

차세대 모빌리티 전력 저장 이차전지 핵심소재

송유진¹, 김서현², 김세진², 김재훈^{1,3*}

¹성균관대학교 기계공학부
16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066
²성균관대학교 신소재공학부
16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066
³성균관대학교 화학공학부
16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066

(2024년 6월 15일 투고; 2024년 7월 18일 수정본 접수; 2024년 7월 18일 채택)

Secondary Battery Electrode Material for Next Generation Mobility Power Storage

Yu-Jin Song¹, Seo-Hyun Kim², Se-Jin Kim², and Jae Hoon Kim^{1,3*}

¹School of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University
2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 16419, Republic of Korea
²School of Advanced Material Science and Engineering, Sungkyunkwan University
2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 16419, Republic of Korea
³School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University
2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 16419, Republic of Korea

(Received for review June 15, 2024; Revision received July 18, 2024; Accepted July 18, 2024)

요약

화석원료 기반의 에너지 소비가 급증함에 따라 지구온난화 또한 가속화되고 있다. 특히 도로 수송분야는 이산화탄소 배출이 많은 분야여서 기존의 내연기관 자동차 대신 전기자동차 활용을 권장하고 있으며 이에 따라 이차전지의 중요성이 대두되고 있다. 이차전지는 에너지를 사용하고 충전 과정을 통해 재사용 할 수 있는 가역적인 전지로, 현재는 리튬 이온을 캐리어로 이용한 리튬이온전지가 많이 사용되고 있다. 이차전지는 에너지, 출력, 수명, 환경친화적, 비용, 안정성 등의 6개 주요 요인을 중요시하고 있으며 각 구성 요소의 소재 특성을 파악하여 6개의 요인을 모두 만족하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 양극재는 리튬 소재에서 벗어나기 힘든 만큼 리튬을 매개로 코발트, 니켈, 망간, 알루미늄 등 여러 물질을 혼합하여 좀 더 성능이 높은 소재 연구를 수행하고 있으며, 음극재는 흑연, 실리콘, 리튬 금속 등을 이용하여 용량을 증가시키는 방향으로 진행하고 있다. 전해질의 경우 현재 액체 전해질이 주로 사용되지만 안정성을 고려하여 고체 전해질 또한 연구 중이며 에너지와 출력 요인을 만족하기 위해서는 추가적인 연구가 더욱 진행 되어야한다. 이번 리뷰 논문에서는 이차전지의 개요부터 구성 요소의 소재 및 특성, 기술 동향, 이차전지 기업을 소개하여 이차전지의 전반적인 내용에 대한 이해를 돕고자 한다.

주제어 : 이차전지, 음극재, 차세대 전기차 산업, 에너지저장

Abstract : The rapid increase in energy consumption based on fossil fuels is accelerating global warming. In particular, the road transportation sector has high carbon dioxide emissions, so transitioning towards electric vehicles is recommended. Thus, the importance of secondary batteries is increasing. Secondary batteries are reversible batteries that use energy and can be reused through a charging and discharging process. Currently, lithium-ion batteries are widely used. Secondary batteries place importance on six major factors: energy, output, lifespan, environmental friendliness, cost, and stability. Research is actively being conducted to satisfy all six factors by understanding the material characteristics of each component of the battery. As it is difficult to move away from lithium as a cathode material, researchers are investigating higher performance materials that mix materials such as cobalt, nickel, manganese, and aluminum with lithium and use graphite, silicon, and lithium metal to increase capacity. In the case of electrolytes, liquid electrolytes are still mainly used. However, solid electrolytes are being studied due to their stability, but additional research must be conducted to satisfy the energy and output factors. This review paper aims to provide an understanding of secondary batteries through an overview of secondary batteries, the materials and characteristics of their components, their

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jaehoonkim@skku.edu, Tel: +82-31-299-4843, Fax: +82-31-290-5889

<https://doi.org/10.7464/ksct.2024.30.3.159> pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

technological trends, and their associated companies.

Keywords : Secondary battery, Lithium-ion-battery, Anode material, ESS

1. 서 론

1970년대부터 2020년도까지 발생하는 1차 에너지 공급량 (total primary energy supply, TPES)은 매년 급속하게 증가하고 있다. 일례로 1971년 5,523Mtoe에서 2016년 13,761Mtoe로 50년이 채 안 되는 기간 동안 총 에너지 소비량이 2배가 훨씬 넘게 증가하였다. 에너지 사용량이 증가함에 따라 지구 온난화의 가속 또한 점차 심각해지고 있다. 전미경제연구소(National Bureau of Economic Research, NBER)의 한 논문에서는 지구의 온도가 1도 상승할 때마다 전세계의 GDP의 12%가 감소된다고 발표하였다. 지구 온난화가 가져올 많은 환경적이고 경제적인 문제를 해결하기 위해서 많은 노력을 쏟고 있다. 이러한 노력으로 인해 세계적인 기후 협의가 탄생하였고 이에 따라 자동차 배출가스 감축을 위해 전기자동차가 등장하게 되었다.

친환경 정책과 더불어 전기자동차의 보급 및 확산이 전세계적으로 급격히 진행되고 있는 시점에서 전기자동차의 성능 향상을 위한 필수불가결한 요소는 전기자동차에 탑재되는 배터리의 성능 향상이다. 전기자동차에 탑재되는 배터리의 수명, 용량 및 안정적인 성능은 자동차의 구동과 수명에 큰 영향을 미친다. 따라서 이 총설에서는 전기자동차에 탑재되는 전기자동차의 이차전지에 대해서 기술하고자 한다. 2015년 파리 기후협약 체결 후 우리나라도 ‘제4차 친환경자동차 기본계획 (2021 ~ 2025)’을 통해 2030년 자동차 온실가스 24%를 감축을 목표로 2025년까지 친환경차 283만 대, 2030년까지 785만 대 보급을 계획을 내세웠다. 이 중 전기자동차가 300만 대, 하이브리드 자동차가 400만 대, 수소연료전지 자동차 85만대로 배터리를 이용하는 친환경차만 700만 대로 계획의 대부분을 차지한다. 배터리 산업은 지금까지 막대하게 성장해왔고, 앞으로도 더 성장할 것이라는 사실을 알 수 있다. 정부 차원에서의 노력과 더불어 배터리 중요성이 크게 부각되며 전 세계적으로 이차전지 산업의 규모가 커질 것으로 예상된다. 따라서 우리는 다가오는 미래에 중요하게 사용될 전기자동차의 수명을 결정하는데 중요한 역할을 하는 이차전지에 대해서 알아보려 하며 이는 친환경적 전기자동차 산업에 기여하는 중요한 연구가 될 것이다.

2. 이차전지의 발전역사

최초의 전지는 1800년 런던의 왕립학회에서 알레산드로 볼타(Alessandro Volta)가 발표한 논문에 기록되어 있다. 앞선 1786년 루이지 갈바니(Luigi Galvani)는 개구리 해부실험 중 금속이 개구리의 다리에 접촉하자 그 다리가 경련하는 것을

발견하였다. 이를 통해 그는 동물의 근육은 ‘동물전기’를 가지고 있으며 동물전기는 동물의 신경을 통해 흐른다고 주장하였다. 그러나 동물전기설에 의문을 품었던 볼타는 오랜 실험 끝에 생물의 조직이 아닌 서로 다른 금속의 존재로 인해 전류가 발생한다는 것을 발견하였다. 그 후 1800년에 그는 원형의 구리, 아연 금속판 사이에 소금물에 적신 종이를 끼우고 이것을 교대로 쌓아 올린 형태인 ‘볼타의 축퇴(Volta's pile)’를 고안하였다. 이것은 전자의 개념이 등장하기 전의 일이며 오늘날 사용되는 전지의 최초의 형태이다.

최초의 이차전지는 1859년 프랑스의 가스톤 플랑테(Gaston Planté)가 고안한 납축전지이다. 납축전지는 과산화납과 납을 각각 양극과 음극으로, 전해액으로는 묽은 황산을 사용하였으며 셀당 기전력은 크기에 관계없이 약 2 V로 일정하다. 1900년대 자동차 산업이 본격화되면서 기본적인 주행 에너지 이외에 비상전원 공급을 위한 추가적인 전력원이 요구되었고 이를 위해 납축전지의 수요가 급격히 증가하기 시작하였다. 납축전지는 구조가 간단하고 대량생산이 용이해 자동차의 보급과 함께 시장이 넓어졌지만 용량 대비 큰 무게와 부피, 짧은 수명을 가지며, 방전된 상태로 오래 방치될 경우 수명과 성능이 급격히 떨어져 보조적 역할에 그치게 되었다. 현재 납축전지는 주로 자동차용 축전지에 사용되고 있다.

1948년에는 금속 카드뮴(Cd)을 음극으로 사용한 니카드(Ni/Cd) 배터리가 상용화되었다. Ni/Cd 배터리는 사이클 특성과 에너지 밀도가 우수하다. 그러나 주요 소재인 카드뮴의 독성으로 인해 환경적으로 유해하며 납축전지에 비해 비용이 더 많이 요구된다는 단점을 가지고 있다. 1970년에서 1990년까지 Ni/Cd 배터리가 많이 사용되었으나 니켈수소전지(NiMH) 배터리가 상용화된 이후로는 사이클 특성(cycle life), 메모리 효과, 에너지 밀도가 더 우수한 NiMH 배터리로 대체되었다. NiMH 배터리는 보다 우수한 에너지 용량과 안정성으로 인해 전자기기의 배터리로 보급되었지만 완전히 방전하지 않은 상태로 충전하게 될 경우 용량이 감소한다는 단점을 가지고 있었다. 이로 인해 빠르게 발전하는 IT 기기의 에너지를 감당하기에는 한계가 존재하였다. 1980년대에는 캐나다의 기업이 리튬과 황화몰리브덴을 이용한 이차전지를 개발하여 휴대전화용 등으로 판매하였다. 그러나, 발화사고가 발생하였고 그 후에 시장에서 자취를 감췄다. 이후 탄소 재료를 주로 이용하는 삽입/탈리형 음극을 이용하는 전지가 1991년에 소니에 의해 개발되어 NiMH 배터리의 단점을 개선한 리튬이온전지(Lithium-ion-battery)가 등장하였다. 리튬이온전지는 이전보다 향상된 에너지 밀도와 사이클 수명을 가지며 평균방전전압 또한 3.7 V 이상으로 높은 수준을 유지하여 현재까지 배터리 기

술을 대표하는 전지로 자리잡았다. NiMH 배터리와 리튬이온 전지의 개발은 전지 성능의 비약적인 발전을 이끌어냈고 동시에 이차전지에 대한 사회적 기대를 비약적으로 증가시켰다.

최근 이차전지의 연구개발 경과를 살펴보면 과거 전지의 발전 양상과는 다소 다르다. 과거와는 달리, 전지 개발을 위해 전지의 재료가 차지하는 비중이 매우 커졌다는 점이다. 그 중에서도 양극 및 음극 활물질과 전해질을 비롯한 전지 재료의 개발은 전지 전체의 성능에 결정적인 영향을 미친다. 앞으로의 이차전지는 신재료의 개발에 따라 전지 성능의 불연속적인 향상을 기대할 수 있을 것이다.

3. 리튬이차전지의 구성

리튬이차전지는 양극재(Cathode), 음극재(Anode), 분리막(Separator), 전해액(Electrolyte)으로 구성된다(Figure 1). 구성 요소 중 양극재는 충전 시 리튬 이온을 음극에 전달하고 방전 시에 음극으로부터 리튬 이온을 받아들이며 음극재의 경우는 그 반대의 과정을 거친다. 전해액은 리튬 이온이 이동할 수 있게 하는 매개체의 역할을 하며, 분리막은 양극과 음극을 분리하는 역할을 한다. 다음에서는 리튬이차전지를 이루는 각각의 구성 요소들의 종류 및 특성에 대하여 더 자세히 알아보하고자 한다.

3.1 양극재

리튬이차전지의 양극은 활물질인 양극재, 전자 전도의 통로 역할을 하는 도전재, 전기가 모이는 집전체, 전극 내의 구성 요소들이 결합하게 만드는 바인더로 구성된다. 응용 기기 및 모빌리티의 발전으로 리튬이차전지에 요구되는 에너지 수준이 높아지면서 전지 기술의 핵심은 주어진 공간 내에서 용량을 극대화하는, 즉 에너지 밀도를 높이기 위한 노력으로 이어졌고 전지의 에너지 밀도에 영향을 미치는 양극재의 특성이 더욱 중요해졌다.

