전 호 진
LG화학 전지사업본부 자동차전지사업부자동차전지개발센터 개발팀 팀장
jeonhj@lgchem.com

전기자동차용 Li-ion battery 요소 기술 및 개발 동향

향후 ICE 차량을 대체하게 될전기차 시장은 매년 예측치를 수정해야 할 정도로 빠르게 성장하고 있다. 이와 더불어 전기차의 핵심 부품이라고 할 수 있는 Li-ion battery 역시 빠른 성장세를 보이고 있다.
일례로 2016년에 발표되었던 2020년 LG화학 배터리 생산량이 50GWh에 이를 것이라는 당시로서는 다소 과감한 예측을 하였다. 그러나 3년이 지난 2019년 기준 2020년 LG화학 배터리 생산 예측치는 2016년 예측치의 2배인 100GWh에 이를 것으로 예상된다.
LG화학은 배터리 생산능력 증대를 위해 한국 오창, 중국 난징, 미국 미시건 생산 사이트에 이어 2018년 유럽(폴란드)에 추가 생산 현지화 진행하고 있다. 이에 LG화학에서 개발되고 있는 Li-ion battery의 현황과 차세대 battery 개발을 위한 노력들을 소개하고자 한다.

1. Li-ion Battery

Battery는 전기화학 반응을 이용하여 화학 에너지를 전기 에너지로 변환하는 제품을 말하며, 이 중 Li-ion battery는 지구상에 있는 물질 중 산화 환원 전위가 가장 낮은 물질인 Li을 이용하여 전위차를 극대화한 battery이다.

Li-ion battery는 4대 원재료인 양극재, 음극재, 분리막, 전해액과 함께 전극 구성 물질인 도전재, Binder, 집전체(metal foil), 포장재(pouch or can)와 Lead로 구성되어 있다.

그림 1은 Li-ion battery 구조 및 동작 원리를 개념적으로 나타낸 것으로 Battery를 충전을 하게 되면, 전자는 전류와 반대 방향인 양극에서 음극으로 이동하게 되며, 전자의 이동과 더불어 전기적 neutrality를 맞추기 위해 Battery 내부에서는 양극재에 있던 Li ion이 전해액을 통해 음극재로 이동하게 된다. 이와 반대로 방전을 하게 되면, 전자가 음극에서 양극으로, Li ion 또한 음극재에서 양극재로 이동하게 된다.

아래에서는 Li-ion battery의 4대 재료에 대해 각각의 기능과 특징, 소재 및 개발 동향에 대해 알아보도록 하겠다.

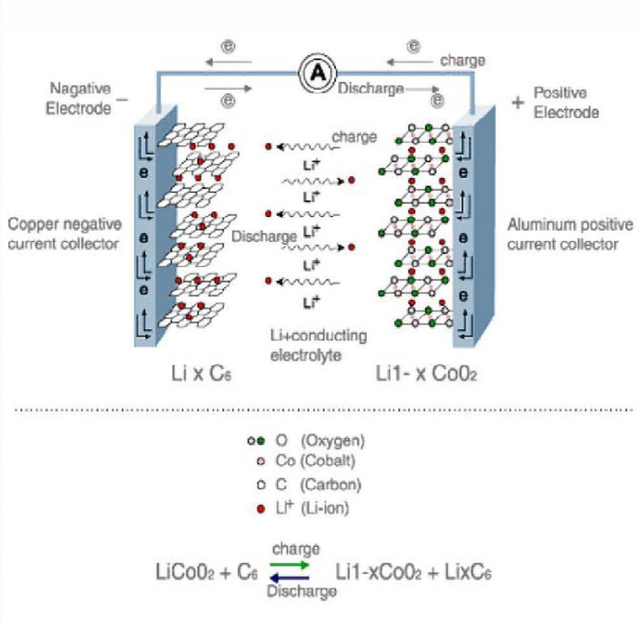

그림 1 Li-ion battery 구조 및 동작 원리

2. 양극

양극재는 전위가 높은 활물질로써 주로 Li과 전이금속의 산화물로 되어 있다. 초기 Li-ion battery에서는 주로 합성이 쉬운 LiCoO2를 주로 사용하였으나, Co는 재료 단가, 매장량, 환경 규제 문제 등으로 인하여 전기자동차용 전지의 양산화 대형화에는 부적절하게 인식된다. 이에 따라 이를 대체할 활물질로 Ni, Co. Mn, Al 등 여러 전이 금속을 적절히 혼합하여 사용하는 방향으로 개발이 되고 있다.

