"12시간까지 걸리던 금속-전극 안정화 처리 시간 8분으로 대폭 단축"

GIST, 차세대 고에너지 리튬금속전지 안전성·내구성 획기적 향상 기술 개발

- 신소재공학부 엄광섭 교수팀, 전기화학적 증착법으로 기존 리튬금속 음극의 구리 집전체에 나노와이어 형상의 전구체 형성시켜... 에너지 밀도와 수명 2배 향상된 리튬금속전지 구현
- "리튬금속전지 상용화 걸림돌(고질적 수지상 결정 문제) 빠르고 간단한 방법으로 해결" 전기자동차 등 활용 기대... 국제학술지《Chemical Engineering Journal》게재

▲ (왼쪽부터) 엄광섭 교수, 이창현 박사과정생

전 세계적으로 전기 자동차 판매가 지속적으로 증가함에 따라 상용화된 리튬이온 전지보다 용량이 더 크고 **충방전 속도가 빠른 차세대 이차전지에 대한 관심이 크게 증가**하고 있다.

기존 리튬이온전지의 음극 소재*인 흑연은 **이론적 용량 한계에 거의 도달한 상태**로, 에너지 밀도를 획기적으로 향상시키기 위해서는 **용량이 훨씬 큰 새로운 음극 소재의 개발**이 필요하다.

* **음극 소재(anode material)**: 양극에서 나온 리튬이온을 저장했다가 방출하면서 전류를 흐르도록 하여 배터리의 충전 속도와 수명에 중요한 역할을 함.

음극 소재를 리튬 금속으로 대체한 **리튬금속전지는 이론적으로 리튬이온전지보다 10배 높은 음극 용량을 구현**할 수 있어 실질적으로 **이차전지 완전셀(Full Cell)*의 에너지 밀도를 2배 이상 향상시킬 수 있는 차세대 전지 기술로 주목**받고 있다.

그러나 리튬금속전지의 충·방전 중 **리튬의 수지상 결정* 성장**이 일어나면서 배터리가 부풀고 내부의 압력이 증가하는 등 **안전성 및 내구성 문제가 상용화에 걸림돌**이 되고 있다.

* **완전셀(Full Cell):** 양극과 음극이 동시에 전기화학 반응에 참여하는 전지의 형태로, 전지의 특성 및 성능을 직접적으로 측정할 수 있어 전지의 종합적인 성능을 평가하는 데 주로 사용된다.

* **리튬 수지상 결정(Li-dendrite)**: 리튬 배터리 충방전 과정에서 음극 표면에 쌓이는 고체 전해질 계면(SEI)이 부서지면서 발생하는 것이 원인이며, 내부저항이 증가하면서 온도 상승과 에너지 용량이 떨어지고, 충전 시 배터리의 노화를 일으킨다.

광주과학기술원(GIST, 총장 임기철)은 신소재공학부 엄광섭 교수팀이 전기화학 증착법*을 통해 나노와이어 형태의 복합체를 **8분 만에 음극에 형성하여 다중 무기 고체 전해질 계면(SEI)* 층을 구현**함으로써 **고에너지 리튬금속전지의 고질적인 수지상 결정 문제를 해결하고 충·방전 내구성을 획기적으로 향상시키는 기술을 개발**했다고 밝혔다.

일반적으로 인공 SEI 층을 음극 표면에 증착시키기 위해서는 화학기상증착법(CVD)*이나 플라즈마 활용한 물리기상증착법(PVD)*이 주로 사용되는데 이 방법들은 비용이 많이 소요될 뿐만 아니라 균일침전법*의 경우에는 최소 1시간에서 최대 12시간 이상의 처리 시간이 필요하다는 한계가 있다.

* **화학기상증착법(CVD, Chemical Vapor Deopsition):** 고체 물질을 기체 상태로 전환시켜 표면에 증착시키는 공정법으로 주로 반도체 제조, 코팅, 나노기술 등 다양한 분야에서 사용됨.

