

# 전고체전지용 산화물/ 고분자 혼합 고체전해질 연구 동향



**김대일**

한국에너지기술연구원 재생에너지 연구소 변환저장소재 연구실  
daeilkim@kier.re.kr

2007 고려대학교 화공생명공학과, 학사  
2009 고려대학교 화공생명공학과, 석사  
2009-2012 LG화학 기술연구원 배터리 연구소  
2016 고려대학교 화공생명공학과, 박사  
2016-2019 LG화학 기술연구원 CTO 미래기술센터  
현재 한국에너지기술연구원 선임연구원

## 1. 서론

최근 전기자동차, ESS(Energy storage system)에 적용되는 리튬이온 기반 이차전지의 폭발사고들이 연일 보도되며, 안전성이 우수한 차세대 이차전지에 대한 필요성이 대두되고 있다. 또한, 현재의 리튬이온 전지는 이론적 에너지 밀도의(250Wh/kg, 550Wh/L) 한계치에 다다르고 있어, 자동차 제조업체들이 요구하는 1회 충전에 장거리 (400km 이상)를 주행하는 요구를 충족시키지 못하고 있다. 최근 이차전지 제조업체들은 리튬이온 이차전지의 4대 부품의 개선을 통해 에너지 밀도를 350 Wh/kg (800Wh/L) 까지 향상 시키는 노력들을 하고 있지만, 안전성에 대한 부분은 여전히 숙제로 남아있다. 이러한 리튬이온 이차전지의 기술적 한계와 사회적 요구와 맞물려 차세대 전지에 대한 다양한 연구들이 활발히 이루어지고 있다.

차세대 전지는 전고체전지 (All-solid-state battery), 리튬-금속 전지(Li-metal battery), 리튬-황전지(Li-S battery), 리튬-공기 전지(Li-air battery)등으로 다양하며, 이 중 전고체전지는 안전성과 에너지 밀도의 (400Wh/kg 이상) 두 마리 토끼를 동시에 잡을 수 있는

차세대 전지로서 많은 연구가 진행되고 있다. 또한, 기술적으로 다른 차세대 전지 시스템에 비하여 기존 리튬이온 이차전지 제조 시스템을 활용 할 수 있어 가장 상업화에 가까운 차세대 전지로 손꼽히고 있다.

전고체전지란 액체전해질을 대체하여 고체전해질을 이차전지 시스템에 적용한 전지로서 그림 1에서 보는 바와 같이 고체전해질 타입에 따라 3가지로 분류된다. 산화물계 고체 전해질은  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  S/cm 수준의 이온전도도를 가져 황화물계 보다 낮으나 비교적 높은 수준의 전도성을 가진다. 전기화학적 안정성, 기계적 강도, 산화전위가 높은 장점을 가지고 있지만, 1,000 °C 이상의 높은 가공온도, 전극과의 높은 계면저항, 전해질 입자 사이의 높은 저항 등의 단점으로 대면적 전지의 제조 한계점을 가진다. 황화물계 고체 전해질은 이온전도도가  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  S/cm 수준으로 높고, 연성을 가져 전해질과 전극 사이의 계면 저항 특성이 우수하지만, 수분 반응성이 높고, 공기 안정성이 낮아 취급이 어려운 단점이 있다. 고분자 전해질은 기존 리튬 이온 이차전지의 분리막과 가장 유사하여 활용성이 가장 높다. 기존 전지 제조공정과 유

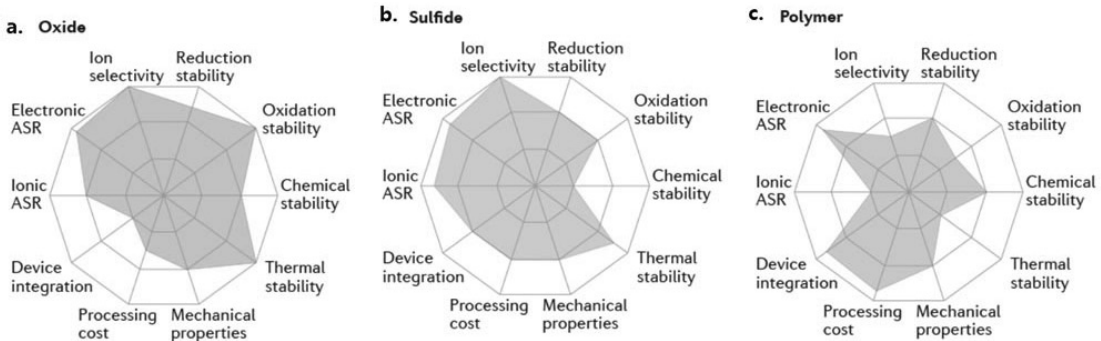


그림 1. 다양한 종류의 고체 전해질 성능 비교. a. 산화물계 고체전해질 b. 황화물계 고체전해질 c. 고분자 고체전해질.[1]

