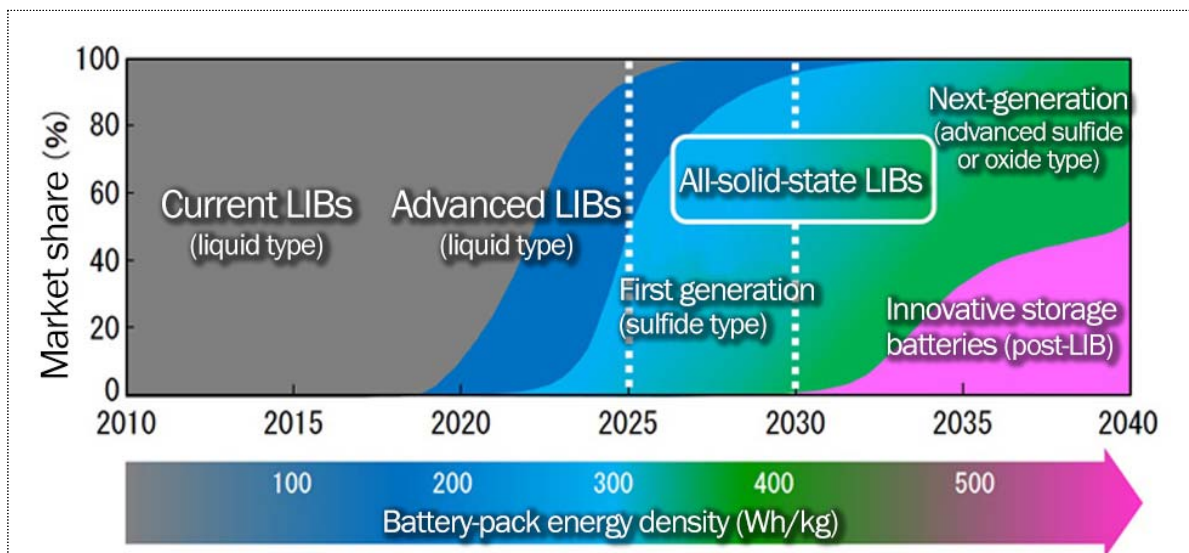


[8회] 차세대 리튬이온전지(전고체) 전해질 기술 및 시장동향

한국재료연구원 문희성

1. 개요

- 차세대 리튬이온전지의 구현에 핵심은 전고체(全固體) 전해질 (Electrolyte)로 기존 액체 전해질 대신 반(半)고체 또는 쏘고체화
 - 전해질은 리튬이온을 전달하는 매개체로 구성에 따라, 액체전해질, 고분자젤 전해질, 이온성 액체 전해질, 고체고분자 전해질 등 다양
- 현재 리튬이온전지는 액체 전해질을 사용하고 함에 따라 온도 변화, 외부 충격 등 내외부 급격한 환경 변화에 따라 누액·발화·폭발 등 안전 이슈가 잔존하기에 이를 해결할 필요가 있으며 현재는 안전 설계 및 부품 등을 통해 지금의 전기차 시대를 견인
 - 현재 전해질을 고체화할 경우, 구조적으로 안전하고, 기존 안전 부품의 간소화로 동일 부피/중량 당 에너지 밀도 향상 가능
 - 전해질의 고체화로 인해 전고체 전지(All-solid-state LiBs)로 통칭되며, 리튬금속, 리튬황 등 차세대 2차전지로의 확장 계기 마련



