

MONTHLY BATTERY

INDUSTRIAL ISSUE

전기차 화재의 문제는 무엇일까

R&D TREND

미래 전고체 배터리, 탄소나노소재 분산 기술

R&D TREND

고전압 안정형 리튬 할라이드 고체전해질

전기차 화재의 문제는 무엇일까

한국자동차연구원
현정은 책임연구원 (jehyun@katech.re.kr)



1. 서론

탄소 중립을 통한 환경보호, 디지털 전환, 안전 이 세가지가 현재 전기자동차 관련한 주요 이슈로서 탄소 중립을 위한 이산화탄소 저감을 위해서는 화석연료에서 전기자동차 혹은 수소전기자동차로의 전환이 가속화 되고 있다. 정부에서는 수송 분야에서 온실가스 저감 효과와 자동차 산업의 우선 순위를 선점하기 위해 21년 2월 제 4차 친환경 자동차 기본 계획을 수립하고 2025년까지 친환경차 중심사회 및 산업 생태계를 구축하고 친환경차 누적 보급대수 283만대, 온실 가스 배출수준을 8% 감축하는 것을 목표로 설정하였다. 이러한 전환기에 전기자동차의 안전성 확보는 주요한 요소이며 ESS 의 연이은 화재로 인하여 사업 확장이 늦어진 것처럼 전기자동차의 최근 일련의 화재 보고는 많은 국가들의 우려를 낳았다. 여기에서는 전기차 배터리 사고 사례를 통해 정부에서 대책 마련을 위해 취한 방안과 전기자동차 배터리 화재 발생 사전 감지, 방지, 지연을 위한 기술 개발 동향과 전기자동차의 배터리 안전성은 표준/인증 시험 동향에 대하여 기술하고자 한다.

2. 전기차 배터리 사고 발생 현황 및 원인

순수 전기자동차 사고 중 배터리에서 발생한 부분의 통계 기반 현재(22년 5월)까지 20건의 사고 사례가 하기와 같이 보고 되었으며 국토교통부는 전기차 화재 발생 사고를 방지하기 위한 2번의 리콜을 실시하였다.

번호	발생일자(장소)	차종	비고
1	2018. 5. 19. (울산공장)	코나 EV	주차 중
2	2018. 8. 06. (울산공장)	코나 EV	주차 중
3	2019. 7. 28. (강릉)	코나 EV	충전 중
4	2019. 8. 09. (부천)	코나 EV	주차 중
5	2019. 8. 13. (세종)	코나 EV	주차 중
6	2020. 4. 02. (안산)	코나 EV	충전 중
7	2020. 5. 29. (대구)	코나 EV	충전 중
8	2020. 8. 07. (대구)	코나 EV	충전 중
9	2020. 8. 24. (정읍)	코나 EV	주차 중
10	2020. 9. 26. (제주)	코나 EV	충전 중
11	2020. 10. 04 (대구)	코나 EV	충전 중
12	2020. 10. 17. (대구)	코나 EV	충전 중

13	2021. 1. 23. (대구)	코나 EV	충전 중
14	2021. 2. 15. (창원)	현대 일렉트릭버스	주행 중
15	2021. 6. 18. (보령)	코나 EV	주차 중
16	2021. 7. 01. (세종)	코나 EV	주차 중
17	2021. 7. 14. (대구)	포터2 일렉트릭	주행 중
18	2022. 01. 14. (경주)	GM 볼트 EV	충전 중
19	2022. 01. 12. (태안)	코나 EV	주행 중
20	2022. 02. 09. (부산)	대창 다니고 밴 EV	주차 중

〈표 1. 18년 5월부터 22년 5월까지 전기차 배터리 화재 추정 사고 사례 (총 20건)〉

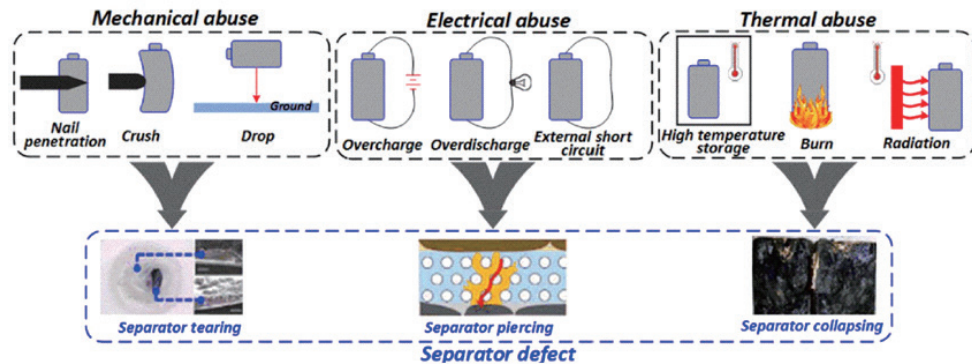
① 코나 EV 소프트웨어 업데이트 및 리콜 (2020년 10월 16일)

