

# 차세대 리튬이차전지용 고체 전해질 기술

## Solid Electrolyte Technologies for Next-Generation Lithium Secondary Batteries

김광만 (K.M. Kim, kwang@etri.re.kr)

오지민 (J.M. Oh, ojmhjin@etri.re.kr)

신동욱 (D.O. Shin, doshin@etri.re.kr)

김주영 (J.Y. Kim, juyoung@etri.re.kr)

이영기 (Y.-G. Lee, lyg@etri.re.kr)

지능형센서연구실 책임연구원

지능형센서연구실 선임연구원

지능형센서연구실 선임연구원

지능형센서연구실 선임연구원

지능형센서연구실 책임연구원

### ABSTRACT

Technologies for lithium secondary batteries are now increasingly expanding to simultaneously improve the safety and higher energy and power densities of large-scale battery systems, such as electric vehicles and smart-grid energy storage systems. Next-generation lithium batteries, such as lithium-sulfur (Li-S) and lithium-air (Li-O<sub>2</sub>) batteries by adopting solid electrolytes and lithium metal anode, can be a solution for the requirements. In this analysis of battery technology trends, solid electrolytes, including polymer (organic), inorganic (oxides and sulfides), and their hybrid (composite) are focused to describe the electrochemical performance achievable by adopting optimal components and discussing the interfacial behaviors that occurred by the contact of different ingredients for safe and high-energy lithium secondary battery systems. As next-generation rechargeable lithium batteries, Li-S and Li-O<sub>2</sub> battery systems are briefly discussed coupling with the possible use of solid electrolytes. In addition, Electronics and Telecommunications Research Institutes achievements in the field of solid electrolytes for lithium rechargeable batteries are finally introduced.

**KEYWORDS** 리튬이차전지, 고체 전해질, 전극-전해질 계면, 리튬금속 전극, 전기자동차

## 1. 서론

현재 상용화되어 있는 리튬이온전지는 리튬 전이금속 산화물 양전극, 흑연계 음전극, 유기 전해

액으로 구성되어 리튬이온이 전해액을 매질로 하여 두 전극을 오가면서 전기화학적 반응에 의해 전기에너지를 저장 및 방출하면서 전자소자를 구동하는 에너지 소자이다. 기존의 소형 휴대용 전자기

\* DOI: <https://doi.org/10.22648/ETRI.2021.J.360308>

\* 이 논문은 2021년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단 국가핵심소재연구단(플랫폼형) 사업의 지원을 받아 수행한 연구임[NRF-2020M3H4A3081880].



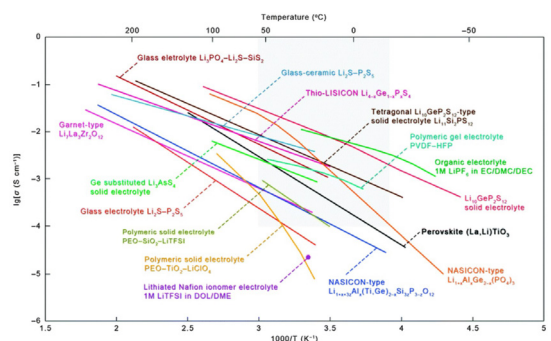
기는 물론 전기자동차(EV) 및 에너지저장 시스템(ESS) 등의 중대형 전력원으로서의 응용처 확대에 따라 고용량, 고출력, 장수명 등의 전기화학적 성능은 물론 고온/저온 특성, 안전성, 내구성, 성능 신뢰성 등의 외부적 효과도 그 중요성이 강화되고 있다. 이러한 요구조건을 만족하기 위해 다양한 측면의 신소재 개발 및 적용을 통해 고성능의 차세대 리튬이차전지 개발이 계속 진행되고 있다. 그 중에서도 기존의 리튬이온전지에서 사용하는 유기 전해액의 가연성, 부식성, 열적 불안정성, 고전압 취약성 등에 의한 안전성 결여 문제를 해결하기 위해 고체 전해질을 적용하는 연구가 현재 가장 중요한 관심을 받고 있다. 고체 전해질을 사용하는 전고체 리튬이차전지(ASLB: All-Solid-State Lithium Battery)는 기본적으로 안전성 염려를 해소할 수 있으며, 전기화학적 안정성 창도 5V(리튬전극 대비)까지 확장할 수 있어서 고전압용 양전극 소재의 활용이 가능해지고, 따라서 전지의 에너지밀도 향상도 가능하다. 또한 리튬금속 음전극과 유황 혹은 산소 양전극 등 대용량 전극소재를 사용할 수 있어 리튬-유황(Li-S) 전지, 리튬-공기(Li-O<sub>2</sub>) 전지 등의 차세대 리튬이차전지 시스템으로 확장이 가능하다. 특히 리튬금속 음전극, 고체 전해질 및 변환성 양전극(S, O<sub>2</sub> 등)으로 구성되는 차세대 리튬이차전지 시스템은 최대 에너지밀도(450Wh/kg 및 700Wh/L)와 최대 출력밀도(500W/kg 및 1000W/L)의 실현을 목표로 연구개발 중이다(유럽연합의 SET-Plan Action 7의 2030년 목표 기준)[1,2].

이 동향분석에서는 현재 개발 중인 리튬이차전지용 고체 전해질을 소재별로 분류하고, 소재의 고유 성질에 따르는 각 고체 전해질의 물성, 특히 전기화학적 특성과 각 고체 전해질을 적용한 ASLB의 성능에 관한 연구동향을 알아본다. 전극 내부에 고체 전해질이 참여하는 복합전극을 사용하는

ASLB의 전기화학적 성능 개선을 위해 전극-전해질 계면 및 입자 간 계면의 안정성 및 최적화 조건에 관한 논의도 추가한다. 또한 리튬금속 음전극과 고체 전해질이 적용되는 차세대 리튬이차전지로 유망한 Li-S 및 Li-O<sub>2</sub> 전지의 현재 연구동향과 추후 전망도 개관하며, 추가적으로 ETRI의 고체 전해질 관련 연구동향도 소개한다.

