전기자동차 배터리 기술현황 및 차세대 배터리 기술전망

김기출
목원대학교 신소재화학공학과
e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

Current Technology Status of Electric Vehicles Battery & Prospect of Next Generation Battery Technology

Ki-Chul Kim
Department of Advanced Chemical Engineering, Mokwon University

요 약

전기자동차와 자율주행자동차는 차세대 자동차산업을 좌우할 핵심 의제(agenda)로 많은 관심을 받고 있다. 2020년 글로벌 전기차용 배터리 사용량 집계에서 국내 배터리 제조업체 3사(LG에너지솔루션, 삼성SDI, SK이노베이션)는 합산 점유율 47.7%를 차지하여 Top 10에 모두 포함되는 우수한 실적을 거두었다. 하지만 전기차용 배터리 시장은 매우 경쟁이 치열한 시장이다. 본 논문에서는 현재 전기자동차 배터리에 적용되고 있는 리튬이온전지의 작동원리와 기술현황을 리뷰하고, 차세대 배터리 기술을 전망하고자 한다. 특히 1, 2세대에 이어 3세대 전기자동차 배터리를 개발하고 있는 연구개발 현황을 소재적인 관점에서 전망하였다.

1. 서론

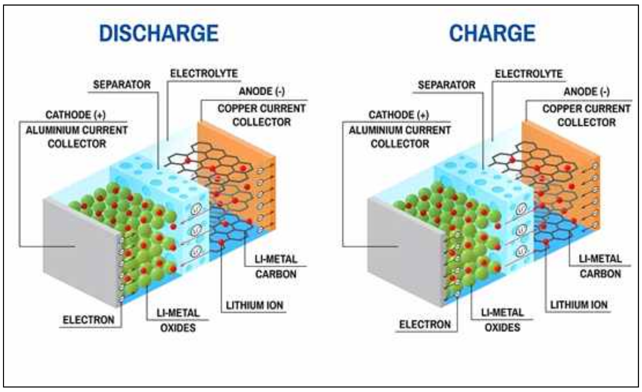
2차 전지는 재사용이 불가능한 1차 전지와는 다르게 충전과 방전이 가능해 여러 번 사용할 수 있는 전지이다. 층상 구조를 갖고 있는 흑연(Graphite)을 음극(Anode)으로, 리튬코발트산화물($LiCoO_2$)을 양극(Cathode) 소재로 적용하여 1991년 일본의 SONY사에 의해서 캠코더의 배터리로 상용화된 리튬이온전지(LIBs, Lithium Ion Batteries)는 현재 스마트폰, 노트북과 같은 대부분의 모바일 전자기기의 전원으로 사용되고 있으며, 2000년대 들어서면서 하이브리드전기차(HEVs, Hybrid Electric Vehicles)와 전기차(EVs, Electric Vehicles) 및 대규모 에너지 저장 시스템(ESS, Energy Storage System)에도 사용되고 있다[1]. 상용 LIBs의 음극인 흑연의 이론적 비전기용량(Theoretical Specific Capacity)은 372 mAh/g으로 낮은 한계점이 있으며, 양극으로 활용되고 있는 $LiCoO_2$의 이론적 전기용량도 274 mAh/g으로 낮기 때문에[2], 상용 LIBs의 경우 장시간 안정적으로 구동해야하는 EVs, ESS에 적용하기에는 한계가 있다.

2. 전기자동차 시장의 현재 상황

국제 에너지 기구(IEA, International Energy Agency)의 예측에 의하면 EVs의 시장점유율은 매년 빠르게 증가할 것으로 예상되며, 유럽과 중국, 미국을 중심으로 시장이 빠르게 확대될 것으로 전망된다. 특히 2030년까지 전기자동차는 중국은 26%, 유럽은 23%의 시장점유율을 가지게 될 것으로 IEA는 전망하고 있다[3]. 1세대 전기자동차는 5~6시간 충전하여 주행 가능한 거리가 200 km 이내인 항속거리를 가지고 있어서 시장에서 크게 주목을 받지 못하였다. 하지만 2012년에 파나소닉(일본)의 원통형 18650 LIBs Pack 16개를 적용(cell 6400개)한 테슬라의 모델 S가 출시되면서 전기자동차는 시장에서 주목을 받기 시작했다. 모델 S의 경우, 세련된 디자인과 더불어서 80% 충전하는데 1시간정도 소요되고, 항속거리도 약 270마일(430 km) 이었고, 시속 100 km에 도달하는데 소요되는 시간을 나타내는 제로백이 4.2초에 이르는 등 시장의 주목을 끌기에 충분한 사양을 지니고 있었다. 모델 S를 비롯한 2세대 전기자동차는 항속거리가 400 km 전후이며, 항속거리가 500 km 이상이고 80% 충전에 10분 내외의 시간이 소요되는 3세대 전기자동차 개발에 관련 업계는 전력질주하고 있는 상황이다[4].

