

무기계 고체전해질 및 벌크형 리튬 전고체전지 기술 동향

박건호¹, 오대양², 김동현², 남영진², 정윤석^{2*}

¹서울대학교 화학생물공학부, ²유니스트 에너지및화학공학부

Email: ysjung@unist.ac.kr

1. 서론

탄소계 음극물질, LiCoO₂ 양극물질, 그리고 유기계 액체전해질을 기반으로 한 최초의 리튬이온전지가 상용화된 이래, 소형 전자제품을 넘어 일부 대형장치에 이르기까지 리튬이온전지는 성공적으로 적용되어 오고 있다. 하지만, 에너지 저장장치의 스케일이 커짐에 따라 리튬이온전지의 안전성 문제는 더욱 민감하게 다가올 수 밖에 없다. 이러한 안전성 문제는 1차적으로 리튬이온전지가 발화되기 쉬운 유기계 액체전해질을 사용하는 데 기인한다 [1]. 이를 해결하기 위해 액체전해질을 불에 타지 않는 무기계 고체전해질로 대체하기 위한 노력이 있어 왔으나 고체전해질의 낮은 이온전도도가 걸림돌로 남아 있었다. 하지만, 2011년 액체전해질에 버금가는 수준의 전도도를 보이는 고체전해질인 Li₁₀GeP₂S₁₂(LGPS)가 발표되면서 [2] 전고체 전지에 대한 관심이 폭발적으로 증가했다[3] (그림 1). 관련 연구로는 고성능 고체전해질과 이를 이용한 벌크형 전고체전지 기술을 포함한다. 벌크형 전고체전지는 기본적으로 활물질, 고체전해질, 그리고 도전재 입자들의 복합화를 통해 이루어진 전지로(그림 2) 궁극적으로는 성능면에서도 리튬이온전지와 경쟁이 가능할 것으로 기대되고 있다. 본 총설에서는 i) 다양한 고체전해질에 대한 특징 및 개발 동향을 소개하고, ii) 이들 고체전해질을 활용한 전고체전지의 구성요소와 고성능 전고체전지를 위한 소재 및 제조기술에 대해 정리하였다.

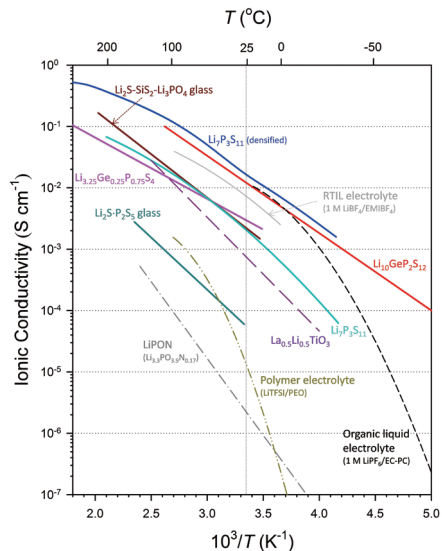


그림 1. 다양한 고체전해질의 온도에 따른 이온전도도 [3]

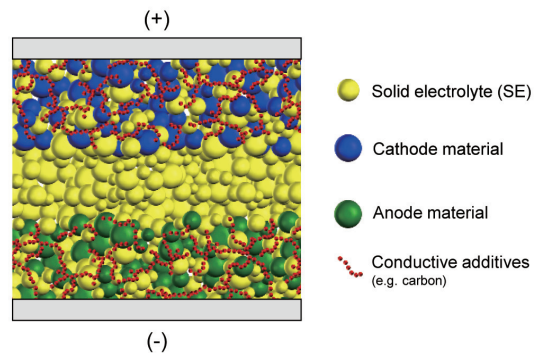


그림 2. 벌크형 전고체전지의 모식도 [3]

