 Ni^{4+} 이온의 존재로 인해 전해질과의 반응성이 증가하게 된다. 그로 인하여, 전해질 분해가 가속화되는 문제를 겪고 있으며, 고니켈계 양극재일수록 사이클 시에 불안정한 구조적 문제로 전이 금속 용출이 증가한다. 전이 금속이 용출되어 리튬메탈 음극으로 이동하게 되면 리튬메탈의 수지상 성장을 가속화하는 문제를 일으키기 때문에 전이 금속 용출을 억제하는 것이 중요하다.

4) 양극재 표면 코팅을 통한 전이 금속 용출 억제 연구

그림 83 양극재 표면 코팅 종류 모식도와 표면 코팅에 따른 사이클 이후 변화



출처: Guan, P., Zhou, L., Yu, Z., Sun, Y., Liu, Y., Wu, F., Jiang, Y., & Chu, D. Recent Progress of Surface Coating on Cathode Materials for High-performance Lithium-ion Batteries. Journal Energy Chemistry, Vol. 43, p. 220. / Zhang, N., Wang, B., Jin, F., Chen, Y., Jiang, Y., Bao, C., Tian, J., Wang, J., Xu, R., Li, Y., Lv, Q., Ren, H., Wang, D., Liu, H., Dou, S., & Hong, X. 2022. Modified Cathode-electrolyte Interphase toward High-performance Batteries. Cell Reports Physical Science, Vol. 3, p. 101197.

표면 코팅은 양극재의 구조적, 열적 안정성을 향상시키기 위한 효과적인 방법이며 양극재의 표면 활성을 향상시킬 뿐만 아니라 새로운 물리적, 화학적 그리고 기계적 성질을 제공한다. 코팅층의 표면 구조는 다음과 같을 수 있다(그림 81). 1) 수 나노미터의 두께를 가지는 양극재와 다른 종의 소재를 활용한 코팅과 2) 다른 종의 소재가 각각 다른 층을 이루어 복합 구조의 코팅층을 가지는 유형이 있다. 대부분의 첫 번째 유형의 코팅은 산화물을 활용한 코팅으로 양극재의 구조를 안정화시키고 전극과 전해

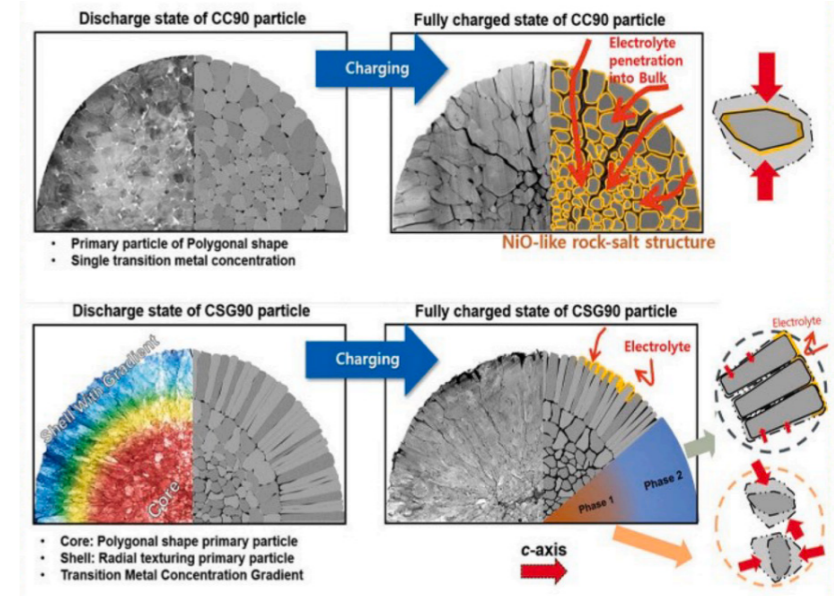
질 사이의 부반응을 억제해 주는 역할을 한다. 또한, 두 번째 유형의 복합체 코팅은 산화물과 탄소와 같은 도전재를 코팅하여 양극재의 안정성과 전도성을 향상시킴으로써 율특성을 향상시킨다. 따라서, 양극재 표면 코팅은 양극을 효과적으로 보호하고 계면 반응을 조절, 이온 확산 및 전하 이동을 조절하는 역할을 한다. 즉, 양극과 전해질 사이의 직접적인 접촉을 막아 전해질과의 부반응을 억제해 주고 양극의 결정구조 안정성을 효과적으로 유지함으로써 전이 금속 용출을 방지한다. 예를 들면, Al_2O_3 는 전이 금속 용출의 원인인 HF를 잡아주는 HF scavenger로서, HF와 반응하여 $PO_2F_2^-$ 와 AlF_3 , $Al_xO_yF_z$ 화합물을 형성하여 HF로부터 양극재를 효과적으로 보호하고 전이 금속 용출을 억제한다.

5) 양극재 미세구조 조절을 통한 전이 금속 용출 억제 연구

고니켈계 양극재로부터 용출되어 음극으로 넘어간 전이 금속은 리튬메탈과 전해질 사이의 부반응을 촉진하여 전해질과 활성 리튬의 소모를 초래한다. 이러한 반응은 SEI layer의 불안정을 유발하고, 수지상 성장이 계속해서 일어날 수 있는 여지를 제공하여 리튬메탈전지의 성능을 저하시키는 주된 원인이 된다. 또한, 고니켈계 양극재는 사이클 시에 발생하는 비등방성 격자 부피 변화로 인하여 입자 내부에 미세균열이 발생하게 된다. 이러한 양극 입자의 내부와 표면을 연결하는 미세균열을 통해, 전해질이 양극 입자 내부로 침투할 수 있도록 하여 추가적인 화학적 분해를 일으키고 전이 금속 용출을 가속화시킨다.

• 농도구배형 양극재

그림 84 일반 양극재와 농도구배형 나노 막대 양극재의 미세균열 및 부반응 정도 비교

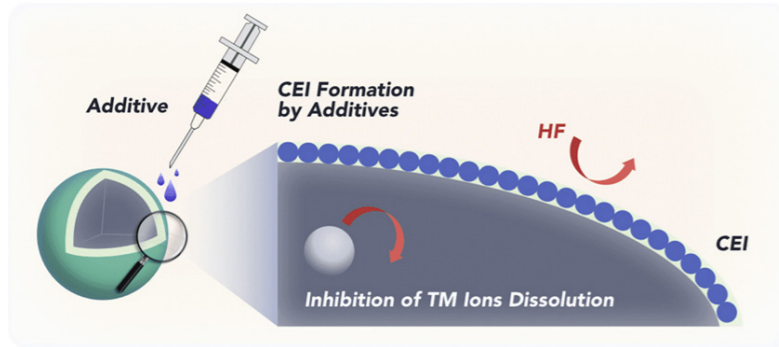


출처: Yang, J., Liang, X., Ryu, H.-H., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2018. Ni-rich Layered Cathodes for Lithium-ion Batteries: From Challenges to the Future. Energy Storage Materials. Vol. 63, p. 102969.

한양대학교 선양국 교수 연구팀은 고에너지밀도를 실현할 수 있는 고니켈계 중심부를 고망간계 셀이 감싸고 있는 농도구배형 양극재를 연구해 오고 있으며, 이러한 양극재를 리튬메탈전지에 적용하여 연구를 진행해 왔다. 농도구배형 양극재는 표면부와 중심부의 Ni 조성이 다른 특징뿐만 아니라 방사형으로 배향된 막대 모양의 일차입자로 이루어진 미세구조를 가진다는 특징이 있다. 일반적인 양극재는 표면부에서 화학적으로 불안정한 Ni^{4+} 이온이 전해질과의 부반응이 일어나는데, 이는 고니켈계 양극재를 활용할수록 증가하게 된다. 하지만, 표면부의 Ni 조성을 낮추고 Mn의 조성을 올린 농도구배형 양극재는 표면에서의 안정성을 확보할 수 있으며, 방사형으로 배향된 막대 모양의 일차입자는 비등방성 격자 부피 변화로 발생하는 양극의 국소 변형을 완화시켜 입자 간 미세균열과 추가적인 전해질과의 부반응을 억제함으로써 전이 금속 용출을 방지할 수 있다(그림 84).