[그림 1] 리튬이온전지 개발 로드맵

참고: 일본 NEDO

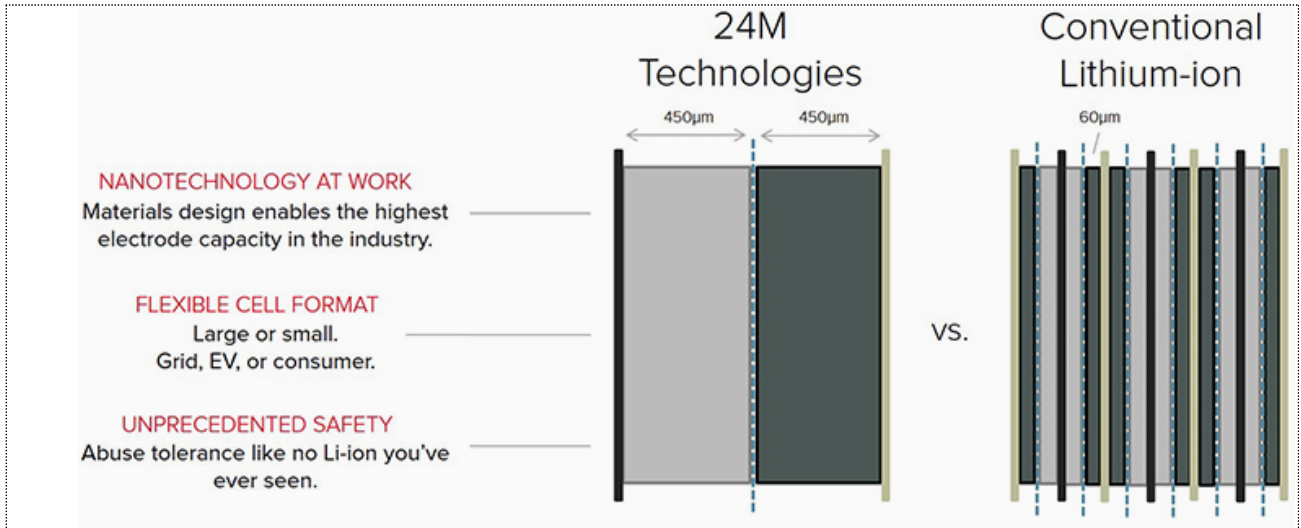
2. 차세대 전해질 기술 동향

- 기존 전해액의 기본 구성은 ①리튬염(Salt) (40%), ②첨가제(30%), ③유기용매(30%)로 구성

구분	종류
리튬염	LiPF ₆ , LiBF ₄ , LiCF ₃ SO ₃ , Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N, LiClO ₄
유기용매	EC, PC, DMC, EMC, DEC, TFP, DMMP
첨가제	VC(Vinylene Carbonate), FEC(Fluoroethylene Carbonate)

- 차세대 전해질은 기존 전해질 구성에 고분자 첨가제와 가소제를 추가한 ①반고체 형태 전해질과 ②전고체 전해질로 구분
- **(반고체 전해질)** 기존 전해질의 조성에, 고분자 첨가제 등을 추가하여 만든 겔(gel) 형태의 전해질
 - 고분자 첨가제는 PEO(Polyethyleneoxide), PTFE(Polytetrafluoroethylene) 등 성형성과 안정성이 우수한 고분자 물질이 사용되나, 이온전도도가 낮아(~10⁻⁵ S/cm) 가소제(Plasticizer)로 gelation하여 극복
 - 기존 리튬이온 폴리머 전지의 경우 전지 조립과정 단계에서 전해질을 주입후 가열하여 중합(Polymerization)을 통해 제조
 - 반고체 전해질은 전극공정단계에서 전극 활물질과 같이 혼합하여 제조
 - 전해질의 gelation을 거쳐 양·음극재(활물질, 도전재, 용매 등)와 혼합한 뒤, 집전체에 바르는(calendering) 방식
 - * 기존 전지 구조의 경우 양·음극재를 집전체에 배치, 양음극 사이에 분리막을 두고, 말거나(Winding), 접은(Stacking & Folding) 뒤, 전해질을 주입
 - 반고체 전해질로 인해 분리막, 집전체, 바인더, 용매(NMP 등)의 사용량이 감소함에 따라 상대적으로 활물질의 양 증가로 에너지 밀도를 높일 수 있는 장점 보유

- 반고체 전해질 적용한 LiB를 개발중인 기업으로 MIT의 Yet-Ming Chiang 교수가 창업한, '24M Technologies'를 꼽을 수 있고, 이들은 집전체 사용량 60% 절감, 분리막 사용량 80% 절감 가능 주장