## II. 고체 전해질 분류 및 성능

리튬이차전지용 고체 전해질은 현재 소재에 따라 유기 고분자 고체 전해질, 무기 고체 전해질, 유기-무기 하이브리드 고체 전해질, 전극과 복합화된 복합 고체 전해질(전극) 등으로 나눌 수 있으며, 특히 복합 고체 전해질은 그 형상에 따라 원형(0D), 섬유형(1D), 평판형(2D), 입체형(3D) 등의 형식으로 전기화학적 및 표면(계면 포함) 특성의 관점에서 집중적으로 연구되고 있다[3]. 또한 고체 전해질의 가장 중요한 전기화학적 특성 중 하나인 이온전도도는 실제 ASLB의 특성을 좌우할 수 있는 요소로서 고체 전해질의 종류에 따라 매우 다양



출처 Y. Zhao et al., "A chemistry and material perspective on lithium redox flow batteries towards high-density electrical energy storage," Chem. Soc. Rev., vol. 44, 2015, pp. 7968-7996, Reprinted with permission from RSC.

그림 1 여러 가지 고체 전해질의 이온전도도의 온도 의존성 (Arrhenius plot)

한 값을 보이고 있으며(그림 1)[4], 실제 응용에 필요한 이온전도도( $\sim 10^{-4}$ S/cm 이상)의 향상을 위한 연구가 활발히 진행 중이다.

## 1. 유기 고분자 고체 전해질

유기 고분자 고체 전해질은 리튬염(LiClO<sub>4</sub>, LiBrF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiNSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)이 poly(ethylene oxide)(PEO), polyacrylonitrile(PAN), poly(vinylidene fluoride)(PVdF) 등과 같은 고분자 매트릭스 내에서 해리되어 리튬이온 전도가 이루어지도록 구성되었다. 초기 연구에서는 Li<sup>+</sup>과 PEO의 배위 착체가 형성되고 고분자 분절운동에 의해 Li<sup>+</sup>이 사슬을 따르는 hopping 메커니즘으로 이온전도성이 구현되는 것으로 밝혀졌으나 그 이온전도도는  $10^{-7} \sim 10^{-5}$ S/cm 수준으로 낮는데, 이는 60℃ 이하에서 PEO의 부분적 결정화로 사슬 운동이 감소하기 때문이다. 따라서 고분자의 결정화도를 감소시키거나 계면 전도를 신속하게 진행시켜 이온전도도를 향상하는 방법으로서, 세라믹 충전재, 가소제, 고분자 혼합체, 공중합체 등을 포함하거나 금속-유기 구조체 나노입자의 첨가, 유기 강직성 율타리의 도입 등이 연구, 활용되고 있다. 또한 고분자 고체 전해질은 리튬 덴드라이트 성장을 억제하기 위해 기계적 강도의 강화가 필요하며, 고전압 시 고체 전해질의 산화분해에 견디도록 전기화학적 안정성 창의 확장도 필요하며, 이에 대해 앞의 방법과 같이 다양한 강화 연구가 진행되고 있다.

## 2. 무기 고체 전해질

무기 고체 전해질의 초기 개발품인 Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>N<sub>z</sub>(LiPON)은 주로 박막형 ASSLB용 전해질로 널리 사용되었으나 높은 공정비용 및 낮은 이온전도도

(25℃에서  $\sim 10^{-6}$ S/cm)와 깨지기 쉬운 물성 때문에 실제 전지로의 응용이 제한되었다. 이후에 본격적으로 산화물계 및 황화물계 고체 전해질의 개발이 진행되었다. 대표적인 산화물 고체 전해질인 garnet형 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(LLZO)가  $\sim 10^{-4}$ S/cm의 높은 이온전도도와 우수한 열적 및 화학적 안정성을 보여 ASSLB 적용 가능성을 보였으며[5], LLZO에 소량의 Ta, Al, Ge, Nb, Te가 도핑되어 격자 에너지 활성화를 통해 이론적인  $10^{-3}$ S/cm에 근접하는 이온전도도 향상이 진행되었다. 또한 perovskite형 Li<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>(LLTO)를 비롯하여 Na-type 초이온전도체(NASICON)형 Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ge<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(LAGP)와 Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(LATP) 등이  $10^{-4} \sim 10^{-3}$ S/cm의 우수한 이온전도도를 나타내었다[6]. 이러한 산화물계 고체 전해질이 비교적 높은 이온전도도와 기계적 강도를 가지므로 리튬 덴드라이트의 억제에 도움을 줄 수 있는 한편, 깨지기 쉬운 물성 및 표면 거칠기로 인해 전극과의 접촉성은 열악하다.

한편 황화물계 고체 전해질은 높은 상온 이온전도도와 비교적 연질의 기계적 특성 때문에 전극과의 접촉성이 우수하여 ASSLB에 대한 적용성이 높다. 특히 2011년에 발표된 Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>(LGPS)가  $1.2 \times 10^{-2}$ S/cm[7], 2014년의 Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>(LPS)가  $1.7 \times 10^{-2}$ S/cm[8], 2016년에 보고된 LPSCl계 Li<sub>9.54</sub>Si<sub>1.74</sub>P<sub>1.44</sub>S<sub>11.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>이  $2.5 \times 10^{-2}$ S/cm[9]으로 리튬이온전지용 전해액 수준의 이온전도도를 기록한데 힘입어, 황화물계 무기 고체 전해질 연구가 ASSLB 실용화에 큰 가능성을 보이고 있다.