6) 안정한 양극-전해질 계면 형성을 통한 전이 금속 용출 억제 연구

그림 85 전해질 첨가제에 따른 CEI layer의 효과

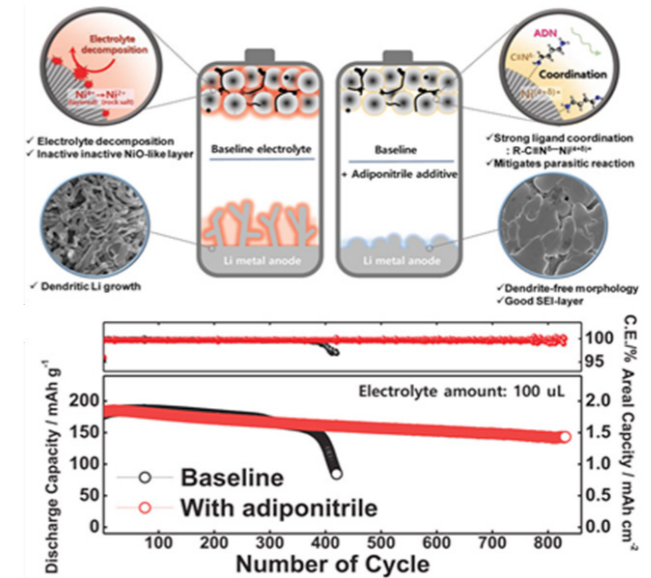


출처: Zhang, N., Wang, B., Jin, F., Chen, Y., Jiang, Y., Bao, C., Tian, J., Wang, J., Xu, R., Li, Y., Lv, Q., Ren, H., Wang, D., Liu, H., Dou, S., & Hong, X. 2022, Modified Cathode-electrolyte Interphase toward High-performance Batteries. Cell Reports Physical Science, Vol. 3, p. 101197.

고에너지밀도 및 장수명의 리튬메탈전지를 실현하기 위해, 전해질 첨가제의 도입은 가장 간단하고 경제적인 방법이며 많이 연구되고 있다. 전해질의 구성요소(리튬염, 용매, 첨가제)들은 Highest Occupied Molecular Orbital(HOMO) level이 높을수록 양극-전해질 계면에서 우선적으로 산화분해된다. 따라서, 다른 전해질 구성 요소들보다 높은 HOMO level을 가지는 첨가제를 도입해야 하며, 첨가제의 고유한 구조와 기능이 중요하다. 전해질 첨가제는 양극-전해질 계면에서 전해질의 전기화학적 산화를 방지할 수 있으며, 높은 이온전도도, 우수한 화학/전기화학적 안정성 등의 특징을 가지는 Cathode Electrolyte Interphase(CEI) layer를 형성할 수 있다(그림 85). 첨가제는 미량만으로도 효과적으로 CEI layer 형성 과정과 CEI layer의 구성 원소를 조절할 수 있으며, 전해질 첨가제의 종류에는 붕소(B) 함유 첨가제, 불소(F) 함유 첨가제, 인(P) 함유 첨가제, 실리콘(Si) 함유 첨가제, 질소(N) 함유 첨가제 등이 있다.

전해질 첨가제의 도입을 통한 화학/전기화학적으로 안정한 CEI layer의 형성은 HF를 생성하는 LiPF6 분해를 억제할 뿐만 아니라 HF가 생성되더라도 HF로부터 공격받는 것을 방지하여 전이 금속의 용출을 억제한다.

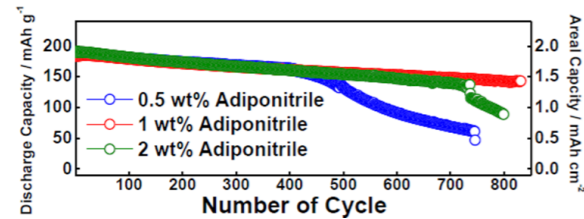
그림 86 전해질 첨가제 활용에 따른 양/음극 계면에서 미치는 영향과 사이클 성능



출처: Lee, S. H., Hwang, J.-Y., Park, S.-J., Park, G.-T., & Sun, Y.-K. 2019. Adiponitrile (C6H8N2): A New Bi-Functional Additive for High-Performance Li-Metal Batteries. Advanced Functional Materials, Vol. 29, p. 1902496.

한양대학교 선양국 교수 연구팀은 농도구배형 양극재인 FCG73을 활용해 표면 안정성을 확보하고 전해질과의 부반응 및 미세균열을 억제할 뿐만 아니라 전해질 첨가제로 adiponitrile(C₆H₈N₂)를 도입하여 리튬메탈전지 성능을 향상시키는 연구를 진행했다(그림 86). 탈리튬화된 고니켈계 양극 표면에는 화학적으로 불안정한 Ni⁴⁺ 이온이 존재하는데 adiponitrile 첨가제를 도입해 Ni⁴⁺ 이온과 첨가제에 포함된 나이트릴 작용기(-C≡N)가 강하게 배위결합을 함으로써 양극-전해질 계면을 효과적으로 안정화시키고, 전해질과의 부반응을 억제하는 효과를 보였다. 농도구배형 양극재와 전해질 첨가제의 동시 활용은 미세균열 억제, 전해질 부반응 억제 및 양극 표면 안정화를 통해 효과적으로 전이 금속 용출 및 리튬메탈음극 열화를 억제할 수 있다.

그림 87 Adiponitrile 첨가제 함량에 따른 리튬메탈전지 수명 특성



출처: Lee, S. H., Hwang, J.-Y., Park, S.-J., Park, G.-T., & Sun, Y.-K. 2019. Adiponitrile (C₆H₈N₂): A New Bi-Functional Additive for High-Performance Li-Metal Batteries. *Advanced Functional Materials*, Vol. 29, p. 1902496.

하지만, adiponitrile 첨가제의 함량을 증가시킬수록 리튬메탈전지의 성능이 향상되는 것은 아니었다. adiponitrile 첨가제를 2 wt%까지 첨가했을 때, 오히려 수명 특성이 감소하는 것을 확인하였다(그림 87). 이를 통해서, adiponitrile 첨가제의 양은 전해질의 이온전도도와 양극을 보호하고 있는 층의 두께에 큰 영향을 미친다고 예측할 수 있다.

앞서 소개된 연구 결과들은 양극재의 미세구조 제어와 양극-전해질 계면을 안정화함으로써, 리튬메탈전지의 양극 내부의 미세균열과 추가적인 전해질과의 부반응을 억제하는 것이 중요하다는 점을 시사한다. 더욱이, 고에너지밀도의 리튬메탈전지를 구현하기 위해서는 고니켈계 양극재를 사용해야 하기 때문에 전이 금속 용출 억제는 중요하다. 따라서 농도구배형 양극재의 도입과 코팅 방법 및 전해질 개질을 통한 양극-전해질 계면 설계는 안정하고 장수명의 리튬메탈전지를 실현하는 데 중요한 해결책을 제시한다.

5.3 리튬메탈전지 미래 기술 개발 방향 및 전망

리튬메탈전지의 수명 특성과 안전성을 확보하기 위해서는 리튬메탈의 수지상 성장 문제를 해결해야 한다. 이때, 양극으로부터 용출되어 음극으로 이동한 전이 금속은 리튬메탈의 수지상 성장을 촉진하는 원인이 된다. 전이 금속 용출 억제를 위해 양극재의 미세구조를 조절하는 연구를 기반으로 한 농도구배형 양극재 연구가 지속될 것으로 보이며 추가적인 전이 금속 용출 억제 효과를 위해 표면을 코팅하는 연구도 진행될 것으로 보인다.

더불어, 안정한 양극-전해질 계면 형성을 위해 다양한 첨가제를 활용한 전해질 연구가 지속될 것으로 보이며, 특히 PFAS(과불화화합물) 규제에 따라 불소가 포함되지 않은 전해질 연구가 진행될 것으로 보인다.

높은 에너지밀도와 긴 수명을 가진 리튬메탈전지는 다양한 애플리케이션(전기차(EV), 에너지 저장장치(ESS), 항공 우주산업 등)에 필요한 기술로 주목을 받고 있으며, 국내 기업들의 개발 경쟁이 치열한 것으로 보인다. 또한, 해외 투자를 하거나 국내의 다른 기업 혹은 대학의 연구진들과 협력하는 방식으로 리튬메탈전지 연구 개발에 집중하고 있다.

4

전고체전지용 층상계 양극재 개발 방향

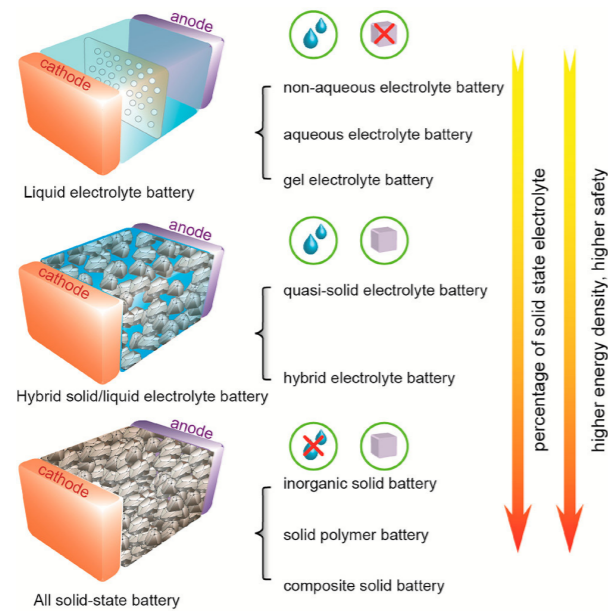
- 전고체전지용 층상계 양극재 개요
- 전고체전지용 층상계 양극재 열화 메커니즘 및 이를 해결하기 위한 연구
- 전고체전지 미래 기술 개발 방향 및 전망

전고체전지용 층상계 양극재 개발 방향

101 전고체전지용 층상계 양극재 개요

1) 전고체전지 기술의 역사 및 개발 필요성

그림 88 액체와 고체 함량에 따라 분류되는 세 가지 종류의 리튬이온전지



출처: Chen, R., Li, Q., Yu, X., Chen, L., & Li, H. 2019. Approaching Practically Accessible Solid-State Batteries: Stability Issues Related to Solid Electrolytes and Interfaces. Chemical Reviews, Vol. 120, p. 6820.