배터리의 충전 시 리튬 이온은 양극재에서 탈리되고 전해질을 통해 이동해 음극재와 결합하고, 방전 시에는 다시 음극재에서 양극재로 이동하여 삽입되는 과정을 거친다. 충전 과정은 외부에서 공급된 전기에너지로 발생하는 비자발적 반응이며 이때 전자가 양극에서 외부 도선을 통해 음극으로 이동하는 비자발적 산화 반응이 발생한다. 반대로 방전 과정은 양극재와 음극재의 전위차에 의해 발생하는 자발적인 반응이며 음극

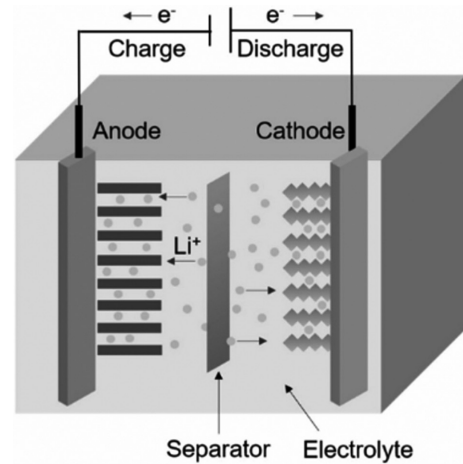


Figure 1. The principle and components of the lithium-ion-battery [1].

재의 자발적인 산화 반응이 발생하여 양극재는 환원된다. 이때 양극의 전위는 낮아지고 음극의 전위는 높아지기 때문에 전지의 전위는 충전된 상태보다 감소하게 된다. 또한 이러한 충전과 방전을 거치면서 전자의 배치와 오비탈의 준위가 변하기 때문에 전지의 전위가 변하게 된다. 이러한 현상들을 모두 고려하여 양극재는 충·방전 시에 넓은 범위의 조성에서 일정한 평탄 전위를 가져야 하며 리튬 이온과 관계 없는 부반응이 일어나지 않도록 사이클 효율이 좋아야 한다. 이밖에도 단위 무게 및 부피당 용량을 극대화시킬 수 있도록 가볍고 출력을 향상시키기 위해 전자전도도와 이온전도도가 높아야 한다. 또한 양극 제조 시에 방향성이 있는 형상보다 구형의 소재가 슬러리 캐스팅 시 균일하게 제어하기에 더 유리하므로 입자가 구형을 이루어야 하며 입도의 분포 범위가 좁아야 한다.

충·방전 과정에서 일정한 평탄전위를 갖고 양극재의 구조 변화를 최소화하기 위해서는 크기가 작으면서도 양극활물질이나 음극활물질과의 결합력이 약한 양이온이 선택되어야 하는데 이는 대체로 전하수가 낮은 양이온에 해당한다. 리튬 양이온의 경우는 다른 양이온들에 비해 크기가 작고 전하수가 낮아 조건에 부합한다. 상용화된 양극활물질은 대체로 리튬 전이금속 산화물로 존재하며 전이금속으로는 전극전위가 높고 크기가 작고 가벼운 3d 전이금속이 주로 사용되고 있다. 대표적으로 사용되는 양극재로는 Lithium Cobalt Oxide (LCO), Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide (NCM), Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide (NCA), Lithium Iron

Table 1. Characteristics according to the types of cathode active materials

Cathode material	Theoretical capacity	Practical capacity (mAh/g)	Working voltage (V)	Safety
LCO	274	150	3.8	High
NCM	285	140 ~ 220	3.7	Somewhat high
NCA	279	300	3.7	Low
LFP	170	150	3.2	Very high

Phosphate (LFP)가 있다.

3.1.1 LCO (Lithium Cobalt Oxide)

LCO는 삼원계 화합물이 나오기 이전까지 활발하게 사용되었던 양극재이며 리튬이차전지의 개발 초기부터 사용되었다. 전극 전위와 리튬이온 확산계수가 높다는 장점을 가지고 있어 주요 양극재로 이용되었으며, LCO의 개발 이후로 리튬이차전지 양극재에 대한 개발이 계속되었다.

LCO의 양극활물질인 LiCoO_2 는 열처리 온도에 따라 구조가 상이한데 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서는 스피넬 구조를 갖는 $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ 가 형성되고, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 합성할 경우 층상 구조를 갖는 LiCoO_2 가 형성된다. 스피넬 구조가 형성되는 저온의 온도에서 활물질을 합성하면 결정구조 내에 결합이 존재할 뿐만 아니라 결정성이 낮아지는 단점이 있다. 이러한 문제는 전기화학적 특성의 저하로 이어지기 때문에 양극활물질로는 고온에서 열처리한 LiCoO_2 가 사용된다[1]. 층상구조를 갖는 LCO는 스피넬 구조를 가질 때에 비해 양극재의 전기화학적 특성이 향상되며 안정성을 보인다(Figure 2)[2].

LCO는 리튬을 둘러싸고 있는 산소 팔면체 층과 전이금속인 코발트(Co) 이온과 산소 이온으로 이루어진 금속 산화물 층이 교대로 배열된 층상 구조를 갖는데, 이는 크기가 큰 산소 이온들이 조밀한 기본층을 이루고 빈 공간을 리튬 이온과 코발트 이온이 채워 형성된 최조밀 결정 구조이다. 매우 안정된 층상 구조를 갖는 동시에 LCO를 구성하는 이온들이 조밀하게 배열되어 있기 때문에 LCO의 충전 밀도는 매우 높다[2].

그러나 충전이 진행됨에 따라 리튬이 빠져나가고 금속산화물 층의 산소 이온이 반발력을 일으키면서 c축 방향으로의 팽창이 일어나는 등 상변화가 일어난다. 특히 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 의 x가 0.5보다 클 때 양극재로 사용되는 단일상 영역으로의 상전이 외에 두 상이 공존하는 상태로 구조 변화가 일어난다는 문제가 발생한다. 이로 인해 비가역 용량이 나타나며 실질적으로 50%의 리튬 이온만이 삽입 및 탈리 과정을 거친다[3]. 또한 x가 0.72보다 큰 범위에서는 격자 내의 산소가 방출되면서 가역

용량이 감소하고 구조가 붕괴된다는 문제가 발생한다. 뿐만 아니라 전해질과의 부반응으로 인해 기체가 발생하고 전지 팽창을 유발하여 전지의 안전성이 저하된다[3]. 이러한 문제로 인해 LCO의 실질적인 용량은 274 mAh/g의 이론용량의 절반에 가까운 150 mAh/g이다. 현재 LCO의 단점을 보완하기 위해 양극재의 한 부분을 국부적으로 코팅하여 결정구조의 안정성을 높이는 표면개질 기술이 적용되고 있으며 추후에도 지속적으로 발전할 것으로 보인다[3].

3.1.2 NCM (Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide)

LCO의 상용화 이후로 LiNiO_2 이나 LiMn_2O_4 와 같은 양극활물질이 개발되었지만 배터리 안정성과 용량을 모두 갖추지 못하여 상용화에 있어 한계에 도달하였다. 또한 에너지 수요의 증가와 화석 연료의 고갈과 같은 문제 역시 전기적 성능이 향상된 양극활물질의 개발을 촉진시켰다. 이로 인해 전력 저장 장치의 에너지 밀도를 높이기 위한 노력이 계속되던 중 3성분계 양극활물질인 $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 가 등장하였다(Figure 3)[5].

3성분계 양극활물질인 NCM은 구성 성분들의 함량에 따라 구조와 특성이 달라지는데, 구성성분 중 특히 Ni의 함량을 높일 경우 용량이 증가하고, Mn의 함량을 높일 경우 안정성이 증가한다[4]. NCM은 성분의 함량을 유연하게 조절하여 고에너지와 고전력 조건을 모두 만족시킬 수 있기 때문에 전기차 배터리의 양극활물질로 활용되고 있다[6]. 초기 NCM의 경우 Ni, Co, Mn의 함량이 1:1:1로 되도록 합성하였지만, 높은 에너지 밀도를 요구하는 실정에 부합하기 위해 Ni의 함량을 점차 증가시켰으며 현재는 Ni의 함량이 80%인 NCM811 ($\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$)이 전기차 배터리 시장에서의 점유율이 높은 상황이다.

NCM811은 LiCoO_2 의 안정한 전기화학적 특성, LiNiO_2 의 고용량성이 결합되어 우수한 전기화학적 성질을 보이며, 이론용량은 200 mAh/g 이상으로 니켈의 함량이 적은 NCM이나 다른 양극활물질에 비하여 고용량을 갖는다. 그러나 사이클이 진행

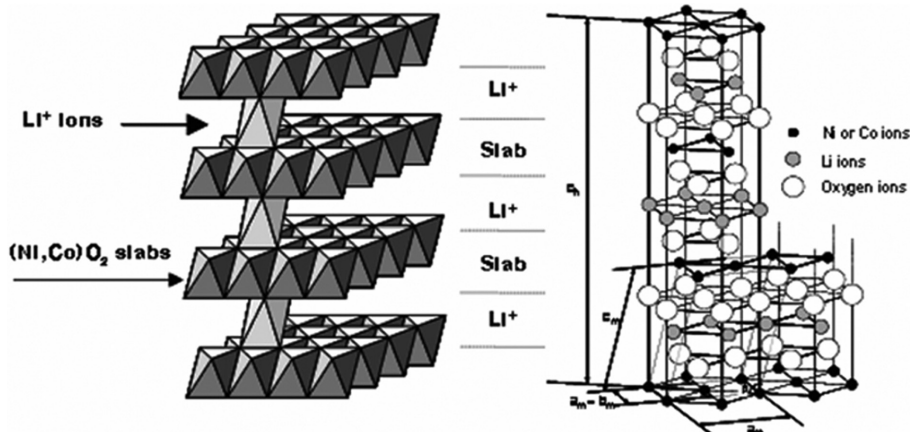


Figure 2. Layered structure of LCO [3].

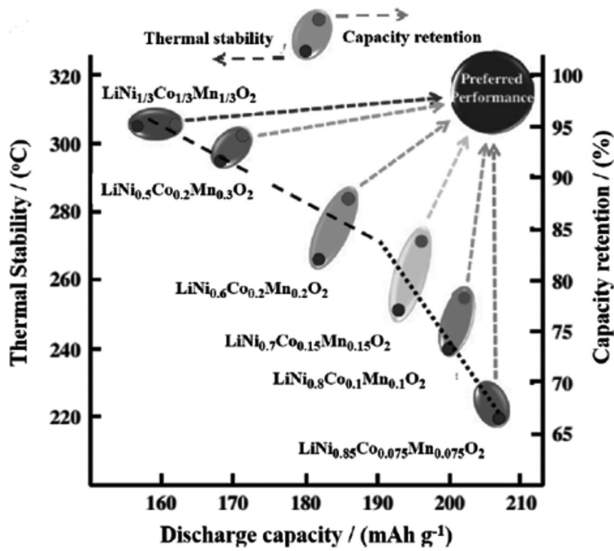


Figure 3. Thermal stability and discharge capacity relationship according to the composition of NCM cathode active material [6].

될수록 용량이 빠르게 감소하며 NCM111이나 NCM523과 같이 니켈의 함량이 적은 NCM에 비해 열적 안정성이 낮다는 단점이 있다. 또한 양이온끼리의 혼합 현상 및 활성 리튬의 부분 응으로 인한 전기화학적 성능 저하 역시 개선되어야 할 사항이다. 현재도 이온 도핑, 표면 개질, 입자 사이즈 조절과 같은 방법을 통해 NCM811의 전기화학적 성능 및 사이클 수명을 향상시키기 위한 연구가 진행 중에 있다[5].

NCM811보다 니켈의 함량을 더욱 높인 NCM955 ($\text{Li}[\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}]\text{O}_2$) 역시 각광을 받고 있는데, NCM811로는 전기차 주행거리 향상에 한계를 보이기 때문에 니켈 함량을 90%로 올려 배터리의 에너지 밀도 향상을 기대하고 있다. 그러나 NCM811과 마찬가지로 니켈의 함량이 증가할수록 양이온 혼합, 비가역적 상전이로 인한 구조적 불안정성, 전해질과의 부반응과 같은 문제가 발생하므로 이를 개선할 수 있는 연구가 진행되어야 할 것으로 보인다[8].

