

산화물계 고체전해질 함량에 따른 PEO 기반 복합전해질 전기화학 성능 연구

이명주 · 김주영 · 오지민 · 김주미 · 김광만 · 이영기 · 신동옥*

한국전자통신연구원 융복합센서연구그룹

(2018년 10월 25일 접수 : 2018년 11월 7일 수정 : 2018년 11월 7일 채택)

Study on Electrochemical Performances of PEO-based Composite Electrolyte by Contents of Oxide Solid Electrolyte

Myeong Ju Lee, Ju Young Kim, Jimin Oh, Ju Mi Kim, Kwang Man Kim,
Young-Gi Lee, and Dong Ok Shin*

Multidisciplinary Sensor Research Group, Electronics and Telecommunications Research Institute (ETRI),
218 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Republic of Korea

(Received October 25, 2018 : Revised November 7, 2018 : Accepted November 7, 2018)

초 록

웨어러블 디바이스, 전기자동차와 에너지저장시스템에 대한 전력 수요가 증가함에 따라 리튬이온 전지에 있어서 안전성은 가장 중요한 요소가 되었다. 이러한 문제를 해결하기 위해 가연성의 유기 액체전해질이 불연성의 고체전해질로 대체된 전고체 전지를 제조하려는 연구들이 진행되고 있다. 그러나 고체전해질은 자체 이온전도도가 상대적으로 낮고 전극/전해질 계면에서 높은 저항이 발생하므로 실질적인 활용에 제약이 있었다. 이에 유무기 소재로 구성된 복합전해질은 고체전해질의 단점을 극복할 수 있는 대안으로 떠오르고 있다. 본 연구에서는 PEO 전해질과 LLZO 고체전해질을 복합화하여 전해질을 제조하였고, LLZO 고체전해질 함량에 따라 결정성, 형상 및 전기화학 성능 분석을 진행하였다. 결과로부터 PEO 전해질 내에 LLZO 고체전해질의 최적 함량 및 균일한 분포가 전체 복합전해질의 이온전도도 향상에 중요한 요소임을 확인하였다.

Abstract : Safety issues in Li-ion battery system have been prime concerns, as demands for power supply device applicable to wearable device, electrical vehicles and energy storage system have increased. To solve safety problems, promising strategy is to replace organic liquid electrolyte with non-flammable solid electrolyte, leading to the development of all-solid-state battery. However, relative low conductivity and high resistance from rigid solid-solid interface hinder a wide application of solid electrolyte. Composite electrolytes composed of organic and inorganic parts could be alternative solution, which in turn bring about the increase of conductivity and conformal contact at physically rough interfaces. In our study, composite electrolytes were prepared by combining poly(ethylene oxide)(PEO) and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO). The crystallinity, morphology and electrochemical performances were investigated with the control of LLZO contents from 0 wt% to 50 wt%. From the results, it is concluded that optimum content and uniform dispersion of LLZO in polymer matrix are significant to improve overall conductivity of composite electrolyte.

Keywords : Solid electrolyte, Composite, Lithium-ion battery, Poly(ethylene oxide), $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

*E-mail: doshin@etri.re.kr

1. 서 론

휴대용 전자기기의 사용이 급속도로 증가함에 따라 에너지 저장 소자에 대한 기술적 수요도 급증하고 있다. 이러한 사회적 요구를 충족하기 위해 다양한 방식의 이차전지 시스템이 개발되었고 그 중 높은 에너지 밀도 및 우수한 전지 성능으로 인해 리튬이온전지가 많이 활용 되어지고 있다. 특히, 리튬은 크기가 작고 가벼운 금속원소이고 산화, 환원성이 우수하여 이를 이용한 리튬이온전지는 중량 또는 부피당 높은 에너지 밀도를 가지게 된다. 전지 내부에서 리튬이온의 이동은 전해질을 통해 이루어지기 때문에 전해질 내에서 리튬이온의 이온전도도는 전지의 수명, 용량, 가역성 및 충방전 속도에 영향을 준다. 현재 상용화된 리튬이온전지에서는 일반적으로 리튬염을 포함한 액상형 유기전해질 또는 고분자전해질이 사용된다. 그러나 액상형 유기전해질은 과충전, 과열상태 또는 내부단락 등의 원인으로 인한 발화 및 폭발 위험성을 내재하고 있다.^{1,2)} 뿐만 아니라 유기전해액을 이용하는 경우에는 전지의 디자인에 제약을 받고 전지 내부에 활용되지 못한 공간이 존재하여 부피당 에너지 밀도 면에서 손실이 발생한다. 고분자전해질의 경우 가공성이 우수하고 전극과의 밀접한 계면을 형성하며 상대적으로 안전성이 높으나, 상온에서 이온전도도가 현저히 낮고 겔형 전해질의 경우 기계적으로 취약하여 단락의 위험성이 있다. 따라서 리튬이온전지에서의 위험요소를 제거하기 위하여 높은 안전성과 신뢰성을 가진 고체전해질의 활용이 요구되고 있다.

