

부산대학교 에너지저장시스템 및 나노소재 연구실

박민준

주 소 부산광역시 금정구 부산대학교 63번길 2 부산대학교 삼성산학협력관

전 화 051-510-3184

E-mail mjpark@pusan.ac.kr

홈페이지 <https://pmjdotcom.webnode.page/>

1. 연구실 소개

부산대학교 에너지저장 시스템 및 나노소재연구실(Energy Storage System and Nanomaterial, ESSN)은 차세대 이차전지의 소재와 시스템 개발 통해 전지 수명 안정성과 에너지 밀도를 향상시키는 것을 목표로 하고 있습니다. 본 연구실은 2020년 3월 연구를 시작하여, 현재 1명의 박사과정, 2명의 석박통합과정, 5명의 석사과정 연구원 및 3명의 학부 연구생으로 구성되어 있습니다. 연구원들은 레독스 플로우 배터리(redox flow battery, RFB) 및 아연-공기 전지를 연구하는 차세대 이차전지 팀과 양극 소재 합성, 리튬 금속 음극(lithium metal anode, LMA)을 연구하는 리튬 전지 팀 중 하나에 소속되어 관련 연구를 진행하고 있습니다.

주요 연구 주제로는 바나듐 전해액의 가역성 및 반응 속도 향상을 위한 카본 펠트 전극의 개질, 수계 아연-기반 하이브리드 RFB의 아연 덴드라이트 저감을 위한 카본 펠트 전극 개질 및 고전압 장수명 수계 아연-기반 하이브리드 RFB 달성을 위한 망간 양극 전해액의 가역성 향상을 위한 첨가제 개발을 수행하고 있습니다. 최근에는 친환경적인 에너지 저장 소자로 각광받는 아연-공기 전지의 공기극 촉매 합성하는 차세대 연구뿐만 아니라 리튬 이온 전지의 양극 소재 및 장수명 리튬

금속 음극을 개발하고 파우치로 제작하여 평가하는 산업 밀착형 연구까지 수행하고 있습니다. 연구실 구성원들끼리 서로의 결과에 대해 논의하여 연구를 발전시키고 있으며 타 연구실 및 연구기관과도 활발히 교류하며 연구를 수행하고 있습니다.

2. 주요 연구내용 소개

(1) 바나듐 양극용 탄소 전극 개질

바나듐 전해액은 긴 수명과 우수한 효율로 RFB 시스템에서 가장 산업화에 가까운 대표적인 전해액 중 하나입니다. 그러나 바나듐 전해액에 대한 탄소 전극의 낮은 가역성과 느린 반응 속도는 전기화학적 성능을 악화시킵니다. 현재까지 탄소 기반 물질에 금속 코팅, 금속 산화물 코팅, 질소 도핑 및 식각 등 탄소 전극의 개선을 통해 바나듐 레독스 컵의 전기화학적 성능을 향상시킨 많은 연구들이 소개되었습니다. 특히, 금속 산화물은 표면의 풍부한 산소 작용기로 인해 전극의 젖음성을 향상시킬 수 있고, 활물질에 대한 많은 활성화 반응 장소를 제공한다고 알려져 있습니다. 현재까지 수많은 단일 금속 산화물에 대한 연구가 이루어졌으나, 단일 금속 산화물보다 더 높은 촉매 활성을 나타낼 수 있는 이원 금속 산화물에 대한 개발이 더욱 필요합니다.