Ni은 2가/3가가 혼합이 되어 있고, 가장 쉽게 산화가 되기 때문에 용량 향상을 꾀할 수 있고, Co는 3가로 존재하기 때문에 산화는 되나, 주로 Ni 보다 높은 전위(약 4.4V)에서 산화가 된다. Mn은 4가로 존재하여 산화가 되질 않고 구조의 안정성 및 안전성을 높이는 역할을 하게 된다. Ni은 용량을 내는 역할을 하는 반면, 산소와의 결합력이 떨어지기 때문에 구조 붕괴가 상대적으로 쉽게 발생할 수 있기 때문에 안전성에는 다소 취약한 특성을 보이게 된다(그림 2).

이러한 특성들을 고려하여 적절한 비율로 양극 활물질을 개발하고 있으나, 최근 Co 가격의 불안정성과 함께 자동차에서의 1회 충전시 주행 거리가 크게 요구되는 바, 에너지 밀도를 높일 수 있고, 가격 안정성도 상대적으로 높은 Ni의 함량을 높여 개발하는 방향으로 진행되고 있다. 이에 따라 양극 활물질의 안정성을 높이기 위해 다양한 doping 및 coating을 적용하고 있다.

이들 양극재를 battery의 양극으로 사용하기 위해 도전재와 Binder를 혼합하여 양극 Al foil이라는 집전체 위에 coating을 한다. 양극재, 도전재 및 binder의 종류 및 혼합 비율은 battery의 출력 특성 및 수명 특성에 많은 영향을 주기 때문에 DOE를 통하여 최적화를 진행하게 된다. 그리고 새로운 mixing, coating, press 기술을 적용하여 원하는 성능을 구현할 수 있는 양극을 제작할 수 있다.

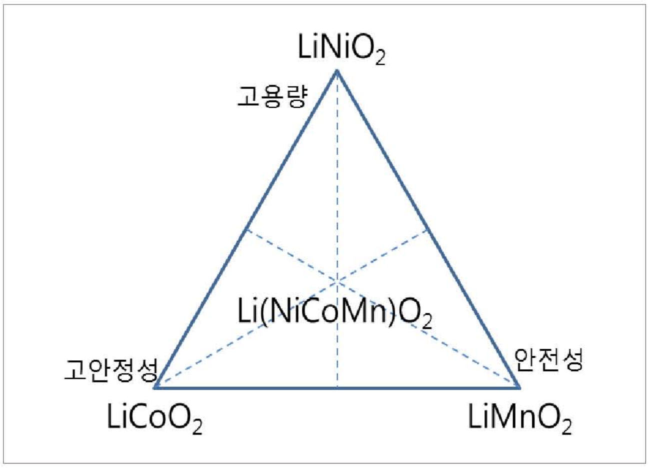

그림 2 전이금속 종류에 따른 양극재특성

양극 설계는 소재의 선정과 함께 각 소재들의 혼합 비율, 합제 로딩량, 합제 밀도 등을 변수화하여 설계함으로써 구현하고자 하는 성능을 만족할 수 있게 최적화를 한다.

3. 음극

음극재는 초기 개발 단계에서는 Li metal이 사용되었었으나, 적용함에 있어 많은 문제점으로 인해 그 대체 재료로써 탄소계 재료를 사용하여 상용화가 되었다.

Li metal은 반복적으로 충방전을 할 경우에는 Li metal이 ion으로 전해액으로 녹아 나오고, 이 Li ion이 Li metal로 돌아가는 사이클이 반복되면서, Li metal 표면 위에 dendrite로 성장하게 된다. Li dendrite는 기존 Li metal과 쉽게 떨어져 분리되기도 하고, 또한 점차적으로 성장하여 양극까지 도달하여 내부 단락을 유도할 수도 있다. 그리고 또한 안전성에 있어 문제점을 일으키는 것으로 나타났다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 제시된 방안이 Li metal 대신 Li이 삽입/탈리 될 수 있는 재료를 음극으로 사용하는 것이다. 이러한 재료의 경우에는 충/방전이 진행되는 동안 전극의 구조가 유지되기 때문에 안정적으로 사용할 수 있다.