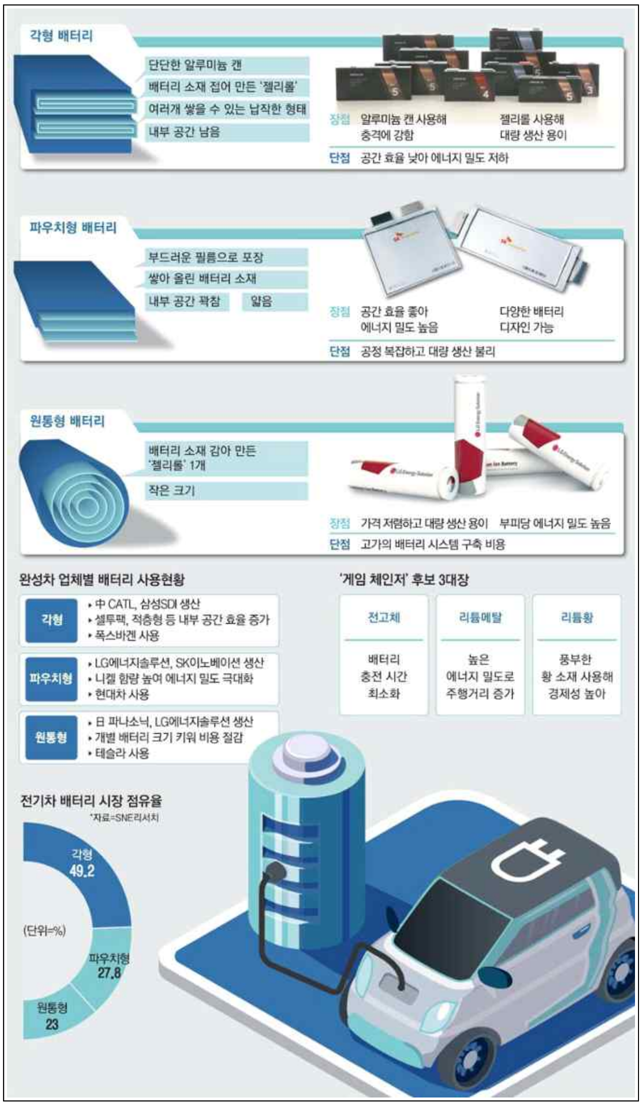
3. 리튬이온전지의 작동 메커니즘

[그림 1]에 상용 리튬이온전지의 작동원리를 나타내었다.



[그림 1] 리튬이온 이차전지의 구조와 작동원리[1]

상용 LIBs는 크게 4가지 소재로 구성된다. 즉 [그림 1]에 나타낸 것처럼, 음극(방전시 전자를 잃어 산화가 진행되는 전극)과 양극(방전시 전자를 받아 환원이 진행되는 전극), 리튬이온의 이동 통로인 액체전해질, 그리고 전기적으로는 절연체이어서 음극과 양극을 분리시켜 주면서 리튬이온은 통과시키는 분리막으로 이루어져있다. 리튬 이온은 전해질을 통해 충전시에는 음극으로, 방전시에는 양극으로 이동하게 되는데, 음극과 양극은 리튬이온의 삽입과 탈리가 용이해야한다[1].



[그림 2] 전기자동차용 배터리의 모양과 장단점 및 업계현황[5]

[그림 2]에는 현재 생산되고 있는 전기자동차용 LIBs의 모양과 장단점을 요약하여 제시하였다. 각형 LIBs의 시장점유율이 49.2%로 가장 높은데, 최근 폭스바겐에서는 '파워데이' 행사를 통하여 '각형 통합 배터리 셀(unified cell)의 도입, 유럽내 6G 팩토리 구축, 원재료 95% 재활용, 유럽지역 고속충전기 1만 8천개 설치' 등의 기술로드맵을 발표하였다[6]. [그림 2]에 요약한 것처럼 배터리의 모양은 제조공정 및 소재의 선택 등 다양한 요인들이 관여하고 있다. 우리나라의 자동차 배터리 주력기업인 LG에너지솔루션과 SK이노베이션의 경우, 파우치형을 주로 생산하고 있기 때문에, 폭스바겐과 CATL의 연합에 대처하기 위해서는 차별화된 배터리 소재의 개발을 통하여 기술적인 우위를 달성할 수 있는 전략적인 개발전략이 필요하다고 할 수 있다.