- 리콜 시 배터리관리시스템(BMS)을 업데이트 한 후 점검결과, 과도한 셀간 전압편차, 급격한 온도 변화 등 배터리 이상 징후가 발견되는 경우 배터리를 즉시 교체함
- 이상이 없더라도 업데이트된 배터리 관리시스템(BMS)의 상시 모니터링 과정에서 추가 이상 변화가 감지되면 충전중지와 함께 시동이 걸리지 않게 제한하며 경고 메시지를 소비자 및 긴급출동서비스 콜센터(현대차)에 자동 전달하므로 화재 발생 가능성은 최소화될 것으로 추정

② 코나 EV 외 3개 차종 배터리 교체를 위한 리콜 (2021년 3월 29일)

- 전기자동차 배터리 발화 원인 중 셀 내부 단락에 의한 열폭주에 의한 열전이 현상 등으로 추정하여 리콜을 실시 함.

일반적인 이차전지의 화재 원인의 경우 셀레벨의 분리막 손상에 의한 발화로 귀결될 수 있는데 이러한 이차전지의 발화 원인은 기계적 오용, 전기적 오용, 열적 오용으로 인한 셀레벨 혹은 시스템 레벨의 파괴이다. 현재까지 국내 전기자동차의 배터리 발화 원인으로 추정된 것은 BMS 제어 오류(검출 failure)로 인한 전기적 원인에 기인한 발화와 단셀의 공정상의 defect 으로 기인한 내부 단락에 의한 화재이다.



〈그림 1. 이차전지 셀의 발화 원인〉

출처 : Journal of Power Sources 436 (2019)

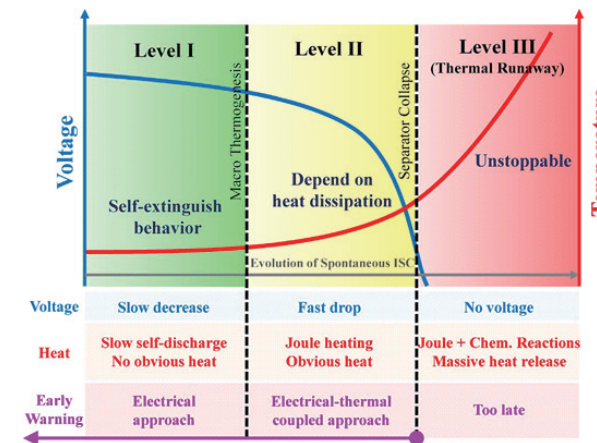
셀 공정상에서 발생한 defect 에 의한 분리막 손상, 분리막 접힘, 음극탭 부위 접힘, 이물질 첨가 등의 경우 실질적으로 사전 검출이 어려우며, fresh 상태에서는 별다른 문제를 일으키지 않다가 사용이 거듭될수록 이에 기인한 셀 내부 단락으로 발화가 발생하는 것으로 일부 추정되고 있으며 BMS 의 오작동 혹은 고장 등으로 인한 단셀의 오용 환경에 노출 등에 의한 발화도 결과적으로는 셀 레벨에서의 단락을 통한 발화를 일으키므로 한 개 혹은 다수개의 셀 열폭주에 의한 열전이 시험 평가를 통한 시스템 차원에서의 안전성을 높이는 방향 및 BMS를 고도화 하는 방향으로 접근을 하고 있다.

3. 전기차 배터리 사고 방지/지연 방안 개발

상기에 언급한 것처럼 전기적, 기계적, 열적 원인에 기인한 배터리 시스템 레벨의 안전성 확보 방안은 셀의 품질 관리, BMS 제어, 시스템 강건화 등을 통해 지속적인 개선을 하고 있다. 특히 셀을 병렬로 연결할 경우 특정 셀의 열화에 의한 열폭주에 의한 열전이 현상의 경우 BMS제어 등으로 인한 사전 검출에 어려움이 있으나 전기차 배터리 사고 방지를 위해 ① 안전한 셀 개발, ② 사전 검출 방안, ③ 시스템 레벨의 열전이 지연 방안, ④ 소화 물질 적용 등 네 가지 방안에 대하여 연구 개발을 하고 있으며 이에 대한 설명을 하고자 한다.

① 안전한 셀 개발의 경우 잘 알려져 있는 전고체 전지의 개발 혹은 니켈계 함유량이 높은 양극 활물질 대비 상대적으로 고온 안전성이 좋은 LFP 양극 활물질을 사용하는 등을 하고 있으나, 전고체 전지 양산화의 경우 시기 상조이며, LFP 적용 셀의 경우 상대적으로 에너지 밀도가 낮아 적용이 제한적인 상황이다.

