

# 리튬 성장 안정화용 리튬 복합 소재

KRICT 한국화학연구원

연구팀명 에너지융합소재연구센터 김도엽 책임



# Contents

## 01 연구팀 소개

---

## 02 기술개발내용

---

1. 전체 컨셉
2. 세부기술내용
3. 실제실험내용

## 03 산업적 가치

---



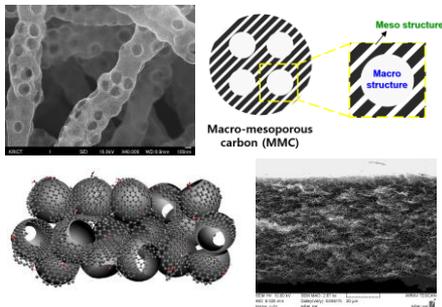
에너지융합소재연구센터  
김도엽 책임

## 고성능 고안전성 리튬이온전지 및 차세대 리튬이차전지 핵심 기술 개발

- 리튬-공기 전지용 공기극 소재 개발
  - 3차원 다공성 탄소 구조체 전극
- 고안전성, 고성능 코팅 분리막 소재 개발
  - 열수축 억제 및 리튬 이온 플럭스 제어
- 차세대 리튬 금속 기반 전지용 리튬 복합체 개발

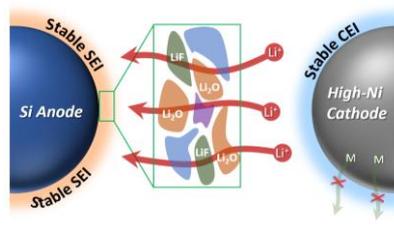
### 연구 분야

#### 3차원 다공 구조 전극 소재



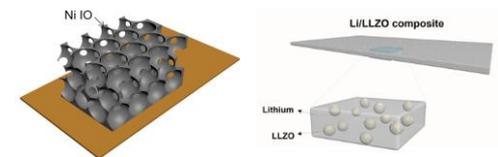
- 3차원 다공성 전극 소재

#### 고성능 리튬이온전지 전해액



- 실리콘 음극 안정화용 전해액 기술
  - 실리콘 음극 및 양극 표면 안정적인 SEI/CEI 형성을 위한 전해액 formulation

#### 차세대 리튬 금속 기반 전지용 소재



- 3차원 다공성 집전체 소재
  - Ni inverse opal 고비표면적, 다공성 구조체
- 리튬 성장 안정화 리튬 복합 음극 소재
  - 리튬/리튬이온전도성 소재 복합 음극
- 리튬 금속 성장 안정화용 코팅 분리막 기술

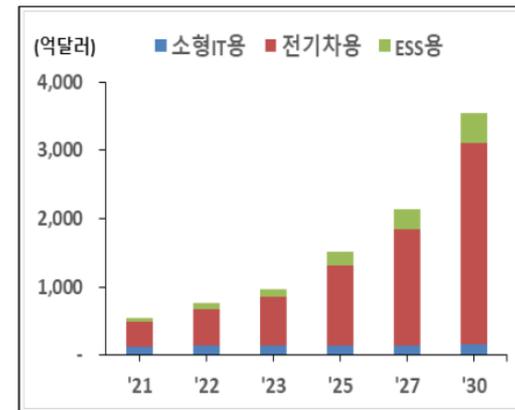
## [차세대 리튬 금속 기반 전지 필요성]

- LIBs are everywhere in our daily life~!!



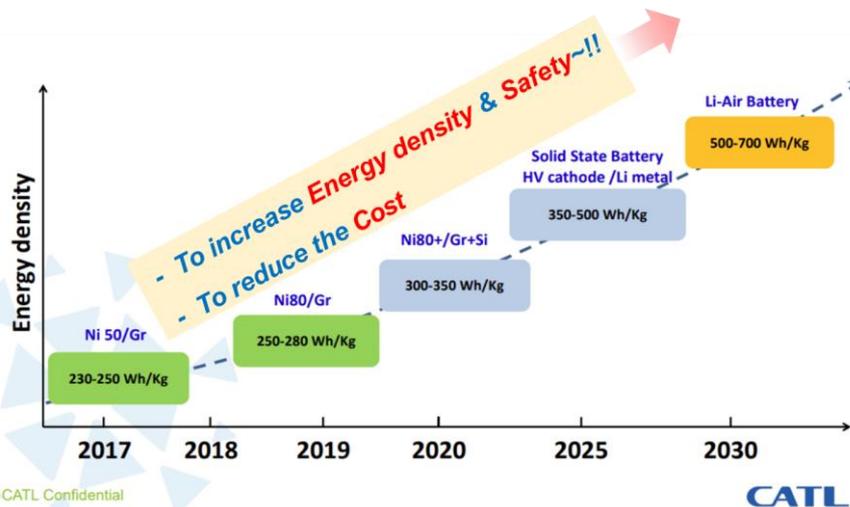
Google images

- 이차전지 시장 지속적 성장



SNE리서치(2022)

