리튬이온 이차전지의 현재와 미래

DOI: 10.3938/PhiT.21.003

김동준·최장욱

Lithium-ion Batteries: Present and Future

Dong Jun KIM and Jang Wook CHOI

In the past decades, lithium-ion batteries have been successfully developed to power diverse mobile electronic devices. Currently, the uses of lithium-ion batteries have been expanding toward large-scale applications such as electric vehicles and utility grids. From a technological standpoint, these larger-scale applications impose more challenging standards on the energy and the power densities, safety, and the lifetime. A variety of efforts have been dedicated to meet these requirements: Nanostructured electrodes for stress relaxation and enhanced power performance, as well as highly functional separators for high-power capability and reliable safety, are good examples along this line. Completely new concepts, such as metal-air batteries, have also been examined as breakthrough technology.

서론

저탄소 녹색성장이 최근 전 세계의 글로벌 이슈로 등장함

저자약력

김동준은 연세대학교 신소재 공학에서 학사를 하였고, 현재는 카이스트 EEWS(Energy, Environment, Water, Sustainability) 대학원에서 박사 과정 중에 있다. 박사 학위 연구로 에너지 저장재료 연구를 진행하고 있다. (dongjun.kim@kaist.ac.kr)

최장욱 교수는 서울대학교 화학생물 공학부에서 2002년에 학사학위를 취득하였고, 캘리포니아 공대 화학공학과에서 2007년에 박사학위를 취득하였다. 그 후 시카고 대학교 화학과와 스탠포드 대학교 재료공학과에서 박사후 연구원으로 근무하였으며, 2010년 8월부터 카이스트 EEWS 대학원 조교수로 재직 중이다. 주요 연구 분야는 나노 재료 합성, 이차 전지, 연료 전지, 나노 소자 개발이다. (jangwookchoi@kaist.ac.kr)

Fig. 1. Comparison of batteries in term of volumetric and gravimetric energy density.^[1]

Fig. 2. Schematics of Li-ion rechargeable battery.^[2]

에 따라 그린에너지 산업이 큰 관심을 받고 있다. 몇 년 전 미국 유력 일간지인 Wall Street Journal은 세상을 바꿀 수 있는 다섯 가지 기술(Five Things That Could Change

REFERENCES

- [1] J. M. Tarascon and M. Armand, Nature **414**, 359 (2001).
- [2] P. G. Bruce, B. Scrosati and J.-M. Tarascon, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 2930 (2008).

Fig. 3. (a) TiS_2/Li rechargeable battery, (b) mobile electronics and (c) electric vehicle.

Everything)로 (1) space based solar power, (2) advanced car batteries, (3) utility storage, (4) carbon capture and storage, (5) next-generation biofuels을 선정하였다. 그만큼 전기 자동차 또는 신재생 에너지를 저장하기 위한 에너지 저장장치의 개발은 현대사회가 직면하고 있는 가장 큰 문제 중의 하나이다.

이차전지는 이온화 경향의 차이가 큰 두 전극의 전해질을 통한 가역적 산화 환원반응에 따른 전자의 이동 현상을 이용하는 에너지 저장장치이다. 여러 이차전지 가운데 에너지 밀도가 가장 우수한 리튬이온전지는(Fig. 1) 탄소계 음극, 유기 전해질 그리고 리튬산화물 양극으로 구성되어 있다(Fig. 2). 리튬이온전지는 화학반응을 이용하여 충전시에는 양극재료에서 리튬이온이 빠져 나와서 전해질을 통하여 충상구조를 이루는 탄소계 음극으로 이동하고, 방전 과정은 충전 과정의 역으로 진행된다. 즉 리튬이온이 양극과 음극을 오고 가는 원리를 이용하여 충방전을 여러 번 할 수 있는 대표적인 이차전지 기술이다.

리튬이차전지의 탄생

리튬이온전지는 1970년대 후반 당시 Exxon사의 Whittingham 박사에 의해서 TiS_2 와 리튬 금속을 이용하여(Fig. 3(a)) 그 원리가 처음으로 제안되었다.^[3] 이후 80년대에는 Goodenough

Fig. 4. Energy storage system of smart grid technology with renewable energy sources.

교수가 현재에도 활발히 사용되고 있는 LiCoO_2 와 LiFePO_4 양극재료 합성에 성공하였고, 90년대 초반에는 일본의 Sony사가 LiCoO_2 를 양극 그리고 흑연을 음극으로 사용하는 리튬이온전지의 상업적인 생산을 처음으로 시작했다. 리튬이온전지는 기존의 충방전이 가능한 이차전지보다 2~3배 정도 더 높은 에너지 밀도를 가지고 있다. 또한 자가 방전이나 기억 효과가 다른 배터리보다 적기 때문에 노트북, 디지털 카메라, 핸드폰과 같은 전자기기에서 광범위하게 사용되는 큰 성공을 거두고 있다(Fig. 3(b)).