상용화된 Li-ion battery에서 주로 사용하고 있는 탄소계 재료는 충/방전시 Li의 삽입/탈리 반응의 가역성이 우수하고, 산화/환원 전위가 Li 대비 0V에 근접한 값을 나타내기 때문에 우수한 특성을 보이게 된다. 또한 탄소계 재료는 값이 싸며 자원이 풍부하다는 이점도 있다. 그 외음극재로써는 Silicon계와 LTO를 적용하는 battery도 개발되고 있다.

Battery를 처음 충전하게 되면 양극재에서 나오는 Li ion이 음극재로 삽입되게 되며, 탄소계 음극재의 경우에는 입자 표면에 유기 용매와 Li ion간의 반응 생성물인 피막이 형성되며 이를 SEI(Solid Electrolyte Interface) layer이라고 부른다. 이 막은 Li 대비 0.8~1.2V의 전위에서 전해질과 Li의 혼합물이 환원되면서 형성이 되며, Li ion의 전도성은 있지만, 전해액을 더 이상 환원시키지 않는 역할을 하기 때문에 피막의 특성이 Li-ion battery의 수명 특성에 영향을 크게 주게 된다. 또한 battery 내에서 Li ion이 이동하는데 저항으로 작용하기 때문에 출력 특성에 영향을 주게 된다.

이들 음극재를 battery의 음극으로 사용하기 위해 도전재와 binder를 혼합하여 Cu foil이라는 집전체 위에 coating을 한다. 양극재와 달리 탄소계 재료는 전기 전도성이 높기 때문에 도전재는 최소한 사용 또는 전혀 사용하지 않는 경우도 있다. 이 또한 양극과 유사하게 최적화된 설계를 위해 혼합 비율, 합제 로딩량, 합제 밀도와 같이 음극 설계를 하며, 또한

안정성을 위해 양극과의 충방전 비율도 선정하게 된다.

4. 전해질

전해질은 Ion의 전도체 기능을 담당하는 물질로써, 충방전 시 Li ion을 양/음극으로 운반하는 역할을 맡고 있다. Li-ion battery의 양극 및 음극은 각각 활물질인 탄소나 금속 산화물 입자를 binder로 고정시킨 다공성 전극이므로, 전해질은 그 전극 미세 기공 내부까지 침투하여 Li ion을 공급함과 동시에 전해질과 활물질 사의의 계면에서 Li ion을 주고 받는 기능을 맡고 있다.

현재 상용화가 되어 있는 Li-ion battery는 주로 유기 전해액으로써 유기 용매, Li salt 및 각종 첨가제로 구성되어 있다. 그 외에 이온성 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔 고분자 전해질 등이 있다.

전해액의 요구 특성으로는 이온 전도도가 높아야 하며, 전극에 대한 화학적, 전기화학적 안정성이 높아야 하고, 또한 사용 가능한 온도 범위가 넓을 것, 안전성이 우수할 것, 가격이 저렴할 것 등이 있다.

유기 용매 설계는 단독 용매로는 위의 특성들을 만족시키기 어려우므로 여러 용매를 혼합하여 제조하게 된다. 예를 들면 ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC)와 같은 cyclic ester는 높은 유전율을 가지는 반면, 상온에서 고체상로 존재하거나 높은 점도를 가지게 된다. 한편, dimethyl carbonate(DMC), diethyl carbonate(DEC) 등의 linear ester는 유전율과 점도가 낮다. 따라서 Li-ion battery에 적용되는 유기 용매로는 cyclic과 linear ester의 혼합 용매를 주로 사용하게 된다.

Li salt는 용매에 대한 용해도가 높고, 이온 전도도가 높아야 하는 특성이 요구된다. 그 외 여러 가지 특성들을 고려하였을 때 현재 상용화되어 있는 Li-ion battery에서는 주로 $LiPF_6$나 $LiBF_4$ 등의 fluorine계 Li salt가 많이 적용되고 있다. 그 외 출력 특성, 수명 특성을 높이기 위한 Li salt도 개발 및 적용되고 있다.

그리고 첨가제는 소량 적용으로도 전지의 출력이나 수명을 크게 변화시키거나, 안전성을 높이는 기능을 한다. 첨가제의 종류별로 SEI layer 형성 첨가제, 과충전 방지제, HF scavenger 첨가제, 난연 첨가제 등이 있다.

그 외 이온성 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔 고분자 전해질 등은 아직 개발이 활발하게 진행되고 있다. 특히 고체 고분자 전해질은 높은 안전성과 에너지 밀도 향상이 가능하며 여러 가지 장점이 있기 때문에 차세대 battery로 기대가 점점 높아지고 있다.