고체전해질을 사용하는 전지의 경우, 전지 디자인이 3차원적으로 자유성을 가지며 내부에 활용되지 못한 공간이 최소화된다. 또한, 전해액의 분해반응과 충격에 의한 누액, 발화, 폭발 등의 위험성이 현저히 작고 구동전압 범위가 매우 넓어 고전압용 전극의 사용이 제한되지 않으며 전기화학적 안정성이 우수하고 자체적으로 분리막의 기능을 수행한다. 뿐만 아니라, 기존의 음극소재로 상용화되고 있는 탄소 소재보다 10배 이상의 이론용량을 가지는 리튬금속, 리튬합금 등을 사용할 수 있기 때문에 리튬-공기 또는 리튬-황 전지 등의 시스템에 적용이 가능하여 질량 및 부피에 대한 에너지 밀도를 획기적으로 향상시킬 수 있다.³⁾

연구되고 있는 대표적인 고체전해질은 글래스계의 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ^{4,5)}와 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ^{6,7)} 등이 있으며 thio-LISICON 계의 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ ⁸⁾와 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ^{9,10)} 등이 있는데 상대적으로 크고 높은 분극성을 보이는 황이온이 핵심원소로 들어가 있기 때문에 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 이온전도도를 보이고 있다. 이러한 높은 이온전도성 때문에 황화물계 고체전해질은 액체전해질을 대체할 수

있는 소재로 거론되고 있지만 대기 중의 산소나 수분에 매우 취약하여 소재의 분해반응이 쉽게 일어나는 등 안정성 면에서 떨어지고 제조 환경의 조성도 어렵다.¹¹⁾ 다른 고체전해질 소재로 페로브스카이트계의 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$ (LLTO, $0 < x < 0.16$)¹²⁾과 나시콘 구조의 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)$ (LATP)¹³⁾ 등이 있다. 이러한 소재들은 대기 중에서 안정하여 다루기 쉽고 상대적으로 높은 리튬이온전도성 ($10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)을 보이지만 1.7~1.8 V 이하 전압에서 리튬금속 전극과 접촉할 경우 리튬이온이 소재 구조 내로 삽입되어 Ti의 환원을 유발, 소재의 분해를 초래하게 된다.¹⁴⁾ 가넷형 $\text{Li}_7\text{La}_5\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)는 LLTO나 LATP와 유사한 이온전도도를 보이면서 대기 중에서 상대적으로 안정한 산화물계 소재로 2007년 Murugan 등에 의해 처음 소개된 이후 고체전해질 소재로서 낮은 임계저항, 리튬금속전극 및 대기중 안정성등 많은 장점을 보여 최근까지 활발히 연구되고 있다.¹⁵⁾ 그러나 LLZO의 경우 이온전도성이 높은 큐빅상으로 제조해야 하며 이때 높은 온도와 여러 단계의 열처리 공정이 요구되어 공정성이 떨어진다. 무엇보다도 고체전해질의 경우 전지 구성시 전극과의 고체-고체 계면을 형성하기 때문에 밀접한 계면 형성이 어려워 높은 계면 저항이 발생한다. 이러한 점을 극복하고자 유기 고분자전해질에 무기물 필러를 넣어주는 유무기 복합전해질이 개발되었다. 초기 이러한 연구는 무기물 필러를 넣어 고분자의 결정화도를 낮춤으로써 이온전도도의 향상을 유도할 수 있었으나 상온에서 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 이하의 이온전도 성능을 보였다.^{16,17)} 한편, 최근에는 이온전도도를 향상시키기 위해서 리튬이온전도성 고체전해질을 무기물 필러로 활용하여 복합전해질을 제조한 연구들이 보고되었다. LLTO나 LLZO와 같은 고체전해질을 고분자 전해질과 복합화하였고 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 이상의 이온전도 성능을 보이는데 성공하였다.¹⁸⁻²⁰⁾ 그러나 아직 복합전해질내 리튬이온전도성 고체전해질 무기물 필러의 함량에 따른 형상 및 전기화학 성능 결과 분석, 제조 조건 등에 대한 세밀한 연구가 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 리튬이온전도성 LLZO 고체 전해질을 합성하고 이를 무기물 필러로 리튬염이 해리되어 있는 Poly(ethylene oxide) 고분자전해질과 복합화하여 무기물 필러 함량에 따라 제조 조건, 형상 및 전기화학 성능 결과를 분석하고 비교하였다. 특히, 무기물 필러 함량을 10, 30, 50 wt% (고분자전해질 대비 무게 함량)로 조절하였고 복합전해질 형상을 관찰하여 무기물 필러 분포 분석을 통해 이온전도도 측정 결과를 비교하였다. 또한 이를 통해 최적화된 조성의 복합전해질을 LiFePO₄/Li 셀에서의 전해질 층으로 구성하여 그 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 LLZO 고체전해질 합성