2. 무기계 고체전해질

2.1 산화물계 고체전해질

대표적인 산화물계 고체전해질로는 perovskite 구조를 가진 $\text{Li}_{1-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) [4], garnet 구조를 가진 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) [5], phosphate계의 NASICON 구조를 가진 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) [6] 등이 있다. 산화물계 고체전해질은 일반적으로 상온에서 최대 10^{-4} – 10^{-3} S/cm의 이온전도도 값을 가지며, 고전압 영역에서 안정하고, 공기 중에서 안정해 합성 및 취급이 용이한 장점이 있다. 하지만 산화물계 고체전해질은 결정립 경계 저항(grain boundary resistance)이 매우 커, 1000°C 이상에서 소결과정이 필요해, 이로 인한 고온에서의 리튬의 휘발 문제, 상 전이, 불순물 상 형성 등의 문제들을 가진다. 또한 LLTO의 경우 높은 이온전도도에도 불구하고 1.8 V 이하에서 리튬 금속과의 반응을 통해서 Ti^{4+} 가 Ti^{3+} 로 환원되기 때문에 리튬금속과 함께 사용할 수 없는 치명적인 단점이 있다. LLZO는 열처리 온도에 따라서 정방정계(tetragonal phase) 구조 또는 입방계(cubic phase) 구조를 가지는데, 입방 구조가 10^{-4} S/cm 이상의 이온전도도를 보여주는 반면, 정방정계 구조는 $\sim 10^{-6}$ S/cm 정도의 전도도를 가지는 것으로 보고되어 있다[5]. 하지만 입방 구조의 LLZO를 합성하기 위해서는 1200°C 이상에서의 고온 열처리가 필요해, Al, Ta, Ca, Nb 등의 다양한 원소의 도핑 및 치환을 통해서 입방구조로의 상전이 온도를 낮추고 동시에 이온전도도를 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있다[7]. LLZO의 경우 LLTO와 비교해 이온전도도는 낮지만 Ti를 포함하고 있지 않기 때문에 리튬금속과 함께 사용할 수 있다는 장점이 있어 실제 전고체전지에 적용하기 위한 연구가 진행되고 있다.

2.2 황화물계 고체전해질

액체전해질에 기반한 상용 리튬이온전지 수준의 에너지밀도에 근접하는 수준의 전고체리튬전지를 구현하는데 있어서 가장 중요한 과제는 뛰어난 성능의 고체전해질을 개발하는 것이라 할 수 있다. 이를 위해 다양한 산화물계 고체전해질이 연구되었으나, 앞에서 언급한 바와 같이 높은 열처리 온도와 이에 따른 활물질과의 부반응 문제로, 벌크형 전고체전지 적용의 성공사례는 찾아볼 수 없

는 실정이다. 반면, 황화물계 고체전해질을 적용한 벌크형 전고체전지에 대한 연구는 매우 활발하게 이루어지고 있다. 황화물계 고체전해질의 경우 특유의 연성으로 인해, 냉간 압축(cold-pressing)만으로도 전고체전지에서 사용 가능한 수준의 전극/고체전해질 계면접촉을 얻을 수 있다[8,9]. 뿐만 아니라 황화물계 고체전해질은 산화물계 고체전해질보다 많은 경우 더 높은 이온전도도를 가져(그림 1) 벌크형 리튬전고체전지용 고체전해질로 적합하다고 할 수 있다. 이는 산소이온에 비해 황이온의 크기가 더 크고 분극이 잘되는 성질과 관련이 있다[10].

지금까지 연구된 황화물계 고체전해질로는 결정성에 따라, 크게 결정질과 glass 그리고 glass를 비교적 낮은 온도에서 열처리한 glass-ceramic으로 나눌 수 있다. Kanno 그룹은 2001년 25°C 에서 2.2×10^{-3} S/cm의 높은 이온전도도를 가지는 결정질의 thio-LISICON ($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$)을 발표하였다[10]. 이 결과는 당시로서 최고 이온전도도를 가지는 최초의 결정질 리튬이온 전도체라는 점에서 의의가 있다. 이어서 상온에서 1.2×10^{-2} S/cm⁻¹의 상용 유기액체전해질의 전도도와 비슷한 수준의 높은 이온전도도를 가지는 LGPS가 최근 발표되었다[2]. 앞에서 언급한 두 물질은 서로 다른 결정구조를 가지고 있지만 모두 $\text{Li}_x\text{Ge}_x\text{P}_x\text{S}_4$ ($x=3/4, 2/3$)의 화학식으로 표현될 수 있고, 산화수가 다른 이종원소 치환을 통해 성공적인 결과를 얻은 사례라 할 수 있다.

LGPS가 보고된 이후 황화물계 고체전해질에 대한 연구가 폭발적으로 증가하였다. LGPS에 대한 ab initio 계산 뿐만 아니라 Ge과 같은 족의 원소로 치환한 $\text{Li}_{10\pm 1}\text{MP}_2\text{X}_{12}$ (M=Ge, Si, Sn, Al, X=S, Se) 계열의 물질에 대한 이론적인 연구도 진행되었다. 모든 경우에 LGPS보다는 낮은 이온전도도를 가지지만, 경제적인 측면에서 장점을 가질 수 있는 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 의 경우 27°C 에서 4×10^{-3} S/cm의 비교적 높은 이온전도도가 보고되었다[11]. P가 포함되지 않은 또 다른 황화물 고체전해질인 Li_4SnS_4 의 경우 20°C 에서 7.1×10^{-5} S/cm의 이온전도도를 가지지만, 최근 As 치환을 통해 얻은 $\text{Li}_{3.833}\text{Sn}_{0.833}\text{As}_{0.166}\text{S}_4$ 의 경우 1.39×10^{-3} S/cm의 크게 향상된 전도도가 보고되었다[12]. Glass-ceramic 형태의 황화물도 중요한 고체전해질로 꼽을 수 있다. 그 중에서도 $x\text{Li}_2\text{S}-(100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ($x=70-80$) 조성의 glass-ceramic이 가장 널리 연구되었다. Glass-ceramic은