5. 분리막

분리막은 양극과 음극 사이의 전기적 단락을 방지하면서 Li ion을 통과시키는 역할을 한다. 이런 특성을 만족하기 위해 고강도로 두께가 얇은 미다공성 분리막을 주로 사용하고 있다. 특히 전기적 단락에 의한 전압 편차 불량, 급격한 온도 상승 및 발화를 방지한다는 점에서 battery의 안전성을 담당하고 있다.

Li-ion battery용 분리막의 특성은 두께, 공극률, 투과도, pore size, 인장 강도, 관통 강도, 열 수축율 등이 있으며, 이런 특성들이 battery의 성능, 공정성, 안전성에 크게 영향을 미치게 된다.

Li-ion battery에 적합한 미다공성 분리막의 제조 방법은 크게 습식과 건식 process가 있다. 두 process 모두 pore을 가지며 기계적 강도를 높이기 위하여 보통 한 방향 또는 그 이상의 방향성을 갖게 하는 공정을 거치게 된다.

습식 process는 먼저 저분자량 물질과 poly olefin 수지를 혼합하고, 가열 용융한 것을 시트로 가공하여 연신한 후 저분자량 물질을 추출하는 방식으로 제조하게 된다. 건식 process는 poly olefin 수지를 결정질과 비결정질로 배합하여 시트로 추출하고 이를 연신하여 비결정질의 poly olefin이 늘어나면서 pore를 형성하게 된다. 특히 건신 process는 용매를 이용하지 않기 때문에 습식 process 보다 간단하다.

6. Li-ion Battery의 제조

Li-ion battery의 제조 공정은 앞서 소개한 4대 원재료와 함께 부자재를 가지고 전극 공정, 조립 공정, 및 활성화 공정을 거쳐 최종 제품으로 완성되게 된다.

전극 공정은 일반적으로 mixing, coating, press, slitting, notching 공정으로 구분할 수 있으며, 조립 공정은 공법에 따라 stacking 또는 winding을 통한 jelly roll 제작, package, 전해질 주액 공정으로 나뉜다. 활성화 공정은 formation, degas, grading 공정으로 나누어 볼 수 있다.

그림 3은 LG화학의 Li ion battery 제조 공정에 대한 모식도이다. Mixing 공정은 양극재/음극재, binder, 도전재를 혼합하는 공정이고, coating 공정은 혼합된 slurry를 집전체라고 하는 metal foil 위에 도포하는 공정이다. 이때 전극의 loading 량이 결정된다. 그리고 press 공정은 설계된 전극 두께로 압연하는 공정으로 전극 합제 밀도를 결정하게 된다. 이후 적합한 size로 전극을 나누게 된다. Notching 공정은 전극에 일정 형상을 만들기 위한 공정이며, 이후 drying을 통해 전극 내 함유된 수분을 제거하게 된다. Lamination 공정과 folding 공정