3.1.3 NCA (Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide)

NCA는 NCM 양극재의 망간을 알루미늄(Al)으로 대체한 배터리로 배터리의 용도에 따라 Ni, Co, Al의 조성이 달라진다. 가장 흔하게 사용되는 NCA는 ($\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$)로 가역 용량은 279 mAh/g이며 실제 용량은 200 mAh/g까지 가능하다 [9]. NCA는 원가가 낮고, 독성이 없으며 에너지 밀도가 높기 때문에 상업화에 적합하다. 뿐만 아니라 NCA의 구조적 안정성과 높은 가역용량 또한 NCA가 각광받게 하는 요인이다. 이는 LCO나 LFP와 비교했을 때 더 높은 수준이다. 그러나 NCA는 3원계 양극활물질인 NCM과 유사하게 충·방전시 Li와 Ni의 혼합 현상이 발생하여 가역 용량이 저하된다. Li와 Ni의 혼

합이 일어나는 근본적인 이유는 Ni 이온과 Li 이온의 크기가 각각 0.069 nm, 0.076 nm로 유사하여 충전 과정에서 니켈이 환원되고 원래의 팔면체 자리를 벗어나 리튬 이온의 자리로 이동하기 때문이며 이로 인해 NCA는 구조적인 안정성이 저하된다. 또한 NCA 양극재는 과충전 시 열적 불안정성을 나타내며 수명 특성과 율속 특성이 낮다는 단점을 갖고 있다[10].

3.1.4 LFP (Lithium Iron Phosphate)

LFP는 삼원계 기반의 리튬이차전지에 비해 에너지 밀도는 다소 낮지만 코발트에 비해 환경친화적이고 매장량이 풍부한 철을 주요 전이금속으로 사용하는 리튬인산철(LiFePO_4) 배터리이다(Figure 4)[3].

LFP는 올리빈 구조를 가지고 있어 다른 양극재에 비해 구조적으로 안정하다. 올리빈 구조에서 두 개의 팔면체자리는 크기가 다를 뿐만 아니라 결정학적으로도 다른데 그럼에도 규칙적인 구조를 형성하여 리튬 이온이 일차원적인 경로를 따라 이동하게 된다. 또한 충전 시 입자 표면에서 리튬 이온이 탈리되면서 리튬이 FePO_4 상과 LiFePO_4 상이 공존하는데, 충전이 진행될수록 FePO_4 상은 증가하고 LiFePO_4 상은 감소하여 리튬이 탈리되는 3 V 영역에서 상 경계가 연속적으로 이동하다 결국에는 FePO_4 상만이 남게 된다[4]. 이러한 연속적인 상 경계의 이동은 LFP는 용량의 급격한 감소를 막기 때문에 수명 특성이 매우 우수하다. 또한 LFP 구조 자체의 안정성과 충전상태의 FePO_4 상과 방전상태의 LiFePO_4 상의 결정 구조 유사성도 LFP의 수명 특성에 기여한다[2]. LFP의 이론밀도는 3.6 g/cm^3 이며 가역용량은 170 mAh/g로 LCO나 NCM과 같은 다른 양극재에 비해 낮다. 그러나 실제용량이 150 mAh/g 정도로 이론용량과 큰 차이를 보이지 않는다는 특징을 갖는다. 평균 작동전압은 3.4 V로 전해질을 분해시키지 않는 동시에 에너지 밀도를 유지할 수 있는 수준이다. 또한 LFP의 충·방전 곡선에서 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 는 x의 넓은 범위 동안 전압곡선이 평탄하게 나타난다[4].

그러나 LFP는 리튬의 이동이 재료의 결함에 크게 영향을 받는다는 특징이 있다. 리튬이 이동하는 경로가 철이나 다른 양이온에 의해 차지되면 경로가 막혀 리튬이 양극재 안에서 빠

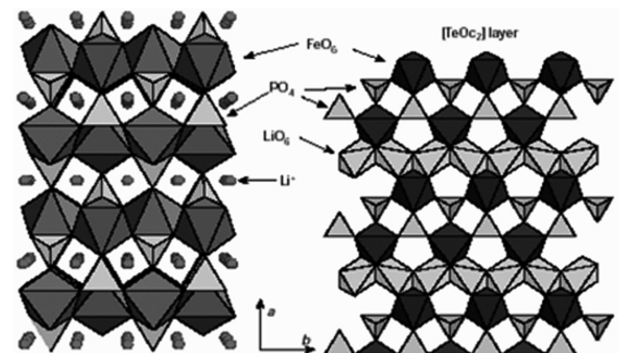


Figure 4. Olivine structure of LFP [4].

저나오거나 들어갈 수 없게 된다. 또한 철은 이동 속도가 느리기 때문에 이동 경로가 막히면 반응을 제대로 할 수 없게 된다[3]. 이로 인해 발생하는 또 다른 문제점은 LFP의 전기전도도가 저하된다는 것이다[2]. 이러한 문제점은 다중산 음이온을 포함한 재료에서 많이 나타나는데 충전 및 방전 과정에서 분극 현상을 유발하기도 한다[3]. 이와 같은 단점들을 개선하기 위해 재료의 결정구조에서 결함이 없도록 합성하거나 탄소 혹은 은 나노 입자를 코팅하여 전기전도도를 향상하는 방법을 이용하고 있다[2].

3.2 음극재

리튬이차전지의 특징은 음극에 있다. 음극재는 배터리의 충전 속도와 수명에 영향을 미치며, 음극재가 저장할 수 있는 리튬 이온의 양이 많을수록 배터리 수명이 길어진다. 또한, 리튬 이온을 잘 받아들일수록 충전 속도가 빨라진다. 수명이 긴 배터리를 만들기 위해서는 음극재가 리튬 이온을 반복적으로 삽입하고 탈리할 수 있는 능력이 중요하다.

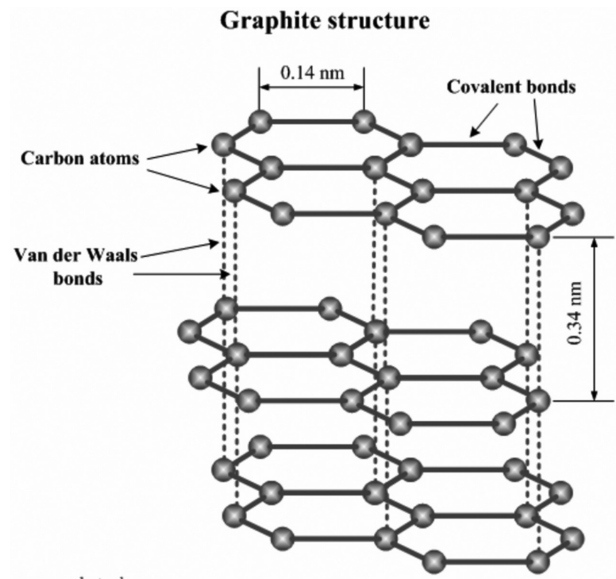
양극재와 유사하게 리튬이온의 반복적 삽입 및 탈리가 용이하나, 양극재와 반대로 반응이 일어나며 전위가 낮은 것이 음극재의 특성이다. 음극재에는 대표적으로 탄소계와 비탄소계가 있으며, 탄소계에는 천연흑연, 인조흑연 등이 있으며 비탄소계에는 실리콘, 리튬과 금속을 섞은 리튬금속 등이 있다.

3.2.1 탄소계 음극

현재 상용화되고 있는 리튬이차전지에서는 탄소 재료가 음극으로 이용되고 있고, 리튬 이온의 삽입 및 탈리 반응이 음극 반응으로 이용되고 있다.

탄소는 0.07 ~ 0.23 V의 낮은 전위에서 충방전 반응이 진행되며, 뛰어난 사이클 특성을 가진다. 순수 탄소로 이루어진 흑연은 탄소 원자 1개가 다른 탄소 원자 3개와 결합하여 정육각형의 얇은 판을 이루고, 이 판들이 겹겹이 쌓여 Figure 5와 같이 층상 구조를 형성한다. 이러한 흑연의 규칙적인 구조는 변형되지 않아 리튬 이온이 안정적으로 삽입되는 것을 돕는다. 흑연은 탄소 6개당 리튬 이온 1개를 저장할 수 있는 구조를 가지고 있으며, 층간 삽입 메커니즘을 통해 리튬 이온을 저장한다.

흑연은 크게 천연흑연과 인조흑연으로 나뉜다. 음극재로 천연흑연을 사용하면 리튬이온 저장용량이 크고 생산비용이 저렴하다는 장점이 있다. 천연흑연의 이론용량은 350 ~ 370 mAh/g이다. 그러나, 천연흑연은 실리콘 음극과 같이 충전이 진행됨에 따라 입자 내부 구조가 팽창하고 표면이 불안정



www.substech.com
Figure 5. Graphite structure[13].

해지며 배터리 수명이 줄어든다는 문제점이 존재한다. 이러한 단점을 보완하기 위해 코크스를 원료로 3,000도 이상의 고온의 열처리를 거쳐 나온 인조흑연이 개발되었다. 인조흑연은 입자 내부 및 표면이 안정적인 구조를 형성하여 천연 흑연에 비해 팽창이 적고 배터리의 수명이 증가한 것이 특징이 있다. 인조흑연의 이론용량(mAh/g)은 270 ~ 360으로 천연 흑연에 비해 다소 낮은 이론용량을 가진다.



탄소재료는 Equation (1)과 같이 충전시 환원 반응이 진행되어 Li 이온이 탄소재료 내부에 삽입돼 Li_xC 의 화합물을 형성하며, 방전시 산화반응이 진행되어 탄소재료로부터 Li 이온이 탈리된다. 이렇게 리튬이온의 반복적인 삽입 및 탈리가 일어나게 된다.

3.2.2 실리콘 음극

실리콘은 원자 1개당 리튬이온 4.4개가 전기화학적인 합금화 반응(Alloying)을 통해 저장되는 구조를 가지고 있어, 탄소 원자 6개당 리튬 이온 1개가 저장되는 흑연(372 mAh/g)의 약 10배에 해당하는 4,200 mAh/g의 높은 이론 용량을 자랑한다. 그러나 이로 인해 배터리 충전 시 실리콘과 리튬 사이의 전기화학적 반응으로 실리콘 음극의 부피가 약 300% 팽창하게 된다. 이는 리튬화 과정에서 비정질 Li_xSi 합금이 생성되기 때문이다. 전극이 팽창하면 Si의 결정 구조가 파괴되고, 지

Table 2. Characteristics according to the types of anode active materials[12]

Anode material	Theoretical capacity [mAh/g]	Practical capacity [mAh/g]	Average voltage [V vs Li/Li+]	Density [gcm ³]
Graphite	372	~360	~0.1	2.2
Silicon	4,200	~1,000	~0.16	2.36
Lithium metal	3,800	-	0.0	0.534

속적인 부피 변화로 인해 실리콘 표면에 불안정한 SEI (Solid Electrolyte Interphase)가 형성된다. SEI는 많은 리튬 이온을 소비하게 하고 부서짐과 박리가 발생하게 한다. 이러한 실리콘 음극의 팽창 문제를 제어할 수 있다면 이차전지의 음극 소재로서 매우 적합하다. 더욱이 실리콘은 친환경 소재로 손꼽히며, 현재 전기차의 주행 거리를 혁신적으로 늘릴 수 있는 차세대 음극재로서 주목받고 있다.

현재는 실리콘을 100% 사용하는 대신 다른 물질과 실리콘을 섞은 Si/C 복합체와 실리콘 산화물계 SiO_x 방향으로 연구가 진행되고 있다.

