Think Energy and **Environment**

SNE Research



28년도 목표로 하는 닛산의 전고체 전지,

전해질은 황화물계로 음극은 Li금속

paul@sneresearch.com



28 년도 목표로 하는 닛산의 전고체 전지, 전해질은 황화물계로 음극은 Li 금속

닛산 자동차가 2028년도의 실용화를 목표로 하는 전고체 전지. 그 재료가 밝혀졌다. 이 회사는 2024년 4월 보도진을 위한 '파워트레인 EV 컴포넌트 생산 기술에 관한 설명회'를 개최하여 고체 전해질에는 황화물계, 음극에는 리튬(Li) 금속, 양극에는 하이니켈의 3가지 원계(니켈, 망간, 코발트의 산화물을 양극 활물질의 주성분으로하는 것으로, 약칭은 NMC)을 채용한다고 설명했다(그림 1). 동사는, 이러한 전지 구성에 의해, 체적 에너지밀도로 「종래 대비 약 2배의 1000Wh/L」를 목표로 한다.

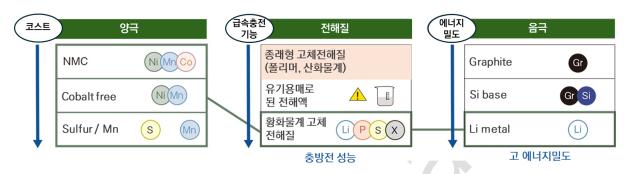


그림 1 닛산이 상정하는 전고체 전지의 기본 구성

2028년도의 실용화를 목표로 하는 전고체 전지에서는 고체 전해질에는 황화물계, 음극에는 리튬(Li) 금속, 양 극에는 하이니켈의 3원계(NMC)를 채용하는 생각을 밝혔다. (출처: 닛산 자동차의 자료를 바탕으로 닛케이 Automotive가 작성)

이 전지의 실용화를 위해, 회사는 현재, 이하와 같은 스케줄을 예정하고 있다(그림 2). 우선 2025년 3월, 동사 요코하마 공장내에 현재 건설중의 파일럿 생산 라인을 가동 개시(파일럿 생산 플랜트로서의 면적은 약 1만 ㎡ 그림 3). 2026년도에는 이 전지를 탑재한 프로토타입 차량의 공도 테스트를 실시한다. 게다가 2028년도에는 신형 전기자동차(EV)에 있어서 이 전지의 탑재를 목표로 한다.



그림 2. 전고체 전지의 실용화를 위한 스케줄. 파일럿 생산 라인에의 설비 도입은 2024년 8월 말부터를 예정하고 있다. (출처: 닛산 자동차)



그림 3. 건설 중인 파일럿 생산 플랜트. 닛산 요코하마 공장 내에서 건설을 진행하고 있다. (사진: 닛산 자동차)

[1] 고체 전해질과 활물질의 밀착 상태 유지

음극에 Li 금속을 사용하는 황화물계의 전고체전지는 실용화를 위해 몇 가지 과제가 있다. 우선, 고체 전해질이 양극이나 음극의 활물질과 접촉하지 않으면 충방전할 수 없게 되는 것. 즉, 양극측에서는, 양극 활물질과 고체 전해질 사이를 Li 이온이 전도할 수 있도록, 양극 활물질의 입자(고체)와 고체 전해질의 입자(고체)를 밀착시킬 필요가 있다(그림 4). 또한, 음극측에서는, 음극층과 고체 전해질층의 계면에 간극이 생기지 않도록 해야 한다.

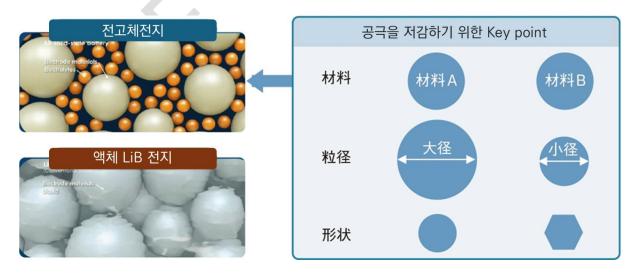


그림 4. 양극 활물질과 고체 전해질의 각 입자의 틈을 줄여 양자를 밀착시킬 필요가 있다

왼쪽 상단의 이미지에서는 흰색이 활물질, 오렌지색이 고체 전해질. (출처: 닛산 자동차)

동사는, 양극측에 관해서는, 양극 활물질과 고체 전해질의 각각에 대해, 입경 분포나 입자 형상을 치밀하게 제어하고, 또한 이들의 혼합 방법을 고안했다. 이에 따라, 양극 활물질과 고체 전해질의 입자 사이에 남는 공극을 줄이는 목표를 세웠다.

당연하지만, 이들 입자는 공극을 줄이고 밀착시킬 뿐만 아니라, 밀착 상태를 유지할 필요도 있다. 따라서 일반적으로 바인더를 사용하여 입자를 접착합니다. 하지만 활물질 주위에 부착된 바인더가 Li 이온의 전도를 방해한다는 마이너스면도 있다. 닛산은 섬유상 바인더를 사용하여 그 입자를 얽히고 멈추는 기술을 개발하여 이 마이너스면을 개선했다(그림 5).