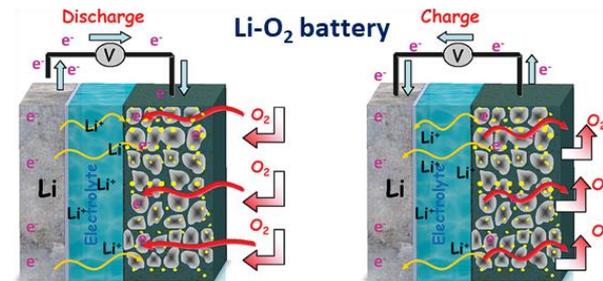
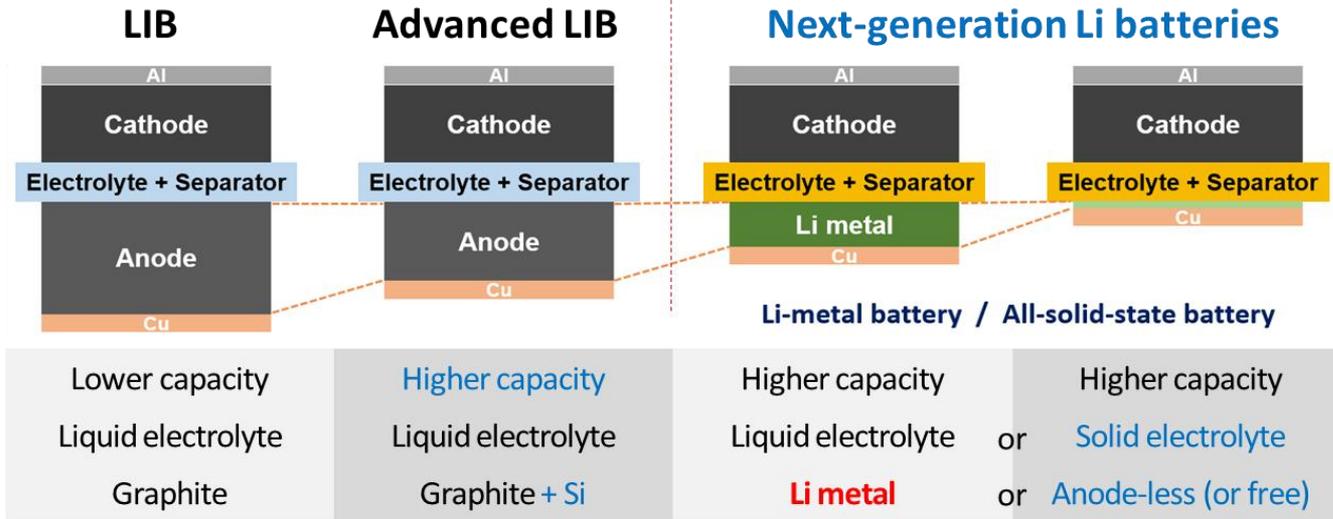
- 이차전지 시장의 지속적인 성장 예상
- 이차전지는 에너지밀도와 안전성을 높이고, 가격을 낮추는 방향으로 개발
- 현재의 리튬이온전지의 한계 도달  
→ 차세대 이차전지 시스템 개발 필요



CATL Confidential

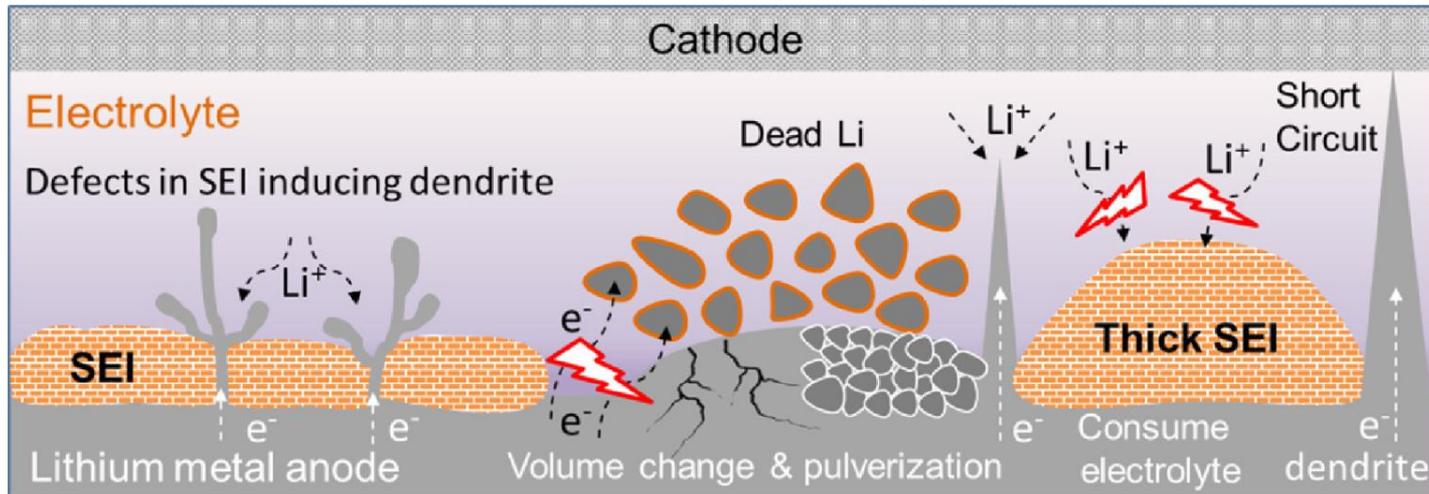
CATL

## [차세대 리튬 금속 기반 전지 필요성]



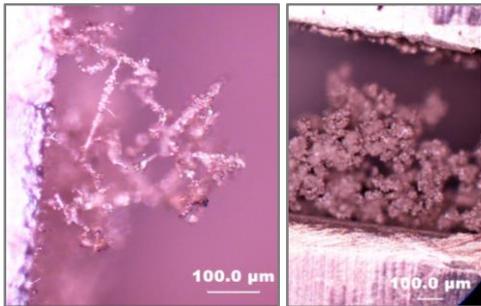
<b>Cathode</b>	S-cathode	Air-cathode
<b>Electrolyte</b>	Liquid electrolyte	Liquid electrolyte
<b>Anode</b>	<b>Li metal</b>	<b>Li metal</b>

## [리튬 금속 성장 안정화 필요성]



Wang et al., *J. Energy Chem.* **48**, 145 (2020).

★ 불균일한 리튬 이온 플럭스 → 리튬 덴드라이트 생성 ★

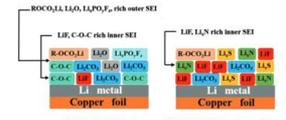


- 큰 폭의 전극 부피 변화 & "Dead Li" 생성 → 용량 감소
- 전해액 분해 → 두꺼운 피막 형성 → 성능 감소 → 전해액 고갈 → "sudden death"
- 분리막 관통 → 내부 단락 발생 → 화재 및 폭발

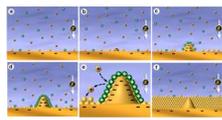
## [ 기존 리튬 성장 안정화 소재 및 기술 ]