지금까지 발표된 무기 고체 전해질을 적용한 ASSLB 최고의 결과는 삼성종합기술원[10]이 개발한 0.6 Ah급 Ag-C/Li<sub>6</sub>PS<sub>3</sub>Cl/NMC 파우치 셀로서, 초기에 리튬 성분이 없는 Ag-C 전극 위에서 충방전이 반복됨에 따라 in-situ로 리튬이 균일하게 석출되는, 소위 “anodeless” 시스템을 채택하고 있다.

이 Ag-C층은 리튬 석출량을 조절하여 전기화학적 사이클 수명을 더욱 향상할 수 있는데, 실제로 이 전지는 에너지밀도 >900 Wh/L, >99.8%의 쿨롱 효율, >1000 사이클의 장수명을 나타내고 있다.

### 3. 유기 복합 고체 전해질

그러나 이와 같은 무기 고체 전해질 자체만으로 ASSLB 적용에는 그 종합적인 성능상 많은 한계가 있기 때문에, 유기와 무기 전해질의 장점은 조합하고 단점은 제거하는 형태의 유기 하이브리드(복합) 전해질 혹은 복합 고체 전해질 전극의 연구로 심층 진행되는 경향에 있다.

유기 복합 고체 전해질은 보통 고분자 매트릭스 소재에 충전하는 성분으로 무기 충전재가 포함된 형태로 구성되며, 무기 충전재가 불활성 충전재( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ )인 경우와 활성 충전재(무기 고체 전해질)인 경우로 나눌 수 있다. 또한 무기 충전재의 형상에 따라서도 리튬이온의 전도 특성이 결정될 수 있기 때문에 원형(0D), 섬유형(1D), 평판형(2D), 입체형(3D)으로 나누어 각 전해질의 전도 메커니즘과 전기화학적 특성을 고려할 수 있다.

0D형 복합 고분자 고체 전해질 연구에서는 주로 PEO 매트릭스에  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  등의 나노입자를 충전한 시스템 연구에 이어서, PVdF 매트릭스에 Ta-도핑된 LLZO 나노입자를 도입한 연구가 주목을 받았는데, 즉 이 활성 나노입자의 적용에 의해 고분자 매트릭스의 구조적 개질이 유도되고, 결국 PVdF, 리튬염, Ta-LLZO의 상호작용이 향상된 결과  $5 \times 10^{-4} \text{S/cm}$  수준의 높은 상온 이온전도도와 우수한 기계적 강도 및 열적 안정성 등 개선된 특성을 보인다[11].

1D형 복합 고체 전해질에 있어서 나노와이어 형태의 LLZO 고체 전해질이 PEO 매트릭스 내에 포

함되어 있는 경우에는 리튬이온의 전도가 LLZO 나노와이어 방향으로 주로 전개되지만, PAN 매트릭스를 사용하면 저함량의 LLZO 포함 시 PAN과의 계면을 따라 이온전도 경로가 형성되는 것으로 밝혀졌다. 이것은 복합 고체 전해질 내 리튬이온 전도 메커니즘이 매트릭스-활성 충전재 상호작용에 크게 기인하기 때문이다. 또한 충전재 입자 간 연결점이 균일하게 분포된 경우에 원활한 이온전도 채널의 확보가 용이하므로 규칙적 배열형 나노와이어가 포함된 복합 고체 전해질이  $1.26 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ 의 탁월한 이온전도도를 나타낸다[12].

한편 2D형 복합 고체 전해질은, 예를 들어 메조기공성  $\text{SiO}_2$  나노평판을 고분자 매트릭스에 적용하는 연구가 주목받고 있으며, 3D형 장영역 리튬이온 전도 채널을 확보하기 위해 나노섬유 네트워크가 포함된 복합 고체 전해질 연구가 이온전도 특성 및 ASSLB 응용성 측면에서 우수한 성과를 거두고 있다.

### 4. 복합 전해질 전극

복합 고체 전해질 전극 연구는, 예를 들어 전극과의 계면 접촉성 강화와 계면 저항 감소를 위해 고체 전해질을 전극 내부에 포함한 복합(전해질) 전극에 관한 연구로서 전극-전해질 계면거동에 가장 크게 영향을 받는다. 따라서 복합 전해질 전극 관련 설명은 III장에 포함하여 상세히 설명한다.

이상과 같이 리튬이온전지의 전해액에 비해 고체 전해질은 그 자체의 화학적 안정성 및 불연성 덕분에 전지의 안전성 문제를 완전하게 극복할 수 있다. 또한 리튬 덴드라이트 성장을 효율적으로 억제하고 리튬금속 음전극을 사용하는 리튬금속전지의 에너지밀도도 개선할 수 있다. 그러나 낮은 리튬이온 전도도와 높은 계면저항 때문에 실질적

응용에 제한을 받고 있다. 따라서 성공적인 전지에의 응용을 위해서 고체 전해질의 리튬이온 전도도는 상온에서  $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{S/cm}$  수준으로 개선되어야 하며, 리튬금속 음전극과의 계면 친화성도 향상되어야 한다. 특히 고율 특성과 같은 전기화학적 성능을 만족하기 위해서는 리튬이온 수송수의 향상도 필요하다.