3.2.3 리튬금속 음극

리튬 금속을 활용한 음극재는 기존의 흑연보다 전기차 배터리의 무게당 에너지 밀도를 크게 증가시킬 수 있는 소재이다. 리튬 금속 음극은 이론 용량이 3,861 mAh/g으로, 다른 음극 재료들에 비해 월등히 높다. 또한, 충전 전위가 -3.045 V 로 낮아 전지의 음극으로서 실용화가 기대되던 재료이다. 1970년대에 연구가 시작되어 1987년부터 상용화되었으나, 현재는 사용되지 않고 있다. 그 이유는 충전의 쿨롱효율(Coulombic efficiency)이 낮고 충분한 사이클 특성을 얻지 못하며, 충전 과정에서 전해질에 녹아 있는 리튬 이온이 음극의 리튬 금속과 결합해 리튬 덴드라이트(dendrite)를 형성하여 안정성이 낮기 때문이다.

리튬 덴드라이트는 충전 과정에서 음극 표면에 리튬 이온이 과도하게 침전되어 나뭇가지 모양의 결정으로 사방으로 가지를 뻗으며 리튬이 자라는 현상을 말한다. 이는 리튬 이온이 표면에 과도하게 쌓여 분리막을 뚫고 양극에 닿아 내부 단락을 일으킬 수 있어 배터리의 안정성을 떨어뜨린다. 또한, 리튬 수지상은 리튬 이온의 이동을 방해하여 에너지 효율을 저하시키고 배터리 수명을 감소시킨다. 더 나아가, 배터리 폭발 및 화재의 원인이 될 수도 있다. 안정성이 낮아 현재 상용화에 어려움이 존재하지만, 추후 전고체 배터리에 탑재하게 된다면 용량, 출력, 수명, 안정성에서 완벽에 가까운 성능을 낼 것으로 기대되는 음극재이다.

3.2.4 산화물 음극

산화물 음극은 금속 위에 알칼리 금속의 산화물을 덮어 활성화한 음극으로, 주된 금속 산화물의 결정구조에 리튬 이온이 삽입 및 탈리되는 것에 의해 충전이 진행된다. 대표적인 산화물 음극으로는 Nb_2O_5 , TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 등이 있다. 리튬이온의 삽입 및 탈리는 결정구조에 의해 크게 영향을 받기 때문에, 고용량의 효율을 기대하기는 어렵지만 사이클의 특성이 좋은 경우가 많다. 리튬 전극을 기준으로 $1.5 \sim 2.0\text{ V}$ 영역의 충전 전 전위를 가지는 산화물 음극은 4 V 정도의 양극과 조합하여 수용액계의 1.5 V 전지를 대체할 수 있다. 대표적인 산화물 음극의 특징은 다음과 같다.



Anatase

Figure 6. Structure of the TiO_2 photocatalyst[14].

3.2.4.1 Nb_2O_5 (산화 나이오븀)

이론 용량은 200 mAh/g이고, 실제 용량은 150 ~ 200 mAh/g이다. 사이클 특성이 좋고 V_2O_5 양극과 조합된 코인전지가 실용화되어 있다. 공칭전압은 1.5 V이고, 2000 사이클 이상의 충전이 가능하다.

3.2.4.2 TiO_2 (이산화티탄)

이론 용량은 355 mAh/g이고, 실제 용량 100 mAh/g 이하로 낮은편이다. 이러한 이유는 결정단위와 결정단위가 꼭지점끼리 연결되어 있는 아나타제형이 배곡하게 채워진 결정구조를 가지기 때문이다. 티탄 산화물계 음극은 안전성이 높은 전력저장 및 하이브리드 자동차용 리튬이온전지의 미래의 음극재료로써 기대되는 재료이다(Figure 6).

3.2.4.3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (리튬티탄산화물)

이론 용량은 175 mAh/g이고, 실제 용량 약 175 mAh/g이다. 리튬 이온 배터리의 일종인 리튬 티타네이트 배터리는 우수한 충전 속도를 가지고 있다. 또한, 전해질의 환원 반응이 억제되어 리튬 금속의 문제점인 덴드라이트가 증착되지 않는다는 점에서 안전하다고 평가받는 재료이다.

3.3 분리막

분리막은 양극과 음극의 직접적인 접촉을 방지하기 위해서 존재하며 쇼트 방지를 위해 사용된다. 분리막은 리튬이온의 이동을 방해하지 않기 위해 통로 역할인 미세한 구멍도 필요하다. 다음은 분리막의 특성에 대해서 알아보려고 한다.

첫번째로 열 안정성과 전기절연성을 갖춰야 한다. 양극과 음극이 직접 만나면 열에너지가 발생해 화재 위험이 생긴다. 배터리의 온도가 일정 수준 이상을 올라가면 분리막이 자체적으로 기공을 막아 리튬이온의 이동을 차단해 내부 쇼트를 방지할 수 있어야 한다. 또 리튬이온을 포함한 다른 이온과의 반응을 피하기 위한 전기 절연성도 뛰어나야 한다. 둘째, 기공의 크기가 균일하고 개수가 많아야 한다. 리튬이온배터리는 리튬이온의 양극과 음극을 오가는 리튬의 화학적 반응으로 전기를 생산한다. 즉 리튬이온의 흐름이 원활하기 위해서는 통로가 되

는 기공의 크기가 균일할수록, 그 개수가 많을수록 좋다. 셋째, 얇으면서도 내구성이 좋아야 한다. 분리막의 두께가 얇을수록 양극과 음극에 더 많은 재료를 넣어 배터리의 성능을 향상시킬 수 있다. 단, 이때 분리막이 충분한 물리적 강도를 가지고 있어야 외부의 물리적 충격에도 쉽게 손상되지 않고 제 역할을 다할 수 있다.

이러한 분리막을 구성할 수 있는 고분자 소재는 한정적이다. 폴리에틸렌(polyethylene, PE)과 폴리프로필렌(polypropylene, PP)이 대부분이다. 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 두 소재로 기공을 어떻게 만드는지에 따라 건식 분리막과 습식 분리막으로 나뉜다.

건식 분리막은 PE, PP 필름을 한 방향으로 잡아당기고 늘려서 기공을 만든다. 공정이 간단해 대량 생산할 수 있지만, 기공의 크기를 균일하게 만드는 것과 막을 얇게 만드는 것이 어렵다. 그렇기 때문에 ESS (Energy Storage System, 에너지 저장장치), 전기 시내버스처럼 높은 에너지 밀도가 필요 없는 영역에 사용한다.

반면 습식 분리막은 고온에서 PE, PP에 파라핀 오일을 섞은 뒤 고온/고압으로 압출해 납작하게 만드는 방식이다. 압출된 PE, PP 시트를 천천히 굳히면서 필름 틈에 채워져 있던 오일을 추출하면 기공이 생긴다. 한 방향으로만 늘리는 건식 분리막과 달리 습식 분리막은 길이와 폭을 모두 늘려 기공이 균일하다는 장점이 있다. 물론 제조 공정이 건식보다 복잡하고 사용하는 소재도 많아 단가가 높지만, 두께가 얇아 높은 에너지밀도를 확보할 수 있다. 그래서 휴대폰이나 노트북 등 소형 배터리와 전기차 배터리 등 고용량, 고출력 배터리에는 주로 습식 분리막을 사용한다.

분리막의 궁극적인 목표는 열안정성과 전기절연성이 높은 분리막을 최대한 얇게 만들어 셀 내에서의 비중을 줄여 양극재 양을 늘리는 것이 목표이다. 이를 위해 PE와 PP를 섞어 만든 bilayer, trilayer 구조를 이용하고 최근에는 무음극 구조와 같은 차세대 배터리가 개발됨에 따라 덴드라이트의 관통을 막을 수 있는 소재의 분리막 개발이나 양극재의 양을 늘리기 위해 분리막의 두께를 더 얇게 하기 위한 연구가 진행되는 중이다. 특히 최근 CCS (Ceramic Coated Separator) 기술이 많이 사용되고 있다. CCS는 미세한 세라믹층을 분리막 위에 도포하는 기술로, 분리막의 내구성을 크게 높일 수 있는 기술이다. 이를 통해 대용량 배터리의 발열에 의한 분리막의 변형 또는 수축 현상을 방지해 화재 위험성을 낮출 수 있다.

3.4 전해질

양극재와 음극재 사이에 이온이 지나다니는 길 역할을 하는 물질로서 주로 액체로 이루어진 물질이다. 효율적인 전해질은 세가지 조건이 필요하다. 충분한 이온전도도, 화학적인 안정화, 어떤 온도에서도 일정해야 하므로 어는 점이 낮고 발화점이 높아야 한다. 이번 논문에서는 SEI, 전해질의 구성요소, 고

체전해질에 대해 설명하고자 한다.

3.4.1 SEI (Solid Electrolyte Interphase)

음극으로부터 전자를 받은 전해질의 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)는 에너지띠 준위가 높아져 전해질의 부반응이 일어나고 SEI 라는 얇은 고체 박막을 형성한다. 반대로 양극에 전자를 준 전해질의 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지띠의 준위가 낮아져 부반응이 일어나 SEI 생성된다. 이때 양극에 생성된 SEI는 CEI (Cathode Electrolyte Interphase)라고 한다.

SEI 역할은 전극 계면의 안정성과 연관되어있고 지속적인 충방전 과정에서 전극 계면에서의 전해질과의 부반응을 막아주는 역할을 한다. 하지만 SEI가 생성되는 만큼 전자를 소모하기 때문에 비가역용량이 증가하여 최초 설계의 가역용량보다 낮아지게 된다. 그럼에도 전해질의 지속적인 부반응을 억제하기 위해 필요하며 적절한 두께와 균일한 SEI 형성이 중요하다.

3.4.2 리튬염

리튬염은 전지내에서 즉각적인 반응을 위해 필요한 물질로 양극에서 나온 리튬이온이 음극으로의 이동에 시간이 걸려 즉각적인 전지 구동을 위해 필요하다. LiPF₆를 주로사용하는데 범용전해질, 범용리튬염 라고도 한다. 이는 이온전도도, 용해도, 화학적 안정성이 우수해 소형 IT 기기에서 가장 범용으로 사용되고 있다. 전기차용 배터리에는 LiFSI(F전해질), LiPO₂F₂(P전해질), LiDFOP(D전해질), LiBOB(B전해질) 등을 더해 사용하기도 한다(Figure 7).

LiFSI(F전해질) : 이온전도도가 높고 우수한 SEI층 형성과 저항값이 낮아 성능이 좋다. 그러나 불소화합물이기 때문에 환경문제 등이 발생해 생산량이 낮아지는 추세이다.

LiPO₂F₂(P전해질) : 1 ~ 2% 사용에도 성능이 극대화되는데 전해질의 점도를 낮춰 이온 전도도를 높이고, 높은 전압에서의 배터리 수명을 개선시키며, 전해질의 분해속도를 늦춘다는 장점이 있다. 또한 음극의 산화방지 효과도 있어 성능이 우수하다.

LiDFOP(D전해질) : 5% 정도 첨가하여 사용하며, 전극 표면에 우수한 SEI층 형성하며 고전압 특성을 위해 첨가되고 있는

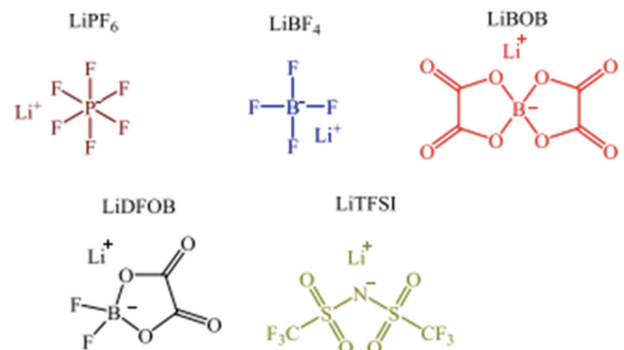


Figure 7. The Structure of the electrolyte salts[15].

전해질이다. 배터리 수명 향상, 출력 개선, 충전시간 단축, 고온 안정성 개선이라는 장점이 있다.

LiBOB(B전해질) : 상온보다 낮은 저온에서 전지의 출력 증대 효과가 있다. 겨울에 사용하면 배터리의 성능 저하 문제를 개선할 수 있는데 B전해질은 SEI층 형성을 통해 전해질 분해가 억제되고, 활성산소에 의한 용매 분해가 억제되며, 충전 시 산화리튬 형성을 방지하고, 양극재(Mn, Co, Ni)의 용해 억제로 F 전해질 대비 배터리 수명 개선에 더 효과적이다.