최초로 리튬이온전지용 고체 전해질이 개발된 것은 1970년대에 개발된 Li₃N(리튬 나이트라이드) 고분자 고체 전해질로 단순히 연구의 목적으로 활용되었다. 10년 후 학계는 대표적인 황화물 고체 전해질인 LiGeP₂S₁₂과 같은 sulfide(황화물계) 고체 전해질을 선보이며 전지에 산업적 용도로 적용하

려 했으나 낮은 이온전도도 및 수명 특성으로 인하여 실패하였다. 대안으로 oxide(산화물계) 고체 전해질을 통하여 안정성을 개선시켜 보았지만 부족한 이온전도도는 여전히 문제였다. 그러나 2008년 Argyrodite 구조를 가진 황화물 고체 전해질, LPSCI의 개발로 우수한 이온전도도를 가지며 유연한 물성을 가진 고체 전해질이 개발되어 고체 전해질의 새로운 활로가 제시되었다(그림 88).

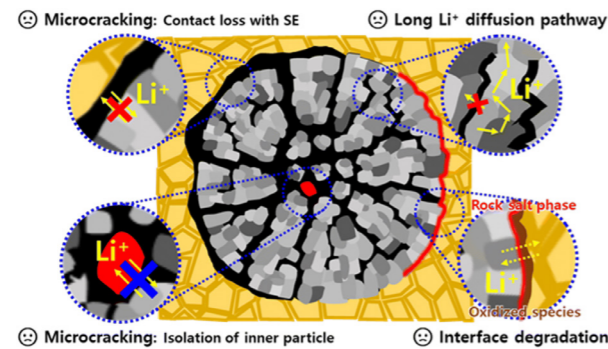
고체 전해질 학계에 큰 변화를 불러오는 LPSCI의 개발 이후로 고체 전해질에 대한 개발은 최근까지도 꾸준히 이어져 나갔다. LPSCI보다 안정적인 산화물계 고체 전해질이 제시되었지만 낮은 이온전도도와 값비싼 제작비용으로 인해 큰 관심을 끌지 못하고 있다. 추가로 LPSCI에 근접한 이온전도도를 가지며 우수한 안정성을 가진 halide(할라이드계) 고체 전해질이 제시되었지만 값비싼 원자재비용으로 인해 실용성이 부족했다. 황화물계 전해질을 사용하기에는 매우 불안정한 수명 특성으로 인해 실제 산업으로의 적용이 어려운데 이를 극복하기 위해 최근 황화물계 전해질의 구조 일부를 산소로 교체하여 수명 특성을 향상시킨 oxysulfide(산화황화물계) 전해질이 제시되기도 하였다.

가연성 액체 전해질로 인해 발생하는 안전 문제를 완전히 극복하기 위해, 액체 전해질 대신 고체 전해질을 사용하는 것이 리튬이온전지의 대안으로 고려되고 있다. 따라서 리튬 금속 음극과 양극 적층 기술을 기반으로 한, 안전성이 우수하고 높은 에너지밀도를 가진 전고체전지(All-solid-state batteries: ASSBs)는 많은 주목을 받고 있다. 수년간의 개발을 통해 고체 전해질의 이온전도도(10⁻² S cm⁻¹)는 액체 전해질과 비슷한 수준에 도달하였으나, 실용적인 전고체전지를 위한 전고체용 양극재 개발은 여전히 과제로 남아있다.

102 전고체전지용 층상계 양극재 열화 메커니즘 및 이를 해결하기 위한 연구

1) 양극에서 기인하는 전고체전지 성능 열화 메커니즘

그림 89 고체 전해질 시스템에서 양극재가 겪는 문제들



출처: Yu, T.-Y., Lee, H.-U., Lee, J. W., Park, S.-M., Lee, I.-S., & Sun, Y.-K. 2023. Limitation of Ni-rich Layered Cathodes in All-solid-state Lithium Batteries. Journal of Materials Chemistry, Vol. 11, p. 24629.

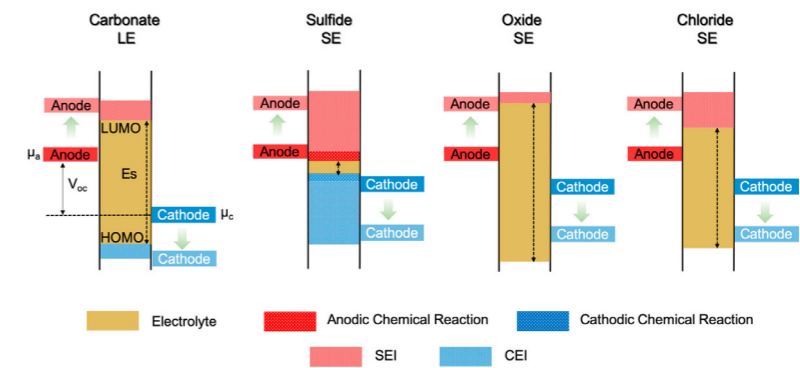
여러 종류의 고체 전해질 중에서, Li_3PS_4 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 등의 황화물계 고체 전해질은 상온에서 높은 이온전도도와 기계적 유연성 덕분에 실용적인 전해질 물질로 간주되고 있으며, 냉간 프레스으로 쉽게 가공할 수 있다. 비록 황화물계 고체 전해질이 이러한 장점을 가지고 있지만, 전고체전지에서 고니켈계 층상계 양극재와 결합하는 데에는 많은 어려움이 따른다. 일반적인 황화물계 고체 전해질은 1.71-2.31 V vs. Li/Li^+ 의 좁은 electrochemical-stability window을 가지고 있어 전기화학적으로 4 V급 고니켈계 양극재들과 호환되지 않는다. 그 결과, 양극재/전해질 계면에서 부반응이 발생하기 쉽고, 이로 인해 양극재 표면이 층상 구조에서 암염 구조로 열화되며, 전해질이 분해되어 저항이 증가하게 된다. 이러한 계면 열화 문제는 양극재의 니켈 함량이 증가할수록 더욱 심화된다(그림 89). 따라서 전고체전지에서 니켈 80%를 넘는 고니켈계 양극재가 사용되지 못하는 문제점을 발생시켜 에너지밀도가 액체 전해질 전지에 비해 뒤떨어지게 만든다.

양극재/전해질 계면 문제 외에도, 고니켈계 양극재는 사이클 중에 발생하는 비등방성 격자 부피 변화로 인해 입자 내부에 미세균열이 생기는 현상을 초래한다. 액체 전해질은 이러한 미세균열을 통해 이차입자에 침투하여 전기화학적 연결성을 유지할 수 있지만, 고체 전해질은 입자 내부로 침투할 수 없

므로 분리된 일차입자는 전기화학적으로 고립되어 비활성화된다. 또한 이러한 고니켈계 양극재의 부피 변화는 양극재 입자가 전해질로부터 분리되거나 접촉을 잃게 되어 원활한 리튬이온 전도가 방해되는 현상을 초래한다(그림 89).

• 양극재/고체 전해질 계면에서의 부반응

그림 90 고체 전해질에 따른 HOMO와 LUMO의 band diagrams과 fermi level

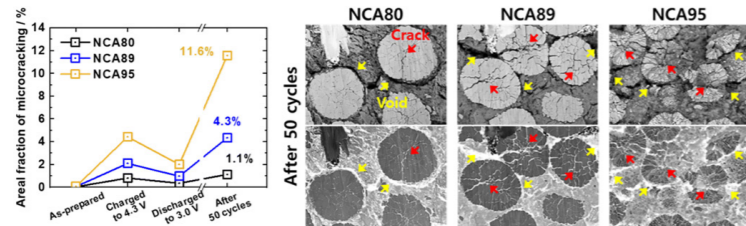


출처: Banerjee, A., Wang, X., Fang, C., Wu, E. A., & Meng, Y. S. 2020. Interfaces and Interphases in All-solid-state Batteries with Inorganic Solid Electrolytes. Chemical Reviews, Vol. 120, p. 6878.