4. 리튬이온전지의 소재 관련 기술개발 현황

전기자동차 원가의 약 40-45%를 배터리 가격이 차지하며, LIBs 원가의 약 40-45%를 양극소재가 차지한다. $LiCoO_2$를 채택한 상용 LIBs의 양극 전기용량은 약 140 mAh/g으로 음극의 360 mAh/g과 비교하면 양극의 전기용량이 매우 낮기 때문에, 전기자동차 배터리의 성능을 향상시키는 연구는 대부분 양극의 단가를 낮추고 전기용량을 높이는 방향으로 진행된다[7,8]. 특히 고가인 Co의 함량을 줄이고, 저가인 Ni의 함량을 높이는 연구가 주로 이루어지고 있다[7,8]. 전기자동차에 대한 인식을 전환시키는데 크게 기여한 테슬라의 모델 S의 경우, 전기용량이 180-200 mAh/g 정도인 NCA 계열의 양극($Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$)을 사용하였다[7]. LIBs의 양극소재의 연구개발은 주로 NCM 계열에 집중되고 있는데[3,8], NCM111($Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$)의 전기용량은 160 mAh/g 정도이며, Ni의 함량이 증가할수록 전기용량은 증가하는 경향을 나타낸다. 현재 NCM622(180 mAh/g), NCM811(약 200 mAh/g)의 개발에 이어서, NCM9 1/2 1/2(약 220 mAh/g)까지 개발된 상황이다[7,8]. 하지만 Ni의 함량을 높이고, 전기용량을 크게 하는 것 외에도 자동차 내구성과 연동되는 Cycle 특성과 열적 안전성(Thermal Safety), 빠른 전기용량 감소(Rapid Capacity Fading) 등의 문제도 해결해야하기 때문에 3세대 전기자동차용 LIBs의 개발에는 많은 연구개발이 추가적으로 진행되어야한다.

5. 차세대 배터리 기술개발 현황 및 전망

상용 LIBs는 상온에서 출력이 좋고 높은 전압을 나타내는 등의 장점이 있지만, 액체전해질을 사용함으로 인해서 누액, 폭발, 화재 등의 문제점이 있다. 특히 Cell의 오용 및 설계오류, 제조결함, 운영상의 부주의 등에 의해서 유발되는 열폭주(Thermal Runaway)는 LIBs의 폭발과 화재로 이어지기 때문에 LIBs의 안전성에 있어서 매우 심각한 문제점으로 지적되고 있다. 또한 과충전 및 과방전으로 유발되는 수지상의 Li dentrite의 억제도 해결해야 할 중요한 문제이다. 이러한 상용 LIBs의 문제를 해결할 수 있는 다양한 형태의 차세대 이차전지(전고체전지, Li-Air전지, Li-Sulphur전지 등)가 개발되고 있다. 다양한 종류의 차세대 이차전지의 연구개발이 보고되고 있지만, 실험실 수준에서 구현되는 상황이므로 LIBs는 향후 10여년 정도는 전기자동차에 적용될 것으로 전망된다[3].

[그림 3]에는 현재까지 개발된 다양한 고체전해질의 리튬 이온전도도 및 장단점에 대한 요약과 전고체 이차전지에 적용 가능한 고체전해질 배터리 시스템에 대한 성능을 요약하였다. 전고체배터리(ASSBs, All Solid-State Batteries)는 충격과 압력에 잘 견디고, 안전성이 높고, 고용량 저장이 가능하며, 자가방전율(Self-Discharge)이 낮고, 안정성(Stability)이 높을 뿐만 아니라, 다양한 형태로 제작할 수 있는 등 상용 LIBs 많은 문제점들을 해결할 수 있는 유망한 차세대 이차전지로 주목을 받고 있다[9-12]. 하지만 [그림 3]에서 볼 수 있는 것처럼, 이온전도도의 관점에서 상용 LIBs의 이온전도도와 견줄 수 있는(~mS/cm) Sulfide 전해질의 경우 상용화에 가장 근접했지만, 수분과 반응하여 인체에 매우 해로운 독성의 황화수소(H_2S)를 발생시키는 문제가 있어서 차량사고시 안전성에 치명적인 문제가 있다. Oxide 전해질의 경우 상대적으로 낮은 이온전도도와 전극 물질과의 계면제어 문제가 해결되어야한다. 또한 저가이면서 구부릴 수 있는 Flexibility, 높은 Processability를 가지고 있는 Polymer 전해질(PEO, poly(ethylene) oxide)은 1980년대부터 개발이 진행되고 있으나 낮은 이온전도도 문제가 아직 해결되지 않고 있다. 전극소재와 높은 안정성과 우수한 수명 특성을 보이는 박막형태의 Amorphous LiPON의 경우, 상용화에 적용하기에는 매우 낮은 이온전도도 문제가 해결되어야한다[9-12].