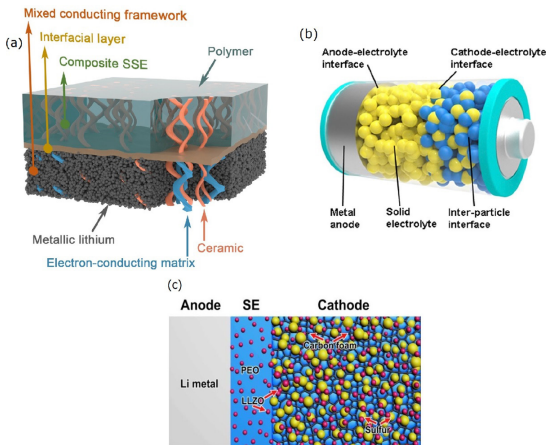
### III. 복합 전극의 계면

고체 전해질이 적용되는 ASSLB의 중요 문제 중 하나는 계면에서 나타나는 다양한 불안정성의 해결이다. 즉 고체 전해질과 전극과의 계면은 보통 열악한 친화성으로 인해 많은 개선이 필요한데, 이것은 예를 들어 리튬금속 음전극을 사용하는

ASSLB(그림 2)[13–15] 혹은 전극 내 고체 전해질에 포함된 복합 전극을 사용하는 ASSLB[16] 모두 전도 특성 및 전기화학적 계면 거동이 다른 다양한 계면을 포함하고 있기 때문이다. 이러한 전고체 전지의 계면은 특히 계면 형성과 접촉 조건, 에너지 상태 및 결합 등이 조합된 개념으로 이해하여야 하며, 특히 충방전 도중 계면에서 일어나는 물리화학적 및 전기화학적 과정을 고려해야 하는데, 이 과정에는 특히 고체 전해질 계면상(SEI)의 형성, 리튬 덴드라이트 성장, 리튬 고갈에 따른 공간전하층 조정, 구조 및 체적변화에 의한 계면 접착력 변화 등의 요소를 종합적으로 고려해야 한다.

ASSLB 내 계면은 그 안정성에 따라 반응성 없이 열역학적으로 안정한 계면, 전기전도성 및 이온전도성 모두를 가진 소위 혼합형 이온-전자 전도 계면상, 전자전도도가 거의 없이 이온전도성이 확보된 SEI 등으로 나눌 수 있다. 또한 활물질 소재가 코팅되어 있고 고체 전해질이 함께 포함된 복합전극에서는 양전극, 음전극, 고체 전해질, 코팅층 사이에 다양한 계면이 존재하나 대부분의 연구는 양전극-고체 전해질 계면에 초점이 맞춰져 있는데, 이는 이 계면을 통과하는 이온수송이 항상 원활하게 유지되어야 하기 때문이다.

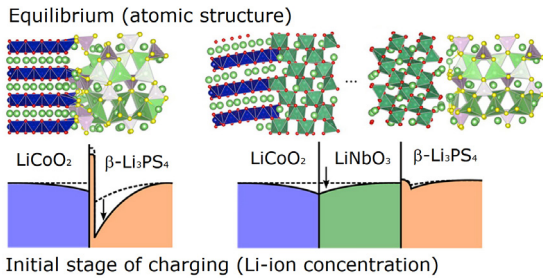
양전극-고체 전해질 계면에 관해서는, 고체-고체 계면의 물리적 접촉이 충분히 밀접하여야 계면저항의 감소를 불러와 전기화학적 성능의 개선을 이룰 수 있으나, 실제로 고체 전해질의 표면이 충분히 매끈(Smooth)하지 못하기 때문에 이를 개선하기 위한 연구가 진행되고 있다. 또한 나노이온 효과, 즉 서로 다른 이온 화학적 포텐셜을 갖는 이온전도체 계면에서 생성되는 공간전하층(Space-charge layer) 문제가 발생할 수 있는데, 예를 들어 황화물 고체 전해질과 리튬 전이금속 양전극이 접촉하고 있으면, 리튬이온이 전해질 측에서 양전극



출처 (a) X.-B. Cheng et al., "Recent advances in energy chemistry between solid-state electrolyte and safe lithium-metal anode," Chem, vol. 5, 2019, pp. 74–96., (b) L. Xu et al., "Interfaces in solid-state lithium batteries," Joule, vol. 2, 2018, pp. 1991–2015, Reprinted with permission from Elsevier, (c) X. Tao et al., "Solid-state lithium-sulfur batteries operated at 37°C with composites of nanostructured  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ /carbon foam and polymer," Nano Lett., vol. 17, 2017, pp. 2967–2972, Reprinted with permission from ACS.

그림 2 리튬금속을 사용하는 전고체 전지의 다양한 계면:

- (a) 복합 고분자 전해질과 리튬 음전극 사이 계면,
- (b) 복합 양전극 내 계면, (c) 복합 유황 양전극 내 계면



출처 J. Haruyama et al., "Space-charge layer effect at interface between oxide cathode and sulfide electrolyte in all-solid-state lithium-ion battery," Chem. Mater., vol. 26, 2014, pp. 4248-4255, Reprinted with permission from ACS.

그림 3 공간전하층의 발생과 완충층 도입에 의한 극복

측으로 확산되어 결국 전해질 측 계면에 고저항의 리튬 고갈층을 생성할 수 있다. 이에 따라 발생하는 공간전하층(그림 3)은 ASSLB의 고율 충방전 특성을 심각하게 저해하기 때문에 이 공간전하층을 제거하기 위한 방법이 강구되고 있다. 예를 들어, LiCoO<sub>2</sub> 양전극 위에 LiNbO<sub>3</sub>를 얇게 코팅하여 완충층(Buffer Layer)으로 활용하면 황화물 고체 전해질을 차폐하고 전극의 고율 특성을 개선할 수 있다 [17].