3.4.3 유기용매

유기용매는 리튬이온들이 염에 잘 녹아들 수 있도록 도와주는 역할을 한다. 따라서 이온 화합물을 분리시켜주는 정도라고 할 수 있는 유전율(permittivity)이 20 이상으로 높아야 하고, 리튬이온의 원활한 이동을 위해 낮은 점도 1 cP 이하의 점도를 가지고 있어야 하고 낮은 용점 등의 특성이 필요하다. 하지만 보통 유전율과 점도가 반비례 하는 성격을 보이기 때문에 유전율과 점도가 높은 고리형 카보네이트(EC, PC)를 기본 용매로 하여 유전율과 점도가 낮은 사슬형 카보네이트(DMC, EMC, DEC)를 보조 용매로 혼합해서 균형을 맞춰 최적의 이온전도도를 확보해 사용한다(Figure 8).

유기 용매의 분자구조와 물리적 특성을 비교하여 기본용매에 보조용매를 첨가해 사용한다. 예를 들어 Graphite 음극재의 경우 PC를 사용할 경우 전해액 부반응이 지속되어 전지 특성에 치명적이다. EC를 사용해야 안정적인 SEI층을 생성하기 때문에 EC와 점도가 낮은 보조용매를 섞어서 사용한다. 이처럼 전지 별 적용가능한 용매가 다르기 때문에 각기 맞는 용매를 선택할 필요가 있다(Table 3).

3.4.4 첨가제

첨가제는 5% 이하의 소량으로 첨가되는 물질로, 배터리의 수명과 안정성을 향상시키고 성능을 보완하는 역할을 한다. 전해액은 양극부터 음극까지 닿아 있기 때문에 양극에 작용하는 첨가제와 음극에 작용하는 첨가제 모두를 사용할 수 있다. 양극용 첨가제의 경우 주로 발열을 개선하는 역할을 하고, 음극용 첨가제는 주로 음극에 막을 형성해 보호하는 등 수명을 향상시키는 역할을 한다. 들어가는 양은 소량이지만 전해액에서 아주 중요한 역할을 맡고 있다. 대부분 고리형 분자구조를 띠

Electrolyte solvents	IUPAC/ trivial names
	Dimethyl carbonate (DMC)
	Ethyl methyl carbonate (EMC)
	Diethyl carbonate (DEC)
	1,3-dioxolan-2-one/ Ethylene carbonate (EC)
	4-methyl-1,3-dioxolan-2-one/ Propylene carbonate (PC)
	oxolan-2-one/ γ-Butyrolactone (GBL)

Figure 8. The structure and IUPAC of electrolyte solvents[17].

고 있어 구조내 positive, negative 유효도가 명확하다.

3.4.4.1 양극용 첨가제: LITFSI, PS, SN, CHB, BP

양극용 첨가제는 양극의 구조를 안정화 시키거나 표면을 보호해 열화를 억제하면서 발열을 개선시키거나 과충전을 방지하는 역할을 한다.

3.4.4.2 음극용 첨가제: VC, VEC, FEC

음극용 첨가제의 경우 음극의 표면에 생성되는 SEI의 형성을 최소화하기 위한 용도로 주로 사용된다. 음극용 첨가제를 섞은 전해질을 사용하여 상대적으로 높은 LUMO의 첨가제로 미리 반응시켜 SEI 막을 얇게 만든 후 전해질의 LUMO까지는 도달하지 못하는 형식으로 SEI 추가 생성을 막는 역할을 하게 된다(Figure 9).

앞서 설명한 리튬염, 유기용매, 첨가제 이렇게 세 가지 요소를 더해 완성된 전해질은 배터리의 제조공정의 마지막 단계에서 주입되며 분리막과 양극, 음극에 전해질이 스며들어 리튬이온이 잘 이동할 수 있는 배터리가 만들어진다. 전해질에 대한 연구가 진행되는 만큼 양극과 음극에 미치는 영향, 전지의 특

Table 3. The physical properties of organic solvents[16]

Scope	Solvent	Molecular weight (g/mol)	Melting point (degree C)	Boiling point (degree C)	Viscosity (cP)	Relative permittivity
Basic solvent	EC	88	36.4	248	1.90	89.8
	PC	102	-48.8	242	2.53	64.9
Co-solvent	DMC	90	4.6	91	0.59	3.1
	DEC	118	-74.3	126	0.75	2.8
	EMC	104	-53	110	0.65	3.0

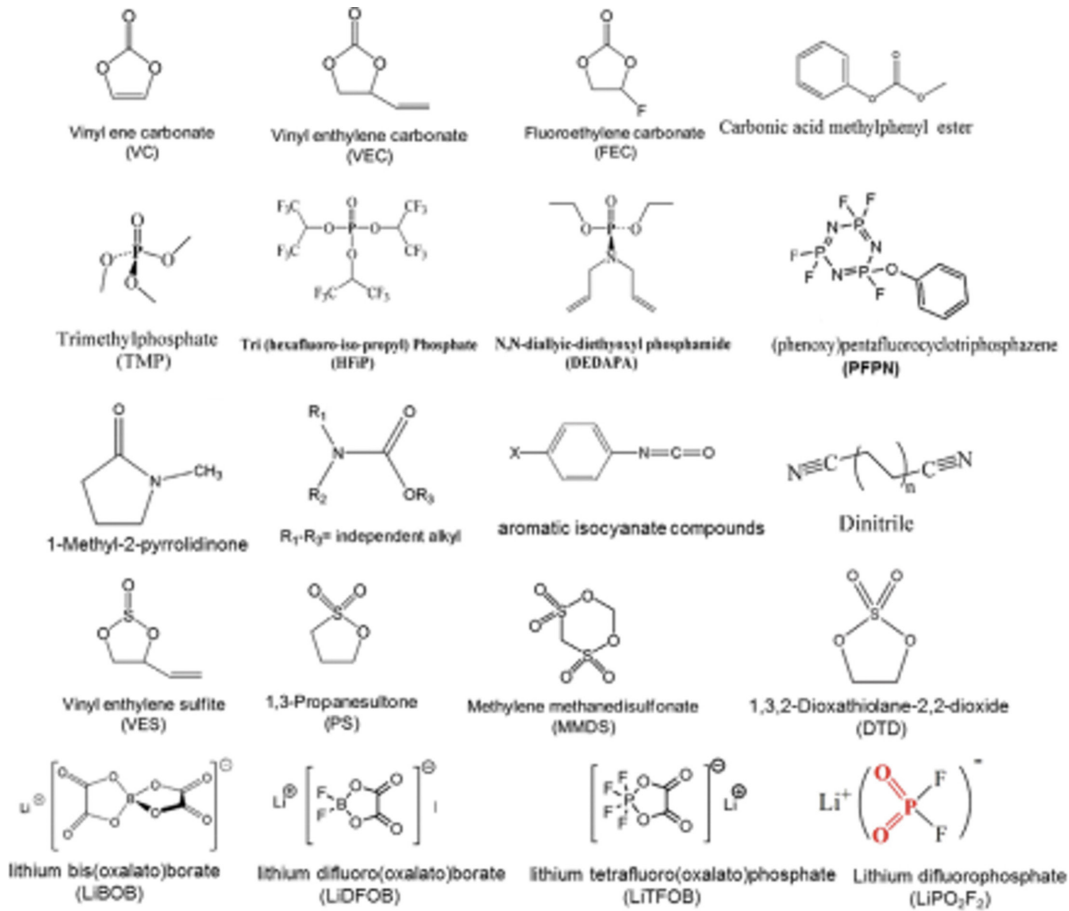


Figure 9. The electrochemistry of an addition for the anode[17].

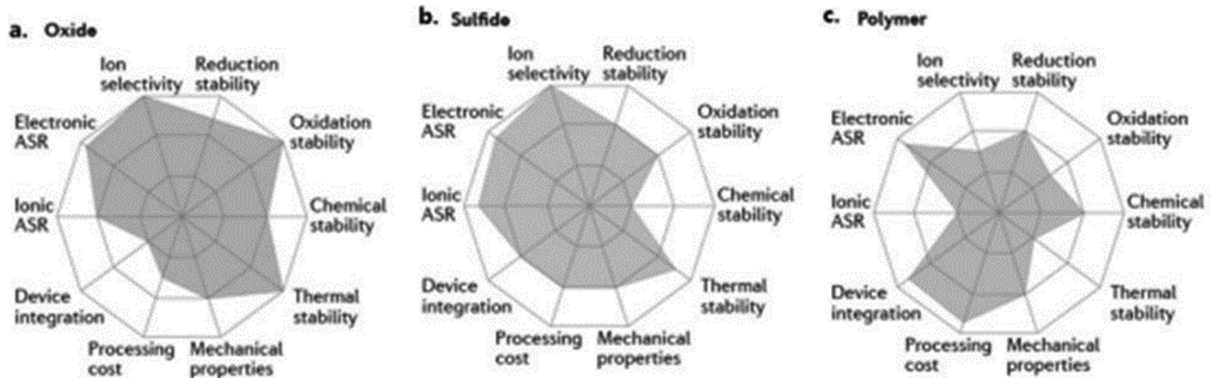


Figure 10. The types of solid electrolyte[18].

성이 좋아지는데 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

3.4.5 고체 전해질

분리막이 필요없는 전해질로서 말그대로 액체에서 고체로 변한 전해질을 의미하며 안정성이 올라가 외부충격에 의한 누액 위험도 없고 에너지 밀도를 높일 수 있는 물질을 첨가 할 수 있어 고밀도 배터리도 구현이 가능한 전해질을 의미한다. 고체 전해질의 종류로는 황화물계, 산화물계, 폴리머계 고체 전해질이 연구 중에 있다(Figure 10, Table 4).

산화물계 고체전해질은 결정계와 비정질계로 나눌 수 있

며, 비정질 계에서는 LiPON이, 결정질계에서 페로브스카이트 구조인 LLTO (Lithium Lanthanum Titanate Oxide), 나시콘 구조인 LATP (Lithium Aluminum Titanium Phosphate), 가넷 구조인 LLZO (Lithium Lanthanum Zirconate Oxide)이 대표적인 산화물계 고체전해질 소재이다.

3.4.5.1 황화물계

황화물계 고체전해질은 가압 형성만으로도 고체전해질층을 만들 수 있는 장점이있다. 입자의 부드러움의 차이로 인해 황화물계 입자는 가압만으로도 입계가 용이하게 밀착되어 높은

Table 4. Comparison of the characteristics, pros and cons of each solid electrolyte[19]

Type	Ionic conductivity (s/cm)	Voltage (V vs Li/Li+)	Advantages	Disadvantages
Polymer	$10^{-8} \sim 10^{-4}$	0 ~ 5	Can be molded into thin films Flexible for easy cell manufacturing Excellent adhesion to electrodes Low price	Low ionic conductivity at room temperature Low mechanical properties at high temperatures Large temperature dependence of ionic conductivity
Oxide	Perovskite	1.5 ~ 5.5	Excellent ionic conductivity in single crystal state	Increased grain boundary resistance in polycrystalline state
	Garnet	0 ~ 5.5	Excellent ionic conductivity For handling in air Excellent mechanical and chemical stability	Surface reaction and cell deterioration effects when exposed to air and moisture for long periods of time
	Nasicon	2.5 ~ 5.5	Excellent ionic conductivity in single crystal state	Increased grain boundary resistance in polycrystalline state
Sulfide	$10^{-4} \sim 10^{-2}$	0 ~ 5.5	Very good ionic conductivity	Reactivity with anode/cathode materials Reactivity with polymers Reactivity in air hygroscopic High purity sulfide required

이온전도도를 얻을 수 있는 장점이 있다. 하지만 수분과 산소 반응성이 높아 취급하기 어려운 단점이 있다.

황화물계 또한 산화물계 고체 전해질과 같이 결정계량 비정질계로 나뉠수있다. 결정계에서는 *thio - Lisicon, LGPS, Argyrodit* 구조가 대표적이고 비정질계에서는 열처리 온도 차이에 의해 *glass, glass - ceramic*으로 나뉜다. 산화물계 고체 전해질에 비해 높은 이온전도도를 갖고 전극과의 접촉성이 우수해 계면 저항이 낮고 다루기 쉬워 생산성이 좋다.

