

“배터리 스스로 내부에 보호막을 형성한다면?”

GIST-KETI-교토대, '수소 이온'으로

화재 잡고 수명 늘린 전고체전지 기술 개발

- GIST 화학과 김상륜 교수가 이끈 한일 공동연구팀, 수소 포함 이온(BH_4^-)이 리튬 금속 표면에 계면 보호층 형성하는 원리 규명... 국제학술지《Advanced Science》게재
- 불필요한 화학 반응 억제해 고전류 조건에서 1,000회 충·방전 후에도 효율 100% 수준 유지... 전고체전지 등 차세대 에너지 저장 기술 개발 활용 기대



▲ (오른쪽부터) 화학과 김상륜 교수, 이상호 석사과정생

광주과학기술원(GIST·지스트, 총장 임기철)은 화학과 김상륜 교수와 한국전자기술연구원(KETI) 조우석 박사 연구팀이 일본 교토대학교와의 공동연구를 통해, 수소를 많이 포함한 특수 이온(착음이온*)이 전고체전지 내부에서 전극과 전해질 사이를 안정적으로 보호하는 얇은 층을 형성하는 원리를 규명했다고 밝혔다.

연구팀은 이 이온이 리튬 이온의 이동은 원활하게 유지하면서도 배터리 성능 저하를 유발하는 불필요한 화학 반응을 효과적으로 억제한다는 점을 확인했다. 이를 통해 배터리 수명을 크게 늘리고 발열과 화재 위험을 낮출 수 있는 가능성을 제시했다.

* 착음이온: 중심 원자에 여러 개의 분자 또는 이온이 붙어 있는 구조로, 음전하를 띤 다원자 이온이다.

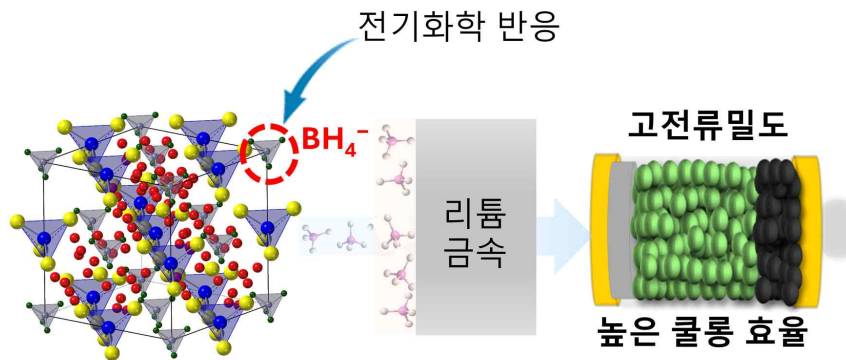
최근 전기차 시장이 빠르게 성장하면서 한 번 충전으로 더 멀리 갈 수 있으면서도 화재 위험은 낮춘 차세대 배터리 개발 경쟁이 치열해지고 있다. 특히 액체 대신 고체 전해질을 사용하는 '전고체전지'는 안전성과 에너지 저장 성능을 동시에 높일 수 있는 기술로 주목받고 있다.

이 가운데 '아지로다이트(Argyrodite) 구조 고체전해질*'은 배터리 안에서 리튬 이온이 빠르게 이동할 수 있어 성능이 우수한 차세대 소재로 평가된다.

그러나 기존 아지로다이트 전해질은 충·방전 과정에서 리튬 금속과 직접 반응하면서 표면에 나뭇가지 모양의 결정체인 '덴드라이트'가 자라거나 불안정한 화학 반응이 발생하는 문제가 있었다. 이 때문에 전류가 높아지면 배터리 성능이 떨어지거나 안정성이 낮아지는 한계가 있었다.

* 아지로다이트 고체전해질: 광석인 Ag_8GeS_6 와 동일한 구조를 가지면서 리튬 이온전도성을 나타내는 고체전해질이다. 이 구조는 내부에 리튬 이온이 이동할 수 있는 통로가 잘 형성되어 있어 높은 리튬 이온전도성을 나타낸다.

* 덴드라이트: 금속 전극 표면에서 나뭇가지처럼 자라나는 결정체로, 배터리의 효율을 떨어뜨리고 단락을 일으켜 성능 저하와 안정성 문제를 유발한다.



▲ 연구 내용을 요약한 그림. 아지로다이트 구조에 도입된 고수소밀도 착음이온 (BH_4^-)이 전기화학 반응 중 리튬 메탈과 우선적으로 반응해 보호성 계면상을 형성하고 안정적인 고전류 구동을 구현한다.

연구팀은 이러한 문제를 해결하기 위해 수소를 많이 포함한 특수 이온인 ' BH_4^- '를 고체전해질에 도입하고, 배터리 내부에서 리튬 금속과 어떤 반응을 일으키는지 정밀하게 분석했다.

그 결과, BH_4^- 이온이 충·방전 초기 단계에서 리튬 금속과 먼저 반응해 표면에 얇고 안정적인 보호막을 형성한다는 사실을 확인했다.