높은 이온전도도와 적합한 기계적 특성 외에도, 적합한 고체 전해질의 가장 중요한 기준은 전해질의 Highest Occupied Molecular Orbital(HOMO)이 양극의 fermi level(u_a)보다 낮고, Lowest Unoccupied Molecular Orbital(LUMO)이 음극의 fermi level(u_c)보다 높아야 한다는 것이다. 만약 양극의 u_a 가 고체 전해질의 HOMO보다 낮다면, 양극 계면에서 고체 전해질의 산화가 일어나 CEI layer가 형성된다(그림 90). 이와 유사하게, 음극의 u_c 가 고체 전해질의 LUMO보다 높으면, 음극 계면에서 고체 전해질의 환원이 일어나 SEI layer가 형성된다. CEI 또는 SEI layer가 형성되는 반응이 지속적으로 일어나는 경우 계면의 두께가 두꺼워지고, 고체 전해질이 분해된 화합물이 쌓이게 되면서 계면을 통한 리튬이온 확산과 전하 이동에 대한 저항이 증가하게 된다.

• 양극재 격자 부피 변화로 인한 내부 입자 고립 및 전해질 탈리 현상

그림 91 니켈 함량과 사이클에 따른 입자의 미세균열 생성의 정도



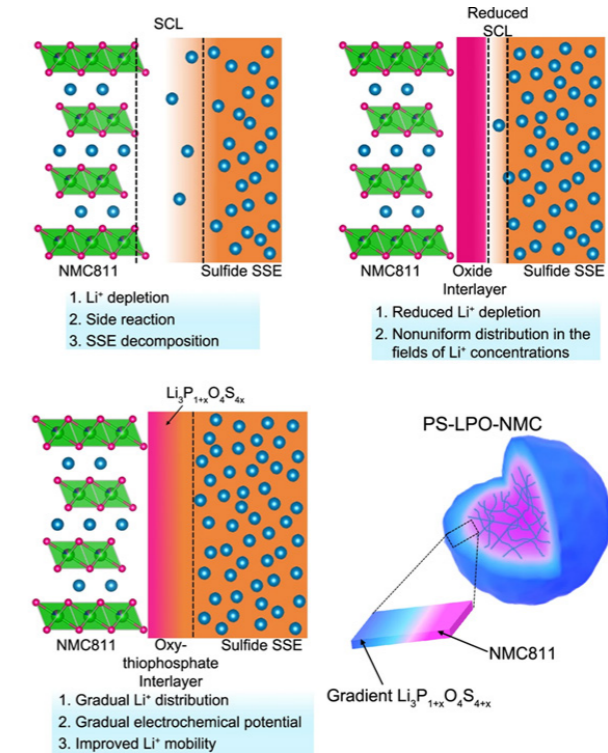
출처: Yu, T.-Y., Lee, H.-U., Lee, J. W., Park, S.-M., Lee, I.-S., & Sun, Y.-K. 2023. Limitation of Ni-rich Layered Cathodes in All-solid-state Lithium Batteries. Journal of Materials Chemistry, Vol. 11, p. 24629.

사이클 중 양극의 격자 부피 변화는 미세균열을 통해 내부 입자를 고립시키고, 양극 입자를 고체 전해질에서 탈리시킨다. 충전 중에는 비등방성 격자 부피 변화로 인한 변형으로 인해 양극 입자에 미세균열이 발생한다. 이러한 미세균열은 입자 간 접촉을 끊고 전해질과의 접촉 손실을 유발하여 리튬이온 확산 경로를 차단 및 방해한다. 또한, 미세균열이 점점 누적되면 양극 입자가 더 작은 조각으로 분해되어 전해질과 연결된 양극이 접촉을 잃고 비활성화된 상태로 변하게 된다(그림 91). 중요한 점은, 액체 전해질과 달리 고체 전해질은 양극재의 기공이나 균열을 통해 입자 내부로 침투할 수 없기 때문에, 기계적 열화로 인한 용량 저하는 전고체전지 시스템에서 더욱 심화된다. 이는 특히 고니켈계 양극의 전고체 전지 활용을 제한하는 요인이다.

위와 같은 문제점을 해결하기 위해 지속적인 접촉을 유지하여 전기화학반응을 할 수 있도록 전고체전지 구동 시 가하는 외부 압력을 1.5배 증가시켰으나 오히려 더 넓어진 미세균열과 함께 수명 특성이 이전보다 감소했다. 따라서, 외부 요소보다는 소재 개선으로 양극재가 기계적인 열화에 내성을 가지게 하여 미세균열을 억제해야 한다고 판단했다.

2) 양극재 표면 코팅을 통한 양극재/전해질 계면 불안정성 극복 연구

그림 92 전하 차단층에 의한 문제점과 코팅에 따른 전하 차단층 완화 효과



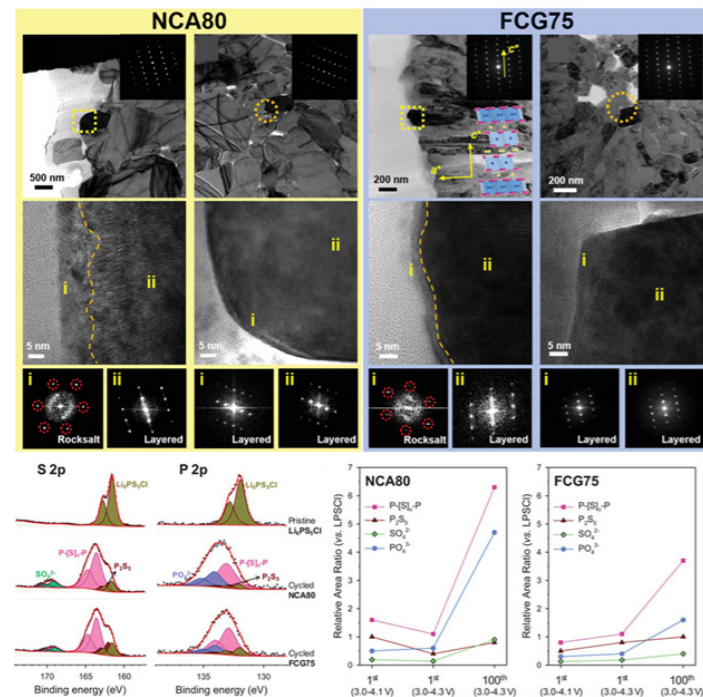
출처: Liang, J., Zhu, Y., Li, X., Deng, S., Zhao, Y., Sun, Y., Wu, D., Hu, Y., Li, W., Sham, T.-K., Li, R., Gu, M., & Sun, X. 2023. A Gradient Oxy-thiophosphate-coated Ni-rich Layered Oxide Cathode for Stable All-solid-state Li-ion Batteries. Nature Communications, Vol. 14, p. 146.

위와 같은 고체 전해질에서 발생하는 실패 및 어려움을 극복하기 위한 방법 중 하나는 코팅이다. 고성능 및 장수명 전고체전지 개발을 위해 양극재 표면 코팅은 고체 전해질의 분해를 방지하고, 양극/전해질 계면을 안정화시켜 부반응과 전하 차단층(Space charge layer) 형성을 억제하며, 양극/전해질 계면을 통한 빠른 리튬이온 이동을 촉진하는 등 다양한 기능을 갖추어야 한다(그림 92). 황화물계 고체 전해질이 낮은 Li^+ chemical potential(μ_{Li})을 가진 산화물 양극 물질과 접촉하기만 하더라도 고체 전해질은 산화된다는 점을 XPS와 같은 사후 분석으로 확인하였고, 이는 전해질과 양극 활성 물질의 구조적 손상을 더욱 촉진하게 된다.

이러한 계면에서의 부반응을 완화하기 위해, 10 nm 미만의 얇고, 일치성이 좋으며, 이온 전도성이 있으면서 전기적으로 절연되는 산화물 기반 보호 코팅층이 주로 습식 및 건식 공정을 통해 양극에 적용한다. 일반적으로 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiNbO_3 , Li_2ZrO_3 화합물 등이 코팅 화합물로서 유익한 특성을 가지는 것으로 나타났다. 뿐만 아니라 캐나다 Western Ontario 대학의 Xueliang Sun 연구팀에서는 원자층 증착 (ALD) 방식 등으로 Li_3PO_4 화합물을 양극재 표면에 코팅시키는 연구를 통해 안정적이고 빠른 리튬이온 이동을 가능하게 하고, 입자 경계에서의 구조적 손상 및 양극재의 결정구조적 열화를 억제하는 연구를 진행하였다.