최근에 들어서는 화석 연료 고갈, 이산화탄소 감소 목적으로 전기자동차와 신재생 에너지의 에너지 저장장치 기능이 있는 스마트 그리드(Fig. 4)가 큰 관심을 받고 있고, 리튬이온전지는 이와 같은 응용 수단의 에너지 저장장치의 후보로 떠오르고 있다. 하지만 전기자동차나 스마트 그리드의 원활하고 효율적인 사용을 위해서는 기존의 리튬이온전지의 5배 정도의 에너지 밀도와 출력 밀도 그리고 개선된 안정성이 요구된다.^[4] 특히, 전기 자동차의 경우 에너지 밀도는 충전 일회시의 주행거리, 출력 밀도는 가속 기능과 밀접하게 연결되어 있는 중요한 요소이다. 이러한 요구 조건을 만족하기 위해서는 기존의 물질에 나노기술을 적용하거나 새로운 재료를 개발하여 돌파구를 찾아야 한다.

리튬이차전지의 최근 동향

1. 나노기술을 이용한 양극소재의 고출력화

리튬이차전지를 위한 새로운 양극소재 또는 대체물질 개발을 위한 연구는 다방면에 걸쳐 시도되고 있다. 1990년대 초

REFERENCES

- [3] M. S. Whittingham, Science **192**, 1126 (1976).
- [4] M. Armand and J. M. Tarascon, Nature **451**, 652 (2008).

Fig. 5. Ultra-thin spinel LiMn_2O_4 nanowires as high power cathode materials for Li-ion batteries.^[5]

반 일본의 Sony사가 상업화에 성공한 LiCoO_2 와 2000년대 미국의 A123가 상업화에 성공한 LiFePO_4 , 그리고 LiCoO_2 의 코발트의 일부를 망간과 니켈로 치환한 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 가 현재 가장 많이 사용되고 있는 양극 재료이다. 현재 생산하고 있는 양극 재료들은 수 μm ~ 수십 μm 크기를 가지고 있고, 낮은 가역 용량과 출력 그리고 낮은 사이클 특성이 문제이다.

최근에는 나노구조를 이용하여 출력 향상을 통한 성능 향상을 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 리튬이온전지가 높은 에너지 밀도를 가지고 있어도 리튬이 양극과 음극에서 삽입과 탈리가 되어야 하므로 고상에서의 낮은 이온확산도가 리튬 이동에 제한이 된다. 이것은 고출력을 요구하는 전기자동차나 신재생 에너지 저장장치에서는 극복해야 하는 중요한 과제이다. 배터리 전극재료를 나노크기의 재료로 만들 경우 리튬 이온의 상대적인 이동거리를 줄일 수 있으므로 높은 출력을 얻을 수 있다. 또한 나노물질이 가지고 있는 높은 표면적은 더 많은 전해질과 접촉하게 해주고, 리튬이온이 이동할 수 있는 면적을 넓혀주는 효과가 있다.^[2] 최근의 연구결과를 보면 매우 얇은 나노선을 이용하여 리튬이온의 이동거리를

줄여서 높은 출력밀도를 얻고, 나노선의 구조적 유연함을 이용해 기존 리튬망간산화물이 지니고 있었던 Jahn-Teller 현상(충전과 방전 시 양극물질의 구조가 뒤틀려져 성능이 급격히 저하되는 것. 주로 망간 계열의 물질에서 발생)을 극복할 수 있는 가능성을 보여주었다.^[5]

2. 새로운 나노구조 음극소재를 이용한 장수명화

Whittingham 교수가 1970년대 후반에 처음 제안했던 리튬이온전지의 음극은 금속 리튬을 사용했다. 일반적으로 금속 음극은 충방전시 수지상이 형성되어 전지의 가역적인 충방전 수명에 한계가 있다. 또한 수지상 성장으로 인한 내부 단락 및 일부 금속의 수분에 대한 반응성 등은 화재의 위험이 있어 전지의 안정성에 큰 문제가 될 수 있다.^[6] 따라서 리튬이온전지의 안정성을 증대하기 위한 다양한 방법이 시도되었는데, 그 중의 하나가 음극을 양극 재료와 같이 리튬의 삽입과 탈리가 가역적으로 가능한 물질을 사용하는 방법이다.