### Electrolyte Engineering

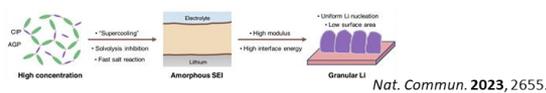
#### - Solvent/salt modification



#### - Functional additives

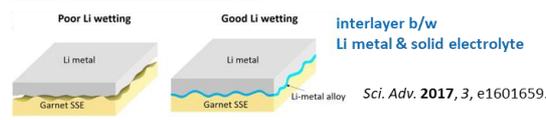


#### - High conc. electrolyte

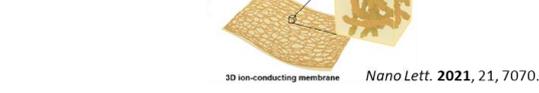


### Solid Electrolyte

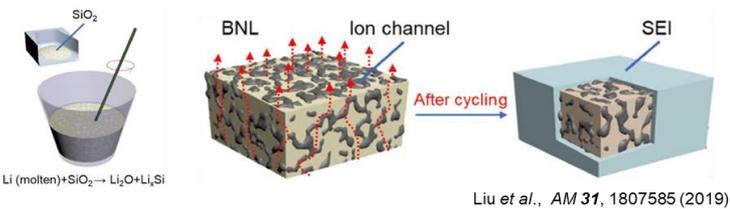
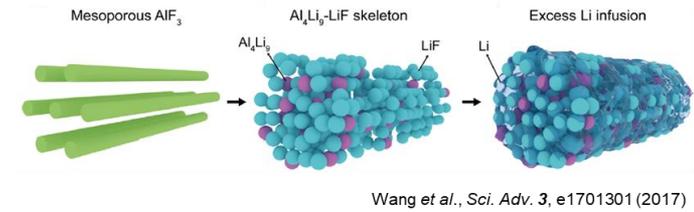
#### - Inorganic solid electrolyte



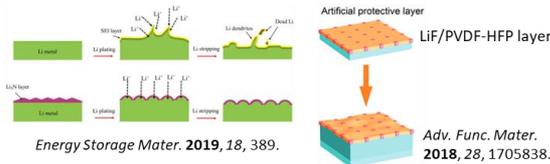
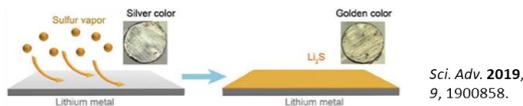
#### - Inorganic/organic hybrid electrolyte



### Lithium composites

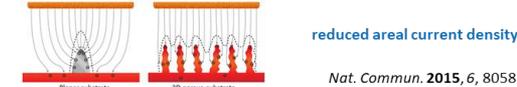


### Artificial SEI Layer

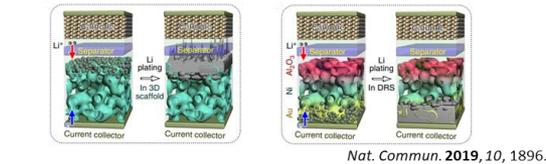


### 3D Li host

#### - High surface area structures



#### - Providing lithiophilic sites

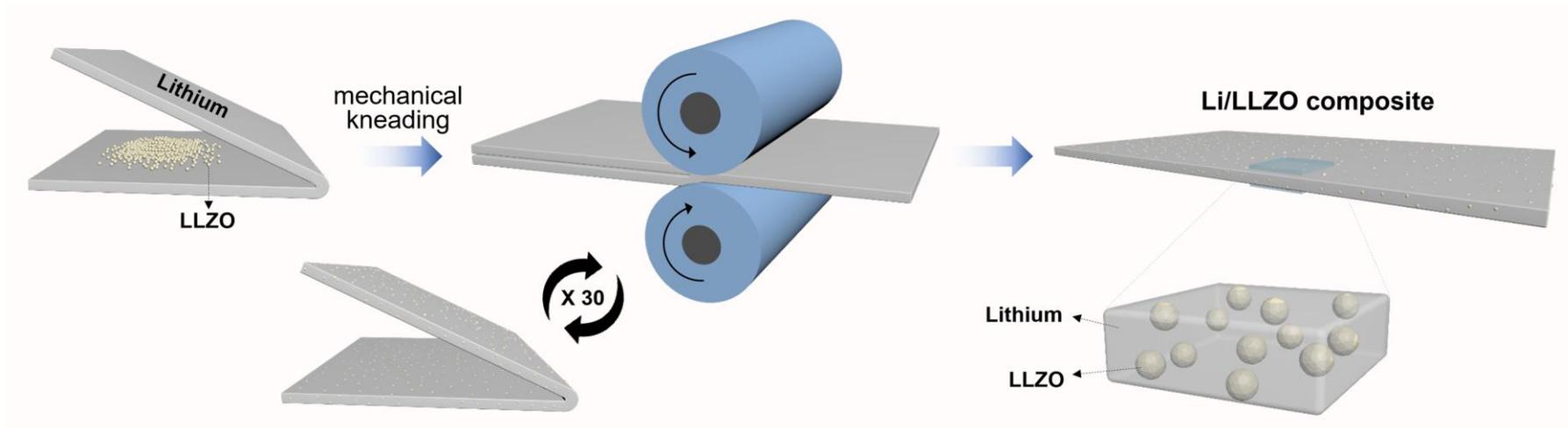


- 리튬 성장 안정화를 위해 다양한 전략이 시도
- 리튬 복합 소재는 리튬과 이종의 소재가 복합화 되어있는 소재
  - 리튬/리튬이온전도성 소재 → 리튬 성장 안정화 효과 보고
  - 반응으로 변환된 소재의 낮은 이온전도성 ( $\sigma = 10^{-6} \text{ S/cm}$ )