[그림 2] 기존 LiB(우) 대비 24M의 LiB 기술(좌)

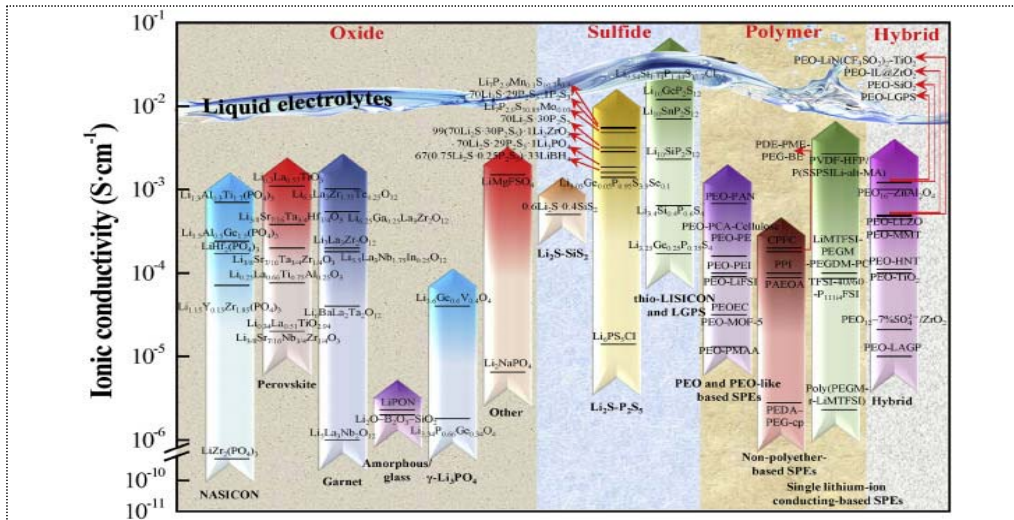
참고: 24M Technologies

- (전고체 전해질) 기존 액체 전해질에서, 단어 그대로 완전한 고체형태의 전해질을 의미
 - 전고체 전해질은 유기계(건식 고분자 전해질), 무기계(황화물계, 산화물계, 인산계), 복합계(나노입자 필러와 고분자) 전해질로 구분
 - 전고체 전해질은 아래 표와 같이 상온에서의 이온전도도, 공정 특성, 안정성 측면에서 특성의 우열이 존재하며 황화물계가 현재 우위
 - 황화물계(LGPS)는 습도에 민감하여 H₂S 등 발생 가능성 존재
 - LLZO(Li₇La₃Zr₂O₁₂)는 garnet형으로 산화물계, LATP는 인산계

Material	R. T. ionic conductivity	Processability	Thermal stability	Stability vs. Li	Moisture stability	4V stability	Li transference number	Shear modulus
Polymers (e.g. PEO)	Low	Excellent	Moderate	Moderate	Moderate	Poor	Poor	Poor
Sulfides (LGPS, glasses)	V. high	Moderate	Excellent	Moderate	Poor	Poor to moderate	Excellent	Moderate
LLZO	Moderate	Poor	Excellent	Good	Moderate	Excellent	Excellent	Excellent
LATP	High	Poor	Excellent	Poor	Moderate	Excellent	Excellent	Excellent