일반적으로 mechanical milling이나 melt-quenching을 통해 얻은 glass 분말을 열처리하여 합성하며, 상온에서 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$)가 $4.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}$, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11-z}$ 가 $5.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ [13]의 높은 이온전도도를 가지고 있다.

최근에는 고체전해질 펠릿을 열처리하여 결정립 경계 저항을 최소화한 상태에서 이온전도도가 측정되었는데, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 의 경우 $1.7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 의 LGPS를 상회하는 이온전도도가 보고되었다[14]. Glass 형태의 황화물계 고체전해질은 주로 결정질 전해질이 대두되기 전에 널리 연구되었다. 여기에는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{N}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 등이 포함된다[3]. 대부분 $\sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ S/cm}$ 범위의 이온전도도가 보고되었다.

다양한 연구를 통해 이온전도도 측면에서는 큰 진전이 있었지만, 황화물계 고체전해질은 공기에 대해 화학적으로 안정하지 않고, 특히 수분과 반응하면 유해한 H_2S 기체를 발생시킨다는 치명적인 문제점을 안고 있다. $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 계열의 고체전해질 중에서는 비교적 hydrolysis가 어려운 PS_4^{3-} 를 포함하는 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 가 가장 안정한 것으로 알려져 있다. 또한, Li_2O , LiI 를 첨가하여 H_2S 가스 발생을 감소 시킨 사례가 있다. 이와는 별개로 앞에서 언급한 Li_4SnS_4 와 $\text{Li}_{4-x}\text{Sn}_x\text{As}_x\text{S}_4$ 의 경우 공기에 대해 매우 뛰어난 안정성을 보여 장시간 공기에 노출된 뒤에도 심각한 구조적 변화나 이온전도도 감소가 관찰되지 않았다 [12]. 이러한 우수한 안정성은 HSAB (Hard and Soft Acid and Base) 이론을 도입하여 Sn이나 As 같은 “soft acid”는 산소 같은 “hard base”보다 S같은 “soft acid”와 반응하는 것을 선호하기 때문으로 설명되었다.

2.3 하이드라이드 고체전해질

또 다른 주목할만한 무기계 고체전해질 중 하나는 금속 양이온과 MH_n 형태의 복합음이온(complex-anion)으로 이루어진 하이드라이드 복합체(MMH_n , complex hydrides)이다 [15]. 하이드라이드 복합체는 환원제 혹은 유기금속계 유도체를 합성하기 위한 전구체로 사용되어왔다. 하지만 대표적인 하이드라이드 복합체인 LiBH_4 가 고온에서 나타나는 상 변화에 따라 독특한 물성을 가지게 된다는 것이 보고되면서, 하이드라이드 복합체 또한 무기계 고체전해질의 후보 군으로 주목을 받게 되었다. LiBH_4 는 상온에서 사방정계 형태의 구조를 가지고 있지만 약 390 K 이상의 온도

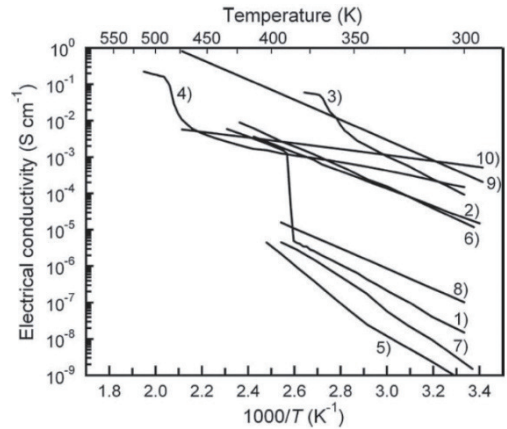


그림 3. 하이브리드 복합체 고체전해질들의 이온전도도. 1) LiBH_4 , 2) $\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.75}\text{I}_{0.25}$, 3) $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$, 4) $\text{Li}_4(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_3$, 5) LiNH_2 , 6) $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$, 7) LiAlH_4 , 8) Li_3AlH_6 , 9) Li_2NH , 10) Li_3N . [15]