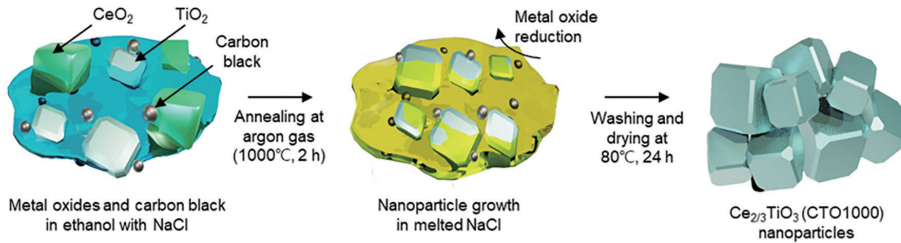


그림 1. CTO 전기 촉매 제작 공정 도식화

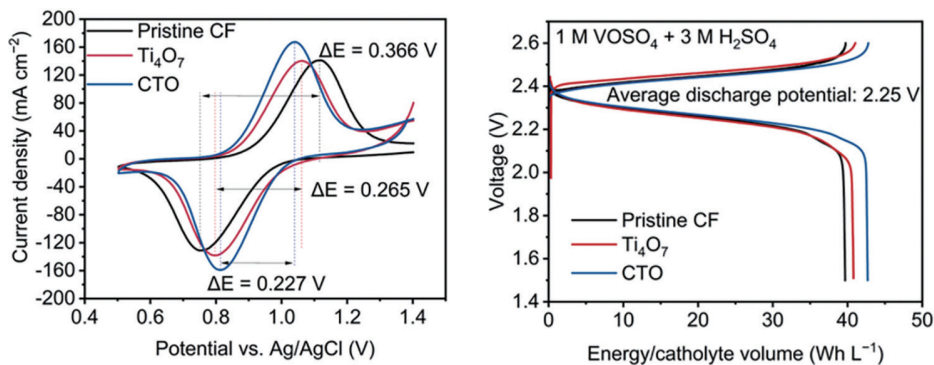


그림 2. 카본 펠트, 티타늄 산화물 촉매 및 CTO 촉매의 순환 전류 전압법 및 전압 곡선

(1-1) 바나듐 음극용 탄소 전극 개질

본 연구팀은 니켈과 비스무트의 독립적인 탄소 열 환원 반응을 이용하여 카본 펠트 전극의 식각 및 Bi 전기화학적 촉매 코팅을 동시에 함으로써 바나듐 음극의 가역성 및 반응 속도를 향상시켰습니다. 니켈과 비스무트에 의해 식각된 카본 펠트 (etched carbon felt by nickel-bismuth, NB-ECF)의 넓은 표면적은 활성 영역과 카르복실기(carboxyl group)를 크게 증가시켰으며 금속상의 Bi 촉매가 반 내장되어 존재했습니다. 활성 영역의 증가는 mass transfer를 향상시키고 카르복실기는 V^{3+} 이온들의 흡착을 도와 전자 저항을 줄여주었을 뿐만 아니라 반 내장된 Bi 촉매는 BiHx 중간체를 형성하여 비가역적 수소 발생 반응을 억제함으로써 바나듐 전해액에 대한 우수한 가역성을 제공하였습니다. 그 결과 NB-ECF를 적용한 V-Mn RFB는 20 mA cm^{-2} 에서 50 주기 동안 85.7%의 에너지효율을 보였습니다.

(1-2) 바나듐 양극용 탄소 전극 개질

본 연구팀은 간단한 용융염 합성법을 이용하여 이중 페로브스카이트(perovskite) 구조로 알려진 이원계 세륨 티타늄 산화물($\text{Ce}_{2/3}\text{TiO}_3$, CTO)을 합성하였습니다 (그림 1). CTO전극의 비율과 열처리 온도를 조절하여 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}^{2+}$ 산화-환원 반응에 대한 촉매의 성능을 평가하였습니다. 그 결과, 티타늄 산화물이 과량으로 존재하는 비화학양론적 전구체 비율에서 가장 우수한 성능을 보이는 촉매가 합성되었습니다. 순환 전류 전압법(cyclic voltammetry) 시험 결과, 촉매가 적용된 전극은 기존의 전극보다 약 20% 개선된 피크 전류 밀도를 보여주었습니다. 또한, 약 38% 개선된 피크 분리 전압을 보여주었습니다. 최종적으로 촉매는 Zn-V RFB의 양극에 적용되었으며, 20 mA cm^{-2} 의 전류밀도에서 42.68 Wh L^{-1} 의 높은 에너지 밀도와 90.3%의 높은 전압 효율을 보여주었습니다 (그림 2). 이는 페로브스카이트 구조의 다양한 구조 결함들에 의한 것으로 밝혀졌습니다. CTO 전기 촉매에서 A-site 결핍 및 세

륨 이온의 낮은 산화수는 높은 농도의 산소 결손을 발생시켜 바나듐 이온의 흡착 및 전자 전달 성능을 향상시키는 것으로 나타났습니다.