[표 1] 주요 고체전해질의 소재별 물성 비교

참고: Sustainable Energy Fuels, 2019, 3, 1647–1659

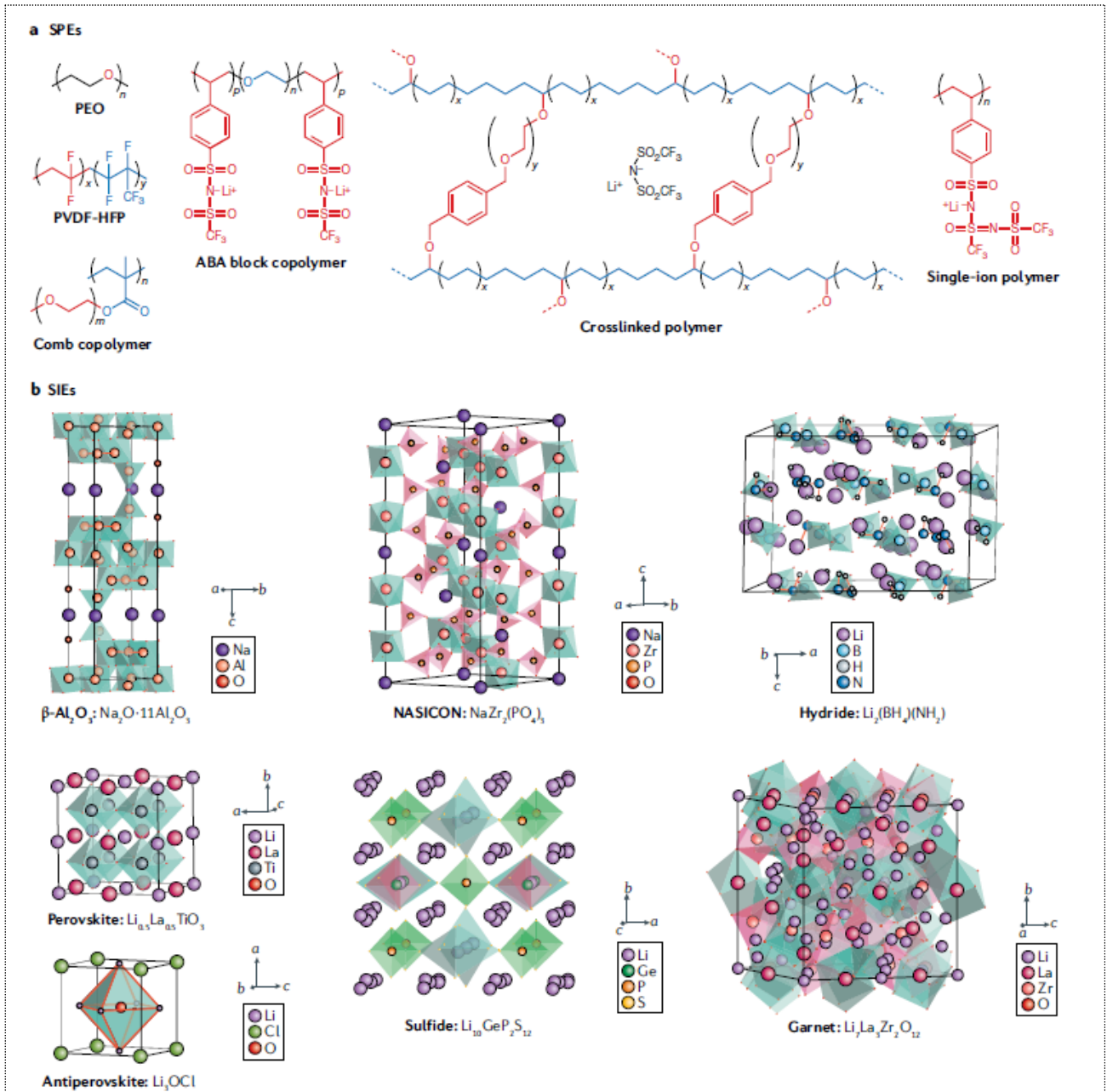


[그림 3] 주요 고체 전해질의 상온에서의 이온전도도 비교
참고: Renewable Sustain. Energy Rev., 109, 367-385 (2019)