에서 육방 구조로 상변화가 일어난다. 이 때 낮은 온도에서 사방정계 형태의 LiBH_4 를 LT- LiBH_4 라 명하고 높은 온도에서 육방 구조로 상 변이가 일어난 것을 HT- LiBH_4 라고 명한다. 서로 다른 구조의 LT- LiBH_4 와 HT- LiBH_4 는 약 7 eV의 큰 band gap을 가지고 있어 전자부도체이지만 이온전도성을 가지고 있다(그림 3). 특히, 육방 구조의 HT- LiBH_4 는 고온에서 안정하고 높은 이온전도도 값을 가져, 하이드라이드 복합체가 잠재적인 고체전해질 후보가 될 수 있음을 알렸다. 반면, 저온에서 안정한 LT phase는 $10^{-8} - 10^{-6} \text{ S/cm}$ 매우 낮은 전도도 값을 가진다. 따라서 상온에서도 안정하고 좀 더 향상된 이온전도성을 갖는 물질을 만들기 위해 LiBH_4 에 LiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)를 치환하는 연구들이 진행이 되었다. BH_4^- (0.205 nm)보다 큰 I^- (0.220 nm)가 치환된 $(1-x)\text{LiBH}_4-x\text{LiI}$ 는 더 낮은 상전이 온도를 갖게 되어, 상온에서도 $10^{-5} - 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 이온전도도를 보이게 된다. 같은 맥락에서 LiBH_4 계 물질을 LiX 로 치환하는 것뿐만 아니라 LiNH_2 로 치환을 하고, LiNH_2 계와 LiAlH_4 계 물질의 complex-anion을 다양한 anion으로 치환 하는 연구가 함께 진행이 되었다.

3. 벌크형 전고체전지

벌크형 전고체전지는 활물질, 고체전해질 입자의 복합

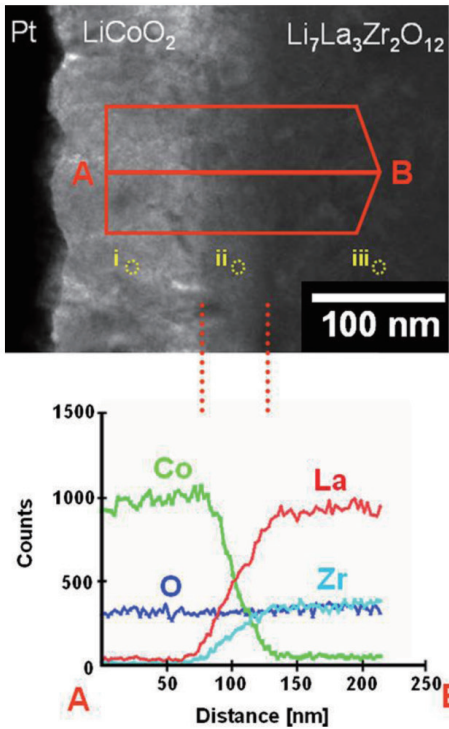


그림 4. LiCoO₂/LLZO 계면의 cross-sectional TEM 및 EDS 분석결과[16]

화를 통해 구성된 전극층 및 전해질층을 포함한다(그림 2). 전극층은 필요할 경우 도전재 및 바인더도 포함할 수 있다. 전고체전지는 단전지를 단순히 적용하는 것만으로 쉽게 전압을 증가시킬 수 있어 액체전해질 기반의 전지에 비해 대용량 전지를 구현함에 있어 큰 장점이 있다. 이와 별개로 높은 에너지밀도를 가지는 전고체전지를 구현하기 위해서는 고용량 활물질에 대한 연구가 선행되어야 한다. 더불어 활물질의 용량을 최대한 활용하기 위해서는 이온전도도, 전기화학적 안정성 등 고체전해질 소재 측면 뿐만 아니라 활물질-고체전해질간 접촉 등 전극층의 구조에 대한 최적화도 필수적이다.

3.1 산화물계 고체전해질을 이용한 전고체전지

산화물계 고체전해질을 벌크형 전고체전지에 적용하기 위해서는, 연성이 없고 부서지기 쉬운 성질을 갖는 산화물의 특성 때문에 냉간 압착의 적용이 불가능하여, 고온에서의 열처리 과정이 필수적이다. 하지만 열처리 과정