사하여 Roll-to-Roll 공정이 가능하고, 제조원가가 낮으며, 다양한 형태로 제조가 가능하지만,  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  S/cm 으로 이온전도도가 낮고, 열 및 기계적 안정성이 낮은 단점을 가지고 있다.[1]

특히, 황화물계 고체전해질은 현재 일본의 자동차 업체인 도요타에서 전세계 특허의 40%이상 점유하고 있으며, 양산 직전 단계까지의 높은 진행률을 보이고 있고, 학술적인 연구도 가장 활발히 진행된 소재이다.[2] 또한 고분자 전해질도 Poly ethylene oxide (PEO) 고분자를 기본으로 한 다양한 연구들이 활발히 진행되고 있고, 실제 프랑스 자동차 업체인 보로레(Bolloré)는 PEO기반 전고체전지가 탑재된 Bluecar를 출시하여 고분자 전해질 기반 전고체전지의 상용화 가능성을 보여주었다.[3] 하지만 산화물계 고체전해질은 다양한 장점을 가짐에도 불구하고, 극복해야 할 장벽들을 가지고 있어 현재 다양한 연구들이 활발히 진행되고 있다.

본 칼럼에서는 단일 고체전해질의 단점 극복을 위한 산화물/고분자 혼합 고체전해질의 최신 연구 사례를 소개함으로써 전고체전지의 최신 연구동향에 대한 이해를 돕고자 한다.

## 2. 본론

### PEO-LLZO 복합 고체 전해질

PEO의 다양한 장점(다양한 리튬염 적용 가능, 저가, 화학적, 전기화학적 안정성 등)을 활용하여 LLZO/PEO 복합 고분자 전해질에 대한 연구가 가장 많이 진행되고 있다. 복합 고체전해질 연구는 PEO의 낮은 이온전도도와 낮은  $\text{Li}^+$  transference number를 극복하기 위해 LLZO를 PEO 매트릭스 내에 균일 분산하는 전략을 가장 많이 적용하고 있다. 특히, 균일 분산을 위해 LLZO의 결정상, 입자 크기, 혼합 함량, 입자 형상 제어하는 많은 연구들이 진행되고 있다.[4]

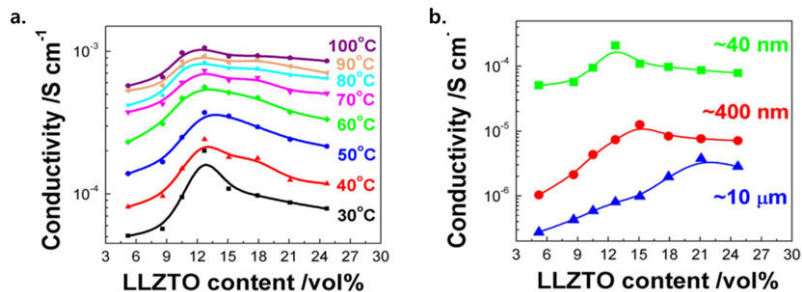


그림 2. PEO-LLZO 복합전해질 연구 I. a. 다양한 LLZTO 함량 ( $D_{50}=43\text{nm}$ ) 및 온도에 따른 이온전도도, b. 다양한 LLZTO 함량 및 입자 사이즈에 따른 이온전도 특성.[5]