3.4.5.2 폴리머계

폴리머계 전고체 전해질은 드라이 폴리머와 젤 폴리머 두가지로 구분된다. 드라이 폴리머는 Roll-to-Roll 공정을 적용해 만드는데 이온전도도가 낮고 고온 환경에서만 작동된다는 단점이있다. 젤 폴리머는 반고체 전해질이라고도 불리며 액체와 고체 사이에 존재하는 전해질이다. 젤 폴리머는 폴리머 매트릭

스와 액체전해질 폴리머 매트릭스를 용해시키는 용매 세가지를 넣어 만든 Ex-situ, 액체 전해질 내에 단량과 개시를 혼합해 만드는 In-situ가 대표적이다.

고체전해질은 액체전해질만큼의 이온전도도가 나와야 하며 액체전해질 이상의 안정성이 매우 중요한데 현재는 황화물계 고체 전해질이 앞서 말한 이온전도도와 안정성을 가장 잘 충족시켜 황화물계 고체 전해질 연구가 활발한 상태이다. 이를 이용해 전고체전지를 제작하며 앞서 언급한 6개의 요인 중 안정성에 가장 큰 이점을 갖고 있다.

4. 기업별 기술 동향

리튬이온전지는 현재 한국, 중국, 일본 3개 나라가 세계 시장의 대부분을 차지한다.

Figure 11에서 보이는 것과 같이 한국배터리산업협회의 분

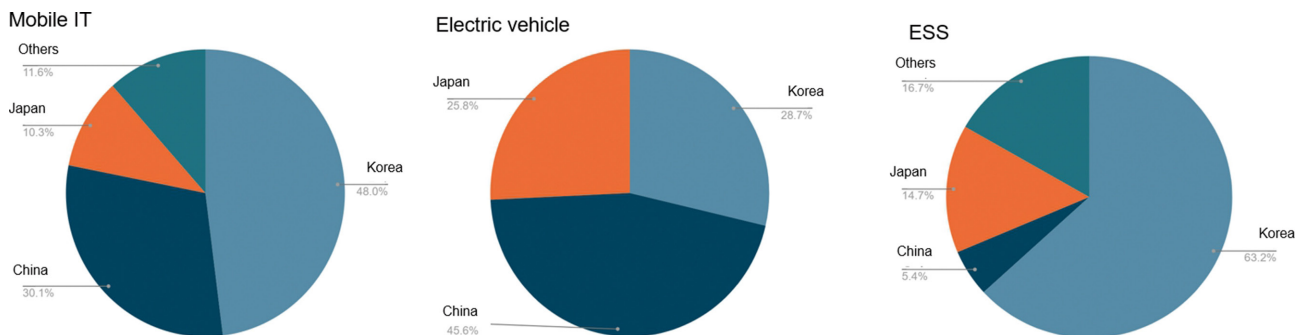


Figure 11. Share of Lithium-ion batteries of Mobile IT, Electric car, ESS[22].

석 결과에 따르면, 모바일 IT는 한국이 48%, 중국이 30.1%, 일본이 10.3%, 그 외 11.6%를, 전기차에서는 한국이 28.6%, 중국이 45.5%, 일본이 25.7%로 3국이 차지하고 있고 ESS에서는 한국이 다른 나라보다 월등히 높은 63.2%, 중국이 5.7%, 일본이 14.7%, 그 외 16.7%를 차지하는 것을 볼 수 있다. 시장조사 기관 SNE리서치(Solar&Energy research)에 의하면, 2025년경 배터리 산업의 규모가 메모리 반도체 시장 규모를 넘어설 것이라고 한다. 이렇듯 점점 확대되고 있는 세계 배터리 시장을 주도하는 우리나라를 더불어 여러 기업에서는 앞서 살펴보았던 리튬이온배터리가 실제 어떻게 사용되고 있고, 각 기업에서는 배터리에 관련하여 어떠한 기술을 보유하고 있는지 살펴보고자 한다.

4.1 기업별 기술 동향

4.1.1 LG 에너지솔루션

이차전지 세계 시장점유율 2위 기업으로, ‘흑연+SiO’ 배터리를 개발 완료했으며, 최근에는 실리콘에 전처리를 통해 리튬이온을 삽입하는 기술을 통하여 실리콘 음극재 개발에 주력하고 있다. 니켈, 코발트, 망가니즈, 알루미늄을 활용한 ‘NCMA 단입자 양극재’ 외에 망간을 60% 이상 활용한 ‘Mn-rich 양극재’와 흑연계 음극재에 비해 용량이 4배 이상 높은 ‘Si계 음극재’를 개발 중이다. 2019년 세계 최초로 약 5%의 음극재를 순수 전기차 배터리에 적용시키는 성과를 달성했으며, 세계 최초로 실리콘 7% 함량의 음극재 적용을 위한 기술 개발을 추진하고 있다[23].

또한, LG 에너지솔루션은 제너럴모터스와 스텔란티스와의 합작공장을 통해 현지 생산거점을 확대하고 있다. 배터리는 전기차 가격의 30 ~ 40%를 차지할 정도로 비싸고 수명이 다하면 환경파괴를 야기할 수 있다는 우려가 많다. 이에 대한 방안으로 폐배터리를 재활용할 수 있다면 배터리 원가도 낮추고 환경오염을 줄일 수 있다. 중고 배터리여도 이차전지에는 리튬, 니켈, 코발트와 같은 광물 소재들이 많아 활용 가치가 높다. 중고 배터리를 통해 원료를 추출하여 배터리 소재로 다시 재활용하는 기술개발도 진행중이다. LG 에너지솔루션은 2018년부터 호주 폐배터리 처리업체 인바이로스트림과 새 배터리를 생산하는 순환 사업을 추진하고 있다. 또한, 2021년 5월 미국 제너럴모터스와 합작법인 얼티엄셀즈를 통해 북미 최대 배터리 재활용업체인 리-사이클 폐배터리 재활용 계약을 체결한 상태이다. 이를 통해 친환경적으로 탄소감축에 앞장서고 있다.

4.1.2 SK ON

이차전지 세계 시장점유율 5위 기업으로, 글로벌 음극재 시장에서 새로운 기회를 모색하고 있다. SK ON은 대전 차세대배터리연구센터를 중심으로 황화물계, 산화물계, 고분자계 등의 고체 전해질 및 고용량, 고효율 실리콘 음극, 리튬메탈 음극 등도 독자적으로 연구 및 개발하고 있다. 고체 전

해질과 양극 핵심소재의 설계합성을 통한 전고체 배터리 소재 개발과 셀 수명을 늘리기 위한 리튬 보호층 소재 개발을 중심으로 연구를 하고 있다. 현재 센터에서 주력으로 연구 중인 리튬메탈 음극재는 이론상 흑연·실리콘 대비 10배 높은 에너지 밀도 향상과 1/4 수준의 경량화가 가능할 것으로 예상되어, 차세대 이차전지에 필요한 핵심소재로 주목받고 있다.

SK ON은 2024년 북미 현지 공급망 강화를 위해 친환경 천연흑연 가공 기술을 보유한 미국 소재 업체 ‘우르비스(Urbix)’와 배터리 음극재 공동개발협약을 체결했다고 발표했다. 또한, 포드와 합장공작을 하여 현지 생산거점을 확대하고 있다. SK ON은 2020년에 폐배터리에서 수산화리튬을 추출하는 기술을 세계 최초로 개발하였다. 또한, 폐배터리 재활용 데모플랜트 시범 가동을 시작하고 2025년 상업 가동에 들어갈 계획이라고 한다. 기아 자동차와의 협업도 진행하였는데, 기아의 EV6에 배터리 재활용 기술을 처음 적용한다고 밝혔다. 기아는 폐배터리를 셀 단위로 분해하고 SK ON이 리튬, 니켈, 코발트 등 양극재용 금속자원을 회수하여 전기차 배터리에 재활용하는 방식으로 협업하였다[23].

4.1.3 삼성 SDI

이차전지 세계 시장점유율 6위 기업으로, 최근 에너지 밀도를 높인 주행거리 500km 이상 배터리 개발을 진행하고 있다. ‘2019 디트로이트 모터쇼(NAIAS 2019)’에서 600 km 주행이 가능한 배터리 셀과 EV, PHEV에 적용할 수 있는 다양한 세대별 배터리 셀라인업을 보였다. 삼성 SDI는 스텔란티스와 합작공장을 통해 현지 생산거점을 확대하고 있다. 이외에도 삼성 SDI는 폐배터리 재활용 업체인 피엠그로우에 지분을 투자하여 전기버스 배터리를 재활용한 ESS 개발 사업 추진하고 있으며 폐배터리 재활용 선두기업인 성일하이텍과의 협업도 같이 진행 중에 있다[23].

미국이 인플레이션감축법(IRA)를 시행하면서 국내 이차 전지 산업에 새로운 기회가 생겼다. IRA는 기후 변화 대응, 의료비 지원, 법인세 인상 등을 목표로 하는 법안이지만, 이는 전기차 및 배터리 산업에서 중국에 대한 의존도를 낮추는 데에도 기여할 것으로 기대된다. 국내 기업들이 이러한 IRA에 적극적으로 대응한다면 글로벌 전기차 및 이차 전지 시장에서의 점유율을 늘려갈 기회가 될 수도 있다. 그러나 음극재 시장에서는 중국이 전 세계 생산의 약 85%를 차지하고 있기 때문에 국내 기업들이 이를 대체하기 위해서는 더 큰 노력이 필요하다. 따라서 국내 업체들은 원료 공급망을 확보하고, 새로운 기술을 개발하는 데에 더욱 힘쓰고 있다.

4.1.4 중국 CATL

이차전지 세계 시장점유율 1위 기업으로, 전기자동차용 이차전지 생산량 1위를 기록하고 있는 기업이다. 중국 자회사인

만큼 중국 기업인 베이징자동차, 상하이자동차와 더불어 테슬라, 폭스바겐, 벤츠, BMW, 도요타, 혼다 등 세계적인 자동차 회사와 계약하여 수출하고 있는 회사이다. 중국 정부가 배터리 산업에 전폭적인 지원을 아끼지 않고 있고 엔지니어들의 기술력을 바탕으로 최근 팩을 만드는 새로운 기술은 셀투팩(CTP; 배터리의 모듈을 생략하고 셀을 팩에 바로 조립하는 기술)과 나트륨이온전지를 개발하는 등의 기술력을 자랑한다. LFP 배터리의 95%가 만들어지고 리튬 대신 나트륨을 사용하여 원가를 대폭적으로 낮춘 나트륨이온전지를 바탕으로 가격 경쟁력을 보유하고 있는 기업이다[24].

4.2 차세대 전지

4.2.1 전고체전지

전고체 전지란 배터리 양극과 음극에 있는 전해질을 액체에서 고체로 바꾼 전지를 말한다. 이러한 개념이 등장한 이후로 아직까지 상용화되지는 않았지만, 2010년 황화물 고체 전해질을 사용한 배터리 시제품 공개 이후로 연구가 급속도로 발전되고 있다. 현재는 고체 전해질 소재에 황화물 고체 전해질 이외에도 산화물, 고분자 기반 전고체 및 반도체 전해질 등이 다양하게 연구되고 있다.

전고체 전지가 차세대전지로써 각광받는 이유 중 하나는 리튬이온전지의 에너지 밀도는 255 Wh/kg이지만 전고체 전지의 이론적 에너지 밀도는 대략 500 Wh/kg으로 리튬이온배터리와 비교하였을 때 약 2배 정도 높은 에너지 밀도를 가지고 있다. 더욱이 고체전해질 소재를 사용하여 발화성 액체전해질과 분리막이 없어지는데, 이로써 생기는 여유공간에 에너지 밀도가 더 높은 물질을 첨가할 수도 있다. 또한, SEI층이 형성되면서 발생하는 덴드라이트로 인한 화재 및 폭발사고에 있어서 안정성을 가지기 때문에 차세대 전지로써 주목받는다.