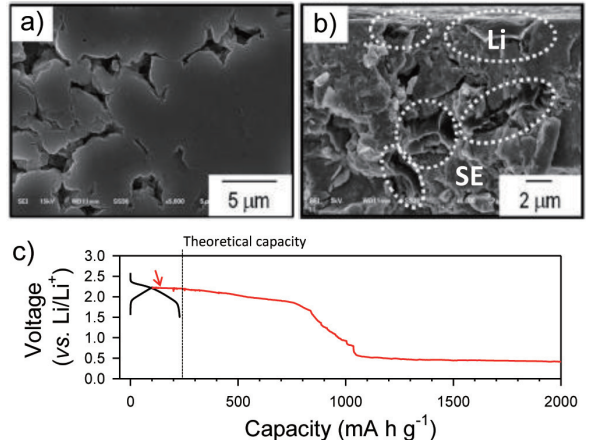


그림 5. 고체전해질층에서의 침상 리튬의 형성 및 그에 따른 전지의 내부단락 결과[3,19]

중에 전극층과 전해질층 사이의 부반응으로 인한 불순물상이 형성되는 문제가 있다(그림 4)[16]. 이의 해결을 위해서 도핑 및 첨가제 등을 사용해서 부반응 억제 및 열처리 온도를 낮추려는 연구가 진행되어 왔다. 대표적인 예로는 LLZO에 Nb의 치환 통해서 고온에서 열처리 시 LiCoO₂와 LLZO 계면에서 일어나는 부반응을 억제함으로써 개선된 전기화학적 성능을 보여준 사례가 있다[17]. 또한, spark plasma sintering (SPS) 방법을 적용해 LiFePO₄/Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃/Li₃V₂(PO₄)₃ 구조의 전지를 제조해 고온에서 전기화학적 성능을 보고한 사례도 있다[18]. 하지만, 이러한 결과들은 매우 낮은 전류 밀도 또는 높은 온도에서의 구동 결과라는 점에서 한계가 있다.

3.2 황화물계 고체전해질을 이용한 전고체전지

리튬금속은 3862 mAh/g의 높은 이론용량과 알려진 음극 중 가장 낮은 반응 전압 때문에 가장 이상적인 음극물질이라 할 수 있다. 그러나 이미 잘 알려져 있듯이, 계속되는 충방전 과정에서 침상구조로 리튬금속이 성장하게 되고, 결국 내부단락을 일으키게 된다. 최근, 이러한 내부단락 문제가 전고체전지에서도 일어난다는 것이 보고되었다[19](그림 5). 즉, 고체전해질층 내부의 공극과 입계를 따라 리튬금속의 침상성장이 발생하고, 이에 의해 내부단락이 일어난다는 것이다. 또한, 많은 고체전해질이 리튬금속에 화학적으로 안정하지 않다는 점도 극복해야 할 과제이다. 대표적으로 LGPS의 경우 리튬금속과 접

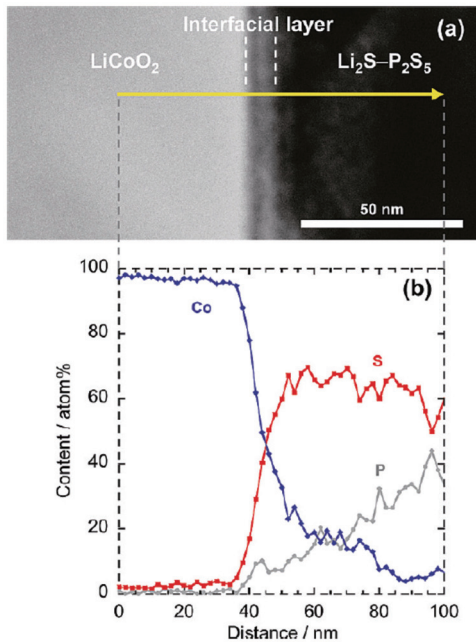


그림 6. $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ 계면에서의 이온 상호확산에 의한 저항층 형성 [22]

축해 Li_2S 가 생성되면서 구조가 크게 변화되고 전지의 저항증가를 유발한다[20]. 이에, 전고체전지에서 리튬금속을 사용할 수 있는 기술에 대한 고체전해질의 조성, 표면처리, 고체전해질층의 미세구조 등 다양한 측면에서의 돌파구가 필요한 실정이다. 고체전해질 표면에 리튬과 안정한 $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 를 이용한 보호막을 도입한 사례가 대표적인 예일 수 있다[12].