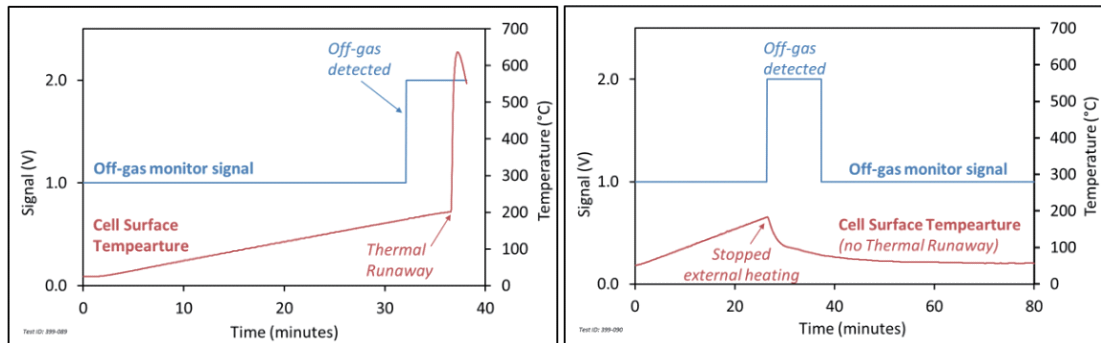
② off 가스, 압력 센서, 온도 센서 등으로 사전 감지를 위한 기술 개발을 지속하고 있으나, 실제 필드에서 이에 대한 실효성 검증 데이터는 미미한 상황이다. 이상적으로는 열폭주 전단계에서 해당 셀의 온도가 상승구간 혹은 그 이전에 발견이 되면 운전자 알림 및 능동 냉각 제어를 통해 열을 분산 시켜주면서 발화 전에 운전자가 외부의 도움을 요청할 수 있는 여지가 생길 수 있다(그림. 2).



〈그림 2. 셀 내부 단락의 3단계〉

출처 : Energy Storage Materials 10 (2018) 246-267

Off-gas 감지의 경우 히터를 통해 열폭주 셀에 열을 가해 점차적으로 온도를 올리면서 off 가스가 감지되는 시점을 검출하고 수분 후 열폭주가 발생한 데이터(그림 3. (좌))와 마찬가지로 히터를 통해 열을 가해 온도 상승 구간에서 off 가스 감지를 통해 히터를 off 시킨 경우 열폭주에 이르지 않고 종료된 데이터(그림 3 (우))를 제시 한바 있다. 그러나 여기서 열폭주에 이르는 히터의 온도 상승률을 보면 200도까지 올리는데 30분이 넘는 시간이 소요된 것으로 천천히 반응이 일어나는 것을 전제로 한 것인데, 실제로 필드에서 온도 상승 구간이 30분이 넘는 시간동안 이루어지는 가에 대한 확인과 off 가스 센서 민감도가 높지 않는 한 모듈 당 한 개 설치 할 경우 검출이 실제로 어려울 수 있어 실효성 검증이 좀 더 필요한 상황이다.



〈그림 3. off 가스 감지 후 히터 on(좌), off(우) 한 경우 셀 열폭주 여부〉
출처 : Li-ion TAMER 홈페이지

Soft short 수준의 내부 단락에서는 온도가 서서히 오르거나 영향이 미미할수 있지만 hard short이 발생한 경우 온도 상승 속도가 상당히 빠르며 특히 셀 내부 온도 200~300°C인 열폭주 온도에 이를 경우 1~2 초 이내에 화염이 발생 하며 니켈계 함유량이 높은 고에너지밀도의 셀의 경우 이러한 열적 안전성은 상대적으로 떨어지므로 이러한 열폭주에 이르는 시간은 더 짧을 수 있다.

온도 센서의 경우에도 모든 셀마다 온도 센서를 부착하여 온도를 모니터링 하기 어려우며, 압력 센서의 경우에도 열폭주 전단계의 타이밍을 잡기 위해서는 충분한 실험 데이터가 필요하여 이에 대한 개발이 지속적으로 수행되고 있다.

추가적으로 이상셀 발생시 ③ 시스템 레벨의 지연 방안에 대하여 능동 냉각 제어, 벤팅 루트 적용, 불연 소재 적용 연구 등을 하고 있다. BMS 능동 제어를 통해 온도 상승 구간의 온도를 낮추는 등의 기술을 적용하고 있으며, 이 경우 열을 계속 발산시킴으로써 열폭주 도달 시간을 지연 시키거나 열전이 시간을 지연 시키는 역할을 수행한다. 셀간 열전이 및 모듈간 열전이를 지연하기 위해서는 모듈내 화재 지연 소재 적용, 모듈간 불연 격벽 혹은 벤팅구 설계를 통해 압력을 특정 통로를 통해 발산시켜 전이를 지연하고,

④ 적극적 소화에 가담할 수 있는 특수 물질 포함 소재를 적용하는 등의 노력을 하고 있다. 단셀이 발화되어 전체 모듈 혹은 시스템 레벨로 전이될 때까지 소요되는 시간은 적용되어 있는 배터리의 형태 등에 따라 다르고 실제적으로 전소되기 전까지 소화시키기 어려운 것이 사실이므로 배터리 셀레벨의 안전성 확보, 셀간 열전이 지연 기술 확보 모듈내/ 모듈간 확산 지연 기술 확보 등 다양한 화재 방지, 지연 소화 시나리오를 기반으로 배터리 시스템 그리고 차량 레벨에서의 안전성을 높이는 기술 개발을 하고 있으며, 표준 인증에서는

이러한 시나리오 역시 실제 시험 검증과 더불어서 문서화하여 검증하는 방법을 제안하고 있다.