- 복합화 및 리튬과의 반응을 위해 가열 필요

### [Li/LLZO 복합 소재 제조]

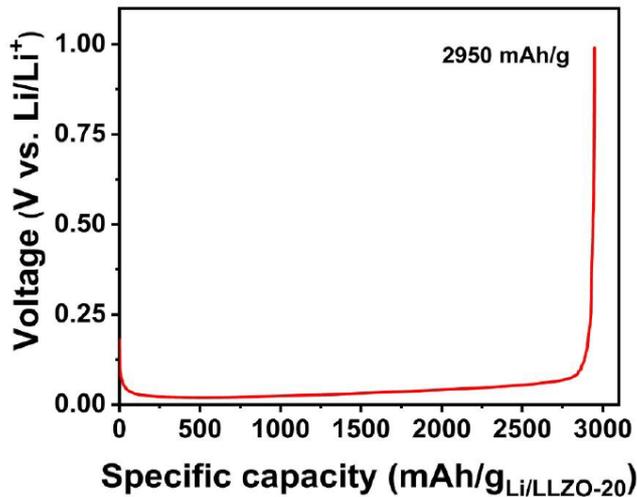
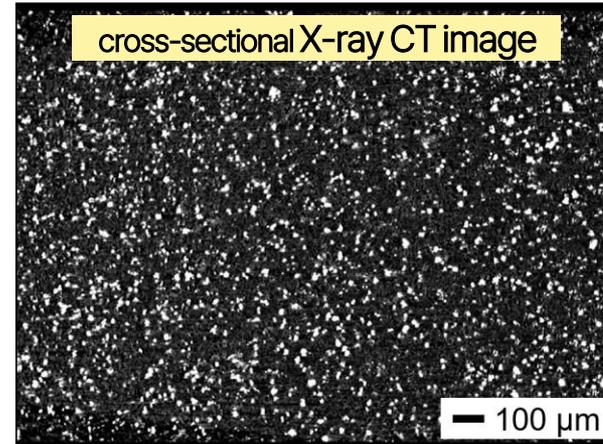
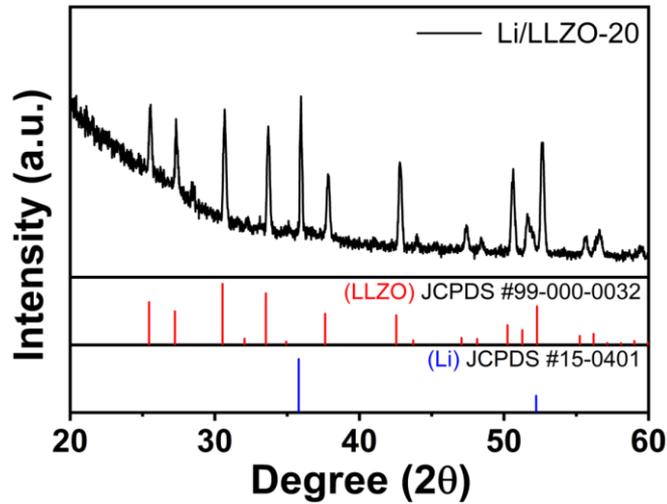
Al-doped LLZO ( $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,  $\sigma = 1 \sim 6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ )



- 이온전도도 높은 Garnet 구조 산화물 전해질 소재 사용
- 리튬 + LLZO → 기계적 반죽 30회 반복
  - 가열 필요 없음 (기계적 반죽으로 효과적 혼합)

- 매우 손쉬운 공정 / 대면적화 유리

## [ Li/LLZO 복합 소재 제조 ]

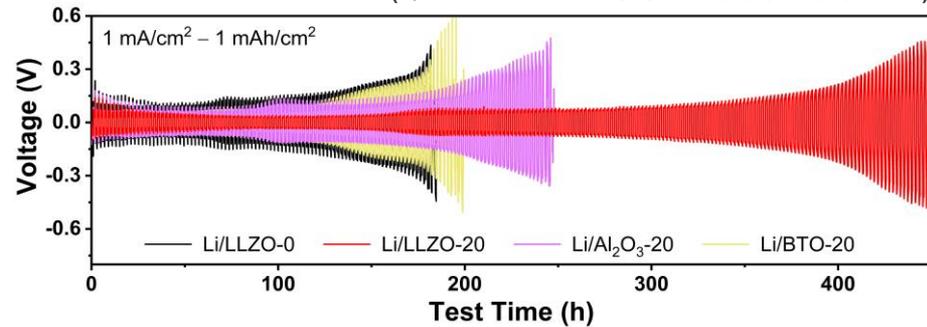
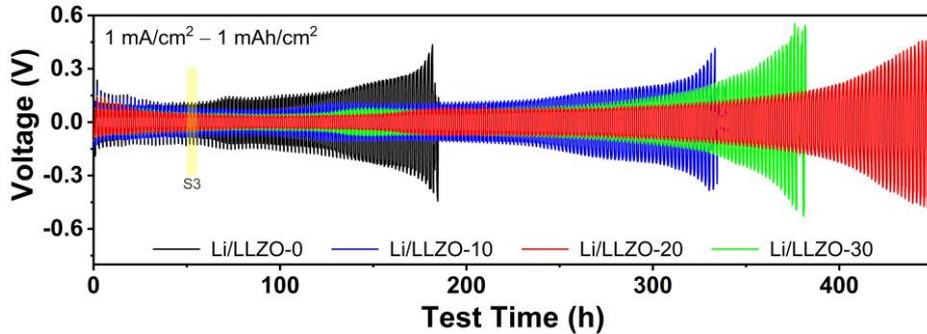


- 리튬 복합체 내 LLZO 입자 균일하게 분포
- ~3,000 mAh/g 리튬 복합체 용량 (Li: 3,860 mAh/g)

# 02 기술개발내용 - 3. 실제실험내용

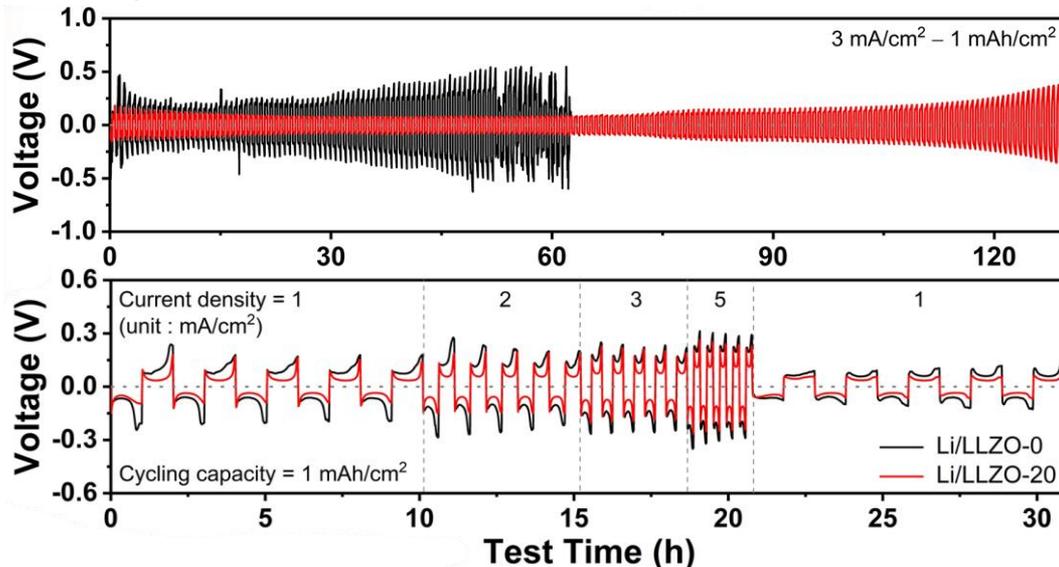
## [Li/LLZO 복합 소재 전기화학 특성 평가]