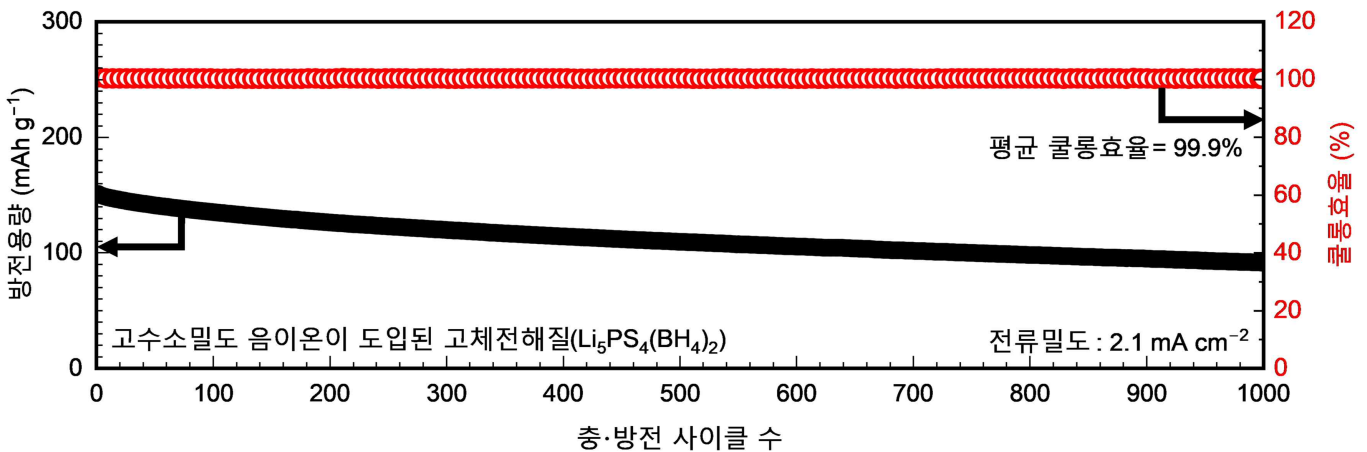


▲ 전기화학 반응으로 형성되는 계면상과 효과. 고수소밀도 착음이온(BH_4^-)이 전기

화학 반응 과정에서 리튬과 빠르게 반응해 고수소밀도 착음이온이 풍부한 계면상을 형성한다. 생성된 계면상은 추가적인 부반응을 억제하는 반면 리튬 이온의 빠른 이동을 도와 고전류밀도 조건에서도 안정적인 구동을 가능하게 한다.

이 보호막은 전해질과 리튬 금속이 직접 맞닿으며 생기는 불필요한 화학 반응을 줄이는 동시에, 리튬 이온이 원활하게 이동할 수 있도록 도와 배터리가 안정적으로 작동하도록 유도했다.

기존 전고체전지는 충·방전이 반복될수록 전극과 전해질 사이에 불규칙한 반응 생성물이 쌓여 내부 구조가 불안정해지는 문제가 있었지만, BH_4^- 를 도입한 경우에는 이러한 반응이 보다 균일하고 안정적으로 제어되는 것으로 나타났다.



▲ 리튬 메탈 전고체 배터리의 전기화학적 성능. 고수소밀도 착음이온이 도입된 고체전해질인 $Li_5PS_4(BH_4)_2$ 를 적용한 리튬 메탈 전고체 배터리는 고전류밀도 조건에서도 1,000회의 충·방전 동안 100%에 근접한 쿨롱 효율과 가역적인 방전용량을 나타냈다. 이러한 결과는 전기화학적 계면 형성을 통한 안정적인 배터리 작동을 보여준다.

연구팀은 'X선 광전자 분광법(XPS)*'과 '비행시간 이차이온 질량분석법(ToF-SIMS)*'을 활용해 배터리가 실제로 충·방전되는 과정에서 전극과 전해질 사이의 구조와 화학 성분이 어떻게 변하는지 정밀하게 분석했다.