3) 농도구배형 양극재를 통한 양극재/전해질 계면 불안정성 극복 연구

그림 93 농도구배 유무에 따른 표면 열화의 정도 차이와 입자의 위치에 따른 열화 발생 유무

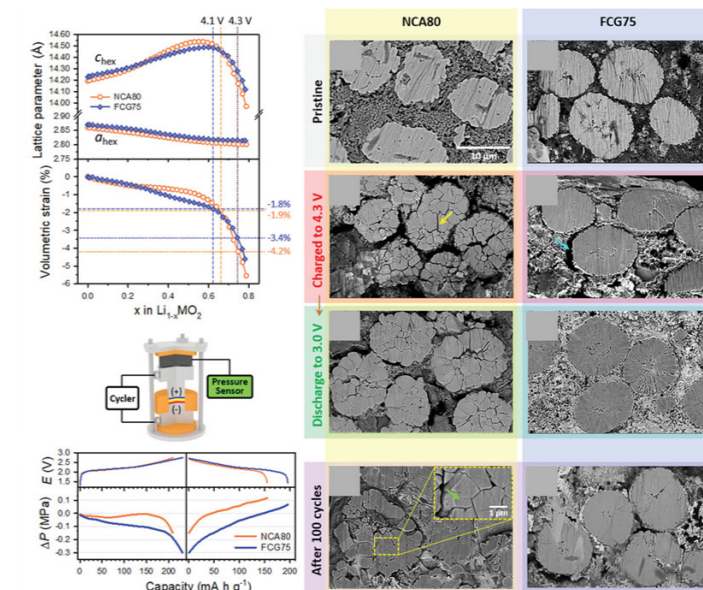


출처: Jung, S. H., Kim, U.-H., Kim, J.-H., Jun, S., Yoon, C. S., Jung, Y. S., & Sun, Y.-K. 2020. Ni-rich Layered Cathode Materials with Electrochemo-mechanically Compliant Microstructures for All-solid-state Li Batteries. Advanced Energy Materials, Vol. 10, p. 1903360.

한양대 선양교 교수 연구실에서는 고용량을 발현하는 고니켈계 중심부를 안정적인 고망간계 셀이 감싸고 있는 농도구배형 양극재를 연구해 오고 있으며, 이러한 양극재를 전고체전지에 적용하는 연구를 진행하고 있다. 화학적으로 불안정한 Ni^{4+} 이온의 함량이 높을수록 양극/전해질 계면에서의 부반응이 증가하게 되는데, 이렇게 표면부 Ni 조성을 낮춘 농도구배형 양극은 고용량을 발현함과 동시에 표면 안정성을 확보하여 안정적인 사이클을 가능하게 한다. 100 사이클 후 촬영된 투과전자현미경 (TEM) 이미지에 따르면, 불순물층의 두께는 농도구배형 양극재(FCG75)에서 얇게 형성되었으며, 이는 FCG75 표면의 니켈 함량(약 70%)이 NCA80(80%)보다 낮기 때문이다(그림 93). 사이클 과정에서 고체 전해질 분해 정도를 나타내는 LPSCI oxidized species의 XPS 신호 영역 비율을 분석하였을 때, NCA80보다 FCG75에서 더 적은 oxidized species가 존재하였고, 이는 낮은 표면부 니켈 조성으로 인해 고체 전해질 분해가 완화된 것을 나타낸다.

4) 미세구조 개선을 통한 Electrochemo-mechanical 안정성 향상 연구

그림 94 미세구조에 따른 양극재의 격자 변화 및 부피 변화와 미세균열 생성의 차이



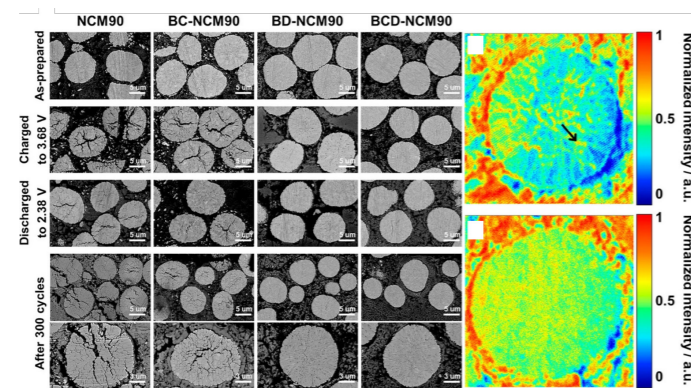
출처: Jung, S. H., Kim, U.-H., Kim, J.-H., Jun, S., Yoon, C. S., Jung, Y. S., & Sun, Y.-K. 2020. Ni-rich Layered Cathode Materials with Electrochemo-mechanically Compliant Microstructures for All-solid-state Li Batteries. Advanced Energy Materials, Vol. 10, p. 1903360.

앞서 서술된 미세균열로 인한 입자 고립 문제를 극복하기 위해 하나의 큰 입자인 단입자 양극재를 통하여 수명 특성을 극복하려 했다. 일반적인 다입자 양극재보다 우수한 수명 특성을 선보였으나, 단입자 특성으로 인해 기대에 미치지 못하는 용량을 나타냈다. 이러한 문제를 극복하기 위한 다른 방법으로, 한양대 선양국 교수 연구실에서 개발한 농도구배형 양극재의 특성을 적극 활용하였다. 농도구배형 양극재의 특성 중 하나는 막대형 일차입자가 방사형으로 배열된 미세구조를 갖는다는 것이다. 앞서 소개한 농도구배형 양극재 FCG75가 표면 안정성과 미세균열 발생을 억제하고 원활한 리튬 전도를 돕는 미세구조의 특징을 통하여 전고체전지의 성능을 향상시키는 연구를 진행했다. 연구 과정 중 고체 전해질 시스템은 근본적으로 접촉을 해야만 전기화학 반응이 이뤄진다는 점을 고려하여 미세균열로 인한 탈리를 감소시키는 방법에 대해 크게 집중하였다. NCA80과 FCG75 양극의 electrochemo-mechanical 특성을 주사 전자 현미경(SEM)을 통해 분석하였을 때, NCA80 입자에서는 첫 충전 후에도 NCA80과 고체 전해질 간의 미세균열과 공극이 눈에 띄게 형성되었으며, 방전 후에도 형성된 미세균열은 여전히 남아 있었다(그림 94). 이에 반해 FCG75에서 전해질과 양극 입자 간의 공극은 NCA80보다 좁게 관찰되었을 뿐만 아니라, 입자 내부에는 미세균열이 관찰되지 않았으며, 방전 후에도 가역적으로 원래 구조를 유지하였다. 100 사이클 후에 NCA80의 경우 일차입자가 완전히 분해되었지만, FCG75는 100 사이클 후에도 몇 개의 미세한 미세균열만 관찰되었다. 농도구배형 양극재는 막대 형상의 일차입자가 방사형으로 정렬되어 있어 사이클 과정에서 발생하는 격자 부피 변화 및 그로 인한 스트레스 발생에 효과적으로 대응할 수 있고, 기계적 내구성이 뛰어나 전고체전지에 적합하다는 것을 알 수 있었다.

양극재의 미세구조를 제어하여 전고체전지에 적용한 다른 연구에서는 일차입자를 막대 형상으로 발달시키는 B를 도핑하고, 양극재 표면부를 B로 추가 코팅한 BCD-NCM90(B-coated & doped NCM90) 복합 양극을 개발하였다. 일반 NCM90 양극은 불규칙한 미세구조를 가진 다각형 형태의 일차입자로 구성되어 있지만, B를 양극에 도입함으로써 일차입자의 형태가 나노 막대로 발달되어 스트레스를 효과적으로 분산시키고 사이클 중 미세균열을 억제할 수 있었다.

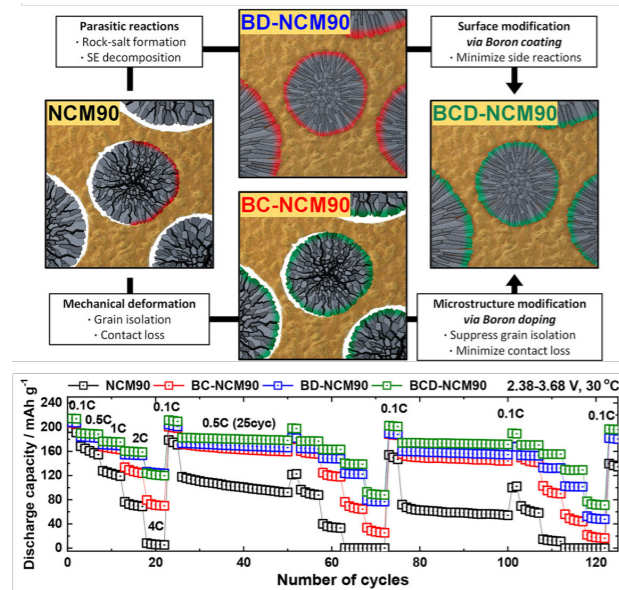
사이클된 NCM90 및 BC-NCM90(B-coated NCM90) 양극의 일차입자는 미세구조가 제어되지 않아 미세균열이 입자 경계 전체에 걸쳐 확인되었다. 이러한 균열은 내부 입자를 전기화학 반응으로부터 고립시키고 리튬 전도 경로를 복잡하게 만든다. 반면, BD-NCM90(B-doped NCM90) 및 BCD-NCM90 양극은 제어된 미세구조가 급격한 비등방적 부피 변화로 인한 내부 응력을 효과적으로 분산시켜 원래 구조를 가역적으로 유지하였다. 사이클 후 BC-NCM90 및 BCD-NCM90 양극의 Li 분포를 TOF-SIMS-SEM으로 조사한 결과, BC-NCM90 양극에서는 양극/전해질 계면에, 명확한 균열이 있는 영역에서 Li 손실이 눈에 띄게 관찰되었지만, BCD-NCM90 양극의 경우 상대적으로 균일하게 분포된 Li가 관찰되었다(그림 95). BC-NCM90 양극은 미세균열로 인해 내부 전기화학적 불균일성이 발생하였지만, BCD-NCM90 양극의 방사형으로 정렬된 막대형 입자는 균일하게 수축하여 양극이 전해질로부터 탈리되는 것을 억제하고, 원활한 리튬 전도를 촉진하여 전기화학 반응이 균일하게 일어나도록 하는 효과를 보였다.