(2) 수계 아연-기반 하이브리드 RFB

아연 금속은 매장량이 풍부하여 상대적으로 공급이 안정적이고 비용이 낮을 뿐만 아니라 수계 전해액을 사용할 수 있어 환경 친화적이며 안전성이 우수하여 차세대 에너지 저장 소재로 각광받고 있는 물질입니다. 특히 수계 아연-기반 RFB는 액체-액체 산화-환원 반응만 존재하는 일반적인 RFB와 달리 아연 음극이 증착 및 용출의 전기화학 반응을 하는 하이브리드 시스템이다. 또한, pH 값에 따라 산화-환원 전위가 변하는 특성을 가지고 있어, 산성 또는 중성 환경의 Zn/Zn^{2+} 커플의 산화-환원 전위(-0.76 V vs. SHE)보다 알칼리성 매질에서의 $\text{Zn}/[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 커플이 더 낮은 음전위(-1.216 V vs. SHE)에서 반응하여, 고전압 수계 RFB 설계에 용이합니다. 따라서 많은 연구기관에서 아연-철(1.99 V), 아연-세륨(2.4 V) 및 아연-퀴논(2.0 V) 등 다양한 고전압 수계 아연-기반 하이브리드 RFB 시스템들을 보고하였습니다. 하지만 알칼리성 전해액에서 두드러지는 아연의 수지상 성장은 내부 단락을 야기하여 수계 아연-기반 하이브리드 RFB의 수명 특성을 저하시키는 한계가 존재합니다.

(2-1) 아연 음극 덴드라이트 저감

아연 수지상 문제를 해결하기 위해 본 연구팀은 새로운 연속 흐름 전기 금속 합성 방법을 도입하여 주석 및 구리 통합 카본 펠트(Sn and Cu integrated carbon felt, SCCF)를 제작하였습니다. DFT 계산에서 개별로 존재하는 주석과 구리 입자가 Cu-Zn 등의 원치 않는 합금의 형성을 억제하고 아연을 강하게 흡착함과 동시에 아연 수지상 성장을 억제할 수 있음을 확인했습니다(그림 3). 아연 대칭 플로우 배터리 평가에서, SCCF 전극은 아연 핵 형성 과전압을 낮추고 균일한 아연 전착을 유도하여 아연 수지상 성장을 억제하여 기존의 카본 펠트 전극보다 75% 향상된 사이클 안정성을 보였습니다. $\text{VO}^{2+}/\text{VO}^{3+}$ 양극전해액과 $\text{Zn}/[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 음극 전해액을 쌍으로 하고, 이중 멤브레인이 적용된 하이브리드 Zn-V RFB는 40 mA cm^{-2} 에서

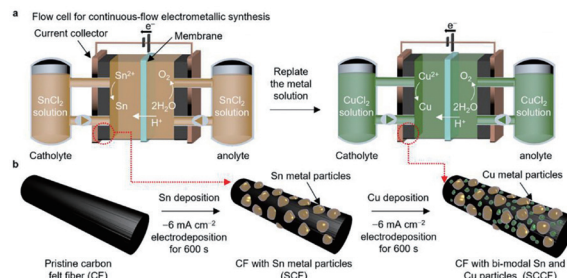


그림 3. 금속 전착을 위한 연속 전기화학 전착 시스템 [1]

2.31 V 이상의 높은 평균 전압을 제공했습니다. 최종적으로 SCCF 전극은 하이브리드 Zn-V RFB에서 100사이클 동안 높은 쿨롱 효율(>99.9%), 에너지 효율(평균: 92.6%) 그리고 전압 효율(평균: 92.3%)을 달성했습니다.