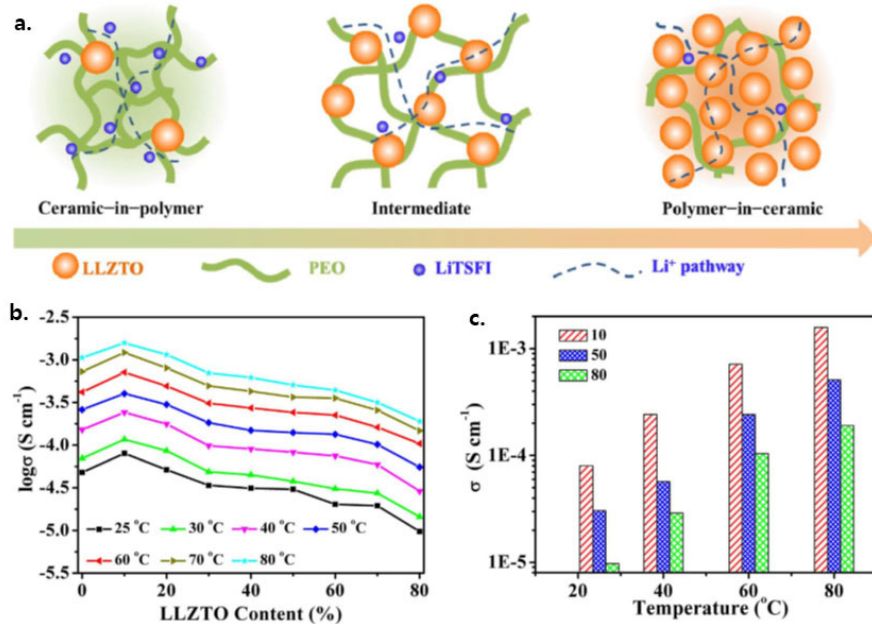


그림 3. PEO-LLZTO 복합전해질 연구 II. a. PEO-LLZTO 복합전해질의 혼합 함량비에 따른 모식도. “Ceramic-in-polymer”(왼쪽), “Intermediate”(가운데), “Polymer-in ceramic”(오른쪽), b. LLZTO 함량/ 온도별 이온전도도 그래프. c. “Ceramic-in-polymer”(10 wt.% LLZTO), “Intermediate”(LLZTO 50 wt.%), “Polymer-in-ceramic”(LLZTO 80 wt.%)간 온도별 이온전도도 변화 그래프.[6]

그림 2에서는 PEO-Li<sub>6.4</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.4</sub>Ta<sub>0.6</sub>O<sub>12</sub>(LLZTO)(Li salt free) 복합 전해질을 LLZTO 함량 및 입자 크기에 따라 다양하게 혼합한 연구 결과를 보여준다. 43nm 입자 크기의 LLZTO를 5~25 vol%로 다양하게 변화시키며 혼합한 경우 12.7 vol%에서 가장 높은 이온전도도 결과 값을 보이며, 온도 변화에 따라서도 동일한 함량에서 가장 높은 이온전도도 결과 값을 보인다. LLZTO의 함량이 12.7 vol%까지 증가 할수록 PEO 고분자가 흡수하는 리튬이온 농도가 증가하여 LLZTO 표면의 리튬이온 vacancy 증가와 이온전도 path의 증가로 인해 이온전도도가 점진적으로 증가하고, 함량이 12.7 vol% 이상으로 증가하는 경우 오히려 이온전도도가 감소하게 된다. 또한 입자크기가 나노 사이즈로 작아질수록 이온전도도는 10~100배 이상 증가하는데, 이러한 효과는 나노입자일 때 비표면적 증가에 의한 입자간 이온전도 path가 마이크로 입자에 비해 많이 형성되어 이온전달이 원활하게 이루어지기 때문이다.[5]

John. B. Goodenough 교수는 고분자와 세라믹 복합 전해질을 그림 3a에서 보듯이, 세 가지 타입으로 정의하고 각각에 대한 이온전도도를 평가하였다. LLZTO가 PEO에 소량 첨가 되어 filler 형태로 작용하는 경우를 “Ceramic-in-polymer”, 두 소재의 함량이 동일하게 혼합된 경우를 “Intermediate”, 마지막으로 LLZTO에 PEO가 바인더형태로 혼합된 경우를 “Polymer-in-ceramic”으로 정의하였다.

그림 3b에서는 LLZTO 함량 및 온도에 따른 이온전도도 경향성을 보여준다. LLZTO 함량이 10 wt% 일 때 모든 온도에서 가장 높은 이온전도도를 보이며, LLZTO 함량이 증가함에 따라 이온전도도는 점진적인 감소 경향을 보인다. 그림 3c에서는 LLZTO 함량을 각각의 타입에 대입하여 그래프로 표현하였다. 모든 온도 영역에서 “Ceramic-in-polymer”가 (LLZTO 10 wt.%) 가장 높은 이온전도도를 보이고, 다음이 “Intermediate”(LLZTO 50 wt.%), 마지막으로 “Polymer-in-ceramic”(LLZTO 80 wt.%)이 가장 낮은