그림 95 상용 양극재, 도핑을 통해 미세구조 제어를 한 양극재, 그리고 코팅 유무에 따른 사이클 뒤의 미세구조 변화 차이와 사이클 뒤의 리튬 분포도



출처: Kim, U.-H., Yu, T.-Y., Lee, J. W., Lee, H. U., Belharouak, I., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2023. Microstructure- and Interface-Modified Ni-rich Cathode for High-energy-density All-solid-state Lithium Batteries. ACS Energy Letters, Vol. 8, p. 809.

그림 96 코팅과 도핑의 유무에 따른 입자의 특성과 문제점, 이에 따른 율특성 차이



출처: Kim, U.-H., Yu, T.-Y., Lee, J. W., Lee, H. U., Belharouak, I., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. 2023. Microstructure- and Interface-modified Ni-rich Cathode for High-energy-density All-solid-state Lithium Batteries. ACS Energy Letters, Vol. 8, p. 809.

B 코팅과 B 도핑 모두 전기화학적 개선을 이루었지만 어떠한 개선이 더 효과적인지에 알아내기 위해 개선되지 않은 소재, 코팅만 된 소재, 도핑만 한 소재, 그리고 두 방식 모두 적용한 소재의 전기화학적 성능 확인을 통하여 어느 방식이 가장 효과적인지 확인하였다. B로 코팅된 또는 B 도핑된 NCM90을 사용하는 전고체전지의 전기화학적 성능 평가에서는 B 도핑을 통해 복합 양극의 기계적 열화를 억제하는 것이 B 코팅을 통해 양극/전해질 계면의 표면 반응을 억제하는 것보다 사이클 수명과 속도 성능을 유지하는 데 더 효과적임을 보여주었다. 특히 나노 막대 구조를 가진 BD-NCM90 및 BCD-NCM90은 사이클이 연장된 후에도 우수한 율특성을 나타내었다(그림 96). 그러나 나노 막대 구조를 통해 양극의 기계적 무결성은 유지되었으나 고체 전해질로부터의 탈리는 여전히 발생하였다. 따라서 나노 막대 구조를 가진 양극의 용량 감소를 극복하기 위해 반복적인 격자 부피 변화 동안 양극 입자와 고체 전해질 상의 물리화학적 접촉을 유지하는 다른 접근(예: 제로-스트레인 양극 또는 탄성 고체 전해질)을 통해 양극과 고체 전해질 간의 탈리를 억제하는 것이 필수적이다.

이러한 연구 결과들은 양극재의 미세구조를 제어함으로써, 전고체전지 내 electrochemo-

mechanical 열화를 최소화하여 전기화학적 반응을 촉진하는 것이 중요함을 보여준다. 특히 이러한 기술은 전고체전지의 에너지밀도를 높이기 위해 고니켈계 양극재를 사용하는 경우 중요성이 더욱 두드러진다. 실용화를 위한 추가 개발이 필요하지만, 농도구배 도입 혹은 이종 원소를 도핑하여 양극재의 미세구조를 제어하는 기술은 전고체전지에서 기계적 안정성을 향상시키고 성능 한계를 뛰어넘을 수 있는 중요한 돌파구를 제공한다.

03 전고체전지 미래 기술 개발 방향 및 전망

전고체전지 분야는 앞으로 좋은 전망을 보인다. 전기차를 구매하려는 사람들이 걱정하는 것 중 하나는 화재 발생 시 꺼지지 않고 완전히 연소될 때까지 계속 불타는 이차전지로 인해 꺼리는 것이다. 전고체전지는 위와 같은 문제점이 압도적으로 감소하게 되어 구매자들이 가장 걱정하는 문제가 해결될 수 있다.

하지만 전고체전지는 현시점에서 당장 상용화되기에 여러 어려움이 존재한다. 첫 번째는 고체 전해질 제작비용이다. 현재 고품질 고체 전해질을 합성하기 위해 글러브 박스 또는 드라이룸, 희토류, 열처리와 같은 환경, 재료, 과정이 필요한데 모두 대량 생산 단위에서 큰 비용이 드는 요소들이다. 특히, 고체 전해질은 대기와 수분 환경에 매우 민감하여 환경이 꾸준히 관리되는 시설이 필요한데 공장과 같은 대규모의 시설에서는 압도적인 비용이 발생된다. 따라서 우수한 성능을 가지면서 합성 과정이 단순하며 대기에 민감하지 않은 소재의 개발이 우선적으로 되어야 한다.

전고체전지의 소재를 개선시킬 뿐만 아니라 전지 구동 조건 및 제작 방식 또한 개발되어야 한다. 현재 전고체전지는 우수한 황화물계 전해질과 본문의 방식과 같은 개선된 양극재로 인해 이론적으로 소비자의 눈높이에 맞는 성능을 가지고 있다. 그러나 현재 수준의 전고체전지는 외부에서 지속적인 압력을 가하는 구동압이 필요하다. 구동압을 통해 소재 간의 접촉을 지속적으로 유지하지 않으면 1회만의 구동으로 해당 전고체전지는 사용이 불가한 정도로 수명이 감소한다. 꾸준한 구동압을 가하기 위해 추가적인 부품 설계가 필요한데 이는 전지 설계에 복잡성을 불러오고 비용 증가로 이어지게 된다. 또한 지속적인 구동압이 필요한 전지를 팩 단위로 설계하려면 전고체전지는 파우치형 전지로만 제작해야 한다. 전지 설계 디자이너는 그 외 각형 및 원통형 전지의 특성을 사용할 수 없어 전고체전지의 설계가 제한된다. 따라서 구동압이 최소한으로 필요하거나 또는 구동압을 사용하지 않는 소재와 새로 전지 설계 방식을 개발해야 한다.



5

요약

- 리튬이온전지
- 소듐이온전지
- 리튬메탈전지
- 전고체전지

요약

이 리튬이온전지

2050년까지 탄소중립 목표를 달성하기 위해서는 전기차의 보급화와 이를 위한 리튬이온전지 연구가 매우 시급하다. 리튬이온전지의 에너지밀도와 수명 특성, 그리고 가격은 전지를 구성하는 양극재에 의해 대부분 결정된다. 따라서, 고성능 및 저가격의 리튬이온 양극재를 개발하는 것은 매우 중요하다. 대표적인 양극재로는 NCM 및 NCA 층상계 양극재, LMO 스피넬 양극재, LFP 올리빈 양극재가 있다. 이 중에서 층상계 양극재는 다른 양극재에 비해 높은 에너지밀도와 수명 특성을 갖는다는 장점이 있다. 특히, 고니켈계 층상계 양극재는 높은 에너지밀도와 효율성 덕분에 전기차의 주행거리와 성능 향상에 큰 기여를 할 수 있어 많은 관심을 받고 있다. 그러나, 용량이 증가하는 만큼 수명 특성과 열적 안정성이 감소한다는 문제점으로 인하여 아직까지 많은 연구가 요구된다.

우수한 고니켈계 양극재를 개발하기 위해서는 양극재의 열화 메커니즘을 파악하는 것이 매우 중요하다. 다입자로 이루어진 고니켈계 양극재는 높은 Ni 함량으로 인하여 에너지밀도가 높지만, 이로 인해 성능이 빠르게 저하되는 문제가 있다. 이러한 성능 저하는 높은 Ni 함량에서 기인하는 구조적 불안정성으로 인해 충전 중 내부 결정구조가 급격히 변하면서 입자 내부에 미세균열이 생기고, 이 균열을 따라 전해질이 침투해 불순물층이 형성되기 때문에 발생한다. 불순물층은 양극의 저항을 증가시키고, 그로 인하여 수명 특성을 감소시킨다. 따라서 이러한 열화 현상을 방지할 수 있는 획기적인 개선 방안이 필요하다.