(Li/LLZO-0: LLZO 없이 리튬만 기계적 반죽 거친 샘플)

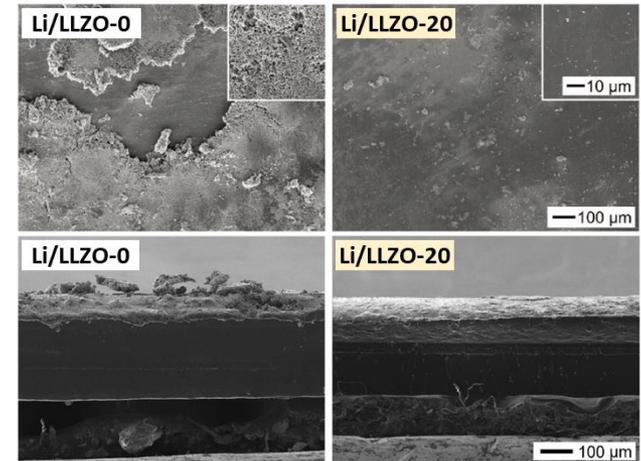


· 20 wt% LLZO 복합화 시 성능 가장 우수  
적

· 리튬이온전도성 소재와의 복합화가 리튬 성장 안정화에 효과

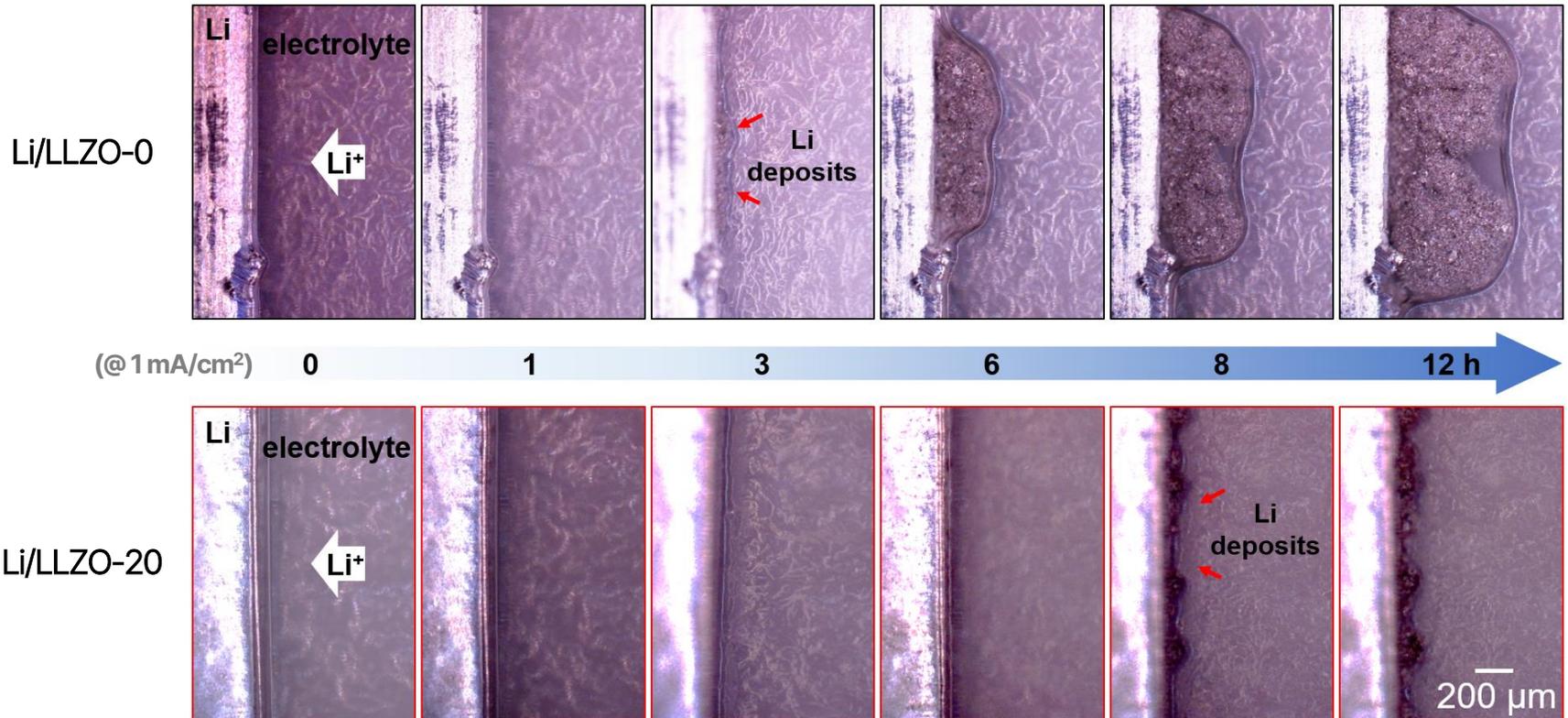


(After 10 cycle)