4.2.2 리튬황전지

리튬이온전지의 사용처가 다양화되면서, 드론 택시와 같이 가볍고 에너지 밀도가 높아 오랜 시간 사용할 수 있는 분야에서도 리튬이온전지의 수요가 증가했다. 가벼운 전지를 만들기 위해서는 현재 사용되고 있는 니켈, 코발트 등의 무거운 원소가 아닌 가벼운 원소가 필요하고, 이러한 기대에 부응하는 것이 리튬황전지이다. 리튬황전지의 이론적 에너지밀도는 현재 리튬이온전지의 에너지밀도(255 Wh/kg)에 비하여 10배 정도 높은 2,600 Wh/kg을 나타낸다. 황은 가벼운 원소일 뿐만 아니라 가격적 측면에서도 저렴하여 경쟁력있는 원소이다. 삼성 SDI에서도 리튬황전지의 연구를 진행했던 적이 있으나, 리튬이온과 황의 화학 반응으로 발생하는 유기성 액체전해질의 배터리 용량 및 수명 저하 문제를 해결하지 못하여 상용화되지 못하였다. 하지만, 최근 LG화학에서 드론에 이 전지를 적용시키며 2025년 양산 계획을 내세우며 차세대 전지로써의 역할을 내비쳤다.

4.2.3 나트륨이온전지

리튬이온전지의 화재 및 폭발 단점을 보완하기 위하여 리튬을 나트륨이나 칼륨과 같은 다른 금속으로 대체하려는 시도가 진행되고 있다. 이에 따라 등장한 것이 나트륨이온전지이다. 나트륨은 리튬에 비하여 100분의 1 수준의 가격으로 저렴하고, 음극 집전체를 알루미늄으로 대체할 수 있어 가격 경쟁력이 뛰어나다. 하지만, 나트륨은 리튬보다 이온 크기가 크고 작동 전압이 낮아 에너지 밀도가 떨어진다. 나트륨이온전지의 에너지 밀도는 150 Wh/kg 이다. 또한, 리튬이온전지와 같은 전해질을 사용할 시에 화재 폭발 문제점을 가지게 된다는 점도 문제이다. 따라서 훌륭한 가격 경쟁력에도 불구하고 에너지 밀도가 낮고 수명이 짧기 때문에 상용화되지 못하였다. 하지만, 작동 온도가 0도에서 150도까지로 매우 폭넓으며 고출력을 내지 않아도 되는 상황에서나 공간 제약에 없는 곳에서 상용화가 된다면 원가 절감 측면에서 좋은 전지이다.

5. 차세대 전기차 산업, ESS

5.1 차세대 전기차 산업

차세대 전기차 산업에 가담한 기업들은 수도 없이 많다. 이러한 수많은 기업들 가운데 전기자동차로 저명한 기업 테슬라를 중심으로 차세대 전기차 산업을 분석하고자 한다. 테슬라는 현재 전기차 시장에서 큰 점유율을 갖고 있는 회사이다. 테슬라는 독자적으로 스케이트 보드 플랫폼이라는 전기차에 배터리를 쌓는 방식을 개발하여 사용하고 있다. 이 방식의 장점은 기존의 내연기관차의 생산 방식과 유사하게 생산이 가능하다는 것이다. 또한, 배터리팩이 차량 내부 중앙에 크고 길게 배치되어 차량의 안정성을 높이고 동시에 측면 충돌로 인한 차량 전복의 위험을 줄일 수 있다. 이로 인해 차량 생산에 있어 시간과 공정비용 절감의 효과 또한 뛰어나다. 하지만 단점으로는 배터리셀이 차량 아랫부분에 존재하여 차량 하부 안전에 매우 민감해야 한다는 점이다.

따라서 테슬라는 스케이트 보드 방식에서 벗어나 구조화 배터리 방식을 만들었다. 기존의 스케이트 보드 방식은 공간이 존재하여 공간 효율이 낮은 데에 비해 새로운 방식인 구조화 배터리 방식은 허니콤 구조를 사용해 공간효율이 가장 크고 단단하며 안정적이다. 허니콤 구조에는 4680 배터리를 넣어 기존 21700 배터리와 비교하였을 때 공간 절감효과와 차량의 무게를 10% 줄이는 효과를 가져간다(Figure 12).

테슬라의 차세대 전기차 사업의 핵심 요소들은 다음과 같다.

(1) 차세대 배터리 표준 4680셀: 배터리 크기를 키워 단위 생산 비용을 감소시키고 탭을 없애 충전시간을 늘리면서 열배출 특성 개선, 출력밀도를 증가시켰다.

(2) Cell-To-Vehicle (CTV), Cell-To-Chassis (CTS): 기존 배터리의 셀-모듈-팩 구조에서 모듈을 생략해 공간 효율성을 높인 CTP (Cell-To-Pack)에서 한단계 더 나아가 차량 구조에 바

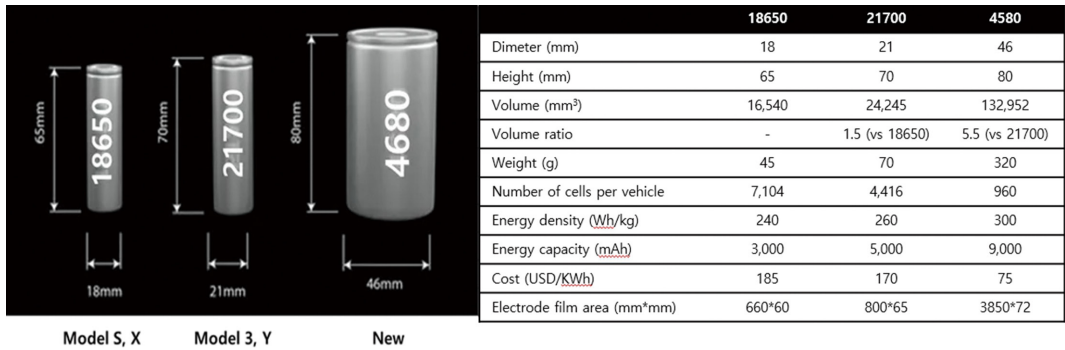


Figure 12. (a) 18650, 21700, 4680 Battery size comparison (b) 18650, 21700, 4680 battery performance comparison[20].

로 Cell을 탑재하는 기술로 CTC (Cell-To-Cell)를 이용해 공간 효율성을 극대화했다(셀 공정 감소를 통해 18%).

(3) 건식 전극 코팅 기술: 기존 용매를 휘발시키는 공정을 생략해 공정 간소화, 생산성 향상 및 에너지밀도를 개선했다.

(4) 기가 캐스팅: 기존 차량의 언더바디 조립 시, 수십 개의 금속 패널들을 용접하는 방식을 단일 알루미늄 바디로 제작해 제조 공정 단순화, 생산성 향상시켰다.

(5) 구조 배터리팩 사용: 배터리 팩 자체를 차량의 구조로 사용해 전체 무게를 감소시키고 제조 공정을 단순화했다.

테슬라는 중국의 CATL과 협업하며 LFP를 공급받아 왔지만 이제는 자체 생산을 위하여 LNF, 광산 회사와 협업하거나, 리튬 채굴 업체를 인수하는 등의 방법으로 자체적으로 배터리 생산에 힘써 테슬라 자체의 원가 절감에 힘쓰고 전기차의 지속적 생산을 원하는 만큼 할 수 있게 하는데에 노력하고 있다.

5.2 ESS (Energy storage system)

에너지저장시스템(Energy Storage System, ESS)이란, 생산된 전력을 전력계통에 저장하였다가 전력이 필요할 때 공급함으로써 에너지 효율을 높이는 시스템을 말한다.

Figure 13을 보면 세계적으로도 에너지저장시스템의 시장규모도 점점 커지고 있다는 것을 확인할 수 있다. 특히 ESS용 이차전지는 전기자동차(EV), 신재생에너지 출력안정, 인공위성, 의료장비 등 다양하게 사용되고 있다.

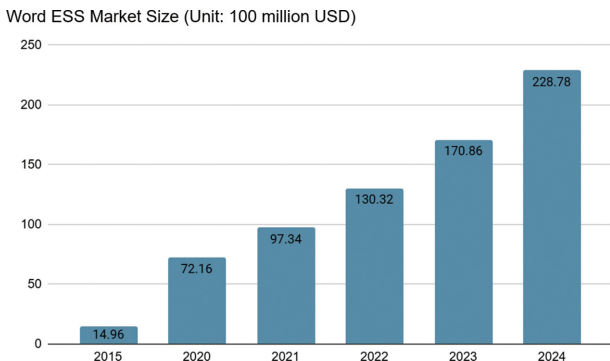


Figure 13. Global lithium-ion battery ESS market size[25].

ESS의 구성은 배터리, 배터리 관리 시스템(Battery Management System, BMS), 전력변환 시스템(Power Conversion System, PCS), 에너지 관리 시스템(Energy Management System, EMS) 등으로 구성된다. ESS의 구성 중에서 주목할 것은 BMS이다. 이차전지의 BMS는 배터리를 모니터링하고 전력의 충방전을 제어하는 장치로서 배터리의 안정성을 높이는 시스템이다. BMS를 통해 리튬이차전지의 문제점 중 하나인 열화 폭발 사고를 방지할 수 있는데, 이를 위해 열화에 따른 배터리 상태진단을 수행하여 배터리의 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 배터리 팩의 부피팽창, 진동, 충격 등의 환경으로부터 보호하기 위한 구조를 설계할 수도 있다.

이처럼 ESS가 이차전지의 안정성을 높이는 역할을 하기도 하지만, 차세대 전기차 산업과 함께 ESS가 떠오르는 이유는 전기차에 탑재되는 리튬이차전지의 재활용 때문이다. 전기차를 도입의 가장 큰 이유가 친환경이므로 전기차에 탑재되는 배터리를 안전하게 수거하여 환경 오염없이 재활용할 수 있다면 지속적인 친환경 전기차 생태계를 구축할 수 있다. 전기차에서 배터리의 원가 비중은 40% 수준이며, 배터리 내 소재에 따른 원가 비중은 50% 전기차의 가격적인 측면에서 영향을 많이 끼치는 부품이다. 리튬이온배터리 4,000톤에는 코발트, 니켈, 구리 등 1,100톤의 중금속과 200톤 이상의 유독 전해질이 포함되어 있다. 전기차 한대당 니켈, 코발트만 추출하여도 약 1백만원 이상의 가치가 있다고 알려져 있고, 향후 폐배터리 산업은 연간 1.3조원 이상의 시장규모가 있다고 판단된다[26].

우리나라에서도 2022년 5월 SK에코플랜트와 SK ON, 한국전력안전공사, KD파워가 업무협약을 맺어 산업통상자원부로부터 규제특례 승인을 받아 폐배터리로 제작한 ESS를 시범적으로 구축한 사례가 존재한다. 전기차 폐배터리를 재사용하여 제작한 ESS를 통해 심야시간대 외부 잔여 전력을 저장하여 익일 피크시간대 장비 운영에 추가적인 전기를 이용할 수 있게 하여 ESS의 대표적인 사례를 보여준다.

이와 같이 차세대 전기차 산업과 함께 폐리튬이온전지를 활용한 ESS가 같이 발전하게 된다면 지속가능한 친환경적인 사업으로 확장될 것이라 기대된다.

6. 결 론

본 총설에서는 세계적으로 온실가스 감축을 위해 전기 자동차가 보급 및 확산되고 있는 상황에서 전기 자동차에 탑재되는 배터리의 이차전지에 대해 기술하였다. 리튬이차전지의 역사부터, 리튬이차전지의 각 구성요소의 특성 및 장단점과 발전 방향, 보급되는 전기 자동차 수의 증가에 따른 이차전지의 산업의 확대를 예상하여 이에 따른 국내외 기업별 기술 동향 및 차세대 전지 전망에 대해서도 다루었다. 기업별 기술 동향을 분석하여 차세대 전기 자동차 산업과 폐배터리의 중요성을 발견하여 페리튬이온배터리를 이용한 ESS에 대해서 다루었다.