리튬이온전지에서 양극 활물질로 쓰이는 LiCoO_2 , $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$, LiMn_2O_4 등 리튬 전이금속 산화물은 전고체 전지에서도 유력한 양극 활물질 후보군이다. 그러나 대부분의 황화물계 고체전해질이 $\sim 3 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 근처에서 비가역적으로 산화되기 시작하고 LiCoO_2 의 경우에도 충전시 큰 비가역 반응과 함께 이론용량에 크게 못 미치는 용량을 발현한다[21]. 이러한 산화물 양극물질과 고체전해질 간의 좋지 않은 계면 특성에 대한 이론은 크게 다음과 같다. i) 전극과 전해질간의 반응성 또는 원소의 상호확산. 충전 후 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ 고체전해질과 LiCoO_2 사이의 계면의 전자현미경 관찰로부터, 계면에서 코발트, 황을 포함하고 있는 새로운 층이 관찰되었고(그림 6), 이것이 성능저하의 원인으로 제안되었다[22]. ii) Space charge

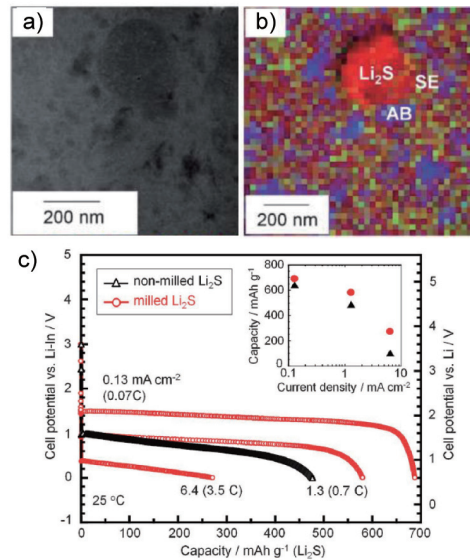


그림 7. $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5 \cdot \text{C}$ 복합체를 이용한 전고체 전지 [27]

layer 이론[23]. LiCoO_2 와 고체전해질에서의 화학포텐셜 차이에 의해 리튬이온의 확산이 일어나고 LiCoO_2 와 가까운 고체전해질에서 리튬 이온이 결여된 얇은 층이 형성된다는 것이다. 이런 성능저하를 개선하기 위해 LiNbO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_2SiO_3 , Al_2O_3 등의 코팅이 시도되었고 계면저항을 크게 감소시킬 수 있었다[2,3,21,23]. 최근, 리튬이온전지 적용에서 각광을 받고 있는 ALD (atomic layer deposition)를 이용한 Al_2O_3 증착[24,25] 또한 전고체전지에 적용되어 성능 향상이 이루어질 수 있음이 보고되었다[26].

황의 경우 1672 mAh/g 의 높은 용량을 가지고 있고, 반응 전압은 $\sim 2.1 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 수준으로 LiCoO_2 의 경우와는 달리 고체전해질이 안정한 범위에서 작동할 수 있는 장점이 있다. 무엇보다도 기존의 유기계 액체전해질을 사용하는 경우 반응 중 생성물인 Li_2S_x (lithium polysulfide)가 액체전해질에 용출되는 치명적인 문제가 존재하지만, 고체전해질을 사용할 경우 이러한 문제를 원천적으로 방지할 수 있다. 이러한 점에서 황과 Li_2S 는 모두 고용량 전고체전지를 구현하는데 이상적인 활물질이라 할 수 있다. 하지만 매우 낮은 전자전도도와 충전 과정중에 발생하는 $\sim 179\%$ 정도의 큰 부피변화에 대한 해결책이 필요하다. 전고체전지에서도 전도성 탄소와 황의 나노복합체를 형성하는 것이 이러한 문제를 해결하는 알려진 가장 효율

적인 방법이다(그림 7)[27]. 특히, 황, 활성탄, 비정질 $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{3.3}$ 를 균일하게 불밀링한 활물질들을 통해 이론용량에 거의 근접하는 $\sim 1600 \text{ mAh}/(\text{g of S})$ 수준의 용량이 전고체전지에서 구현되었다[28].

이 외에도 Fe_2O_3 같은 산화물이나 Sn_4P_3 , NiP_2 같은 인화물 등도 전고체전지용 활물질로 적용된 바 있다. 특히, 전이금속 황화물은 기존 리튬이온전지에서는 비교적 주목받지 못했지만, 황화물계 고체전해질을 사용하는 전고체전지에서는, 부반응의 걱정이 없는 $\sim 2\text{--}3 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+)의 평이한 반응전압을 가진다는 점, 고체전해질과 안정적인 접촉을 형성하기 용이하다는 점 때문에 재주목 받고 있다. 그 중, TiS_2 의 경우, 높은 전자전도도와 리튬과의 가역적인 반응으로 전고체전지에서 우수한 성능의 발현이 가능하다[29]. FeS_2 는 $\sim 500 \text{ mAh}/\text{g}$ 의 큰 용량을 가지지만 유기전해질을 사용한 경우 중간 생성물인 polysulfide가 전해질에 녹아 급격한 성능의 저하를 보이게 되는 반면, 전고체 전지의 경우 안정적인 충방전이 가능해지며, $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ 역시 이와 비슷한 경향을 보인다[30]. 이처럼 기존의 리튬이온전지에서는 주목받지 못하던 물질 역시 전고체전지용 활물질의 후보군이 될 수 있다는 점에서 다양한 활물질을 재탐색 하는 것도 중요한 과제라 할 수 있다. TiS_2 와 Li_3PS_4 와의 부분반응을 통해 큰 용량 향상을 얻은 결과는 전고체전지의 전극층 나노구조를 디자인함에 있어서 중요한 개념이 될 것으로 생각된다[31]. 액상법을 이용해 높은 이온전도도를 가지면서도 황이 가진 높은 용량의 장점을 살릴 수 있는 $\text{Li}_3\text{PS}_{4+x}$ 물질 역시 전고체전지용 활물질 개발의 좋은 예이다[32].