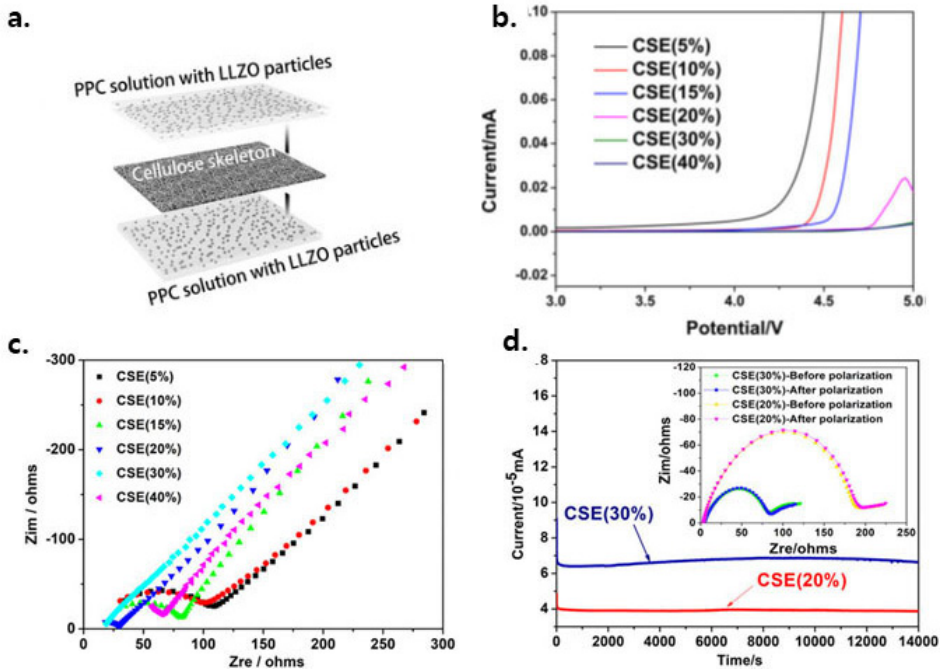


그림 4. Cellulose 구조체에 함침된 PPC-LLZTO 복합 전해질 연구. a. PPC/LLZTO 복합 고분자 전해질, b. LLZTO 함량별 전압안정성, c. LLZTO 함량별 Nyquist plot, d. Li<sup>+</sup> transference number 측정을 위한 전류-시간 그래프 및 polarization 전후 impedance.[7]

이온전도도를 보인다.

### 신규 고분자-LLZO 복합 고체 전해질

PEO와 LLZO의 혼합을 통한 복합 고분자 연구에서 최근에는 PEO외의 새로운 고분자를 적용하여 복합 고분자 전해질을 제조하는 연구들이 활발히 진행되고 있다.[7-8]

첫 번째로 PPC-LLZTO 복합 고체 전해질 연구에 대해 소개하고자 한다. 그림 4a는 poly(propylene carbonate)(PPC)에 LLZTO를 5~40 wt.%로 함량을 조절하며 복합 고분자 전해질 용액을 만든 후 cellulose 분리막에 함침 하여 만든 혼합 전해질 막의 구조도를 보여준다. 제조된 복합 전해질 막은 LLZTO 함량이 30 wt.% 사이일 때 약 5.0V의 높은 전압안정성을 보여준다.(그림 4b.)

이온전도도도 또한 30 wt.% 인 경우 가장 높은 값을 보이며 ( $1.85 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ), Li<sup>+</sup> transference number는 20 wt.%일 때 0.79, 30 wt.% 일 때 0.73으로 높은 값을

보인다. 이러한 결과는 PEO를 벗어난 새로운 고분자가 복합 전해질에 활용 가능하다는 것을 보여준다.[7]

두 번째로 가장 최근에 연구 결과가 보고된 PVDF-LLBZTO 복합 고분자 전해질에 대한 연구 결과가 보고되었다. 그림 5a는 LiF로 개선된 플렉서블한 PVDF-LLBZTO 복합 고체 전해질의 이미지를 보여준다. 제조된 복합 고체 전해질은 이미지로 보는 바와 같이 산화물계 고체 전해질을 포함 함에도 플렉서블한 free standing한 필름 특성을 보여준다. 복합 고체 전해질의 상온 이온전도도는 (0.34 mS/cm @ 20°C) PVDF-LiTFSI와 LLBZTO 단독 전해질의 이온전도도와 비교하여 2~10배 높은 이온전도도 특성을 보인다.(그림 5b) 또한, LiF의 적용을 통해 화학적 안정성을 높여 Li의 stripping-plating 특성이 안정화시킨 연구 결과를 보고하였다. (그림 5c, d)

앞의 두 가지 연구 결과를 살펴봄으로써 PEO외의 다른 우수한 특성을 가진 고분자도 산화물/고분자 복합 고체 전해질에 적용하여 전고체전지에 활용될 수