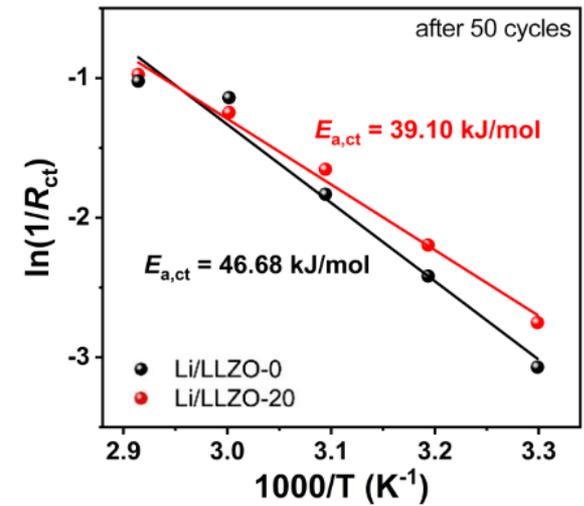
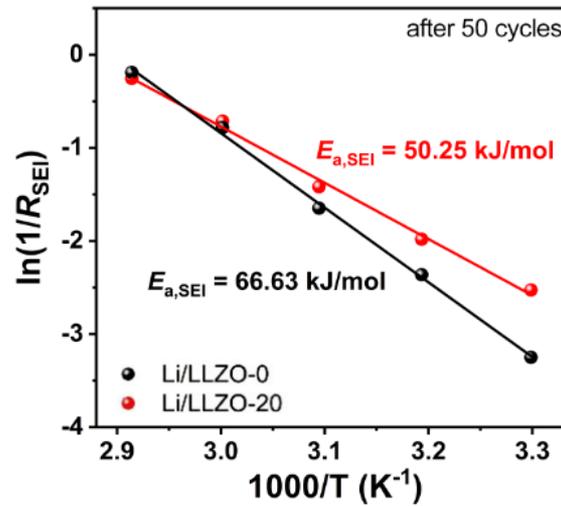
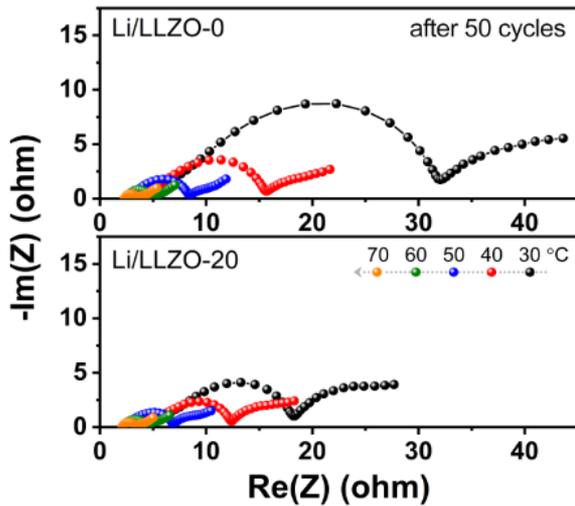
· Li-LLZO 복합 소재의 효과적인 리튬 성장 안정화

## [실시간 리튬 성장 거동 관찰]



· LLZO가 포함된 리튬 복합 소재 표면 **리튬 덴드라이트 성장 억제** & **고밀도 리튬** 층 형성

## [Li/LLZO 복합 소재 리튬 성장 안정화 메커니즘]

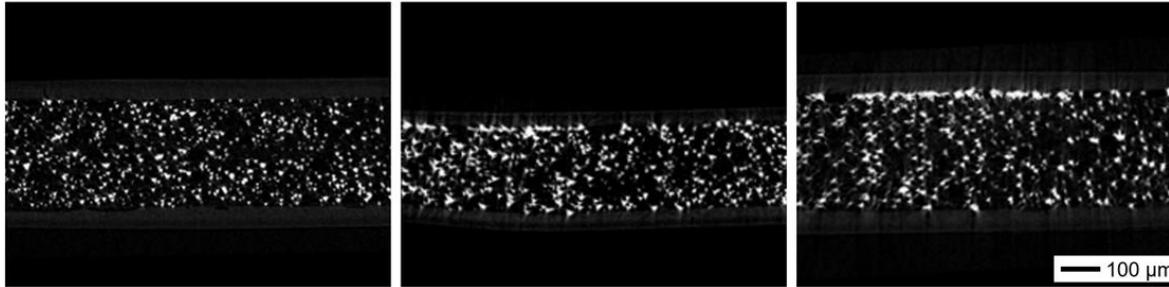


· LLZO가 포함된 리튬 복합 소재의 **낮은 계면 저항** & **낮은 활성화에너지**

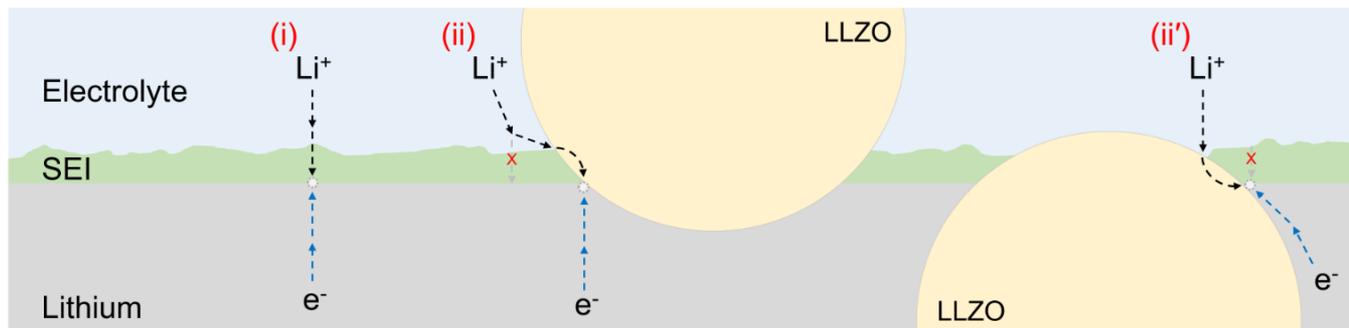
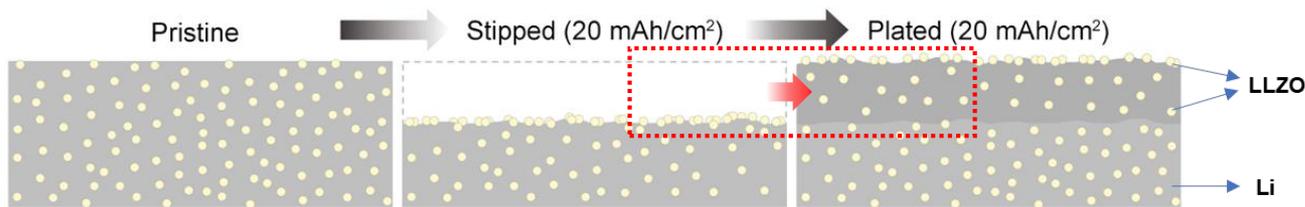
→ 서로 다른 전해액/리튬 음극 계면을 통한 리튬 이온 이동

