

리튬 없는 양극 소재로 전기차 주행거리 1.5배 늘린다!

- 현대자동차 등 지원...양극재로 고용량 바나듐 산화물 사용, 에너지용량 50%↑ 리튬배터리 구현
- 신소재공학부 엄광섭 교수팀, 재료 분야 저명 학술지 「Small」 표지 논문 게재



▲ (왼쪽부터) 심기연 박사과정생, 엄광섭 교수

지스트(광주과학기술원, 총장 김기선) 연구진이 **고용량 바나듐 산화물을 리튬 배터리의 양극재로 사용해 에너지 저장 용량이 기존 대비 약 50% 증가한 고성능 리튬 금속 배터리를 구현했다.**

‘에너지 저장 용량’은 전기자동차의 1회 충전 시 주행거리를 좌우하는데, 이번 연구로 개발된 배터리를 활용하면 전기자동차의 **1회 충전 시 주행거리가 약 50% 증가 (기존 대비 약 1.5배)**할 것으로 기대된다.

* **양극재(cathode materials):** 리튬이온전지의 에너지원으로 배터리의 용량과 출력 등을 결정하는 핵심 소재이며, 배터리의 성능을 결정한다. 전이금속이 산화/환원되면서 리튬이온과 전자를 방출/흡입하며, 전지는 이와 같은 금속의 반응성 차이를 이용해 화학에너지를 전기에너지로 바꾸어 사용한다.

전기자동차에 사용되는 ‘리튬 배터리’는 기존의 흑연 음극을 리튬 금속 음극으로 대체한 배터리로, 가벼우면서도 리튬 금속 음극의 용량이 크고 산화 환원 전위가 낮아 차세대 배터리로 각광받고 있다.

현재 많은 연구에서 리튬 배터리의 양극 소재로 코발트(Co), 니켈(Ni), 망간(Mn), 철(Fe)의 산화물을 사용하고 있으나, 이러한 **기존 양극 소재의 용량 증대는 이미 한계에 도달했다고 평가되기 때문에 전기차 1회 충전 시 주행거리를 늘리기 위한 리튬 배터리의 에너지 향상에 한계가 있는 상황이다.**

따라서 고에너지 리튬 배터리를 구현하기 위해서 **고용량의 새로운 양극 소재의 개발**이 필요하며, **상용화를 위해 두꺼운 전극에서도 양극 소재의 성능이 유지되도록** 해야 한다.

전극을 두껍게 만들면 더 작은 배터리에 더 많은 에너지를 저장하는 것이 가능하지만, 전극이 두꺼워질수록 저항이 커져서 출력 등의 성능이 떨어지게 된다. 따라서 **양극에서 빠른 전기화학 반응 속도를 확보**해야 한다.

신소재공학부 엄광섭 교수 연구팀은 리튬이 존재하지 않는 **리튬-프리 소재인 바나듐 산화물**을 양극 소재로 사용해 바나듐 산화물을 활용한 기존 배터리 대비 **약 1.5배 증가된 용량**을 갖는 리튬 배터리를 개발했다.

바나듐 산화물 양극 소재는 이론 용량이 294mAh/g에 달해 그 값이 **기존 전이 금속 산화물 양극 소재(140mA/g~200mA/g)** 대비 **약 1.5~2배 이상 높지만**, 배터리의 충·방전 과정 동안 구조가 붕괴될 수 있어 **안정성 낮고 이온·전자 전도성이 낮아 느린 전기화학적 반응 속도를 가졌다**는 치명적인 단점이 있어 상용화되지 못하고 있다.

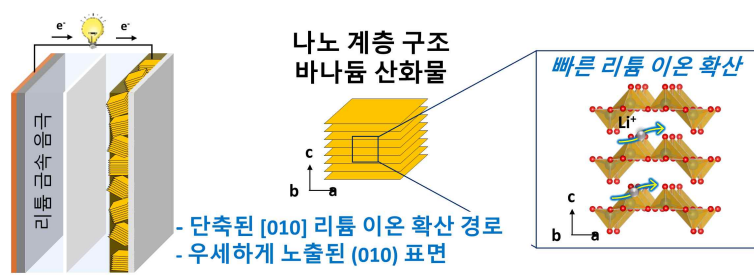
이를 해결하기 위해 연구팀은 **기존의 수열합성법***에 결정 성장 억제제를 첨가하고 이후 열처리를 진행하는 새로운 합성법을 이용하여 나노플레이트가 적층된 계층 나노구조의 바나듐 산화물 양극 소재를 개발했다.