Ni 함량이 높은 고니켈계 다입자 양극재는 입자 내부 미세균열의 형성으로 인해 성능 저하가 발생하는 반면, 단입자 양극재는 결정립 경계가 없어 미세균열이 발생하지 않기 때문에 전기화학적 안정성이 높고, 기계적 강도가 뛰어나 많은 연구가 진행되고 있다. 수명 특성이 우수하고 전해질과의 부반응으로 인한 가스 발생 문제가 없기에 단입자 양극재는 큰 각광을 받았으나, 긴 이온 확산 경로로 인하여 유효성이 크게 저하된다는 문제점이 있다. 또한, 최근에는 결정립계가 없는 단입자라도 Ni 함량이 높은 고니켈계 소재의 경우 결정구조 내의 층들이 서로 미끄러지는 형태의 구조적 결함들이 발생한다는 것이 확인되고 있다. 따라서 단입자 양극재를 사용하기 위해서는 이종원소 도핑이나 코팅 등의 연구가 더

욱 많이 수행되어야 하는 상황이다.

고니켈계 다입자 양극재의 열화를 억제하기 위한 방안으로는 일차입자의 형상을 제어하는 방법이 있다. 막대형 일차입자는 다른 일차입자와의 넓은 접촉 면적으로 인하여 사이클 과정 동안 반복적으로 발생하는 결정구조 격자변화로 인한 응력을 더 잘 분산시킬 수 있다. 장기 사이클 후 미세균열이 심하게 발생하는 기존 양극재와 달리, 막대형 양극재에서는 미세균열이 입자의 중심부에만 국부적으로 형성되는 것을 확인할 수 있는데, 이로 인하여 입자 내부로 전해질 침투 및 그로 인한 양극재 열화가 억제된다. 막대형 일차입자를 가진 양극재는 이종원소 도핑을 통해서 제조할 수 있는데, 사용하는 도펀트에 따라 일차입자 형상 및 형상 조절 메커니즘이 달라진다. 이 중에서도 특히, 고산화수를 갖는 도펀트는 일차입자의 경계에 잔류, 일차입자 조대화 억제제 역할을 하여 긴 나노 막대형 일차입자를 형성한다. 나노 막대형 일차입자가 형성되는 경우 리튬이온의 이동 경로가 직선상으로 존재하여 유효성이 향상되며, 입자 내부에서 발생하는 열을 잘 분산시킬 수 있어 우수한 열적 안정성을 보인다.

고니켈계 양극재의 또 다른 문제점은 입자 표면에서 발생하는 전해질과의 화학적 부반응과 그로 인한 표면 열화 현상인데, 이를 해결할 수 있는 대표적인 방안 중 하나가 농도구배형 양극재이다. 선양국 교수 연구팀에서 개발한 1세대 core-shell 양극재는 내부에 Ni 함량이 높은 조성을 배치하여 용량을 극대화하고, 표면은 Co 및 Mn 함량이 높은 조성을 껍질 형태로 감싸 표면 안정성을 강화하였다. 설계 목표에 맞게 성능 향상을 확인할 수 있었으나, 급격한 농도구배 변화로 인한 계면 불일치 현상으로 인한 한계점이 존재했다. 이를 개선하기 위해 2세대 core-shell concentration gradient 양극재가 개발되었다. 해당 양극재는 core와 shell 사이에 전이금소 농도구배를 형성해 계면의 구조적 안정성을 높였다. 3세대 full concentration gradient 양극재는 입자 전반에 걸쳐 전이 금속 조성을 점진적으로 변화시키는 완전한 농도구배를 통하여 효과를 극대화하였다. 한편, full concentration gradient를 발달시키는 경우 긴 막대 형상의 일차입자 발달을 확인할 수 있었다. 4세대 two-slope full concentration gradient 양극재는 입자 중심부의 Ni 함량을 크게 높이면서도 급격한 표면 농도구배를 도입해 고용량과 표면 안정성을 동시에 달성했다. 하지만, 앞서 제안된 1~4세대 농도구배형 양극재는 소성 온도 조절이 잘 되지 않는 경우 농도구배가 유지되지 않거나, 어떠한 경우에는 일차입자의 조대화 현상으로 인해 막대 형상의 일차입자를 발달시키지 못하는 경우도 존재하였다. 5세대 X-doped concentration gradient 양극재는 고온 소성 중 금속 이온 확산을 억제하는 도펀트를 첨가하여 농도구배 및 나노 막대형 일차입자의 형성을 극대화함으로써 1~4세대 농도구배형 양극재의 단점을 보완하였다. 가장 최근에 개발된 6세대 near-surface reconstructed X-doped concentration gradient 양극재는 F와

Co 이중 코팅을 통해 입자 표면에서 전해질과의 부반응으로 인한 가스 발생을 억제하여 수명과 안전성을 더욱 높였다. 농도구배형 양극재는 고니켈계 양극재의 단점을 보완하여 전기차와 같은 응용 분야에 최적화된 소재로 자리 잡고 있다.

미세구조 및 결정구조 맞춤형 양극재는 고용량을 발현함과 동시에 높은 수명 특성을 달성할 수 있는 미래형 양극재로 주목받고 있다. 그러나 최근 대두되고 있는 전기차의 화재 문제를 해결할 수 있도록 양극재의 안전성 측면에서 더욱 많은 연구가 수행되어야 할 뿐만 아니라, 농도구배의 도입과 같이 소재의 안정성을 극대화할 수 있는 새로운 양극 설계 기술 개발이 더욱 필요하다고 판단된다. 또한, 가격 경쟁력 확보를 위해 전이 금속 조성에서 Co가 제거된 무코발트 양극재를 개발하는 등의 앞선 선행 연구 결과를 참고한다면 더욱 우수한 양극재를 개발할 수 있을 것이다.

02 소듐이온전지

최근 리튬이온전지의 원료 공급 문제가 대두되면서 이를 해결하고자 소듐이온전지에 대한 관심이 높아지고 있다. Li과 달리 Na은 자원이 풍부하며, 특히 바닷물을 통해 쉽게 확보할 수 있기 때문에 소듐이온전지는 경제성 측면에서 매우 우수한 전지로 평가받고 있다.

하지만 소듐이온전지는 리튬이온전지에 비해 낮은 에너지밀도 및 안정성이 문제가 되어 현재 크게 상용화는 되지 못했으며 이를 해결하기 위해 안정성이 높은 금속의 조합을 찾아 복합체를 형성하거나 전구체를 합성하는 과정에서부터 안정성이 높게 합성될 수 있도록 디자인을 하는 등 다양한 접근법을 통해 소듐이온전지의 문제점을 해결하기 위한 연구가 진행되고 있다.

이러한 연구를 통해 비용 절감, 자원 지속 가능성이라는 장점을 기반으로 전기적 성능을 향상시킴으로써 대용량 에너지 저장 시스템, 저가형 전기차 분야 등 장기 저장용 전지로 적합한 대안이 될 것으로 보인다.

03 리튬메탈전지

리튬이온전지의 에너지밀도 한계를 극복하기 위해서 음극에 흑연 대신 리튬메탈을 사용하는 리튬

메탈전지에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 리튬메탈은 흑연에 비해 얇고 가벼워 음극의 무게와 부피를 동시에 줄일 수 있으며 그에 따른 에너지밀도를 향상시킬 수 있어 전기차(EV)에 적용할 경우 주행거리를 크게 확대할 수 있다.

하지만, 리튬메탈의 수지상 성장 문제를 해결하지 않으면 안전상의 문제로 상용화가 되기 어렵다. 리튬메탈의 수지상 성장 문제를 해결하기 위하여 수지상 성장의 원인이 되는 양극재에서의 전이 금속 용출 현상을 억제하는 접근법으로 양극재의 미세구조를 조절하는 것부터 표면을 코팅하거나 전해질 개질을 통하여 안정한 양극-전해질 계면을 형성하는 등의 연구가 진행되고 있다.

이러한 연구를 통하여, 리튬메탈의 수지상 성장 문제가 해결되어 안전성이 확보된다면, 고에너지 밀도를 필요로 하는 EV뿐만 아니라 ESS, 항공 우주산업 등에 널리 사용될 것으로 보인다.

04 전고체전지

전고체전지는 기존 전지에 사용되는 가연성 액체 전해질 대신, 불에 잘 타지 않는 고체 전해질을 사용해 화재 위험을 크게 줄일 수 있어 차세대 전지로 많은 관심을 받고 있다. 높은 에너지밀도를 가진 전고체전지에 대한 많은 연구가 이뤄졌으며 고체 전해질의 이온전도도도 점차 향상되어 액체 전해질과 유사한 수준에 도달했다.