또한 리튬금속 음전극과 고체 전해질 사이의 계면에서는 충방전 도중 발생하는 리튬 덴드라이트 형성/성장을 억제하는 문제가 가장 중요하다. 이에 따라 고체 전해질의 이온전도도를 희생하지 않고 기계적 강도를 증가시켜 리튬 덴드라이트 억제를 효과적으로 수행하는 방식으로 진행되는데, 기계적 강도 개선에는 고분자 매트릭스의 분자량 증가, 대체 그룹 도입, 가교, 공중합, 결정화도 증강 등의 다양한 방법을 고려할 수 있다. 또한 이온전도성 도메인과 고강도 도메인의 혼합을 위해 중합 유도형 상분리법을 적용하여 탄성강도 1GPa과 이온전도도 1mS/cm를 동시에 달성할 수 있다는 보고도 있다.

복합전극 내 입자 간 계면에서는 활물질 입자 간 계면과 활물질-이온/전기 전도성 입자 간 접촉도 포함되는데, 리튬이온이 grain boundary를 경유하여 전극을 통과, 수송될 수 있으며 충방전 시 양전극 입자의 크기를 줄여(10mm 이하) 전기적 접촉의 증가와 grain boundary의 연결성 강화로(저저항 이온수송을 의미함) 만족스러운 용량을 얻을 수 있다. 또한 최근에는 계층적으로(cascade) 혼합된 이온 및 전자 전도성 네트워크를 적용한 마이크로/나노 구조 설계를 통해 저항을 줄이면서 이온 수송 효율을 향상시키는 연구도 진행되고 있다.

#### IV. 리튬-유황 및 리튬-공기 전지

차세대 리튬이차전지로서 리튬금속 음전극을 공통적으로 사용하고 각기 변환성 양전극(S, O<sub>2</sub> 등)을 사용하는 리튬-유황(Li-S) 전지 및 리튬-공기(Li-O<sub>2</sub>) 전지는 고체 전해질의 적용으로 그 응용 가능성이 크게 신장되었다. 여기에서는 우선 간략히 이 차세대 전지들의 특성을 논의하고 그 기술적 문제점을 전망한다. 더욱 자세한 내용은 최근 발표된 리튬금속 음전극을 사용하는 차세대 리튬이차전지 전망에 관한 총설[2]을 참조할 수 있다.

##### 1. Li-S 전지

Li-S 전지는 리튬금속 음전극, 전해질, 그리고 탄소와 혼합된 유황원소 기반 변환성 양전극을 사용하여 높은 중량당 에너지밀도(450Wh/kg 이상)를 달성할 수 있고, 또한 유황의 저렴한 비용에 특히 장점이 있다. 총괄반응은  $S_8 + 16e^- + 16Li^+ \rightleftharpoons 8Li_2S$ 이며, 평형전위는 2.1V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)이다. 셀은 전형적으로 충전상태에서 조립되며, 방전상태에서 리

튬이 탈피되는 한편 유황이 리튬 술폰화물(Sulfide)로 변환되면서 전기화학적 단계를 거쳐 다양한 중간체 유황 화학종(폴리술폰화물; Polysulfide)을 수반한다. 충전 시에는 양전극에서  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 다시 유황원소로 변환되면서 리튬은 음전극에 석출된다[18].

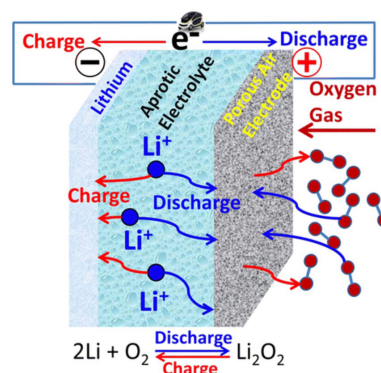
Li-S 전지에서는 유황의 변환반응에 의해 리튬 금속 음전극 설계 시 고려되어야 할 특별한 상황이 있다. 즉 카보네이트계 전해질 용매를 사용하는 기존 리튬이온전지와는 달리, Li-S 전해질은 전형적으로 에테르계 용매(DME, DOL 등) 내에서  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 와 같은 특별한 리튬염을 사용한다. 이것은 카보네이트계 용매가 양전극 내에서 폴리술폰화물에 의한 친핵성 공격을 경유하여 분해되기 때문에 전해질 내에 용해, 확산되어 리튬금속 음전극의 표면에 석출되고 폴리술폰화물이 짧은 사슬 화학종으로 환원되어 셀의 자가방전 및 낮은 충전 효율을 초래하는 소위 “폴리술폰화물 셔틀” 효과가 나타나기 때문이다.

한편 Li-S 전지 내 폴리술폰화물 및 전해질 성분이 리튬금속 음전극 표면에 석출되어 전지 성능에 크게 위해를 가하는 문제를 해결하기 위해 리튬금속 음전극을 보호할 수 있는 다양한 방법이 개발되었다[19]. 그 중 리튬금속 음전극 위에 고체 전해질 성분을 코팅하거나 인공 SEI를 형성하는 방법이 매우 유망하다. 예를 들어, PEO/ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 와 같은 고체 고분자 전해질에 세라믹 충전재를 포함시켜 리튬금속 표면의 SEI층 보호 필름으로 적용하면 리튬 폴리술폰화물의 용출을 해결하고 이온전도도 향상도 시도할 수 있다. 추가적으로 리튬 표면을 crown ether, 유기황으로 가소화된 고체 전해질 계면상과 함께 polysiloxane으로 처리하는 방법도 최근에 진행되었다.