→ LLZO 포함 리튬 복합 소재의 경우 상대적으로 **빠른 경로를 통한 리튬 이온 이동**

## [실시간 리튬 성장 거동 관찰]

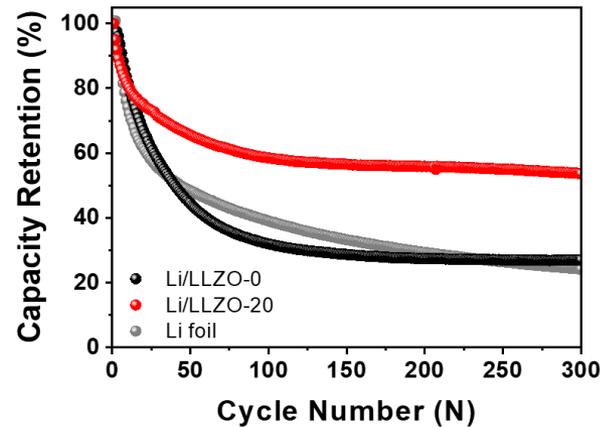
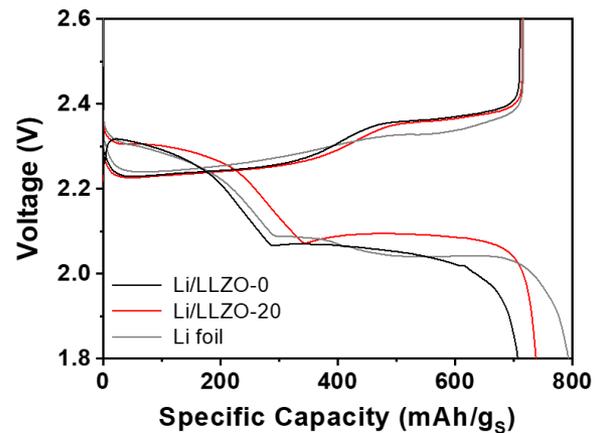
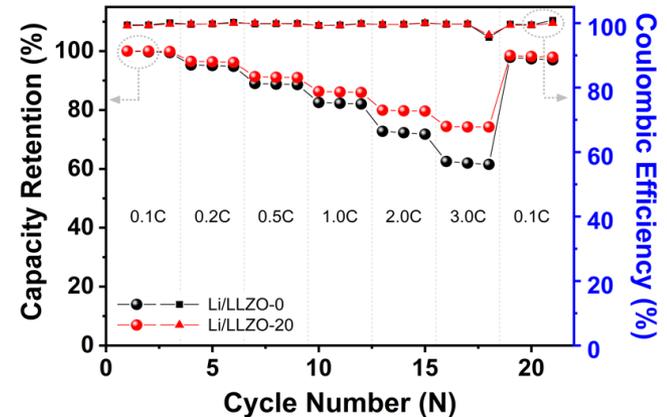
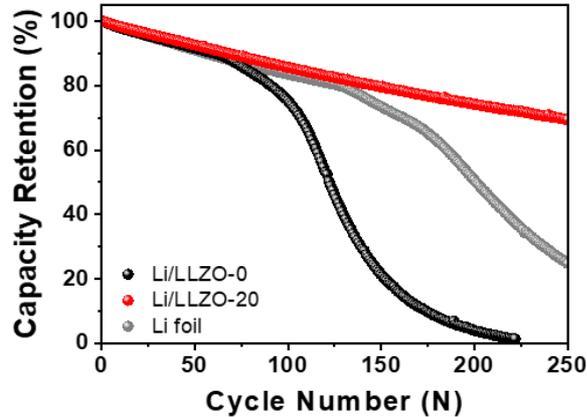
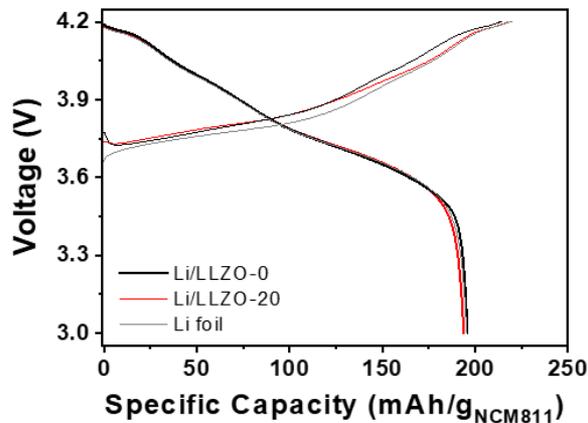


- LLZO 입자의 위로 이동  
→ 리튬 증착 시 **LLZO 입자를 들어올림**



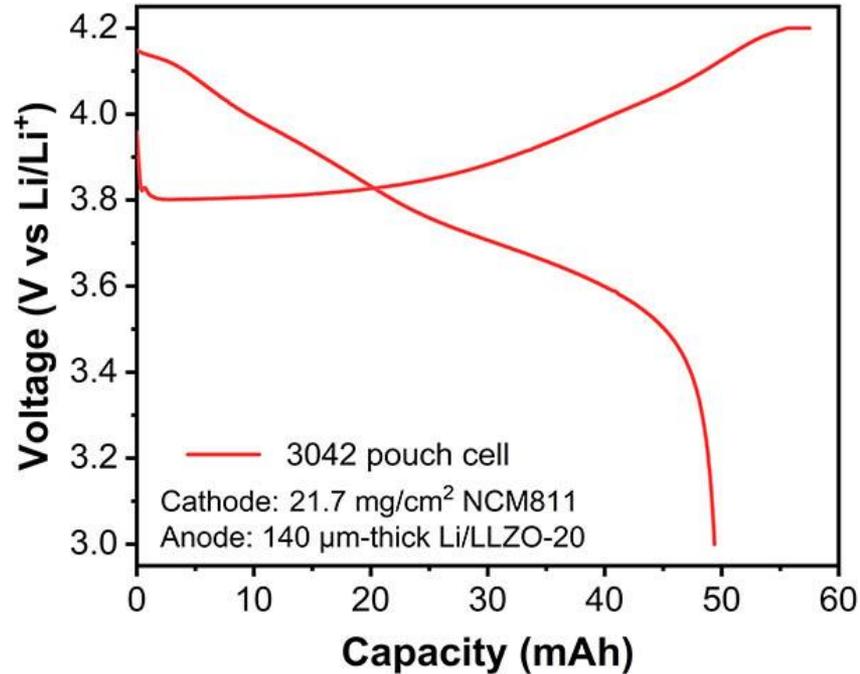
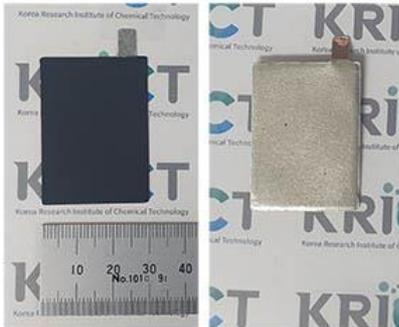
- SEI 성분 이온전도도  $< 10^{-6} \text{ S/cm}$  vs. LLZO 이온전도도  $\sim 10^{-4} \text{ S/cm}$  (에너지적으로 유리)
- LLZO를 통한 리튬 이온의 이동 경로 제안