4. 전기자동차 배터리 발화시 어디까지 검증해야 하는가

ISO AMD 6469-1 표준에서는 BMS 활성화를 전제로 하여 열폭주 열전이 시험 평가 방안이 논의되어 왔고 현재 FDIS단계로서 이에 대한 협의점은 변경이 되지 않을 것으로 생각된다. 그러나 국내 사고 사례에서도 대다수 BMS off 상태인 주차중에서의 사고가 과반을 넘게 차지하고 있으며, 이는 국외에서도 비슷한 상황이어서 가장 심각한 사례를 기반으로 검증을 해야 한다는 의견이 GTR에서는 지배적으로 논의되고 있다. 다만 주기적인 wake up 혹은 BMS 상시 wake up 기능이 있다면 이를 반영하여 검증 시험을 수행할 수 있으나, 그렇지 않다면 능동 제어 쿨링, 사전 검출 등이 동작하지 않는 배터리 시스템 레벨 혹은 차량 레벨의 검증이 고려되고 있다. 전기자동차의 발화의 경우 화염이 분출되는 과정에서 주변에의 영향도 고려되어야 하는 것 중 하나로 검토되고 있으며, 배터리 열폭주에서 발생하는 가스에 의한 독성 문제도 대두되고 있어 이에 대한 검증방안도 논의되고 있는 실정이다. 일반 내연기관 자동차의 발화에서의 경계 조건과 전기자동차의 발화에서의 경계 조건이 달라져야 하는 부분 그리고 내연기관 자동차의 발화시 가스 발생 및 전기자동차 화재에서의 가스 발생시의 독성 및 영향도 평가가 별개로 이루어져야 하는가에 등에 대한 논의가 지속되고 있다.

5. 결론

전기자동차의 화재 안전 확보를 위한 많은 부분은 배터리에 초점을 맞추어 진행되고 있다. 그동안 국내의 경우 전기자동차 화재 사례의 원인을 분석하여 BMS 제어, 배터리 사용 DOD 제한, 배터리 리콜 등을 수행하였다. 이후에는 이러한 배터리에 기인한 화재 발생 가능성을 낮추고 화재가 발생한다 하더라도 피해를 최소화 하기 위한 가이드를 상기에 언급한 방안처럼 적용 및 검토하고 있으므로 전기자동차 보급 확산에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

미래 전고체 배터리, 탄소나노소재 분산 기술

(주)베터리얼 (BETTERIAL)

김택경 박사 (tgkim@betterial.io)



‘꿈의 배터리’로 불리는 전고체 배터리 개발이 현실로 다가오고 있는 것인가? 금년도 3월에 개최된 InterBattery 2022(국내 최대규모의 이차전지산업 전문 전시회)에서 K-배터리 주요 3사들은 2026~2030년에 전고체 배터리를 양산하겠다고 공언했다.

다수 언론에 보도된 내용은 다음과 같다. 삼성SDI는 경기도 수원에 국내 최초로 전고체 배터리 전용 파일럿 라인(약 2,000평 규모)을 착공함으로써 국내 전고체 배터리 개발의 선두주자로 우뚝 서고자 한다. 향후, 2027년 양산을 목표로 갖고 생산 기술을 검증하려 한다. SK이노베이션(SK온의 모회사)은 작년 미국의 전고체 배터리 기업인 솔리드파워(Solid Power)에 3,000만달러(약 368억)를 투자해 공동 개발 및 생산 협약을 체결했다. 전기차 한 번 충전으로 930km를 주행할 수 있도록 함으로써 2030년 이전 상용화를 시도하려고 한다. LG에너지솔루션은 2026~2030년을 양산 시점으로 보고 고분자계, 황화물계 전고체 배터리를 동시에 개발 중이다. 한편, 지난해 미국 샌디에이고 대학교와 공동연구로 상온에서도 빠른 속도로 충전이 가능한 장수명 전고체 배터리 기술을 개발했다고 밝힌 바 있다.

시장 조사 기관 SNE리서치에 따르면 전고체 배터리 시장은 2022년 2.1GWh에서 2025년 30GWh, 2030년 160.1GWh로 폭발적으로 성장할 것으로 관측된다. 일각에서는 전고체 배터리 양산이 시작되던 다소 시간이 걸리겠지만, 기존 리튬이온 배터리를 대체할 것이라는 기대도 한다. 전고체 배터리는 전해질이 액체가 아닌 고체로 된 이차전지로서 자동차 주행거리 향상(1회 충전 시, 800km)에 유리함은 물론이고 화재 위험이 극히 낮아 안전성(Safety)이 높은 것이 매우 큰 장점이다. 전기차 판매 확대 과정에서 화재 발생으로 인한 리콜 비용이 만만치 않다. 사실 화재의 원인이 명확하게 밝혀진 바는 없지만, 배터리 셀의 결함이 1%라도 있다면 해결해 나가야 하는 것은 당연하다.