고성능 전고체전지를 구현하기 위해서는 고체전해질, 활물질 등의 소재 측면의 연구뿐만 아니라 활물질과 고체전해질을 포함하는 전극층 복합체의 제조, 전극층과 고체전해질 층의 접촉 등 전고체 전지의 전극 미세구조에 대한 연구도 필요하다. 지금까지 보고된 Li_xMO_2 를 이용한 전극층은 대부분 30–65 wt% 수준의 많은 양의 고체전해질을 포함하고 있다[3]. 이렇게 높은 비중의 고체전해질은 에너지 밀도를 감소시키게 된다. Tatsumisago 그룹은 PLD(Pulsed Laser Deposition)를 이용해 10 wt%의 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 고체전해질이 균일하게 코팅된 LiCoO_2 를 제조했고(그림 8), 이를 이용해 우수한 성능의 전고체전지를 구현한 바 있다. 이 결과는 향후 전고체전지 개발에 있어서 중

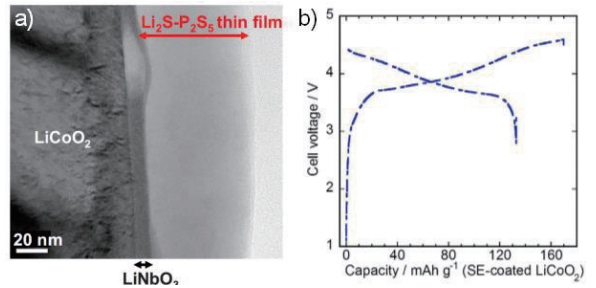


그림 8. PLD를 이용해 고체전해질이 코팅된 LiCoO_2 와 이를 이용한 LiCoO_2 /흑연 전고체전지의 충방전 곡선 [9,35]

요한 방향성을 제시해 주는 결과라 할 수 있다[33]. 냉간 압축만으로도 어느 정도 전극과 고체전해질의 접촉을 이뤄 전고체전지 성능을 얻을 수 있지만, 열간 압축(hot-pressing)을 적용해 공극이 거의 존재하지 않는 매우 밀도가 높은 전극층을 제조할 수 있다. 이 또한, 고체전해질의 비율을 낮추고 전극물질의 이용률을 최대화할 수 있다는 측면에서 전고체전지의 에너지밀도를 극대화할 수 있는 또 다른 접근법이라 할 수 있다[9,34].

맺음말

고성능 전고체 전지를 구현하는데 있어서 핵심은 결국 적합한 고성능 고체전해질의 개발이라 할 수 있다. 그러나 과거의 고체전해질에 대한 연구는 대부분 높은 이온전도도를 확보하는 것에 국한되었던 반면 앞으로는 전기화학적 안정성, 화학적 안정성, 기계적 성질 등 다양한 측면을 고려한 연구가 폭넓게 병행되어야 할 것이다. 앞에서 언급한 고체전해질의 특성은 궁극적으로 전고체전지의 에너지 밀도 향상과 공정성 및 경제성과 밀접한 관련이 있다. LiCoO_2 , 황, 리튬 금속 등의 잘 알려진 활물질에 있어서 전고체전지에서는 기존의 리튬이온전지에서는 존재하지 않던 문제가 부각되거나 또는 큰 걸림돌이었던 부분들이 쉽게 해결되는 등 상이한 거동을 보일 수 있다. 혹은 여러 가지 이유로 기존 시스템에서는 사용할 수 없었던 물질도 전고체전지에서는 훌륭하게 적용될 가능성도 있다. 때문에 전고체전지의 특성에 대한 이해를 바탕으로 관련 소재에 대한 연구가 진행되어야 할 것이다. 더불어 고체전해질의 합성 기술, 효율적인 전극층 제조 기술, 고체전해질 함량 최소화 기술 등 전고체전지 제조에

관한 기술개발이 뒤따라야 할 것이다. 또한, 전고체전지는 무기물 소재의 특성에서 오는 기계적인 물성 등의 한계가 있어, 향후 유기물 소재와의 복합화/하이브리드화를 통해 성능의 개선 가능성이 클 것으로 점쳐지고 있다. 뿐만 아니라, 고체전해질 및 전고체전지 기술은 향후 소듐 및 마그네슘과 같은 비리튬계 이차전지로도 그 연구 및 개발이 확장될 것으로 예상된다.