* **물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition):** 진공 상태에서 고체 또는 액체 물질을 열 또는 운동에너지에 의해 증기로 만들에 기판에 박막을 형성하는 방법

* **균일침전법:** 외부에서 침전제를 가해 침전을 생성시키는 대신에 가수 분해 등의 반응에 의해 반응 용액 중에서 침전제를 서서히 생성시켜 침전시키는 방법

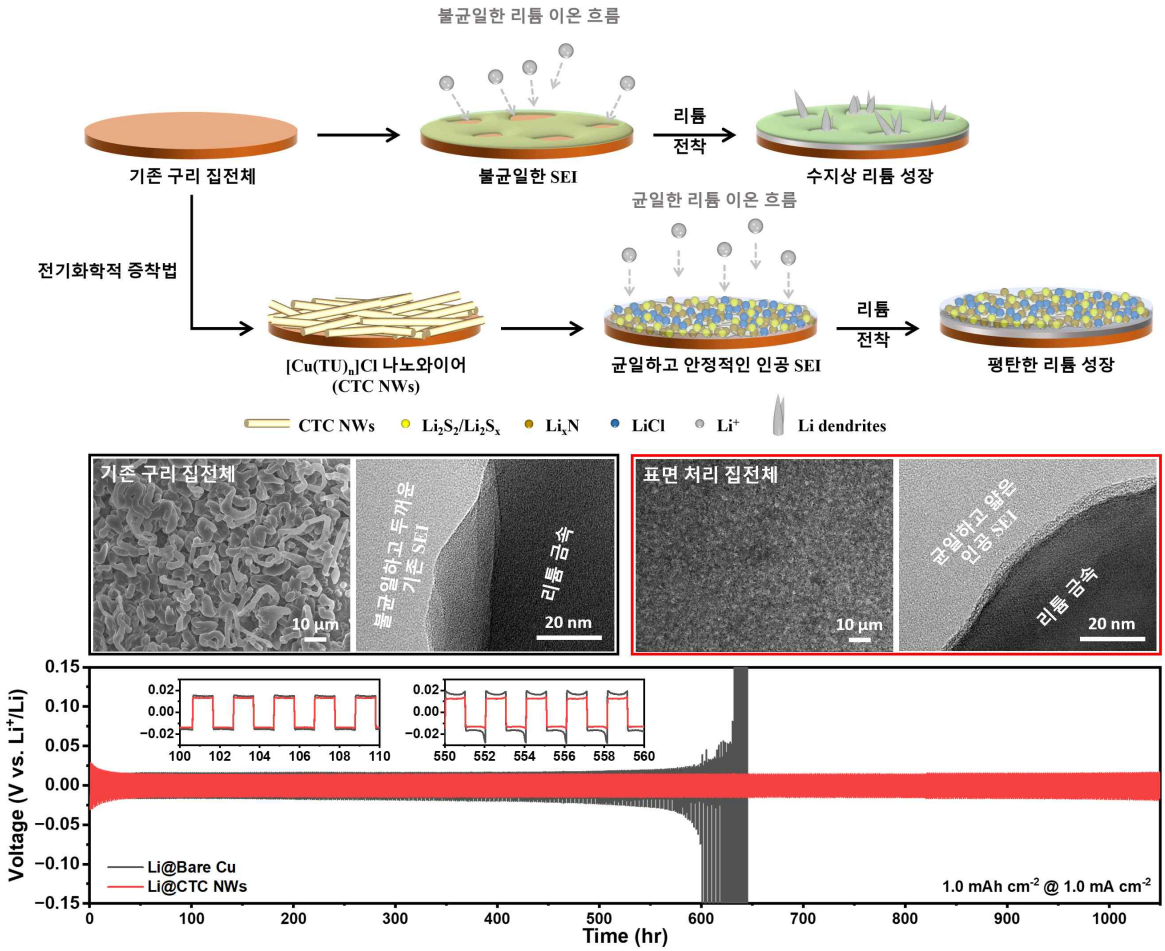
처리되지 않은 기존의 고체 전해질 계면은 일반적으로 기계적 강도가 약하고 리튬 이온의 확산 속도가 느리다는 한계를 보인다. 이러한 문제를 해결하기 위해 인공 고체 전해질 계면을 형성하려는 다양한 연구가 진행되고 있으나 대부분 단일 성분으로 이루어진 SEI 층 형성에 초점이 맞춰져 있다.

반면, 다중 성분 무기 고체 전해질 계면은 염화리튬(LiCl), Li_2S_2/Li_2S_x, Li_xN의 세 가지 주요 성분으로 구성되어 있으며, **각 성분이 상호작용하여 시너지 효과를 발휘**한다는 특징이 있다.