(2-2) 망간 양극 전해액 가역성 향상

산성 기반 $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$ 양극 레독스 커플의 산화-환원 전위(1.228 V vs. SHE) 및 2전자 전달 반응은 고전압 수계 아연-기반 하이브리드 RFB용 양극 전해액으로 적합한 특성입니다. 하지만, 양극 전해액에서 비가역적으로 석출된 MnO_2 는 수계 아연-기반 하이브리드 RFB의 사이클 안정성을 저해할 수 있으며, 이는 해결되어야 할 문제입니다. 본 연구팀은 가역적인 $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$ 반응을 위해 MnO_2 구조에서 도펀트로 작용하는 Ni^{2+} 과 Mg^{2+} 금속 이온성 촉매(metal ionic catalysts, MIC)를 양극 전해액에 첨가하여 전자 수송을 위한 활성 산소 결손을 제공했습니다. 또한, 탄소 열 환원 합성을 사용하여 비스무트 나노 입자가 내장된 카본 펠트(bismuth nanoparticle embedded carbon felt, BCF)를 양극 전해액에 사용했습니다. 유도 결합 플라즈마 광 방출 분광법(ICP-OES)에서 MIC와 BCF의 복합 촉매 효과는 MnO_2 의 가역성을 향상시킴을 확인했습니다(그림 4). MIC와 BCF가 적용된 하이브리드 Zn-Mn RFB는 20 mA cm^{-2} 에서 2.52 V의 높은 셀 전압을 제공했으며, 150 사이클 동안 88.3%의 에너지 효율을 유지하였습니다.

(3) 아연-공기 전지

아연-공기 전지는 음극으로 에너지 밀도가 높은 아연($\sim 1,360 \text{ Wh kg}_m^{-1}$)을, 양극으로 공기 중의 풍부한 산소를 이용

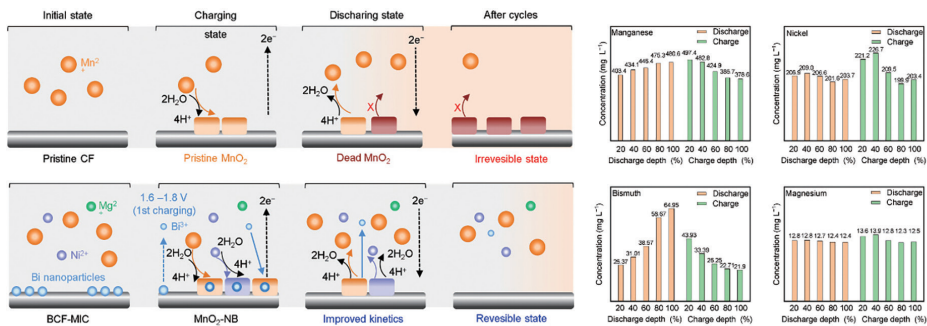


그림 4. Mn²⁺/MnO₂ 증착 및 용해 메커니즘의 도식화 및 ICP-OES 결과 [2]

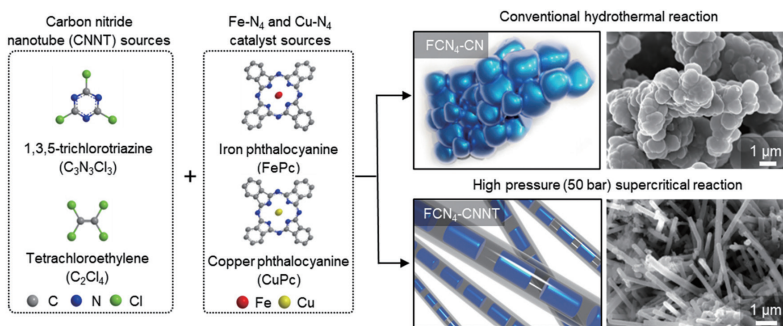


그림 5. 철/구리 질화탄소 입자(FCN₄-CN) 및 FCN₄-CNNt의 합성 공정 도식화 [3]