## 2. Li-O<sub>2</sub> 전지

Li-O<sub>2</sub> 전지는 총괄반응  $\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$ 에 의해 탄소계 양전극의 기공 내에서  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 를 가역적으로 형성/용해하는 한편, 공기로부터  $\text{O}_2$ 를 도입/배출하여 작동하며(그림 4)[20], 평형전위는 2.96V(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )이며,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  기반의 에너지밀도는 최대 1700Wh/kg으로 매우 높다. 그러나 실제 Li-O<sub>2</sub> 전지의 실용적(가역적) 용량은  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 의 기공 내에 고함량의 활물질이 충전되었을 때만 중대한 용량 개선이 이루어진다. 따라서 가역용량의 최대화를 위해서는  $\text{O}_2$  환원과 그 메커니즘의 자세한 이해를 통해  $\text{Li}_2\text{O}_2$  충전밀도를 최대화하여야 한다. 이를 위한 신규 전해질 및 첨가제 연구가 현재 활발히 진행되고 있다.

또한 Li-O<sub>2</sub> 전지의 리튬금속 음전극에 있어서도, 양전극에서 발생하는  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ 의 교차(Cross-over) 현상과 산화환원 조정제(Redox mediator) 혹은 singlet  $\text{O}_2$  scavenger 등 전해질 첨가제의 반응성 때문에 리튬금속 음전극과 친화성이 매우



출처 J. Lu et al., “Aprotic and aqueous Li-O<sub>2</sub> batteries,” Chem. Rev., vol. 114, 2014, pp. 5611-5640, Reprinted with permission from ACS.

그림 4 Li-O<sub>2</sub> 전지의 원리

열악한 점이 가장 문제가 된다. 이런 문제들의 해결을 위해서는 리튬금속의 안정화가 가장 중요하며, 이를 위해서 양전극에 특화된 화학종(O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등)이 투과될 수 없는 무기 혹은 고분자 분리막의 적용, 안정한 SEI 형성용 첨가제의 도입, 인공 SEI의 적용, 리튬 호스트 구조의 활용 등의 방법이 연구되고 있다[2].

### V. ETRI의 고체 전해질 연구동향

한국전자통신연구원(ETRI)은 2000년부터 PVdF 겔 고분자 기반 전해질 연구[21]에 이어서 2015년부터 본격적으로 무기 고체 전해질(산화물 및 황화물)의 연구개발을 진행하여 차세대 전고체 리튬이차전지에 대비하였다. 구체적으로는 0D~3D에 걸치는 형상제어된 고체 전해질(LLZO, LATP, LPS 등)(그림 5)의 합성을 통해 고효율 계면친화성 고체

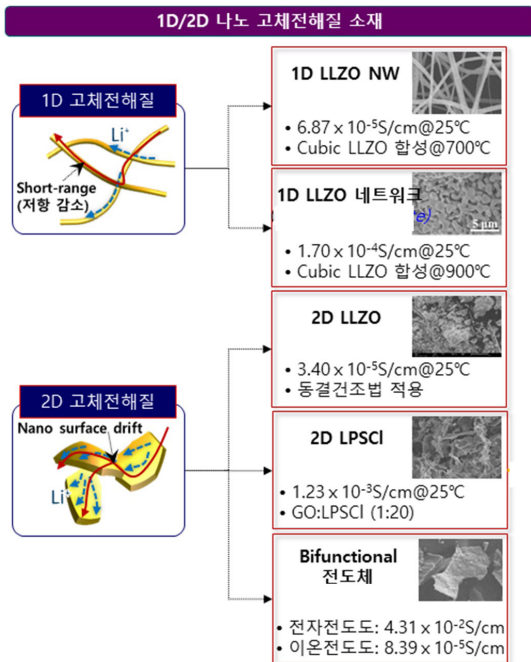


그림 5 ETRI에서 개발한 1D/2D 나노 고체 전해질

전해질의 적용 기술을 개발하고, 전극과의 복합화 연구를 통해 고비표면적 및 계면 접촉성이 우수한 고체 전해질 소재 및 3D 전극구조를 개발하였다. 또한 Al과 Ta이 공도핑된 산화물계 LLZO 고체 전해질을 개발하여 이런 다중 도핑이 리튬이온 수송에 유리한 개방 구조가 결정격자 내에 형성됨을 확인하였다[22].

그리고 실제 산화물계 LLZO를 전극 내 리튬이온 수송을 위한 percolation에 유리하도록(리튬이온 전도 경로의 단순성에 적합하도록) 1D/2D로 합성하여 형상을 제어하였으며, 황화물계 LPSCI의 2D 합성에 성공하여 전극 내 첨가형 고체 전해질로 활용하였다. 합성된 소재의 이온전도도는 상온에서 최대  $1.23 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ , 복합 음전극 내에서는 최대  $1.51 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 의 이온 이동성을 나타내었다. 또한 합성된 소재를 흑연 음전극에 적용한 복합 음전극은 우수한 방전용량 336mAh/g을 달성하였으며, 50회 수명 평가 시 초기용량의 89.6%를 유지하는 것으로 확인되었다.