전고체 배터리는 이를 구성하는 고체화된 입자 때문에 성능을 향상시키기 위해서는 입자 간의 계면 안정성이 매우 중요하다. 이는 전고체 배터리 실용화 과정에서의 가장 큰 난제로서 해결이 반드시 필요하다. 그 중에서도 고체전해질과 탄소도전재 사이의 낮은 계면 안정성도 포함된다. 고체전해질-탄소도전재의 계면 부반응으로 인해 계면저항이 증가한다. 이로 인해 리튬이온과 전자의 이동이 방해되어 충전 과전압이 발생하기도 하고 전지 열화가 가속된다.

정확한 원인은 규명되지 않았다. 실험 근거를 토대로 보면, 결정성이 높은 탄소나노소재를 도전재로 적용함으로써 계면에서의 전기화학적 부반응이 줄어들고, 부반응으로 형성되는 절연성 물질의 형성을 줄일 수 있다. 또한, 향상된 전기 전도성을 확보할 수 있어 전지의 성능을 대폭 향상시킬 수 있다. 그러한

측면에서는 ‘꿈의 신소재’로 알려진 1차원의 탄소나노튜브(CNT)가 부합하는 소재로 여겨진다.

탄소나노튜브를 적용할 경우에는 다양한 조성들이 포함된 전극 혼합물 내에서 고르게 분산을 시켜야 한다. 탄소나노튜브 자체의 반데르 발스 인력(van der Waals interaction)뿐만 아니라 큰 aspect ratio(직경과 길이의 비율)에 의한 얽힘 현상 때문에 단순 혼합 시 응집이 잘 된다. 다발 및 얽힌 형태는 전도성 네트워크 형성을 방해하고, 전지 성능 개선에 도움을 주지 못 한다. 따라서 우수한 분산기술을 개발함으로써 탄소나노튜브를 균일하게 분산시킬 필요가 있다. 특히, 전고체전지 전극 제작을 위해 비수계 용매 기반에서 전극 조성물간의 호환성을 면밀히 파악해야 하는 등의 고려해야 할 대상들이 복잡하게 얽혀있다.

일반적인 탄소나노튜브 분산방법에는 크게 화학적 분산, 물리적 분산으로 분류된다. 화학적 분산방법에는 분산제를 이용한 방법이나 탄소나노튜브 표면을 기능화하는 방법이 대표적이다. 그러나, 이러한 방법은 탄소나노튜브 본래의 형태로 되돌리기 어렵고 우수한 전기전도도를 저하시키는 단점도 있다. 한편, 물리적 분산방법에는 ultrasonication, ball milling 등을 이용한 방법이 있다. 이러한 물리적 분산방법 자체만으로는 분산을 균일하게 할 수 없거나 원소재가 손상되기도 한다. 따라서, 요구되는 물성에 맞게 상기와 같은 분산기술의 최적 조합 조건을 찾는 것이 원소재인 탄소나노튜브의 본질적인 특성을 최대한 유지시키면서 분산 균일도를 극대화시킬 수 있는 방법이다.

탄소나노튜브의 농도가 높음에도 불구하고 낮은 점도를 유지시키는 것이 물성의 핵심이다. 이는 분산액 자체를 제조, 운송, 보관하는 등의 과정에서 비용 절감에 매우 효과적이다. 전극 슬러리 제조 단계에서 도전재 분산액을 투입한 후에도 슬러리 흐름성이 유지될 수 있도록 원치 않은 상호작용을 일으키지 안 된다. 뿐만 아니라, 6개월 동안의 저장(보관) 후에도 점도가 변하지 않는 것을 보장할 수 있어야 한다.

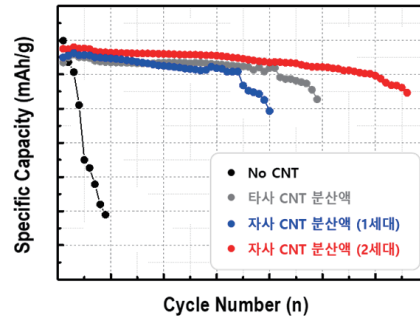
어쩌면 새로운 형태의 분산기술이 필요할지도 모른다. 분산기술의 고도화가 배터리 성능 개선에 큰 기여를 할 수 있는 숨은 보석이다. 그에 걸맞게 자사는 탄소나노소재를 균일하게 분산하는 플랫폼을 개발하는 기업으로 발돋움하고 있다. 최근에는 자사의 고도화된 분산기술을 바탕으로 배터리 소재 기업들과 협력 관계를 구축해 가고 있으며, 세계 최고라고 자부할 수 있는 고품질의 분산액을 배터리 제조 기업에 테스트 및 납품 중에 있다.