Type	Materials	Conductivity (S cm ⁻¹)	Advantages	Disadvantages
Oxide	Perovskite Li _{3.3} La _{0.56} TiO ₃ , NASICON LiTi ₂ (PO ₄) ₃ , LISICON Li ₁₄ Zn(GeO ₄) ₄ and garnet Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	10 ⁻⁵ -10 ⁻³	<ul style="list-style-type: none"> High chemical and electrochemical stability High mechanical strength High electrochemical oxidation voltage 	<ul style="list-style-type: none"> Non-flexible Expensive large-scale production
Sulfide	Li ₂ S-P ₂ S ₅ , Li ₂ S-P ₂ S ₅ -MS _x	10 ⁻⁷ -10 ⁻³	<ul style="list-style-type: none"> High conductivity Good mechanical strength and mechanical flexibility Low grain-boundary resistance 	<ul style="list-style-type: none"> Low oxidation stability Sensitive to moisture Poor compatibility with cathode materials
Hydride	LiBH ₄ , LiBH ₄ -LiX (X=Cl, Br or I), LiBH ₄ - LiNH ₂ , LiNH ₂ , Li ₃ AlH ₆ and Li ₂ NH	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁴	<ul style="list-style-type: none"> Low grain-boundary resistance Stable with lithium metal Good mechanical strength and mechanical flexibility 	<ul style="list-style-type: none"> Sensitive to moisture Poor compatibility with cathode materials
Halide	LiI, spinel Li ₂ ZnI ₄ and anti-perovskite Li ₃ OCl	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁵	<ul style="list-style-type: none"> Stable with lithium metal Good mechanical strength and mechanical flexibility 	<ul style="list-style-type: none"> Sensitive to moisture Low oxidation voltage Low conductivity
Borate or phosphate	Li ₂ B ₄ O ₇ , Li ₃ PO ₄ and Li ₂ O-B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	<ul style="list-style-type: none"> Facile manufacturing process Good manufacturing reproducibility Good durability 	<ul style="list-style-type: none"> Relatively low conductivity
Thin film	LiPON	10 ⁻⁶	<ul style="list-style-type: none"> Stable with lithium metal Stable with cathode materials 	<ul style="list-style-type: none"> Expensive large-scale production
Polymer	PEO	10 ⁻⁴ (65-78 °C)	<ul style="list-style-type: none"> Stable with lithium metal Flexible Easy to produce a large-area membrane Low shear modulus 	<ul style="list-style-type: none"> Limited thermal stability Low oxidation voltage (<4 V)

LiPON, lithium phosphorus oxynitride; LISICON, lithium superionic conductor; NASICON, sodium superionic conductor; PEO, poly(ethylene oxide).