이에 따라 전산모사 모델링 계산을 통해 차원제어된 고체 전해질이 포함된 복합전극 전지 모델을 개발하였는데(그림 6), 이를 통해 이온전도 경로를

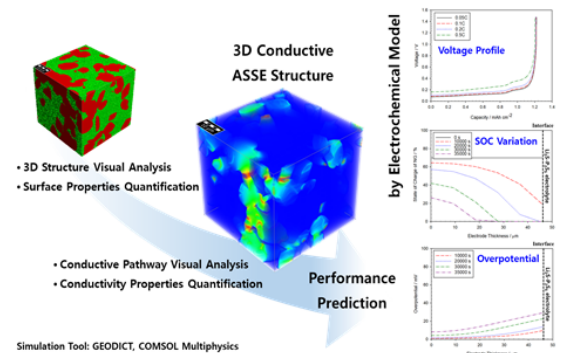
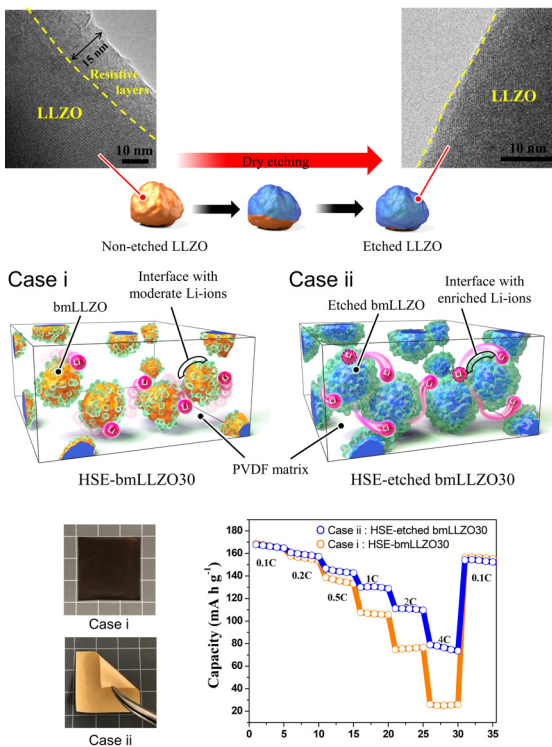


그림 6 전극물질의 형태에 따라 차원제어된 고체 전해질 설계안의 구축



유지하면서 셀 과전압 형성을 억제할 수 있는 고체 전해질의 최적 차원제어 형상 및 함량을 결정할 수 있음을 밝혔다[23].

최근에는 새로운 계면이 설계된 LLZO-PVdF 유무기 하이브리드 고체 전해질을 제조하였다. LLZO 표면의 이온 저항층이 에칭된 효과에 의해 이동성 리튬이온의 밀도 분포가 집중되고 저항장벽 없이 구성되어 신속한 이온수송이 가능해짐을 밝혔으며(그림 7), 결과적으로 에칭되지 않은 경우에 비해 이 개발된 하이브리드 고체 전해질을 적용한 전고체 전지는 월등한 전기화학적 성능을 보였다[24].



출처 M.J. Lee et al., "Interfacial barrier free organic-inorganic hybrid electrolyte for solid state batteries," Energy Storage Mater., vol. 37, 2021, pp. 306-314, Reprinted with permission from Elsevier.

그림 7 에칭된 LLZO-PVdF 하이브리드 고체 전해질 내 리튬이온 수송효과

## VI. 결론

지금까지 차세대 리튬이차전지에 사용할 목적의 고체 전해질의 기술 동향에 관해 그 종류 및 전기화학적 특성과 해결해야 할 계면 문제 등을 논의하였으며, 실제 변환성 양전극을 적용한 차세대 리튬이차전지인 Li-S 및 Li-O<sub>2</sub> 전지에서 고체 전해질 연구동향을 전망하였다. 또한 ETRI에서 그동안 수행한 고체 전해질 관련 기술개발 현황을 요약, 소개하였다.

고체 전해질의 기술동향과 연관된 차세대 리튬이차전지 소재의 개발연구 분야에서는, 현재 리튬이차전지의 급속한 발전에 따라 고체 전해질을 채택한 차세대 리튬이차전지에 관한 많은 연구가 활발히 진행되고 있으며, 주요 국가별로 리튬이차전지의 에너지밀도 향상을 위한 소재 및 공정의 다각적 연구개발 프로젝트가 활성화되어 있다. 예를 들어 미국의 "Battery 500" 프로젝트, 중국의 "Made in China 2025" 프로젝트, 일본의 "Rising II" 프로젝트, 유럽의 Integrated Strategic Energy Technology(SET)-Plan 중 Action 7[1] 등이 있다. 즉 전지 분야 기술 경쟁력을 갖추기 위해 에너지밀도, 출력밀도 및 사이클 수명 등의 성능과 비용 및 생산 규모에 관해 야심적인 목표와 기술 로드맵이 수립되어 각종 연구기관을 통해 기술개발이 활발히 진행되고 있다.

전지 화학의 측면에서는 리튬이온전지에서 리튬금속전지로의 전환(즉 4세대 리튬금속을 적용한 ASSLB에서 5세대 Li-S 및 Li-O<sub>2</sub> 전지로 전환)이 가까운 미래(예를 들어 2025년부터) 시작되는 것으로 계획되었다(유럽연합). 이와 같은 모든 프로젝트가 총괄적으로 지향하고 있는 가장 구체적이고 실질적인 지상 목표는 중량당 에너지밀도 500Wh/kg의 동일 목표인 것으로 생각된다. 이에 대해서는 리튬

금속의 사용에 따르는 현존 도전과제를 극복하기 위한 많은 연구가 현재 진행되고 있으며 앞으로도 계속 추가될 것이다.

**용어해설**

**SEI (solid electrolyte interphase)** 충방전 초기에 주로 전압 상승에 의해 전해질의 분해산물과 전극표면과의 반응 생성물이 전극 표면에 쌓이면서 형성되는 계면 필름상으로, 전지 성능 상 전기절연성 및 이온전도성 효과가 선호됨

**Space-charge layer (공간전하층)** 양전극과 특정 고체 전해질의 계면에서 리튬이온의 화학적 포텐셜에 의해 양전극 쪽으로 이온이 확산되면서 양전극-전해질 계면에 형성되는 리튬 고갈층(lithium-depletion layer)으로서, 고율 충방전 특성의 대표적 저해 요인임

**약어 정리**

ASSLB	All-Solid-State Lithium Battery
DME	1,2-Dimethoxyethane
DOL	1,3-Dioxolane
LAGP	Li-Al-Ge-P (ex) $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$
LATP	Li-Al-Ti-P (ex) $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$
LGPS	Li-Ge-P-S (ex) $Li_{10}GeP_2S_{12}$
LLTO	Li-La-Ti-O (ex) $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$
LLZO	Li-La-Zr-O (ex) $Li_7La_3Zr_2O_{12}$
LPS	Li-P-S (ex) $Li_7P_3S_{11}$
LPSCI	Li-P-S-Cl (ex) $Li_6PS_6Cl$
PAN	Polyacrylonitrile
PEO	Poly(ethylene oxide)
PVdF	Poly(vinylidene fluoride)

**참고문헌**

[1] EU Implementation Plan, "Integrated Strategic Energy Technology Plan (SET-Plan), Action 7: Become competitive in the global battery sector to drive E-mobility and stationary storage forward," 2016, 1.