자사의 탄소나노튜브 분산액 양산

결국, 탄소나노튜브의 분산액은 배터리의 도전재로서 그 가치에 부합하기 위해 전기화학적 안정성 및 전지 성능 향상을 입증해야 한다. 그렇기 때문에 자사 내부에서는 배터리 자체 평가 설비를 구축했다. 소재 개발과

더불어 자체 평가를 통한 효율적인 피드백을 확인할 수 있다. 이로부터 분산액 개발 방향을 확립해 나가고, 도전재 분산액 개발 속도를 한 층 더 끌어 올리고 있다.



자사 자체 전지 평가

전고체 배터리에 대한 기대감은 상당하다. 양산을 위해 글로벌 기업들이 앞다퉀 기술 개발을 하고 있지만, 상용화까지는 다소 시간일 걸릴 것이라는 생각도 적지 않다. '융합예술과학'이라고 불리는 만큼 다양한 과학기술의 총집합체인 배터리에 소재, 부품, 장비가 최적의 상태로 잘 조화를 이루으로써 모든 사람들이 꿈꾸는 세상이 실현되길 희망한다. 더 나아가 '꿈의 신소재'로 '꿈의 배터리'를 만들어 '꿈의 세상'을 이루어 낼 수 있길 기대해 본다.

고전압 안정형 리튬 할라이드 고체전해질

한국과학기술연구원
류승호 선임연구원(shyu@kist.re.kr)



리튬 이온전지는 휴대형 전자기기의 에너지 저장장치로 널리 이용되고 있으며, 최근에는 전기자동차 및 전력저장장치용 중대형 에너지 저장장치로 개발이 진행되고 있다. 리튬 이온전지는 가연성의 유기계 액체전해질을 이용하여 화재 및 폭발 위험성이 있으며, 중대형 에너지저장장치에 적용을 위해서 에너지밀도의 개선이 필요하다. 따라서 차세대 이차전지 개발은 리튬 이온전지의 안전성을 향상시키면서 에너지밀도를 증가시키는 방향으로 이루어지고 있다. 리튬 전고체전지는 가연성의 유기계 액체전해질을 비가연성의 무기계 고체전해질로 대체하여 안전성을 크게 개선하고, 리튬 금속 음극을 적용 가능하게 하여 에너지밀도를 크게 증가시킬 수 있어 많은 관심을 받고 있다. 리튬 전고체전지의 핵심 기술은 고체전해질이며, 이온전도도, 화학적 안정성, 계면 접합성, 대기 안정성과 같은 다양한 면에서 우수한 고체전해질의 개발이 필요하다.

다양한 고체전해질 중, 황화물계 고체전해질은 액체전해질의 이온전도도에 상응하는 높은 이온전도도 (~10 mS/cm) 때문에 활발히 연구가 이루어지고 있지만, 전기화학적 안정성이 떨어지고 전극과의 계면에서 부반응을 일으키는 문제가 있다. 또한 인 (Phosphorus) 기반의 황화물계 고체전해질은 대기 중 수분 노출 시 분해되어 유독한 황화수소 가스를 발생시키게 된다. 산화물계 고체전해질은 황화물계 고체전해질에 비해 화학적 안정성과 대기안정성이 상대적으로 뛰어나며, Garnet 타입의 산화물계 고체전해질 Li₇La₃Zr₂O₁₂은 ~1 mS/cm의 고이온전도성을 보이며 리튬 금속 음극과 화학적으로 안정하다. 하지만 산화물계 고체전해질은 단단한 기계적 물성으로 인해 계면에서의 물리적인 접합이 어렵고, 이를 해결하기 위하여 고온 소결과 같은 추가 공정이 필요하여 상용화에 어려움이 있다. 최근 금속 할라이드 고체전해질 (Li-M-X, M=금속, X=할로겐 원소)은 전기화학적 안정 범위가 넓고, 양극 물질과 화학적으로 안정하면서, 1 mS/cm 급의 고이온전도성을 보여 주목을 받고 있다. 또한 할라이드 고체전해질은 부드러운 기계적 물성으로 인해 물리적 계면 접합이 우수하며, 황화물계 고체전해질 대비 뛰어난 대기 안정성으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다.

리튬 할라이드 고체전해질은 금속(M)과 할로겐 원소 (X = F, Cl, Br, I)를 포함하는 Li-M-X 조성을 가지며, 금속 M과 할로겐 원소 X의 종류에 따라 물성이 다양하게 나타난다. 할로겐 음이온의 종류에 따라 금속-할로겐의 결합구조가 달라지게 되는데, 음이온 대비 양이온의 크기가 커질수록 양이온과 결합하는 음이온이 증가하여 MX₄, MX₆, MX₈의 결합구조가 나타나게 된다. 불화물계 (Li-M-F)의 경우 F의 작은 이온반경으로 MF₈의 결합을 이루게 되어 LiMF₄ 조성을 형성하고, 격자 내부에서 리튬과의 결합력이 강하여 이온전도도가 낮게 보고되고 있다. 음이온 크기가 증가하는 할로겐 원소 (X = Cl, Br, I)에서는 MX₆ 결합이 나타나게 되는데, MX₆ 결합의 Li₃MX₆ (X = Cl, Br) 조성에서는 1 mS/cm 급의 높은 이온전도도를 가지는