하여 에너지를 생산하므로, 전기차에 사용되는 리튬이온 배터리보다 약 5배 이상 많은 에너지를 저장할 수 있습니다. 뿐만 아니라 저렴하면서 폭발 위험도가 낮아 차세대 전지로 주목받고 있습니다. 그러나 아연-공기 전지의 양극 반응인 산소 환원 반응(ORR)과 산소 발생반응(OER)의 느린 반응 역학 때문에 실제 에너지 밀도가 제한됩니다. 해결책으로 ORR과 OER 반응 속도를 높여주는 이중 기능성 촉매가 필요하지만, 기존의 귀금속 촉매들(Pt, Ru 및 Ir)은 가격이 비싸기 때문에 낮은 비용과 높은 수율로 이를 대체할 수 있는 새로운 촉매 개발이 필요한 실정입니다.

본 연구팀은 고압 초임계 반응을 통해 질화탄소 나노튜브(CNNt)를 철 프탈로시아닌(FePc) 및 구리 프탈로시아닌(CuPc) 나노로드와 합성해, CNNt 내부에 Fe-N₄ 및 Cu-N₄ 이중 원자 촉매가 원자적으로 분산돼 존재하는 철/구리 질화탄소 나노튜브(FCN₄-CNNt)를 개발했습니다 (그림 5,6). 질소가스

를 사용한 벤젠을 초임계 유체의 제로 표면 장력, 고속 확산성 그리고 높은 용매화에 기인하여 전이금속이 탄소 나노튜브에 잘 충전되어 고순도의 FCN₄-CNNt를 확보했습니다. FCN₄-CNNt의 이중 기능성 촉매 효과를 확인하기 위한, 방전 심도(DOD, ~1.0%) 평가에서, FCN₄-CNNt를 사용한 아연-금속 전지는 100 주기 후 Pt/C와 IrO₂ 촉매 혼합물의 과전압(885 mV)보다 매우 낮은 617 mV를 기록했으며, 190 주기 후에도 709 mV의 과전압과 72.3%의 에너지 효율을 유지했습니다.

본 연구에서 주목할 점은 in situ XAS 분석을 통해 CNNt 내부에 새롭게 생성된 배위의 측면에서 이중 기능성 ORR 및 OER 활동을 연구한 내용입니다. XANES 스펙트럼에서 Fe(II) 피크의 강도는 ORR영역에서 증가(산화)하고 OER 공정동안 회복(환원)되는데, 이는 전기 촉매 작용 동안 Fe-N₄ 활성 자리의 철 이온의 가역적 산화-환원 반응을 의미합니다. 대조적으로