참고문헌

1. K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303.
2. N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682.
3. Y. S. Jung, D. Y. Oh, Y. J. Nam, K. H. Park, *Israel J. Chem.* **2015**, doi: 10.1002/ijch.201400112.
4. S. Stramare, V. Thangadurai, W. Weppner, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3974.
5. R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7778.
6. H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G.-y. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1023.
7. E. Hanc, W. Zajac, J. Molenda, *Solid State Ionics* **2014**, *262*, 617.
8. A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, M. Tatsumisago, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 856.
9. A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2261.
10. R. Kanno, M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A742.
11. P. Bron, S. Johansson, K. Zick, J. S. auf der Guenne, S. Dehnen, B. Roling, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15694.
12. G. Sahu, Z. Lin, J. Li, Z. Liu, N. Dudney, C. Liang, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1053.
13. Y. Kowada, M. Tatsumisago, T. Minami, H. Adachi, *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, *354*, 360.
14. Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 627.
15. M. Matsuo, S.-i. Orimo, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 161.
16. K. H. Kim, Y. Iriyama, K. Yamamoto, S. Kumazaki, T. Asaka, K. Tanabe, C. A. J. Fisher, T. Hirayama, R. Murugan, Z. Ogumi, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 764.
17. S. Ohta, J. Seki, Y. Yagi, Y. Kihira, T. Tani, T. Asoka, *J. Power Sources* **2014**, *265*, 40.
18. A. Aboulaich, R. Bouchet, G. Delaizir, V. Seznec, L. Tortet, M. Morcrette, P. Rozier, J.-M. Tarascon, V. Viallet, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 179.
19. M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, T. Kanetsuku, T. Tsuda, S. Kuwabata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 18600.
20. B. R. Shin, Y. J. Nam, D. Y. Oh, D. H. Kim, J. W. Kim, Y. S. Jung, *Electrochim. Acta* **2014**, *146*, 395.
21. A. Sakuda, H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A27.
22. A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 949.
23. N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2226.
24. Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, A. C. Dillon, M. D. Groner, S. M. George, S. H. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A75.
25. Y. S. Jung, P. Lu, A. S. Cavanagh, C. Ban, G.-H. Kim, S.-H. Lee, S. M. George, S. J. Harris, A. C. Dillon, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 213.
26. J. H. Woo, J. E. Trevey, A. S. Cavanagh, Y. S. Choi, S. C. Kim, S. M. George, K. H. Oh, S.-H. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A1120.
27. M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10015.
28. H. Nagata, Y. Chikusa, *J. Power Sources* **2014**, *264*, 206.
29. J. E. Trevey, C. R. Stoldt, S.-H. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1282.
30. B. R. Shin, Y. S. Jung, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A154.
31. B. R. Shin, Y. J. Nam, J. W. Kim, Y.-G. Lee, Y. S. Jung, *Sci. Rep.* **2014**, *4*.
32. Z. Lin, Z. Liu, W. Fu, N. J. Dudney, C. Liang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7460.
33. A. Sakuda, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, M. Tatsumisago, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, A73.
34. H. Kitaura, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, M. Tatsumisago, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 118.
35. A. Sakuda, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, M. Tatsumisago, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, A73.



박건호

- 2011 고려대학교 화공생명공학과 학사
- 2011.3-현재 서울대학교 화학생물공학부 석박사통합과정



오대양

- 2014 유니스트 친환경에너지공학부 학사
- 2014.3-현재 유니스트 에너지및화학공학부 석박사통합과정



김동현

- 2014 유니스트 나노생명화학공학부 학사
- 2014.3-현재 유니스트 에너지및화학공학부 석박사통합과정



남영진

- 2013 단국대학교 화학공학과 학사
- 2013.3-현재 유니스트 에너지및화학공학부 석박사통합과정



정윤석

- 2001 서울대학교 화학생물공학부 학사
- 2008 서울대학교 화학생물공학부 박사
- 2008-2009 University of Colorado at Boulder, postdoc researcher
- 2009 The University of Texas at Austin, postdoc researcher
- 2009-2011 National Renewable Energy Laboratory, postdoc researcher
- 2011.11-현재 유니스트 에너지및화학공학부 조교수