현재 음극소재로 많이 사용되고 있는 흑연(graphite)은 약 0.1 V의 낮은 전기화학적 환원전위를 가지며, 충방전 과정에서 구조가 매우 안정하여 고효율의 리튬이차전지를 만드는 데 유리하다고 알려져 있다. 그러나 흑연은 그 구조적으로 탄소원자 여섯 개 사이에 최대 하나의 리튬이온만이 삽입이 가능하다(Li_xC_6). 즉 이론 용량이 약 372 mAh/g으로 제한되어 있어, 고용량이 요구되는 미래형 중대형 셀로 적용하는 데에는 한계가 있다.^[4]

$\text{L}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 재료의 경우 기존의 탄소계 음극 물질보다 안정하고 경제적인 물질로 알려져 있다. 이 재료를 나노크기의 입자로 만들거나 제2의 금속을 도핑하여 성능 향상을 보인 연구 결과가 보고되고 있다.^[7] 상업적으로 생산되고 있는 탄소계 음극 전극의 경우 리튬을 기준으로 0 V에 가까운 전압을 가지고 있지만 $\text{L}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 경우 1.5 V의 전압을 나타내므로 그만큼 에너지 밀도가 감소하여 궁극적인 음극 재료로 볼 수는 없다.

음극 소재로 많은 관심을 받고 있는 실리콘은 약 0.4 V의 전기화학적 환원전위를 가지며, 이론적으로 약 4200 mAh/g의 고용량을 가진다고 보고되어 있다. 실리콘은 흑연 음극과는 달리 리튬이온의 삽입과 탈리 시에 약 400 %의 큰 부피 변화가 수반된다. 이 큰 부피변화에 의해 발생하는 음극활물

REFERENCES

- [5] H. Lee, P. Muralidharan, R. Ruffo, C. Mari, Y. Cui and D. K. Kim, *Nano Lett.* **10**, 3852 (2010).
- [6] J. M. Tarascon, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **368**, 3227 (2010).
- [7] G. Du, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3990 (2011).

Fig. 6. Schematics of high-performance Li-ion battery anodes using Si nanowires.^[8]

질의 분해, 집전체와 접촉이 떨어지는 문제, 활물질과 전해질의 분해 사이의 불안정한 계면층이 형성되는 문제들은 실리콘 음극소재의 상용화를 위한 치명적인 문제로 알려져 있다.

스탠포드 연구팀은 실리콘을 나노선으로 성장시켰을 경우, 나노선이 가지는 유연함과 부피 팽창을 할 수 있는 빈 공간을 제공하기 때문에 부피 팽창에 의한 비가역적인 충방전을 극복할 수 있는 연구를 보고하였다.^[8] 더욱이 이 연구는 다양한 나노 구조를 이차 전지 연구에 적용시키는 최근 연구 동향의 불씨를 제공했다.

3. 고안정성 및 고효율 분리막

기존의 이차전지의 경우 분리막은 단순히 양극과 음극을 분리시키는 역할만을 해왔으나, 셀이 중대형으로 커지면서 출력이나 안전성 측면에서 분리막의 역할이 커지고 있다. 출력의 경우는 기존의 폴리에틸렌 재료의 소수성을 친수성으로 개질하는 방식으로 연구가 진행되고 있으며, 안전성의 경우에는 세라믹 입자 코팅을 통해서 고온에서도 분리막이 수축하는 것을 방지하는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 친수성으로 개질하는 연구는 고분자나 계면 활성제 코팅, UV선 조사 등의 방식이 주로 사용되어 왔으나, 영구적이지 못하고, 기공을 막는 등의 문제점이 있었다. 이와 같은 문제를 극복하고자 흡습유래 고분자인 폴리도파민으로 표면을 개질한 경우, 친수

Fig. 7. Hydrophilic polyethylene separators by mussel-inspired polydopamine coating.^[9] (a) Polydopamine coating based on a self-polymerization step. (b) Contact angle change after the coating. (c) A wetting test. (d) A power capability test.

성을 확보하되, 기존의 폴리에틸렌 재료의 우수성을 유지하면서, 흡습 유래 재료 특유의 강한 접착으로 반영구적으로 코팅을 유지할 수 있는 장점이 있다.^[9] 안전성 향상을 위한 세라믹 입자 코팅의 경우, 입자를 고르게 코팅하여, 안전성은 제고하되, 기공이 막히거나 출력이 저하되는 단점을 최소화하는 방향으로 연구가 진행되고 있으며, 전기 자동차의 폭발 사고 등이 문제화됨에 따라 기술의 중요성이 더욱 부각되고 있다.

리튬이온전지의 미래기술: 리튬-공기 이차전지

현재 리튬이온전지는 휴대용 전자기기용 소형 에너지 저장

REFERENCES

- [8] C. K. Chan, *et al.*, Nature Nanotech. **3**, 31 (2007).
- [9] M.-H. Ryou, Y. M. Lee, J.-K. Park and J. W. Choi, Adv. Mater. **23**, 3066 (2011).