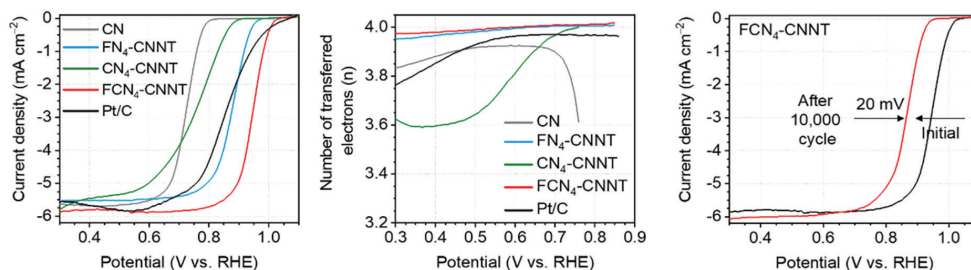


그림 6. 촉매별 산소환원 특성, 전자 이동 특성 및 FCN₄-CNNT 촉매의 내구성 평가

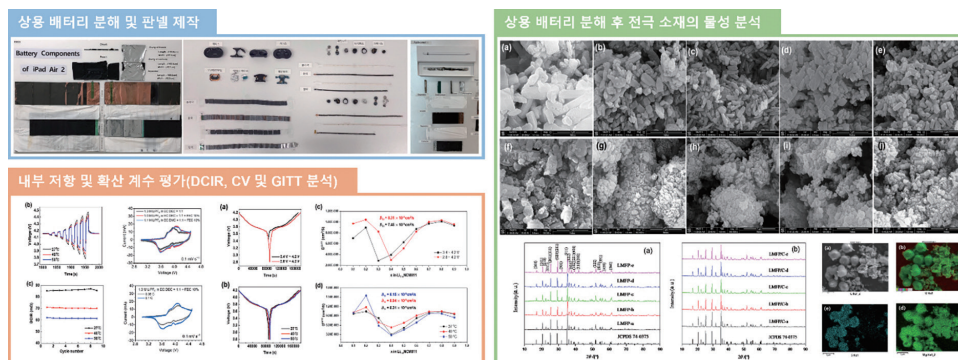


그림 7. 상용 리튬 이온 전지 분해 및 분석 결과

Cu(II) 피크의 강도는 ORR 영역에서 감소(환원)하고 OER 공정 동안 회복(산화)함을 보였습니다. 이는 FCN₄-CNNT의 내부에 원자적으로 존재하는 Fe-N₄ 및 Cu-N₄ 자리가 촉매 효과의 기원임을 나타내며, Fe(II)과 Cu(II)가 서로 반대 가역적인 산화환원 메커니즘을 통해 효율적인 이중 기능성 산소 활동이 가능함을 의미합니다.

(4) 리튬 이온 전지

리튬 이온 전지는 양극, 음극, 전해질 그리고 분리막으로 구성되며, 양극에 있는 리튬을 음극에 화학에너지로 저장해 두었다가 필요시 전기에너지로 사용할 수 있는 소자입니다. 현재 스마트폰, 노트북, 무인 비행기(drone) 및 전기차 등 다양한 산업에서 사용되고 있습니다. 리튬 이온 전지는 사용되는 장치에 따라 요구되는 출력과 용량이 변화하게 됩니다. 본 연구팀은 소형 장치(전자 펜, 무선 이어폰 및 전자 담배), 중형 장치

(스마트 폰, 태블릿 및 노트북) 그리고 고출력 장치(무인 비행기) 등에 사용되는 다양한 배터리를 분해하고 분석하는 연구를 수행하고 있습니다(그림 7).

리튬 이온 전지는 에너지 밀도가 높아질수록 배터리가 차지하는 무게와 공간이 줄어들어 전기차의 주행 가능 거리가 늘어난다는 장점이 있습니다. 리튬 이온 전지의 에너지 밀도는 전압(양극과 음극의 전위 차)과 용량의 곱으로 계산되므로, 음극의 전위가 낮을수록, 양극의 전위가 높을수록 그리고 활물질의 비 용량이 높을수록 에너지 밀도가 증가합니다. 본 연구팀은 NCM 양극 활물질의 구조에 과량의 리튬이 들어있는 리튬 과잉 산화물(Li rich layered oxide)을 합성하고, 최종적으로 산업과 밀접한 파우치 형 전지로 제작합니다(그림 8). 실제 산업에 사용되는 리튬 이온 전지의 환경과 유사하게 제작하기 위해 슬러리의 점도 측정, 전극의 전위차 적정, 화성 공정 그리고 디가싱 공정을 거치며, 최종적으로 리튬 과잉 산

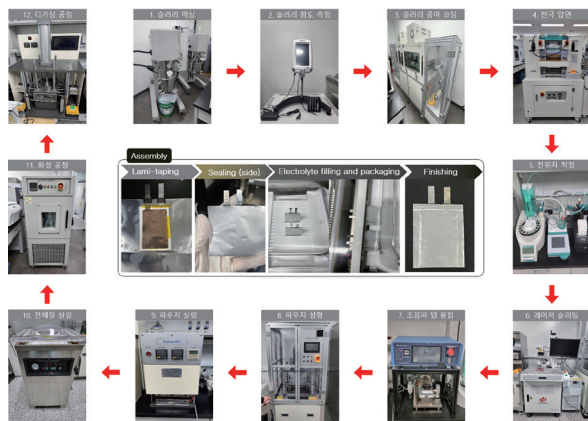


그림 8. 파우치 셀 장비들과 제작 공정

화물의 문제점인 활성산소(전해액을 분해하고 탄소 가스를 발생시킨다)의 발생 원인을 분석하고 있습니다.