고체전해질이 보고되고 있다. Li3MX6는 rock-salt 구조의 LiX에 M3+를 치환하면서 공공 (V, vacancy)이 생긴 구조로써, Li, M, V 가 차지하는 octahedral 구조의 비율을 3:1:2가 되면서 고이온전도도를 보이게 된다. Li3MCl6 구조는 M의 크기에 따라 Cl 음이온이 형성하는 구조가 달라지며, M의 크기가 증가함에 따라 cubic close packing (ccp)에서 hexagonal close packing (hcp)의 음이온 격자 구조로 전이되며, 이러한 결정구조 변화는 리튬의 이온전도 경로와 이온전도도에 영향을 준다. Li3MX6 (X = Br, I)의 경우 ccp 음이온 격자 구조를 가지게 되며, Br, I의 경우 결합력이 Cl에 비해 상대적으로 줄어들어 이온전도도가 향상될 가능성이 있다. 하지만 이온 반경이 큰 Br, I의 경우 음이온 대비 양이온 크기의 비율이 줄어들게 됨에 따라 MX4의 결합을 이루게 되어 전도도가 낮은 구조로 전이될 가능성도 함께 가지고 있다.

리튬 할라이드 고체전해질의 음이온 중, 전기음성도가 큰 F > Cl > Br > I 순서로 결합력이 강해지며 이에 따라 화학적 안정성이 증가된다. 불화물계 (Fluoride) 고체전해질은 5 V 이상의 고전압 안정성을 가지며, 양극 물질과의 우수한 화학적 안정성을 보이게 된다. 하지만 불화물계 고체전해질의 낮은 전도도는 염화물계 (Chloride) 고체전해질에 관심을 가지게 하였고, 4 V 이상의 고전압 안정성과, 양극 물질과 우수한 화학적 안정성을 가지는 고이온전도성 Li3MCl6 고체전해질의 개발이 이루어지고 있다. 상대적으로 이온 반경이 큰 Br, I의 경우 이온전도도가 향상될 가능성이 있지만, 전기화학적 안정성이 떨어지며 양극 물질과 화학적으로 불안정하게 되는 문제가 발생하게 된다. 리튬 할라이드 고체전해질의 음이온에 따라 이온전도도, 고전압 안정성 사이에 trade off 상황이 발생하게 되고, 이에 따라 맞춤형 설계 전략이 필요 할 것이다. 염화물계 Li3MCl6 고체전해질의 이온전도도 향상을 위하여 Br 음이온을 도입하거나, 전기화학적 안정성을 향상하기 위하여 F 음이온을 도입하는 접근이 있을 것이다.

1 mS/cm 급의 높은 이온전도도를 가지는 Li3MCl6 (M = In, Sc, Y)이 보고되었고, 이온전도도 개선을 위하여 결정구조 내부에 결함 (defect)을 도입하여 리튬이온 확산을 향상시키는 연구가 이루어지고 있다. 산화수가 다른 Zr4+ 양이온을 치환하고 추가 공공 (vacancy)을 도입하여 리튬의 확산 장벽을 낮춰 이온전도도를 개선한 연구가 있으며, 크기가 다른 M3+ 양이온을 치환하여 구조를 전이시켜 리튬의 이온전도도를 향상시킨 연구가 보고되었다. 또한 Li3YCl6 내부에 Br 음이온을 치환하여 구조의 무질서도를 증가시켜 리튬의 확산 장벽을 낮추고 이온전도도를 개선한 연구가 보고되기도 하였다. 최근에는 glass 구조를 도입한 Ga 기반 할라이드 고체전해질이 개발되었고, 3 mS/cm의 높은 이온전도도를 보였다. 고이온전도성 할라이드 고체전해질을 개발을 위하여, 금속 원소 및 할로겐 음이온의 전반적인 스크리닝을 통하여 우수 후보군을 탐색하고, 결함 도입 및 무질서도 증가를 통하여 추가적으로 이온전도도를 향상시켜야 할 것이다.

리튬 할라이드 고체전해질은 고이온전도성을 보이면서, 고전압 양극과 안정하며, 기계적 물성 및 대기 안정성이 우수하여 크게 주목을 받고 있으며, 최근 할라이드 고체전해질을 고전압 NCM 양극에 적용하여 전고체전지를 개발한 연구가 점차 보고되고 있다. 하지만 할라이드 고체전해질이 적용된 전고체전지가 상용화가 되기까지는 많은 추가 연구가 필요할 것이다. 현재 개발된 대부분의 할라이드 고체전해질이 값비싼 희토류 금속을 포함하고 있는 만큼, 저렴한 가격의 원소를 포함하는 할라이드 고체전해질의 개발이 이루어져야 할 것이다. 또한 할라이드 고체전해질의 고전압 양극에서의 안정성이 근본적으로 분석이 이루어지지 않은 만큼, 고도분석 및 전산 모사를 통하여 전기화학적 안정성을 체계적으로 분석하여야 할 것이다. 고이온전도성 및 고전압 안정성을 가지는 할라이드 고체전해질을 개발하여, 기존의 황화물계 기반의 전고체전지의 에너지밀도를 향상시키고 출력 성능 및 전지 수명을 개선하여, 전고체전지의 상용화를 가속화하여야 할 것이다.