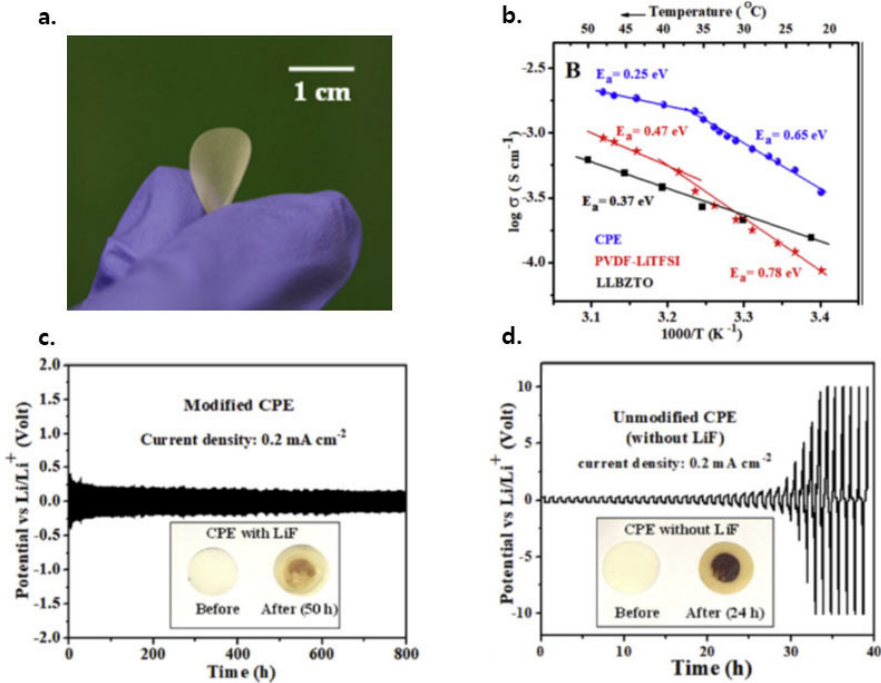


그림 5. LiF로 개선된 플렉서블 PVDF-LLBZTO(Li<sub>6.5</sub>La<sub>2.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>ZrTaO<sub>12</sub>)복합 전해질 연구. a. 복합 고분자 전해질 이미지, b. 복합 전해질의 Arrhenius plot, c, d. LiF 개선 전후 Li/CPE/Li 대칭셀의 Li stripping-plating 특성 그래프.[8]

있음을 확인하였다.

### 3. 결론

본 칼럼에서는 단일 고체전해질의 단점 극복을 위한 산화물/고분자 혼합 고체전해질의 최신 연구 사례를 소개함으로써 전고체전지의 최신 연구동향 살펴 보았다.

PEO 기반의 복합 전해질부터 PEO에서 탈피한 우수한 고분자 전해질이 적용된 복합 고체전해질 연구들이 최근까지도 활발히 진행되며, 실제 전고체 전지에 적용하여 활용의 가능성을 보여주었다.

앞에서 소개한 연구 결과들은 Lab scale에서 구현이 가능한 것은 사실이지만 실제 산업계에서 활용되어 양산이 가능한 전고체전지에 적용되기까지는 다양한 개선 작업 및 공정 개발이 필요하다.

따라서, 이러한 최신 연구동향을 살펴봄으로써 현

재 진행되는 산화물/고분자 복합 전해질의 소재 후보군들을 발굴하고 이를 산업계에 적용될 수 있도록 하는 추가 연구들이 병행된다면 전고체전지가 탑재된 전기자동차가 도로 위를 달리는 풍경이 그리 먼 미래는 아닐 것으로 생각된다.

### 참고문헌

- [1] A. Manthiram, X. Yu, S. Wang, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 16103.
- [2] 통섭(Consilience)II: 도요타의 전고체 배터리, 손지우, 권순우, 박한샘, SK securities (2020).
- [3] <https://www.bluecar.fr/>
- [4] L. Li, Y. Deng, G. Chen, *J. Energy Chem.* 50 (2020) 154-177.
- [5] J. Zhang, N. Zhao, M. Zhang, Y. Li, P. K. Chu, X. Guo, Z. Di, X. Wang, H. Li, *Nano Energy* 28 (2016) 447-454.
- [6] L. Chen, Y. Li, S.-P. Li, L.-Z. Fan, C.-W. Nan, J. B. Goodenough, *Nano Energy* 46 (2018) 176-184.
- [7] H. Chen, M.-X. Jing, C. Han, H. Yang, S. Hua, F. Chen, L.-L. Chen, Z.X. Zhou, B.-W. Ju, F.-Y. Tu, X.-Q. Shen, S.-B. Qin, *Int. J. Energy Res.* 43 (2019) 5912-5921.
- [8] S. Bag, C. Zhou, P. J. Kim, V. G. Pol, V.Thangadurai, *Energy Storage Materials* 24 (2020) 198-207.