(5) 리튬 금속 전지

리튬 금속 전지의 음극으로 사용되는 리튬은 기존 음극 소재들보다 반응 전압이 낮고 이론 용량이 높아, 리튬 이온 전지(200-300 Wh L⁻¹)보다 높은 1,200 Wh L⁻¹의 에너지 밀도를 제공할 수 있어 차세대 전기화학 소자로 재조명 받고 있습니다. 일반적으로 구리 집전체에 리튬을 전착하거나 용융 리튬을 코팅하여 제작된 전극을 리튬 금속 전지용 음극으로 사용하지만, 구리 집전체는 리튬 친화성(lithiophilicity)이 열악하기 때문에 불균일한 리튬 핵 형성을 유발합니다. 이는 국소 전류 밀도(local current density)와 불균일한 리튬 이온의 흐름(Li⁺ flux)을 형성하여 리튬의 수지상 성장을 가속시키고 리튬 금속 전지의 수명 특성을 저하시키는 원인이 됩니다. 해결책으로 리튬친화성이 우수한 환원 그래핀 산화물(rGO), 맥신(MXene), 금속-유기 프레임워크(MOF) 및 공유 결합성 유기 프레임워크(COF)를 골조체(scaffold)로 사용하여 수명 안정성을 크게 향상시킨 연구들이 많이 보고되었지만, 이들은 산업에 적용하기 어렵다는 한계가 존재합니다.

(5-1) 구리 집전체의 리튬친화성 향상

본 연구팀은 구리 집전체의 리튬친화성을 향상시키기 위해

플라즈마 증착을 통해 세라믹 층을 구리 호일 위에 형성하는 연구를 수행하고 있습니다. 세라믹이 증착된 구리 호일에 리튬을 전착하여 음극을 제작하였습니다. 리튬을 전착 시킬 때, 리튬 핵 형성 과전압이 일반적인 구리 호일의 리튬 핵 형성 과전압보다 크게 감소하여 리튬이 더 균일하게 증착된 것을 확인했습니다. 대칭셀 평가(1 mA cm⁻² 및 1 mAh cm⁻²)에서도 세라믹을 증착한 구리 집전체를 사용하여 제작된 음극은 250 주기 동안 안정적인 리튬의 도금 및 박리를 반복했습니다. 더 나아가 세라믹을 증착층에 용융 리튬을 코팅하여 음극을 제작하였으며, 세라믹 증착층과 리튬이 합금을 형성하는 것을 확인했습니다. 이러한 합금은 Li₂CO₃ 형성을 억제하여 대칭셀 평가에서 500 주기 동안 낮은 과전압이 유지되었습니다.

(5-2) 구리 집전체의 구조적 설계

리튬의 고유한 특성으로 인해 사이클 도중 발생하는 리튬의 부피 팽창은 고체 전해질 계면에 균열(crack)을 형성하여, 리튬과 전해질 사이의 지속적인 부반응을 유발하여 전해질을 소모합니다. 더 나아가 고립된 리튬(dead Li)을 형성하여 용량의 감소가 발생합니다. 불가피한 내부 응력 변동을 수용하기 위해 레이저와 3D 프린팅을 활용한 구리 집전체의 구조적 설계에 대한 연구가 많이 이뤄졌지만, 이들의 높은 비용과 낮은 생산성은 해결되어야 할 문제입니다. 본 연구팀은 니켈 메쉬를 활용하여 용융 리튬이 코팅된 구리 호일에 양각 패턴(embossed pattern)이 형성된 음극을 제작했습니다. 양각 패턴에 의해 제공된 국부적인 3차원의 구조는 표면적과 접착력(adhesion)을 증가시켜, 균일한 전류 밀도를 형성하였으며 기계적 안정성을 향상시켰습니다. 대칭셀 평가(1 mA cm⁻² 및 1 mAh cm⁻²)에서, 양각 패턴이 존재하는 리튬 금속 음극은 매우 안정된 전압 거동을 보였습니다.