개발된 바나듐 산화물 소재는 구조 내부의 빠른 리튬이온 이동 통로를 효과적으로 제공하고, 리튬이온 이동 거리를 감소시켜 **빠른 충·방전 전류 조건에서도 높은 용량 확보**가 가능하다. 뿐만 아니라 견고한 계층 나노구조는 충·방전 과정 동안 안정적으로 구조를 유지하게 해준다.

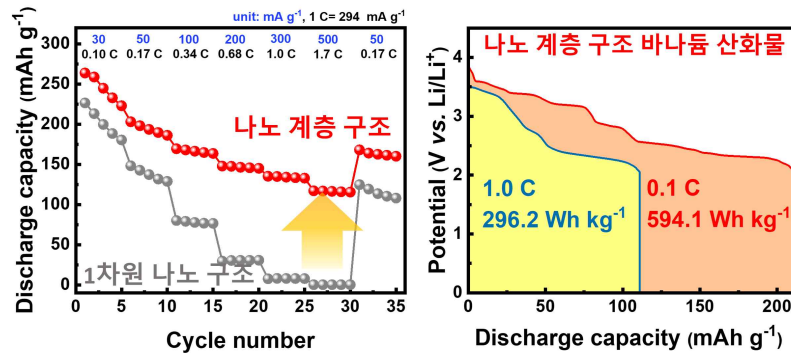
* 수열합성법(Hydrothermal Synthesis): 고온고압 하에서 물 또는 수용액을 이용해 물질을 합성하는 것으로 고온 열처리나 전사 공정 등 복잡한 과정이 필요없는 간단한 액상합성법이다.

연구팀이 개발한 양극 소재는 **기존의 1차원 나노구조 바나듐 산화물 대비 1.5~2배 이상의 증가된 에너지 저장 용량**을 나타냈다. 또한, 보통 빠른 충·방전 전류 조건에서는 큰 저항이 생성되어 용량이 급속하게 감소하는 반면, **개발된 양극 소재는 소재 내부 리튬이온의 확산거리 감소 및 확산속도 증가 덕분에 빠른 충·방전 속도에서도 저장 용량의 감소가 더 적었다.**

개발된 양극 소재로 제작한 리튬 배터리는 **100회의 충·방전 이후에도 약 80%에 달하는 용량 유지율**을 확인했으며, 대부분의 기존 나노벨트 구조의 바나듐 산화물의 용량 유지율(평균 60% 이하)과 비교해 매우 우수한 성능을 유지했다.



고출력, 고에너지 리튬 배터리 달성



[그림] 바나듐 산화물 양극과 리튬 금속 음극으로 이루어진 리튬 배터리의 양극 구조에 따른 출력 특성과 에너지 저장 용량 비교. 모식도는 1차원 나노 구조 대비 나노플레이트가 적층된 나노 계층 구조의 바나듐 양극 산화물의 크게 향상된 전기화학 성능을 보여준다. 개발된 양극 소재는 본 연구에서 새롭게 제안된 합성 방법을 통해 리튬 이온 확산에 유리한 방향으로 결정 성장이 제어되었으며 안정적인 계층 구조로 형성 되었다. 이러한 구조는 리튬 이온 확산 거리를 최소화 하여 그 반응이 빠르게 일어날 수 있도록 한다. 더욱이, 계층 구조는 충/방전시 활성 물질의 구조 붕괴나 입자간 응집을 방지해주어 안정적인 구동을 가능하게 한다. 따라서, 나노 계층 구조의 바나듐 산화물은 개선된 전기화학 성능 덕분에 나노 계층 구조 바나듐 양극을 채택한 리튬 배터리는 0.1C와 1C의 전류밀도에서 각각 594.1 Wh/kg과 296.2 Wh/kg의 극대화된 에너지 밀도를 보여준다.

특히 연구팀은 개발된 양극 소재와 리튬 금속 음극을 완전셀로 구성해 고성능 리튬 배터리를 구현하는 데 성공했다. 이 배터리는 두께가 증가된 전극에서도 양극 소재의 독특한 구조 덕분에 성능을 유지할 수 있었으며, 양쪽 전극 무게 기준으로 592 Wh/kg의 높은 무게당 밀도를 보였다.

이는 기존 리튬이온전지 대비 전극 기준 50%(1.5배) 향상된 결과이다. 따라서 향후 전해질 및 전지 패키징 소재의 최적화를 통해 기존 리튬이온전지의 최고 셀 기준 비에너지(무게당 에너지) 수준인 280 Wh/kg의 140~150%인 약 400 Wh/kg 이상 발휘할 수 있을 것으로 기대된다.

엄광섭 교수는 “이번 연구 성과는 차세대 고에너지 리튬 금속 배터리 개발에서 고용량 리튬-프리 양극 소재의 중요성과 양극 소재 나노 구조화를 통한 전기화학 반응속도 성능 확보에 대한 새로운 가능성을 제시 할 것으로 기대된다”고 말했다.