1800년 런던의 왕립학회에서 알레산드로 볼타가 서로 다른 금속의 존재로 인해 전류가 발생한다는 것을 발견하며 오늘날 사용되는 최초의 형태를 발견한 것을 시작으로 납축전지, 니카드 배터리, 니켈수소전지를 거쳐 리튬이온전지의 등장을 살펴해보았다. 리튬이온전지의 개발은 전지 성능 발전을 이끌었고 사회적으로도 비약적인 기대를 끌었다. 오늘날의 이차전지 연구는 활물질 및 전해질 등 전지의 재료 개발에 중점을 두며 전지 전체 성능을 높이는데 노력하고 있다. 이러한 리튬이차전지의 구성은 양극재, 음극재, 분리막, 전해액으로 구성된다. 리튬이차전지의 양극은 활물질은 양극재, 전자 전도의 통로인 도전재, 전기가 모이는 집전체, 전극 내 구성요소들을 결합하게 만드는 바인더로 구성된다. 배터리의 에너지 밀도를 높이기 위해서 전지의 에너지 밀도에 중요한 영향을 끼치는 양극재의 특성이 더욱 중요해졌다. 대표적인 양극활물질로는 LCO, NCM, NCA, LFP 등이 존재하는데, NCM이나 NCA와 같은 삼원계 기반의 하이니켈 양극활물질이 전기자동차의 양극재로 주로 사용되고 있다. 또한 최근에는 NCM 양극재에 비해 에너지 밀도가 낮지만, 환경친화적이며 구조적, 열적으로 안정한 LFP의 사용이 증가하는 추세이다. 리튬이차전지의 음극재는 배터리의 충전 속도와 수명에 영향을 미친다. 양극재와 유사하게 리튬이온의 반복적 삽입 및 탈리가 용이하다는 특징이 있다. 대표적인 음극재로는 천연흑연, 인조흑연, 실리콘, 리튬금속 등이 존재한다. 실리콘은 흑연보다 리튬이온을 많이 저장할 수 있다는 특징을 지니지만 SEI층이 형성되어 배터리 전체의 성능을 떨어뜨리기 때문에 실리콘과 다른 물질을 섞은 Si/C 복합체와 실리콘 산화물계 SiO_x 방향으로 연구가 진행되고 있다. 또한, 음극을 없애 양극재 용량을 더 높여 에너지 밀도를 향상 시키자는 아이디어를 가지고 무음극 구조를 연구가 진행되고 있다. 분리막은 양극과 음극의 직접적인 접촉을 방지하여 쇼트를 막기 위해 존재한다. 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 두 고분자 소재로 기공에 따라 건식 분리막과 습식 분리막으로 나뉘는 것이 특징이다. 분리막에서는 열안정성과 전기절연성을 높이기 위해 분리막을 최대한 얇게 만드는 연구가 진행되고 있다. 전해질은 양극재와 음극재 사이에 이온이 지나다니는 길 역할을 하는 물질로써 주로 액체로 이루어진 물질이다. 리튬염, 유

기용매, 첨가제를 첨가하여 배터리 제조공정의 마지막 단계에서 주입되어 리튬이온이 잘 이동할 수 있도록 하는 것이 특징이다. 최근에는 분리막이 필요없는 황화물계 고체 전해질을 통해 전고체배터리의 상용화의 연구가 진행되고 있다.

리튬이온전지의 세계적인 시장을 살펴보면 한국, 중국, 일본 3개의 나라가 대부분을 차지하고 있다. 2025년경 배터리 산업의 규모는 메모리 반도체 시장 규모를 넘어설 것이라는 예측으로 리튬이온전지 시장이 점점 확대되고 있다는 것을 확인하였고, 세계 배터리 시장을 주도하는 우리나라와 해외 기업에서는 실제 배터리가 어떻게 사용되고 있는지 살펴보았다. LG 에너지솔루션에서는 흑연계 음극재에 비해 용량이 4배 이상 높은 Si계 음극재를 연구하고 있다. 또한 2018년부터 호주 폐배터리 처리업체와 협업을 통해 새 배터리를 순환하는 순환 사업을 진행하고 있으며 탄소 감축에 앞장서고 있다. SK ON에서는 고체 전해질과 양극 핵심소재인 설계 합성을 통한 전고체 배터리 소재 개발을 연구하며 차세대 이차전지의 핵심소재를 개발하고 있다. 2020년 폐배터리에서 수산화리튬을 추출하는 기술을 세계 최초로 개발하며 폐배터리 재활용 사업에 몸을 담았다. 삼성 SDI에서는 에너지 밀도를 높인 주행거리 500 km 이상 배터리 개발을 연구하고 있으며 전기버스 배터리를 활용한 ESS 개발 사업을 추진하고 있다. 이차전지 세계 시장 점유율 1위 기업인 중국의 CATL에서는 세계적인 자동차 회사와 계약하여 셀투팩(CTP), 나트륨이온전지를 개발하는 연구를 진행하며 원가절감에 힘써 가격 경쟁력이 뛰어난 기업이다. 리튬이차전지를 대체할 수 있는 차세대 전지로써 떠오르는 전지는 전고체전지, 리튬황전지, 나트륨이온전지가 있다. 전해질을 액체에서 고체로 바꾼 전고체전지는 에너지 밀도가 리튬이온전지 대비 2배 높고 분리막이 없어지며 여유 공간이 생기고 기존의 덴드라이트로 인한 화재 및 폭발사고에 안정성을 가지기 때문에 주목받는다. 리튬황전지는 현재 사용되고 있는 니켈, 코발트 등의 무거운 원소가 아닌 가벼운 원소 황을 사용하여 주목받는 전지이다. 에너지 밀도 또한 리튬이온전지 대비 10배 정도 높다. 리튬이온과 황의 화학반응으로 발생하는 유기성 액체 전해질의 배터리 용량 및 수명 저하 문제를 해결한다면 차세대 전지로써의 역할을 뚜렷하게 할 것으로 예상된다. 리튬보다 100배 저렴한 나트륨을 사용하여 가격 경쟁력을 가져가는 나트륨이온전지 또한 차세대 전지로써 주목받고 있다.

이러한 리튬이온전지와 차세대 전지를 사용하여 차세대 전기차 산업은 세계적으로 확장되고 있다. 지구 온난화의 가속을 방지하고자 세계적인 온실가스 규제에 따른 각국의 정책으로 많이 채택되고 있는 것 또한 전기차의 보급이다. 이러한 세계적인 움직임에 맞추어 이 연구에서는 차세대 전기차 산업과 ESS 개발동향을 기술하였다. 기업별 분석에서도 등장하였던 리튬이온전지의 재활용에 대해서 집중해보았다. 전기 자동차 원가의 40~50%를 차지하는 배터리인 만큼 폐배터리를 통해 코발트, 니켈, 리튬 등 금속을 재활용할 수 있다면, 후회 전기 자동차의 원

가를 낮추는 요인으로 작용할 수 있고, 폐배터리에서 추출한 리튬 등을 통하여 ESS 사업으로 우리는 지속가능하고 친환경적인 국제 사회를 만들 수 있을 것으로 기대된다. 이 연구에서는 전기 자동차의 필수 부품인 리튬이온배터리의 각 구성요소와 특성을 파악하였고 나아가 이차전지를 이용하여 세계적으로 환경친화적인 ESS 사업을 도입하여 에너지 사용량을 낮출 수 있는 가능성이 매우 높아 보인다는 사실을 도출해냈다. 이러한 결과는 이차전지 산업의 지속 가능성을 높이고, 글로벌 에너지 전환을 가속화하는 데 중요한 역할을 할 수 있음을 시사한다.

References

- Lim, N., Lee, S., and Song, W.-J., "Recent Progress of Polymeric Binder for Practical Silicon Anode-based Lithium-ion Batteries," *J. Korean Batt. Soc.*, **2**(2), 175-181 (2023).
- Daniel, C., Mohanty, D., Li, J., and Wood, D. L., "Cathode Materials Review," *AIP Conf. Proc.*, **1597**(1), 26-43 (2014).
- Park, J. K., Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries, Wiley, Germany (2001).
- Park, H.-K., "The Research and Development Trend of Cathode Materials in Lithium Ion Battery," *J. Korean Electrochem. Soc.*, **11**(3), 197-210 (2008).
- Zhang, H. and Zhang, J., "An Overview of Modification Strategies to Improve $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) Cathode Performance for Automotive Lithium-Ion Batteries," *eTransportation*, **7**, 100105 (2020).
- Noh, H.-J., Youn, S., Yoon, C. S., and Sun, Y.-K., "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," *J. Power Source*, **233**, 121-130 (2013).
- Blomgren, G. E., "The Development and Future of Lithium Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **164**(1), A5019 (2017).
- Han, D., "Layered Cathode Materials for Li-ion Rechargeable Batteries," *Vac. Mag.*, **6**(2), 5-9 (2019).
- Qiu, Q. Q., Yuan, S.-S., Bao, J., Wang, Q.-C., Yue, X.-Y., Li, X.-L., Wu, X.-J., and Zhou, Y.-N., "Suppressing Irreversible Phase Transition and Enhancing Electrochemical Performance of Ni-Rich Layered Cathode $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ by Fluorine Substitution," *J. Energy Chem.*, **61**, 574-581 (2021).
- Purwanto, A., Yudha, C. S., Ubaidillah, U., Widiyandari, H., Ogi, T., and Haerudin, H., "NCA Cathode Material: Synthesis Methods and Performance Enhancement Efforts," *Mater. Res. Express*, **5**, 122001 (2018).
- Wang, D., Liu, W., Zhang, X., Huang, Y., Xu, M., and Xiao, M., "Review of Modified Nickel-Cobalt Lithium Aluminate Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries," *Int. J. Photoenergy*, **2019**, 13 (2019).
- Sin, J. W., "Lithium Ion Secondary Battery Silicon Anode Active Material," *ASTI MARKET INSIGHT*, 2022-077, KISTI. <https://repository.kisti.re.kr/bitstream/10580/17979/1/ASTI%20MARKET%20INSIGHT%20077%280712%29.pdf> (2022).
- Hwang, S. K. and Ryu, S. H., "Development of BN Added Free-Machining Steel Based on AISI P20," *Korean Soc., Prec. Eng.*, **37**(3), 178-180 (2020).
- Lee, C. H., Choi, H. S., Lee, C. H., Kim, H. J., and Shin, D. W., "Photocatalytic Property of Nano-structured TiO_2 Thermal Sprayed Coating," *J. Weld. Join.*, **21**(3), 46-55 (2003).
- Bharathy, S. and Brett, L. L., "Reduction Reactions of Electrolyte Salts for Lithium Ion Batteries: LiPF_6 , LiBF_4 , LiDFOB , LiBOB , and LiTFSI ," *J. Electro. Soc.*, **165**, A251 (2018).
- Yukio, S., "Organic Electrolytes of Secondary Lithium Batteries," *Electrochem.*, **76**(1), 2-15 (2007).
- Zhao, W., Ji, Y., Zhang, Z., Lin, M., Wu, Z., Zheng, X., Li, Q., and Yang, Y., "Recent Advances in the Research of Functional Electrolyte Additives for Lithium-Ion Batteries," *Cur. Opin. Electrochem.*, **6**(1), 84-91 (2017).
- Kim, D. I., "Research Trends on Oxide/Polymer Mixed Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries," *New. Infor. Chem. Eng.*, **39**(3), 315-319 (2021).
- <http://wiki.hash.kr/index.php/%EA%B3%A0%EC%B2%B4%EC%A0%84%ED%95%B4%EC%A7%88> (accessed May. 2023).
- <https://namu.wiki/w/%ED%85%8C%EC%8A%AC%EB%9D%BC%20%EB%B0%B0%ED%84%B0%EB%A6%AC> (accessed May. 2024).
- <https://inside.lgensol.com/category/tech/battery-lab/> (accessed February. 2024).
- IEA. *Key World Energy Statistics*. <https://www.iea.org/data-and-statistics> (2021).
- Jung, K. Y., Lee, S. M., Lee, Y. G., and Jung, H. K., "The Condition of the Secondary Battery Winner," Road Friends, (2023).
- Non-destructive technology transaction, Secondary Battery Industry Analysis Report on the core Technologies of Electric Vehicle and Cell Phobe Batteries, BT Times (2023).
- SNE research. *Global ESS Market outlook*. https://www.sneresearch.com/kr/business/report_view/177/page/0 (2024).
- Lee, S. J., Kim, A. R., and Yang, U. S., "Analysis of Global Primary Energy Consumption Status and Structural Changes in 2016," *World Energy Market Insights*, **18**(41), 3-16 (2018).
- S.I. PwC. Transition to Circular Economy and Response Strategies, *Insight Research* (2022).
- Cho, K., Balamurugan, C., Im, H., and Kim, H.-J., "Ceramic-Coated Separator to Enhance Cycling Performance of Lithium-Ion Batteries at High Current Density," *Korean J. Met. Mater.*, **59**(11), 813-820 (2021).