Fig. 8. Schematic diagram showing four different principles of Li-air rechargeable battery.^[10]

뿐만 아니라 전기 자동차 및 신재생에너지의 전력 저장용 중대형 이차전지 시장으로 그 적용분야가 급속히 성장하고 있다. 중대형 이차 전지 중 에너지 밀도 및 효율이 가장 높은 리튬 이차전지도 이론 용량 등의 한계로 인해 250 Wh/kg의 에너지 밀도의 한계를 가지고 있다. 이 에너지 밀도 값은 전기자동차에 리튬이차전지를 적용할 경우 한 번의 충전으로 200 km 이상 운행이 어려우며, 전력저장용의 경우 수 시간 이상 작동이 어렵다. 따라서 이러한 문제점들을 개선하기 위해선 높은 에너지 밀도와 출력밀도를 갖는 전지 시스템에 대한 기술 개발이 필요하며 금속-공기 전지가 이에 대한 해결책의 하나로 제안되었다.^[10]

일반적으로 전기화학반응에 의한 전지는 양극과 음극, 전해질, 그리고 양극과 음극의 직접적 접촉을 방지하는 분리막의 구성요소로 이루어져 있다. 금속-공기 전지는 음극에 다양한 활성금속, 즉 리튬, 아연, 알루미늄, 마그네슘, 철, 칼슘, 나트륨 등을 사용하고, 양극에는 활물질로 공기 중의 산소를 탄소 담체 존재 하에 이용하는 전지이다. 양극에 유입되는 외부 산소의 환원/산화 반응, 음극에서는 금속의 산화/환원 반응이 일어나며, 이때 발생하는 화학적 에너지를 전기적 에너지로 변환하여 충방전하는 원리를 이용한다.

리튬-공기 전지의 경우 리튬 금속 전극이 산소와 반응하기 위해서는 특수한 구조의 탄소층 및 촉매가 필요하기는 하지만, 전지의 중요한 구성 요소인 양극 활물질로 산소를 포함한 공기로 대체할 수 있기 때문에 전지의 무게를 획기적으로 낮출 수 있고, 다양한 음극 후보 금속을 사용할 수 있으며, 이 중 리튬의 경우 다른 금속에 비해서 높은 에너지 밀도를 가

지고 있기 때문에 음극에 사용되는 금속을 대체함으로써 용량 확대가 가능하다. 리튬-공기 전지의 에너지 밀도는 기존 리튬이온전지 대비 10~15배까지 높은 특징을 가지고 있고, 이는 가솔린과 비슷한 수준이다. 하지만 현재의 기술로는 금속-공기 전지 충방전시 공기극의 산소 산화/환원 반응에 대한 분극이 매우 커서 전지의 충방전 효율 및 수명이 낮은 문제가 있으며, 이를 극복할 연구가 필요하다.

리튬-공기 전지의 전해질로는 수용성 및 비수용성 모두 가능하나(Fig. 8), 비수용성 전해질을 사용하는 경우 반응 부산물인 Li_2O_2 또는 Li_2O 가 전해질로 용해되지 못하고 공기극의 기공을 막아 지속적인 충방전을 저해하는 문제점이 있으며 이를 해결하기 위한 반응 부산물 및 산소의 용해도를 높이고, 전해질 증발을 막을 수 있는 기법의 개발이 필요하다. 또한 수용성 전해질은 리튬 음극과 접촉시 폭발의 위험이 있어 전지의 안정성에 심대한 문제를 야기할 수 있어 이를 방지하는 전지의 설계로 그 구조가 복잡해지는 단점이 있다. 그 외에도 공기 중 불순물 및 수분 등을 제거할 수 있는 공기극 필터 기술 및 금속-공기 전지의 충방전 성능 및 효율 향상을 위한 셀 구조의 설계 기술 등이 필요하다.

결론

지난 20년 동안 리튬이온전지의 특성은 괄목할 만한 성능 향상을 보여왔으며, 현재까지 휴대 전자기기의 개발 및 보급에 결정적 기여를 하였다. 미래에는 지구 온난화 및 공해문제를 해결할 수 있는 대안으로 제시되는 전기자동차의 전력저장장치로서의 역할이 크게 기대가 되고 있다. 이를 위해서는 충방전 수명 및 효율 향상, 안정성 확보, 경제성 제고 등의 문제를 해결해야 하며, 기존의 리튬이온전지의 특성을 혁신적으로 뛰어넘는 리튬-공기 전지와 같은 새로운 리튬 전지의 연구개발이 이루어져야 한다.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the National Research Foundation of Korea Grant funded by the Korean Government (MEST) (NRF-2010-0029031).

REFERENCES

- [10] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson and W. Wilcke, J. Phys. Chem. Lett. 1, 2193 (2010).