[2] A. Varzi et al., "Current status and future perspectives of lithium metal batteries," *J. Power Sources*, vol. 480, 2020, Article no. 228803, doi: 10.1016/j.jpowersour.2020.228803.

[3] 김주미 외, "리튬이차전지용 고체 전해질의 최근 진전과 전망," *한국전기화학학회지*, vol. 22, 2019, pp. 87-103.

[4] Y. Zhao et al., "A chemistry and material perspective on lithium redox flow batteries towards high-density electrical energy storage," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, 2015, pp. 7968-7996, doi: 10.10339/c5cs00289c.

[5] R. Murugan et al., "Fast lithium ion conduction in garnet-type  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ," *Angew. Chem. Intern. Ed.*, vol. 46, 2007, pp. 7778-7781, doi: 10.1002/anie.200701144.

[6] Q. Zhao et al., "Designing solid-electrolytes for safe, energy-dense batteries," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 5, 2020, pp. 229-252, doi: 10.1038/s41578-019-0165-5.

[7] N. Kamaya et al., "A lithium superionic conductor," *Nat. Mater.*, vol. 10, 2011, pp. 682-686, doi: 10.1038/nmat3066.

[8] Y. Seino et al., "A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries," *Energy Envir. Sci.*, vol. 7, 2014, pp. 627-631, doi: 10.1039/C3EE41655K.

[9] Y. Kato et al., "High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors," *Nat. Energy*, vol. 1, 2016, Article no. 16030, doi: 10.1039/nenergy.2016.30.

[10] Y.-G. Lee et al., "High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enable by silver-carbon composite anodes," *Nat. Energy*, vol. 5, 2020, pp. 299-308, doi: 10.1038/s41560-020-0575-z.

[11] X. Zhang et al., "Synergistic coupling between  $Li_{6.25}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$  and poly(vinylidene fluoride) induces high ionic conductivity, mechanical strength, and thermal stability of solid composite electrolytes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, 2017, pp. 13779-13785, doi: 10.1021/jacs.7606364.

[12] W. Liu et al., "Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires," *Nat. Energy*, vol. 2, 2017, Article no. 17035, doi: 10.1038/nenergy.2017.35.

[13] X.-B. Cheng et al., "Recent advances in energy chemistry between solid-state electrolyte and safe lithium-metal anode," *Chem*, vol. 5, 2019, pp. 74-96, doi: 10.1016/j.chempr.2018.12.002.

[14] L. Xu et al., "Interfaces in solid-state lithium batteries," *Joule*, vol. 2, 2018, pp. 1991-2015, doi: 10.1016/j.joule.2018.07.009.

[15] X. Tao et al., "Solid-state lithium-sulfur batteries operated at 37°C with composites of nanostructured  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ /carbon foam and polymer," *Nano Lett.*, vol. 17, 2017, pp. 2967-2972, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b000221.

[16] Y. Xiao et al., "Understanding interface stability in solid-state batteries," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 5, 2020, pp. 105-126, doi: 10.1038/s41578-019-0157-5.

[17] J. Haruyama et al., "Space-charge layer effect at interface between oxide cathode and sulfide electrolyte in all-solid-

- state lithium-ion battery," *Chem. Mater.*, vol. 26, 2014, pp. 4248-4255, doi: 10.1021/cm5016959.
- [18] T. Li et al., "A comprehensive understanding of lithium-sulfur battery technology," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, 2019, Article no. 1901730, doi: 10.1002/adfm.201901730.
- [19] Y. Luo et al., "Strategies for inhibiting anode dendrite growth in lithium-sulfur batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, 2020, pp. 4629-4646, doi: 10.1039/C9TA12910C.
- [20] J. Lu et al., "Aprotic and aqueous Li-O<sub>2</sub> batteries," *Chem. Rev.*, vol. 114, 2014, pp. 5611-5640, doi: 10.1021/cr400573b.
- [21] J.Y. Kim et al., "Reversible thixotropic gel electrolytes for safer and shape-versatile lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 401, 2018, pp. 126-134, doi: 10.1016/j.jpowersour.2018.08.098
- [22] D.O. Shin et al., "Synergistic multi-doping effects on the Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> solid electrolyte for fast lithium ion conduction," *Sci. Rep.* vol. 5, 2015, Article no. 18053, doi: 10.1038/srep18053.
- [23] J. Park et al., "Dimension-controlled solid oxide electrolytes for all-solid-state electrodes: Percolation pathways, specific contact area, and effective ion conductivity," *Chem. Eng. J.*, vol. 391, 2020, Article no. 123528, doi: 10.1016/j.cej.2019.123528.
- [24] M.J. Lee et al., "Interfacial barrier free organic-inorganic hybrid electrolyte for solid state batteries," *Energy Storage Mater.*, vol. 37, 2021, pp. 306-314, doi: 10.1016/j.ensm.2021.02.013.