## [리튬 복합 소재 리튬 금속 기반 전지 적용]



· 리튬 금속 전지 & 리튬 황 전지 적용 시 리튬 복합 음극의 안정적인 성장에 의해 **수명 특성 & 속도 특성 개선**

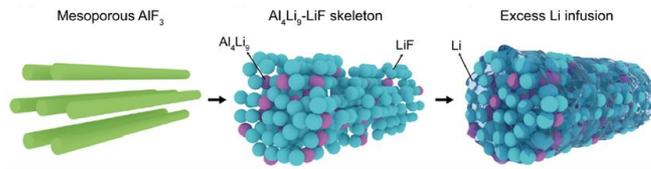
### [ 리튬 복합 소재 대용량 / 대면적 파우치 셀 적용 ]



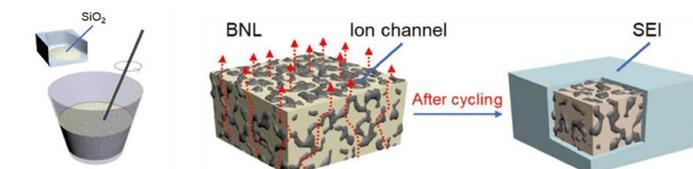
- 삼원계 NCM 양극 로딩 ↑, 리튬 복합 소재 두께 ↓, **3042 파우치 셀** 적용 시 안정적인 충방전 거동 보임  
→ 대용량 / 대면적 셀 적용 가능성 확인

# 03 산업적 가치 – 이번 성과가 기존과 다른 점은?

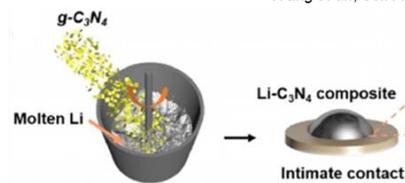
## [기존 리튬 복합 소재와 다른 점 / 나은 점]



Wang et al., *Sci. Adv.* 3, e1701301 (2017)



Liu et al., *AM* 31, 1807585 (2019)

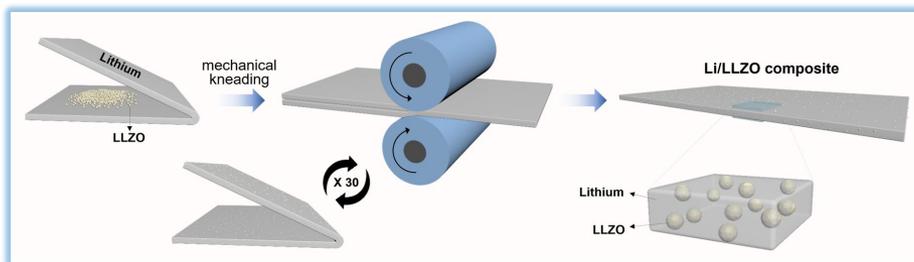


Huang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 59, 3699 (2020)



$Al_2O_3 + Li \rightarrow$  thin Li-Al-O layer

Fan et al., *AEM* 8, 1802350 (2018)



· 용융 리튬 사용 X, 대면적화 유리한 손쉬운 공정

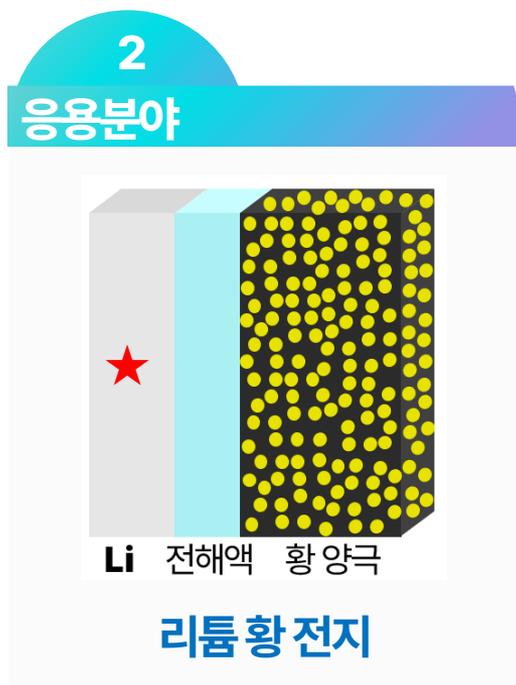
· 리튬이온전도도

$$LiF / Li-Al-O / Li_3N / Li_xSi = \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$$

리튬 가열 없이 매우 손쉬운 방법을 통해 제조된  
리튬 복합 소재의 효과적인 리튬 성장 안정화

## 차세대 이차전지 음극 응용

- 리튬을 음극으로 사용하는 **차세대 이차전지\* 음극**으로 적용 가능  
(\*리튬 금속 전지, 리튬-황 전지, 리튬-공기 전지, 리튬 금속 전고체 전지 등)
- 리튬 덴드라이트 형성 억제를 통해 전지의 **안전성 향상에 기여** 할 수 있음



# 03 산업적 가치 - 실용화를 위한 과제는?