지스트 신소재공학부 엄광섭 교수가 지도하고 심기연 박사과정생이 수행한 이번 연구는 한국연구재단 중견연구자지원사업, 현대자동차 및 지스트 차세대에너지연구소의 지원을 받아 수행하였으며, 연구 성과는 세계적인 재료 분야 저명 학술지인 「스몰(Small)」에 2023년 1월 4일 전면 표지 논문으로 선정됐다.

용 어 설 명

1. 리튬 이차 전지 및 문제점

- 리튬이온전지는 전해질 내에 전기화학적 전위차가 있는 양극과 음극으로 구성되어 전기에너지가 필요시 전자 및 리튬이온이 자발적으로 음극에서 양극으로 이동하여 전기에너지를 생성한다. 충전 시에는 외부에서 전기에너지를 가하여 다시 리튬이온과 전자를 다시 음극으로 보내어 원래의 상태로 돌릴 수 있다. 즉, 충/방전이 용이하게 가능한 에너지 저장 시스템(2차 전지)이다. 리튬이온전지의 에너지 저장 용량은 양극과 음극 활성물질의 용량이 클수록, 두 전극의 전위차가 클수록 커진다. 현 리튬이온전지는 전기자동차에서 한 번 충전 시 주행 가능한 거리를 증가시키는 데 에너지 측면에서 한계가 있다. 따라서 높은 용량을 갖고 높은 작동전압을 사용할 수 있는 차세대 활성물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

2. 리튬 금속 음극

- 리튬 금속 음극은 기존 흑연 음극과 비교하여, 배터리의 출력 전압을 높일 수 있으며, 중량당 에너지 저장량 또한 약 10배 가량 높아, 이론상 가장 높은 에너지 저장량을 실현할 수 있는 음극 재료이며, 실제로 초기의 배터리는 리튬 금속 음극을 채택하여 배터리를 제작하였다. 따라서 최근 다시 차세대 음극 재료로 주목을 받고 있다.

3. 리튬 전위금속 산화물 및 바나듐 산화물 양극 소재

- LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$, LiFePO_4 등 현재 전기자동차 및 휴대폰에 사용되는 리튬이온전지의 양극 재료로 사용되고 있는 물질로 사용 전위가 리튬대비 약 3.5 V에서 4.0 V로 높으나 이론 용량은 140~200 mAh/g 수준으로 낮다. 따라서 현재 배터리보다 용량을 향상시키기 위해서는 새로운 고용량 전극재료의 개발이 필요하다.
- 특히, 바나듐 산화물은 사용 전위가 약 3V로 기존 양극 재료보다 낮지만 이론적으로 294 mAh/g의 높은 용량을 가지고 있어 차세대 리튬 배터리에서 882 Wh/kg 수준의 월등하게 높은 에너지 밀도를 가질 수 있다. 비교적 가격도 저렴하여 주목 받고 있다. 그러나 낮은 이온/전자 전도성으로 인해 느린 전기화학 반응을 보이며, 충/방전 동안 구조 붕괴로 인해 성능 감소가 나타난다. 문제를 해결하기 위해 이전 연구들에서는 (1) 전도성 물질 코팅, (2) 전도성 물질 복합체, (3) 도핑, 그리고 (4) 나노 구조 등의 전략들이 제안되어왔다. 특히, 1차원 나노 구조를 이용하여 리튬 이온의 확산 거리를 감소시키려는 시도가 많이 이루어져왔으나, 기존 한 연구에서는 바나듐 산화물의 결정성장 이방성으로 인한 우선 성장 방향이 에너지 측면에서 리튬 이온의 가장 선호하는 확산 경로임을 알아냈다. 이에 따르면, 1차원 나노 구조를 갖는 바나듐 산화물에서 리튬 이온의 확산 거리가 오히려 늘어나게 된다는 문제점이 생긴다. 이로 인해, 구조 내에 리튬 이온의 공급이 원활하지 못하게 되어 충분한 활성 자리를 사용하지 못하게 되고, 이는 에너지 저장량이 이론값보다 현저히 줄어든다는 문제를 야기할 수 있다.

논문의 주요 정보

1. 논문명, 저자정보

- 저널명 : Small (Impact factor: 15.153 2021년 기준)
- 논문명 : Realization of a 594 Wh kg⁻¹ lithium-metal battery using a lithium-free V₂O₅ cathode with enhanced performances by nanoarchitecturing
- 저자 정보 : 엄광섭 교수 (GIST 신소재공학부, 교신저자), 심기연 박사과정생 (GIST 신소재공학부, 제1저자)