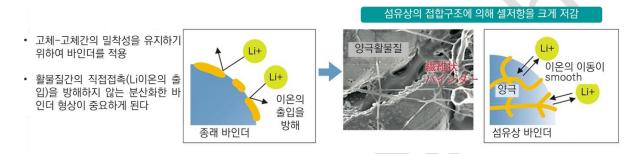


그림 5. 섬유상 바인더로 입자를 얽는다. Li 이온의 전도를 방해하지 않도록 배려했다. (출처: 닛산 자동차)

한편, 음극측에 관해서는, 음극과 고체 전해질층 사이에 중간층을 추가하고, 또한 음극을 고체 전해질층측에 균일하고 높은 면압으로 가압하는 기구를 개발하였다. 이러한 접근법을 취한 것은, Li 금속 음극에서는, 음극이면 내에서의 충방전 반응이 불균일하거나, 음극을 고체 전해질층측에 가압하는 면압이 불균일하면, 고체 전해질층 과의 계면에 박리가 발생하기 때문이다.

동사는 중간층이 어떤 것인지는 밝히지 않았다. 그러나, 음극이 면 내에서의 전류 분포를 균일화하는 것으로 설명하고 있다. 즉, 같은 면 내에서의 충방전 반응을 균일화하는 것으로 보인다. 또한, 균일하고 높은 면압을 가할 수 있는 기구에 대해서도 상세한 것은 밝히지 않지만, 기구의 체적은 종래의 금속 스프링으로 가압하는 방식이나, 모터 및 이송 나사 기구로 가압하는 방식과 비교하여 70% 줄일 수 있다고 한다. 있다. Li 금속 음극에서는, 충방전시에 전극이 크게 팽창·수축한다. 이 때문에, 고체 전해질층과의 계면에서 박리를 억제하기 위해서는, 음극을 평활하게 성막하는 것과 동시에, 이러한 음극을 균일하고 높은 면압으로 고체 전해질층측에 가압할필요가 있다.

[2] 전극 막을 부드럽고 화학적으로 균일하게

음극에 Li 금속을 사용하는 전지에서 또 하나 큰 과제로 여겨지고 있는 것이, Li 덴드라이트(수지상 결정)의 성장이다. 이 종류의 전지에서는, 충전시에 음극과 고체 전해질층의 계면에 Li가 석출된다. 음극이면 내에서의 충방전 반응이 불균일하면, 그러한 계면에 석출하는 Li가 편향된다. 그것이 요인이 되어, Li 덴드라이트가 성장해가는 것으로 보여지고 있다.

동사가 이번에 도입한 음극과 고체 전해질층 사이의 중간층은 음극이면 내에서의 충방전 반응을 균일하게 한다. 즉, Li 덴드라이트의 성장 억제에도 효과를 발휘한다.

그러나, 이러한 중간층을 도입하는 것만으로, 음극이면 내에서의 충 방전 반응을 균일하게 할 수있는 것은 아니다. 전극의 막을 요철이 적은 평활한 것에, 또한 화학적으로 농담을 억제한 균일한 것에 마무리할 필요가 있다.

닛산에서는, 전극의 재료가 되는 입자를 분산시킨 슬러리(유동성이 있는 페이스트)에 있어서, 이들의 입자를 균일하게 분산시키는 기술(균일 분산 기술)이나, 슬러리로서 금속박에 도포한 막을 균등하게 가압하여 평활화하는 기술(균압화 기술)을 개발하였다(그림 6). 균일 분산 기술에서는, 예를 들면, 재료의 투입 순서나 레시피를 재검토하고, 혁신적인 혼합 방법을 채용하고 있는 것 같다. 균압화 기술에서는, 입자가 적당히 미끄러지도록 재료를 개선하는 것과 동시에, 힘을 균등하게 가하는 프레스 공법을 개발했다고 한다.

- 고체전해질을 사용한 공정설계 → 균일 분산, 균압화 , 초 저노점 환경의 구축
- Li금속음극을 사용한 공정설계 → 균일 분산, 균압화
- 차재 spec.에 → 균일 분산



그림 6. 전극의 균일화를 목표로 한 생산 기술면에서의 대처. 슬러리에 있어서의 재료 입자의 균일 분산과, 도 포한 막을 평활화하는 균등 가압의 기술을 개발하고 있다. (출처: 닛산 자동차)

생산 기술면에서는 황화수소 가스의 발생을 억제하는 수분 관리에 사용하는 전력량을 삭감하는 대처도 실시하고 있다(그림 7). 황화물계 고체 전해질의 경우, 물과 반응하면 유독한 황화수소 가스를 발생시킬 위험이 있다.

따라서, 제습기로부터 건조한 공기를 보내는 것으로 발생을 억제하지만, 넓은 공간을 초저 이슬점 환경으로 하면 많은 전력을 소비하게 된다. 이 회사는 제습기의 배치와 기류를 최적화하고, 국소적인 초저노점 환경을 실현함으로써, 그 전력량의 삭감을 노린다.

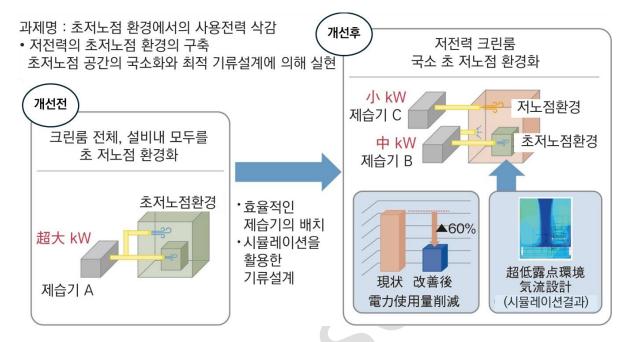


그림 7. 초저 이슬점 환경의 지역화. 황화수소 가스의 발생 억제에 사용하는 전력량을 삭감하기 위한 대처. 클 린룸 전체가 아닌, 더 좁은 공간을 초저 이슬점 환경으로 한다.(출처: 닛산 자동차)

https://xtech.nikkei.com/atcl/nxt/mag/at/18/00006/00698/?ST=nxt_idx_common