*** 고체 전해질 계면(SEI, Solid Electrolyte Interphase)**: 배터리 최초 충전 시 배터리 내 리튬 이온이 음극으로 이동하게 되고, 그 과정에서 전해질에 있던 물질들이 처음으로 전기분해 될 때 생기는 화학 반응으로 음극재 표면에 생성된 고체막. 즉, 전해질과 전극 계면에 형성되는 유/무기 피막. 전해질과 전극 내부의 직접적 접촉을 막아줌으로써 전해질 분해를 방지하고 이온 전도성을 유지하는 역할을 한다.

*** 전기화학 증착법(CELD, Cathodic Electrochemical Deposition):** 전기 화학적 반응을 이용해 금속이나 금속 화합물을 전극 표면에 증착하는 방법이다.

연구팀은 **전기화학 증착법을 통해 단 8분 만에 구리-티오우레아 나노와이어 복합체 (CTC NWs, $[Cu(SCN_2H_4)_n]Cl$)*를 구리 집전체에 적용**하여 **리튬금속전지의 고질적 문제인 리튬 덴드라이트(수지상 성장) 형성을 억제**하고, 충방전 성능과 안정성을 획기적으로 개선할 수 있는 방법을 제시했다.



▲ 전기화학적 증착법을 활용한 다중 무기 SEI 층 여부에 따른 계면 특성 및 대칭 셀 성능 비교. 위 그림은 전기화학적 증착 표면처리를 통해 기존 구리 집전체 표면에 나노와이어 형상을 갖는 다중 무기 SEI 전구체가 형성됨으로써, 리튬 성장 형성을 억제하고 균일하고 얇은 SEI를 형성하는 과정을 보여준다. 이러한 특성 덕분에 대칭셀 내에서 1,000시간 이상 충·방전을 반복한 후에도 낮은 과전압 특성을 유지한다.

이 과정에서 생성된 **다중 무기 고체 전해질 계면 층은 리튬의 균일한 전착을 유도**하며, **리튬의 확산을 원활하게 하여 전지의 긴 수명을 보장**한다.

*** 구리-티오우레아 나노와이어 복합체:** 중심에 구리 양이온이 위치하며, 이를 둘러싸고 티오우레아와 염화 이온(Cl^-)이 리간드로 결합하고 있다. 나노와이어 형태의 길쭉한 구조를 가지는 것이 특징이다.

특히, 이 기술은 **기존 리튬금속전지보다 2.2배 낮은 고체 전해질 계면저항과 약 7배 높은 리튬 이온 확산 속도**를 보여, **리튬금속전지의 충·방전 성능을 획기적으로 향상**시킨다.

연구팀은 이 기술로 인해 리튬금속전지의 **대칭셀 수명을 1,000시간 이상 연장**시켰으며, 리튬인산철(LFP) 양극 기반의 완전셀에서는 **초기 140 사이클에서 용량 보유율이 30% 향상**되었다고 밝혔다.

엄광섭 교수는 "이번 연구 성과는 현재 **리튬금속전지가 상용화되지 못하는 데 걸림돌이 되고 있는 불균형한 덴드라이트 형성의 문제를 빠르고 간단한 전기화학적 처리법으로 해결하는 새로운 대안을 제시**했다"고 말하며, "특히 **이 기술은 차세대 리튬금속 전지뿐만 아니라 나트륨, 알루미늄, 아연 등 다양한 금속 음극을 사용하고자 하는 차세대 배터리에도 적용**할 수 있을 것으로 보인다"고 덧붙였다.

GIST **신소재공학부 엄광섭 교수**가 지도하고 **이창현 박사과정생**이 주도적으로 수행한 이번 연구는 **한국연구재단**의 지원을 받아 수행하였다. 연구 성과는 화학공학 분야의 권위 있는 국제학술지 《**화학 공학 저널(Chemical Engineering Journal)》(JCR 상위 3.7%)**에 2024년 11월 25일 온라인 게재되었다.

논문의 주요 내용

1. 논문명, 저자정보

- 저널명 : Chemical Engineering Journal (Impact factor: 13.4, JCR 상위 3.7% (2023년 기준))
- 논문명 : Construction of robust solid electrolyte interface using $[Cu(SCN_2H_4)_n]Cl$ nanowires for stable lithium metal anodes
  ※ DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158005
- 저자 정보 : 이창현 박사과정생 (GIST 신소재공학부, 제1저자), 엄광섭 교수 (GIST 신소재공학부, 교신저자)