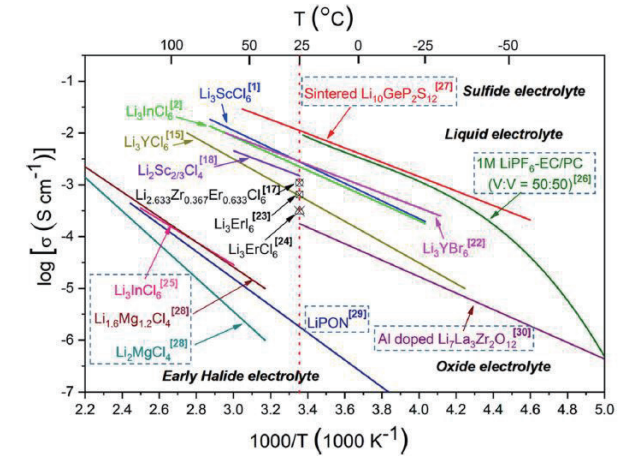
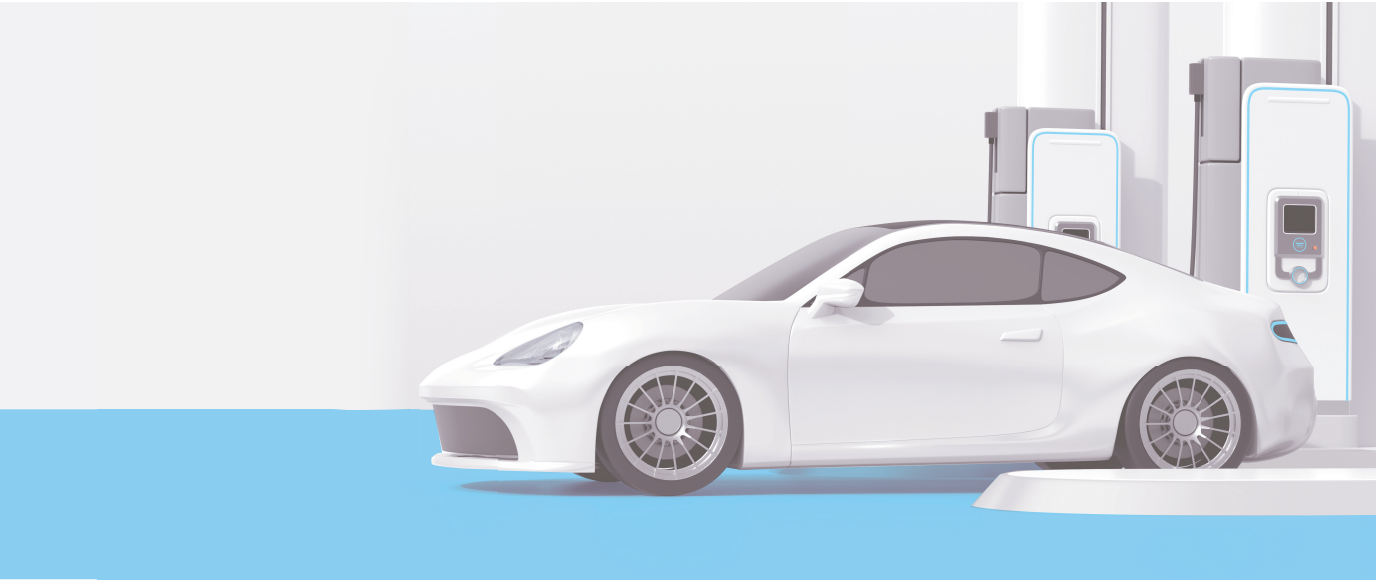


그림1. 고이온전도성 할라이드 고체전해질 (출처: Acc. Chem. Res. 2021, 54, 1023)



KBIA **KORBA**
한국전지산업협회 한국전지연구조합

MONTHLY BATTERY

발행일 | 2022. 4.
발행처 | 한국전지산업협회 · 한국전지연구조합
주소 | 서울 서초구 바우뫼로37길 37 산업기술진흥협회화관 8층 (우)06744
전화 | 070-5097-0687
팩스 | 02-569-1895
디자인 인쇄 | 서울디지털인쇄협동조합

※본 「먼슬리배터리」에 실린 보고서는 연구진이나 집필자의 개인적인 견해이므로 한국전지산업협회 · 한국전지연구조합의 공식적인 의견이 아님을 말씀드립니다.