전고체배터의 성능은 고체전해질의 성능에 따라 그 특성이 좌우되기 때문에 액체전해질의 리튬이온전도도에 견줄 수 있는 높은 이온전도도가 가능하고, 전극물질과 Stable한 고체전해질의 개발이 차세대배터리 연구의 핵심적인 해결과제이다.

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 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$	10^{-5}–10^{-3}	• High chemical and electrochemical stability • High mechanical strength • High electrochemical oxidation voltage	• Non-flexible • Expensive large-scale production
Sulfide	Li_2S–P_2S_5, Li_2S–P_2S_5–MS_x	10^{-7}–10^{-3}	• High conductivity • Good mechanical strength and mechanical flexibility • Low grain-boundary resistance	• 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_3AlH_6 and Li_2NH	10^{-7}–10^{-4}	• Low grain-boundary resistance • Stable with lithium metal • Good mechanical strength and mechanical flexibility	• Sensitive to moisture • Poor compatibility with cathode materials
Halide	LiI, spinel Li_2ZnI_4 and anti-perovskite Li_3OCl	10^{-8}–10^{-5}	• Stable with lithium metal • Good mechanical strength and mechanical flexibility	• Sensitive to moisture • Low oxidation voltage • Low conductivity
Borate or phosphate	$Li_2B_4O_7$, Li_3PO_4 and Li_2O–B_2O_3–P_2O_5	10^{-7}–10^{-6}	• Facile manufacturing process • Good manufacturing reproducibility • Good durability	• Relatively low conductivity
Thin film	LiPON	10^{-6}	• Stable with lithium metal • Stable with cathode materials	• Expensive large-scale production
Polymer	PEO	10^{-4} (65–78 °C)	• Stable with lithium metal • Flexible • Easy to produce a large-area membrane • Low shear modulus	• Limited thermal stability • Low oxidation voltage (<4 V)

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

Battery system	Solid electrolyte	Energy density (Wh kg^{-1})*	Power density (mW cm^{-2})	Cycle life (number of cycles)	Cell voltage (V)
All-solid-state, non-aqueous and hybrid-electrolyte batteries with solid-state electrolytes					
All-solid-state lithium-ion batteries	Oxide (NASICON, LISICON and garnet)	300–600	10–50 (temperature dependent)	~300	3.0–5.0
	Sulfide (Li_2S–P_2S_5–MS_x)		10–60 (temperature dependent)	~1,000	4.5–5.0
	Thin-film LiPON		5–50 (cathode dependent)	~10,000	3.0–4.0
	Polymer (PEO)		10–100 (elevated temperatures)	~400	3.3–3.7

[그림 3] 현재까지 개발된 다양한 고체전해질의 이온전도도 및 장단점과 전고체배터리 시스템에 대한 성능요약[9]

참고문헌

[1] 선우준, “2차전지: Road to the TOP”, 서울대학교출판문화원 (2015).
[2] S.A.Needham et al., “Synthesis and electrochemical performance of doped $LiCoO_2$ materials”, Journal of Power Sources, Vol. 174, pp. 828-831 (2007).
[3] 김양화 외, “전기자동차 시장 및 배터리 관련 기술 연구동향”, Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 30, No. 4, pp. 362-368 (2019).
[4] 유근형, “반도체 이후 먹거리는 전기차 배터리... 불붙은 글로벌 주도권 경쟁”, 동아일보, 2019.10.07, A31. https://www.donga.com/news/Opinion/article/all/20191007/97757033/1
[5] 이종화, “각형, 파우치형, 원통형... 불붙은 배터리 모양 전쟁”, 매일경제, 2021.03.27, A22. https://www.mk.co.kr/news/it/view/2021/03/290687/
[6] 곽도영, “폭스바겐, 中주도 각형 배터리 선택... ‘파우치형’ LG-SK 비상등”, 동아일보, 2021.03.17, B3. https://www.donga.com/news/Economy/article/all/20210316/105912381/1
[7] Marca M. Doeff, “Batteries for Sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology”, Springer, New York (2013). https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4614-5791-6_2
[8] Un-Hyuck Kim et al, “Compositionally and structurally redesigned high-energy Ni-rich layered cathode for next-generation lithium batteries”, Materials Today, Vol. 23, pp. 26-36 (2019).
[9] Arumugam Manthiram, et al, “Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes”, Nature Reviews Materials, Vol. 2, No. 16103, pp. 1-16 (2017).
[10] M. Rosa Palacin, “Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist’s pespective”, Chemical Society Reviews, Vol. 38, pp. 2565-2575 (2009).
[11] Mao Shoji et al, “Recent progress for all solid state battery using sulfide and oxide solid electrolytes”, Journal of Physics D, Vol. 52, No. 103001 (2019).
[12] Qing Zhao et al, “Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries”, Nature Reviews Materials, Vol. 5, pp. 229-252 (2020).