3차원 구조의 구리 집전체(메쉬, 폼, 거즈 및 코일)는 넓은(spacious) 구조와 우수한 기계적 안정성에 기인하여, 국소 전류와 리튬의 부피 변화를 균질화해 리튬 금속 전지의 수명 특성을 향상시켰습니다. 하지만 3차원 구조체를 사용한 LMA는 집전체의 고유한 두께(>240 μm)에 의해 에너지 밀도의 손실이 발생하기 때문에 실제 산업에 적용이 제한됩니다. 본 연구팀은 구리 메쉬의 두께를 70 μm로 압연한 뒤 용융 리튬을 코팅

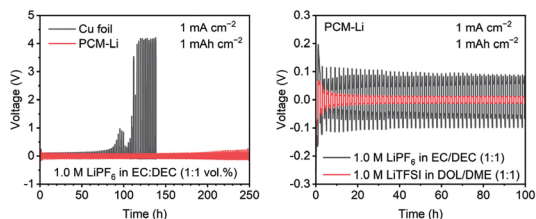


그림 9. 구리 호일과 PCM-Li의 대칭셀 평가 및 PCM-Li의 전해질별 특성

하여 셀을 제작했으며, 롤 프레스 공정을 통해 3차원 구조와 리튬의 접촉력을 향상시켰습니다. 이러한 전극 구조체는 밀집한(dense) 리튬 증착을 유도하고 리튬의 부피 팽창을 수용하여, 탄산염 전해질(carbonate electrolyte)을 사용한 대칭셀 평가에서 120 주기 동안 평균 81.5 mV의 과전압을 보였습니다. 특히, 에테르계 전해질(ether-based electrolyte)을 사용한 대칭셀 평가에서 평균 11.5 mV의 낮은 과전압을 보였습니다 (그림 9).

3. 맺음말

청정 에너지 수요가 증가함에 따라, 대용량의 에너지를 깨끗하고 안전하게 저장할 수 있는 차세대 이차전지에 대한 관심이 증가하고 있습니다. 본 연구실에서는 태양광 및 풍력 에너지와 호환성이 우수한 레독스 플로우 배터리, 저렴하면서 에너지 밀도가 높은 아연-공기 전지뿐만 아니라 산업과 밀접한 관련이 있는 리튬 이온 전지와 리튬 금속 음극 기술을 연구 개발하고 있습니다. 본 연구실에서 보고하는 기술이 현재 산업과 미래 차세대 이차전지 시장에 기여할 수 있도록 활발히 연구하고자 합니다.

4. 주요연구성과

- [1] S. Lee, M. Kim, J. Park, J. Choi, J. Kang, M. Park, ACS Appl. Mater. Interfaces 15 (2023) 7002-7013. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c22554>
- [2] M. Kim, S. Lee, J. Choi, J. Park, J.-W. Park, M. Park, Energy Stor. Mater. 55 (2023) 698-707. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.12.035>



구성원 사진

- [3] J. Ryu, J. Park, J. Park, M.-G. Kim, M. Park, Energy Stor. Mater. 55 (2023) 397-405. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.12.007>
- [4] S. Lee, J. Choi, M. Kim, J. Park, M. Park, J. Cho, Chem. Sci. 13 (2022) 6159-6180. <https://doi.org/10.1039/D1SC07212A>
- [5] J. Park, M. Kim, J. Choi, S. Lee, J. Kim, D. Han, H. Jang, M. Park, Chem. Asian. J. 18 (2023) e202201052. <https://doi.org/10.1002/asia.202201052>



박민준

학력

- 2012 한양대 지구환경시스템공학 학사
- 2017 UNIST 에너지공학과 박사

이력

- 2022-현재 이차전지산업 기술인력양성사업 부단장
- 2021-현재 혁신융합대학 에너지산업 부산대학교 사업단 기획부단장
- 2020-현재 부산대학교 나노에너지공학과 조교수
- 2018-2020 삼성SDI 소형전지사업부 책임연구원
- 2017-2018 Harvard University, SEAS 박사후 연구원