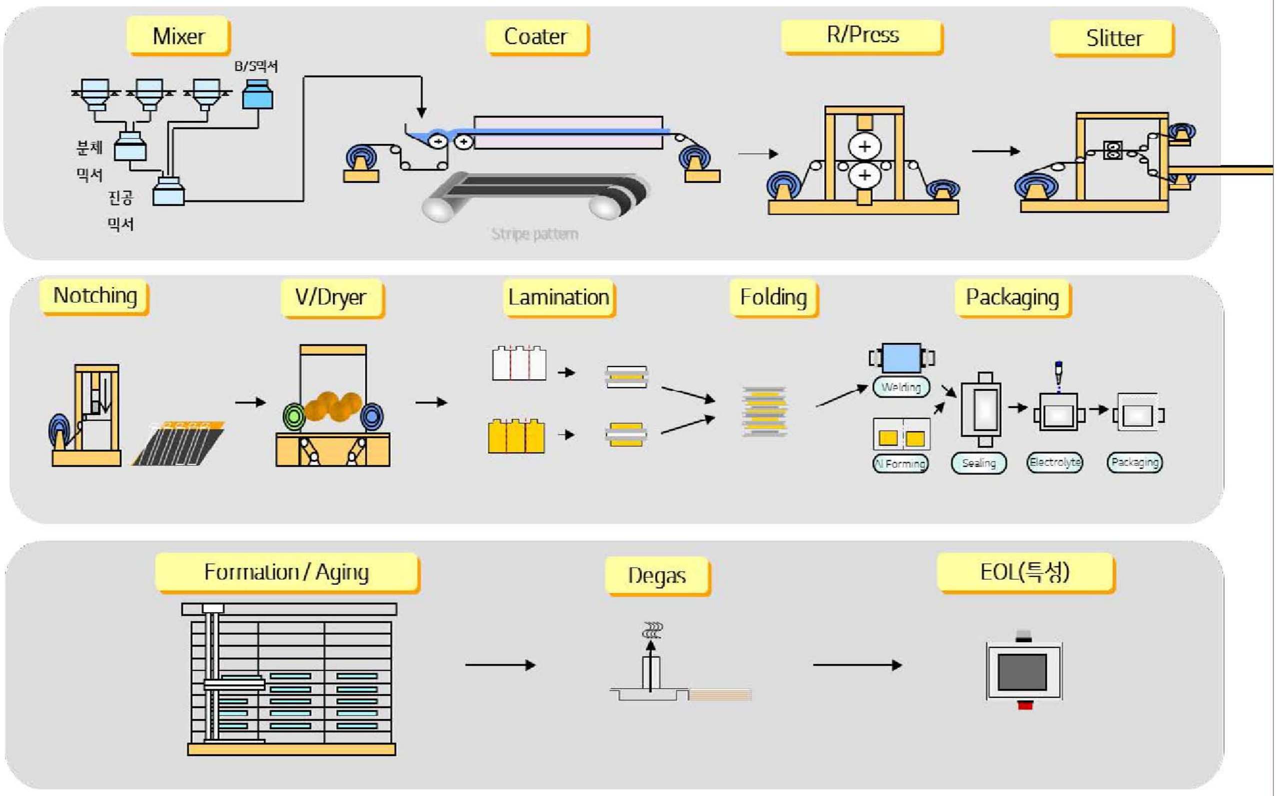

그림 3 LG화학 Li-ion battery 제조 공정

은 jelly roll을 만들기 위한 공정으로 해당 공정은 LG화학의 고유의 공법으로 제작된다. 제작된 jelly roll은 포장재에 넣고 전해질을 주액하여 잘 함침될 수 있도록 한다. 조립된 battery는 formation 공정을 통해 초기 충전을 하여 SEI layer를 형성하고, 이 때 발생한 gas를 제거함으로써 최종 제품을 만들 수 있다. 최종 제품은 용량, 출력, 전압 편차 등의 grading을 위한 충방전 및 aging 공정을 거쳐 출하가 된다.

7. 맺음말

전기 자동차용 Li-ion battery는 이제 2세대 제품을 양산을 하면서 3세대 제품을 준비하고 있다. 3세대 제품은 1회 충전으로 500km 이상 주행 가능, 일반 ICE 차량과 경쟁할 수 있는 가격, 30분 내 급속 충전할 수 있으며, ICE 차량과 동등한 수준의 내구 수명 성능 및 높은 안전 특성을 요구하고 있다.

이에 따라 LG화학은 High Ni NCM 양극재, 고용량 SiO 음극재, 고안전성 SRS coating 분리막 및 신규 기능성 전해질 첨가제를 개발하고 있다. 이러한 소재기술을 통해 2021년 이후 전기차에 적용될 3세대 Li-ion battery는 2세대 대비 에너지 밀도, 급속충전, 내구 성능 부분에서 우위를 이룰 수 있게 개발을 하고 있다. 에너지 밀도는 2세대 대비 약 18% 증대, 급속충전은 60분에서 30분 수준으로 개선이 되게 된다.

이러한 3세대 Li-ion battery를 기반으로 개발된 전기차는 ICE차량 대비 많은 부분에서 새로운 경험과 가치를 제공할 것으로 보인다. ICE와 동등한 수준의 가격경쟁력과 주행거리, Premium 또는 super car에 필적하는 낮은 무게중심 및 빠른 가속력, 그리고 향후 차량 자율 주행과 무인화(autonomous)가 가능한 solution을 제공할 수 있게 될 것이다.

전호진(全浩辰) LG화학 전지사업본부 자동차전지사업부 자동차전지개발센터 개발팀 팀장
1976년 1월 17일생. 2003년 연세대 화학공학과 졸업. 2005년 연세대 화학공학과 졸업(석사).
2005년~2018년 LG화학 전지사업본부 자동차전지사업부자동차전지개발센터 개발팀 책임연구원.
2018년~현재 LG화학 전지사업본부 자동차전지사업부자동차전지개발센터 개발팀 팀장.