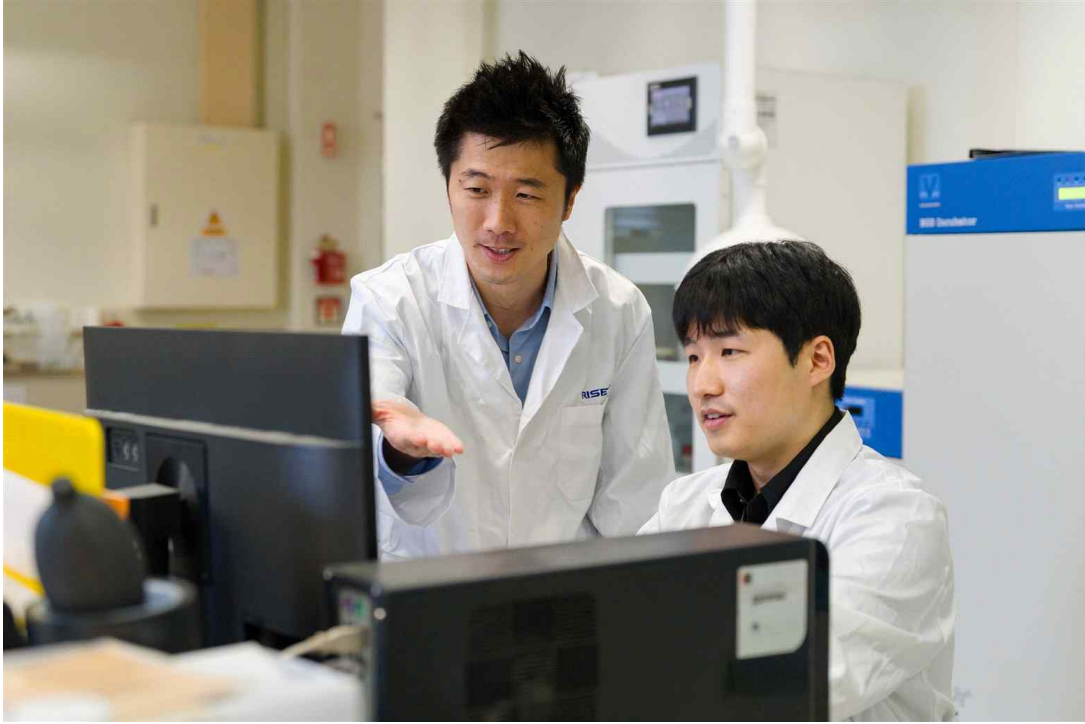
분석 결과, 초기에는 일부 반응 생성물이 형성되지만 이후 BH_4^- 가 리튬 금속과 안정적으로 반응하면서 리튬 이온이 원활하게 이동할 수 있는 보호층 구조가 만들어지는 것으로 확인됐다.

이러한 계면 안정화는 배터리 내부에서 불필요한 화학 반응과 열 발생을 줄여, 화재 위험을 낮추는 데에도 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

또한 연구팀이 높은 전류 조건에서 1,000회 충·방전을 반복한 실험에서도 충·방전 효율(쿨롱 효율)이 100%에 가까운 수준으로 유지돼, 장기간 안정적으로 작동할 수 있음을 입증했다.

* **X선 광전자 분광법(XPS):** 물질 표면에 X선을 조사해 방출된 전자를 분석함으로써 표면의 원소와 화학적 결합 상태를 파악하는 분석 기법이다.

* **비행시간 이차이온 질량분석법(ToF-SIMS):** 시료 표면에 이온 빔을 조사해 방출되는 이차이온의 질량을 측정해 표면의 화학 조성과 분포를 파악하는 분석 기법이다.



▲ (왼쪽부터) 화학과 김상륜 교수, 이상호 석사과정생

김상륜 교수는 “이번 연구는 고수소밀도 착음이온이 전해질-음극 계면에서 어떻게 작동하는지를 규명하고, 리튬 메탈과 안정적으로 반응할 수 있는 새로운 계면 설계 방향을 제시했다는 점에서 의미가 크다”며 “향후 차세대 전고체전지를 비롯한 다양한 에너지 전자소자 개발에 활용될 것으로 기대한다”고 말했다.

GIST 화학과 김상륜 교수와 KETI 조우석 박사가 공동으로 지도하고 GIST 화학과 이상호 석사과정생이 제1저자로 참여한 이번 연구는 과학기술정보통신부·한국연구재단 개인기초연구연구사업, 과학기술정보통신부·과학기술사업화진흥원 차세대 유망 Seed 기술 실용화 패스트트랙, 교육부·광주광역시 지역혁신중심 대학지원체계(RISE) 사업, 산업통상자원부·한국산업기술진흥원 산업기술혁신사업의 지원을 받았다.

연구 결과는 **재료과학·화학 분야 국제학술지 《어드밴스드 사이언스(Advanced Science)》에 5월 9일 온라인으로 게재됐다.**

한편 GIST는 이번 연구 성과가 학술적 의의와 함께 산업적 응용 가능성까지 고려한 것으로, 기술이전 관련 협의는 기술사업화실(hgmoon@gist.ac.kr)을 통해 진행할 수 있다고 밝혔다.

논문 정보

○ 논문명, 저자 정보

- 저널명: Advanced Science (IF: 14.1, 2024년 기준)
- 논문명: Electrochemically induced interphase by complex hydride anions in argyrodite solid electrolytes for stable lithium metal all-solid-state batteries
- 저자 정보: 이상호(제1저자, GIST), 박현서(공동 저자, KETI), 박예은(공동 저자, GIST), 김태현(공동 저자, GIST), 이태경(공동 저자, GIST), 김태승(공동 저자, GIST), 강승재(공동 저자, GIST), 채예림(공동 저자, GIST), 주승희(공동 저자, GIST), 황진광(공동 저자, 교토대학), 김경수(공동 저자, KETI), Kazuhiko Matsumoto(공동 저자, 교토대학), 조우석(공동교신저자, KETI), 김상륜(공동교신저자, GIST)