[그림 4] 고체 전해질의 종류 및 장단점
참고: Nature Review Materials, 2017, 2, 1

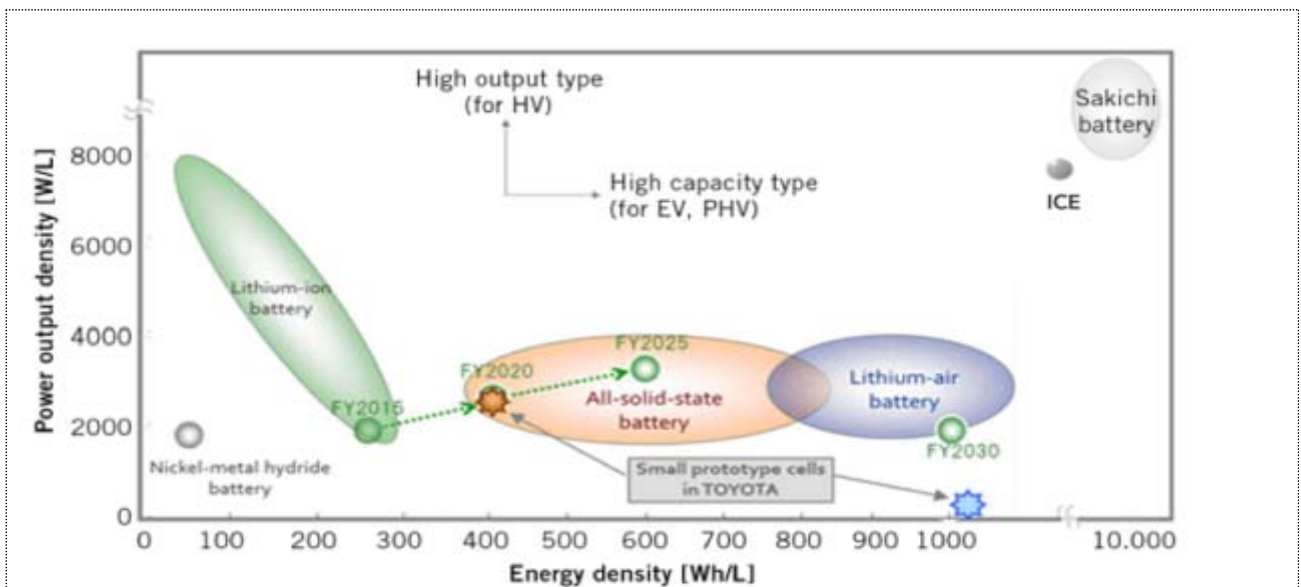


[그림 5] 주요 고체전해질(고분자계, 산화물계, 황화물계 등)의 구조

참고: Nature Review Materials, 2020, 5, 229

3. 차세대 전해질 기반 전고체 LiB 시장 동향

- 많은 전기차 및 전지 기업들은 현재 리튬이온전지의 다음 버전으로, 안전성 향상과 에너지 밀도 향상된 전지인 전고체 전지에 관심
 - 전고체 전지가 탑재된 전기차의 본격 양산은 2030년 전후가 될 것으로 업계에서 전망하고 있으며, 기존 액체 전해질은 사라지지 않고, 원가 등 고려시 여전히 대부분을 차지할 것으로 전망
 - SNE 리서치 주장은 전체 시장에서 황화물계 전고체 전지 시장의 비중은 '23년 0.5%에서 '25년 1.2%, '28년 2.5%, '30년 4% 전망
 - (도요타) 90년대부터 하이브리드 기술을 선도하고 있는 일본 도요타는 2008년 차세대 배터리 연구소를 설립, 전고체전지에 대한 연구를 오랫동안 지속
 - 도요타는 파나소닉과 합작사인 Prime Planet Energy & Solutions을 중심으로 개발 중
 - 전고체 전지 글로벌 PCT 특허의 기업별 비중을 보면, 도요타가 47%('18년)로 압도적 1위, 2위는 이데미쯔로 8.5%, 9위 LG화학 3.1%
 - 황화물계 전해질에 대해 드라이룸 환경(-100°C의 dew point)에서의 양산으로 습도 이슈를 해결하고, 계면저항은 활물질(LiNbO₃ 등) 코팅으로 해결, 동박 부식 이슈도 해결하였다는 업계 추정



[그림 6] 도요타의 전고체전지 계획

참고: 도요타, 언론보도

- (폭스바겐) ‘미국 스타트업 Quantumscape에 1억 달러를 투자해 전고체 전지 개발 착수(’18년), 1회 충전에 730km(450마일) 주행 가능한 전지 개발 중
 - (르노닛산) 미국 아이오닉 머티리얼에 6,500만달러를 투자해 전고체전지를 개발중이며 상용화 시점은 2020년대 후반으로 전망
 - (삼성전자 종합기술원) 1회 충전에 800km 주행, 1,000회 이상 배터리 재충전이 가능한 전고체전지 연구결과 발표(’20.03, Nature Energy, 2020, 5, 299-308)
- 전고체 전해질을 사용한 리튬금속전지의 이슈인,, 리튬음극의 덴드라이트 문제를 해결하기 위해 5 μ m 두께의 은-탄소 나노입자 복합층(Ag-C nanocomposite layer)을 적용한 ‘석출형 리튬음극 기술’을 세계 최초로 적용



[그림 7] 삼성의 전고체전지 개요도

참고: 삼성전자 언론보도

- LG화학, SK이노베이션도 전고체전지 개발을 내부적으로 진행중이며, LG화학은 리튬황전지를 2025년 상용화 목표로 개발중
- 다이슨, BOSCH 등도 전고체전지 개발을 위해 과거에 M&A 등을 통해 착수하였으나, 현재 개발 중단 상황으로 전고체 전지의 개발 난이도를 반증하나 타 기업들의 기술혁신력을 주목