하지만 고체 전해질을 사용한 전지는 소재 간 직접적인 접촉이 필요한데, 전지를 충전하고 방전하는 과정에서 양극재가 수축하거나 팽창하는 특성이 있기 때문에 일정하게 접촉을 유지하는 것이 쉽지 않다. 또한, 성능이 우수하여 상용화에 가장 가깝다고 알려진 황화물계 고체 전해질은 상용 양극재와 작동 전압대가 맞지 않아 전해질 분해로 불순물이 생기기도 한다. 이런 문제는 특히 전지의 성능에 중요한 양극재에 치명적인 영향을 줄 수 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 사이클 과정에서 수축과 팽창이 발생하더라도, 내부에 발생하는 스트레스를 효과적으로 분산시킬 수 있도록 양극재의 미세구조를 설계해야 하며 양극재 표면에 코팅층을 도입하여 화학적으로 보호해야만 한다.

전고체전지 시스템에 최적화된 양극재를 개발하여 고체 전해질과 부반응이 적으며 안정적으로 계면 접촉을 유지하여 전고체전지의 성능을 극대화할 수 있다. 이러한 기술을 통해 안전하면서도 성능이 뛰어난 전고체전지가 탑재된 전기차를 만들 수 있고, 전기차 화재에 대한 우려로 사용을 망설였던 소비자들에게 안전과 성능을 동시에 만족시키며 전기차 보급에 기여할 수 있을 것이다.



6

정책 제언 및 남기는 말

정책 제언 및 남기는 말

대한민국은 Ni 함량 80%를 초과하는 리튬이차전지용 양극재 설계, 제조 및 공정 분야에서 국가핵심기술을 보유한 이차전지 및 전극 소재 강국이다. 하지만, 연구자들은 기달성한 기술 성숙도에 안주하기보다는 미래를 내다보고, 급변하는 이차전지 시장의 판도를 선도할 수 있도록 부단히 노력해야 할 것이다. 이를 지지할 수 있도록 학계 및 산업계에 정책적 원조가 더욱 필요하다. 대한민국 이차전지 산업에 대해 얘기하자면 중국을 떼려야 뗄 수 없다. 중국은 정부의 적극적인 투자 아래 자국 내 이차전지 소재용 자원 개발은 물론 소재 및 전지 개발까지 전 범위에 걸쳐 이차전지 시장을 잠식해 나가고 있다. 특히, 중국 기업 CATL은 정부의 원조를 기반으로 6조 원 규모의 전지 제조 산업단지 프로젝트에 투자해 원료, 전구체, 양극재, 사용 후 전지 재활용 능력까지 갖춘 종합 생산기지를 건설하여 2025년부터 생산 예정이다. 이에 더하여 중국은 원료의 선점 측면에서 앞서나가고 있는데, 2008년 후반부터 국영 기업을 중심으로 최대 Co 생산국인 콩고민주공화국에 인프라 연계(도로, 병원, 주택 등 건설을 조건으로 광업권 확보)를 통해 이차전지 핵심 광물 자원을 확보해 오고 있다. 원자재 가격 및 수급에 크게 영향을 받는 국내 이차전지 산업은 가격 경쟁력이 높은 중국에 점점 의존도가 높아질 수 있다. 우리나라는 그런 중국에 대한 원료 의존도를 낮출 필요가 있다. 즉, 원자재의 국내 수급이 안 되는 우리나라는 급변하는 원자재 수급 상황에 따른 대응 전략을 고도화할 필요가 있고, 해외 거점의 공급망을 확보하는 데 힘쓰는 것이 중요한 정책적 방향이 될 수 있다. 비록 미국 IRA와 유럽 CRMA 법안 등으로 인해 중국 원자재 의존도가 일부 완화될 것으로 예상되나, 중국의 적극적인 정부 차원 투자와 개발에 맞서기 위해서 우리나라도 미국/EU 등 주요 수요 산업 기반을 갖춘 국가들과 활발히 교류하여 대비할 필요가 있다. 이를 위한 정부의 적극적인 투자와 지지가 필요하다.

향후 시장 주도를 위해서는 초격차 기술 확보를 통해 소재의 기술적 우위를 확보하는 것 또한 매우 중요하다. 모든 산업이 그렇지만 뿌리부터 단단하게 성장하기 위해서는 그 근본이 되는 소재 개발이 가장 중요하다. 비록 우리나라가 일본보다 늦게 이차전지 산업을 시작하였고 초창기에는 일본의 기술력을 따라가기 버거웠지만, 지금과 같은 기술/산업적 점유율을 확보할 수 있었던 기반에는 핵심 소재의 고도화가 있다. 학계 및 산업계 연구자들은 전기차 시장을 타겟팅한 제품의 개발뿐만 아니라 핵심 소재

의 R&D에 많은 관심을 기울여야 할 것이며, 이를 위한 정부의 관심이 필요할 것이다. 차세대 전지로써 일컬어지고 있는 전고체전지, 리튬황전지, 리튬메탈전지는 아직 기술 성숙도가 높지 않고, 소재 단계부터 더욱 기술 고도화가 필요하다. 이를 위한 핵심 원천기술에 대한 차세대 소부장 기업들의 기술 개발이 확대되어야 하고, 적극적인 정부의 지원 아래 원천 소재에 대한 기술력 향상 및 지식재산권 확보가 매우 중요할 것이다.

한편으로, 폐전지 재활용 및 재사용 산업을 발전시켜 전지 순환 경제의 밸류체인을 구축하고 내수에서 해결 가능한 부분들은 최대한 활용하는 전략 구축이 필요하다. 폐전지 산업이 확장되기 위해서는 안정성과 성능에 대한 인증 기준 등의 체계를 마련하고 법적 제도를 확립하는 등 국가의 빠른 정책 확립이 기반 되어야 하며 재정적인 지원이 필요하다. 산업계에서는 단순한 공정 기술 확보뿐만 아니라 상용화에 초점을 맞추어 기술을 빠르게 개발할 수 있도록 최선을 다해야 한다. 중국의 재활용 시장은 2016년부터 시작된 폐전지 재활용 관련 정책 추진 및 기술 표준 정립으로 인하여 이미 성숙 단계를 거치고 있다. 이미 다수의 기업이 재활용 시장에 참여하고 있으며 광범위한 수거 시스템을 구축하여 폐전지 재활용 생태계를 조성하고 있다. 진정한 의미의 지속 가능한 미래를 위해서는 폐전지 재활용 및 재사용을 통해 희귀 금속 추출 및 이산화탄소 배출량 저감을 이루는 것 역시 중요하다는 것을 잊지 말아야 한다.

현재 이차전지 전문 인력 양성은 이차전지 특성화 대학 신설, 부트 캠프, 주요 기업-대학 협력을 통한 전지 교육과정 운영, 전문인력양성 사업 등 산학연 협력을 통해 활발히 일어나고 있다. 여기서 놓치지 말아야 하는 것은 우수한 인재의 해외 유출이다. 산업 성숙도의 가장 근본이 되는 것은 기술력과 인력이다. 특히 우리나라는 원료와 가격경쟁력이 아닌 고도로 교육된 인력과 이를 기반으로 한 이차전지 및 소재 기술력을 바탕으로 경쟁력을 갖추었기에 인력과 기술력이 유출되는 것은 큰 피해를 야기한다. 특화된 인재 확보를 위한 교육 및 지원을 아끼지 말아야 할 것이며, 인력 유출을 사전에 방지할 수 있도록 정책적 보호와 지원이 필요하다. 대기업뿐만 아니라 소부장 기업들도 주요 기술들을 부단히 확보하고 있고 핵심 역할을 수행하고 있는 만큼 이들에 대한 지원도 뒷받침되어 기술과 인력을 더욱 소중하게 여겨야 할 것이다.

모든 산업이 그렇겠지만 특히나 이차전지 산업은 소재부터 셀 개발은 물론, 상용화를 위한 안정성 확보, 인프라 확대를 위한 전기차 충전소 확보 등 연관되어 있는 산업이 굉장히 많고 복잡하다. 수많은 연결고리들 중에 하나에서만 우위를 가진다고 해결될 문제가 아니라 큰 그림을 그려두고 우리나라 이차전지 산업의 독보적인 성장이라는 목표를 향해 모두가 노력하여 함께 성장해야 한다. 학계는 현재와 미래에 우리 산업에서 적용될 수 있는 기술들을 활발히 연구해야 한다. 산업계는 학계와 국가를 잇는

중추이며 이차전지 산업의 중심에 있다. 학계와는 공동 연구를 진행하여 기술 개발에 힘써야 하며 국가에는 실질적인 제언을 제공하고 정부의 적극적인 투자를 얻어내는 등의 활발한 협업을 이어나가야 한다. 정부는 이차전지에 대해 실질적으로 조언을 할 수 있는 여러 산·학 전문가들의 얘기를 듣고 실효성 있는 정책들을 수립하여야 한다. 이와 같이 모두가 하나의 목표를 갖고 이차전지 산업의 성장을 위해 힘쓴다면 우리나라는 명실상부 이차전지 세계 최강국이 될 수 있을 거라 굳게 믿는다.