LLZO 고체전해질은 통상적인 고상법을 통해 합성하였다. Lithium carbonate(Li_2CO_3 , 99.998%, Alfa Aesar), Lanthanum(III) oxide(La_2O_3 , 99.99%, Alfa Aesar), Zirconium(IV) oxide(ZrO_2 , 99%, Sigma Aldrich), Aluminum oxide(Al_2O_3 , Sigma Aldrich), Tantalum(V) oxide(Ta_2O_5 , 99.99%, Sigma Aldrich)를 전구체로 사용하였으며, 화학양론적 비로 계산된 모든 전구체를 균일하게 혼합하기 위해 Isopropyl Alcohol(IPA) 용매와 함께 Planetary Ball Mill(PULVERISETTE 5, FRITSCH) 공정을 통해 혼합시켰다. 전구체들이 균일하게 혼합되어 있는 슬러리를 1000°C에서의 하소 과정과 1200°C에서 열처리 공정을 진행해 고결정 입방정계 LLZO 분말을 얻었다.

2.2 복합전해질 제조

PEO 전해질은 일반적인 자력 교반기를 사용하여 제조되었다. 리튬염 Lithium perchlorate(LiClO_4 , 99.99%, Sigma Aldrich)를 녹인 Acetonitrile(ACN, 99.8%, Sigma Aldrich) 용매에 PEO(Mv 600,000, Sigma Aldrich)를 완전히 용해시켜 고분자전해질 슬러리를 제조하였다. 이때, 리튬염인 LiClO_4 의 양은 $[\text{EO}]:[\text{Li}]$ 의 비율인 10:1에 맞게 조절하였다. 제조된 슬러리를 테플론 틀에 부어 진공 하에서 40°C 12시간 이상 건조하여 고분자전해질(두께 : ~100um) 필름을 얻었다. 복합전해질 슬러리는 PEO 전해질에 LLZO 고체전해질을 추가하여 제조된다. PEO 전해질 내 LLZO의 균일한 분산을 위해 Thinky mixer(ARE-310)를 사용하여 분산시켜 슬러리를 제조하였으며, 테플론 틀에 부어 진공 하에서 40°C 6시간 이상 건조하여 복합전해질(두께 : ~150 um) 필름을 얻었다. 모든 공정은 노점온도가 40°C 이하로 제어된 드라이룸에서 진행되었다.

2.3 복합전해질 조성 및 단면 형상 분석

PEO 전해질 및 복합전해질의 구조를 확인하기 위하여 X선 회절 (XRD, X'Pert PRO, Philips) 분석을 실시하였다. 단면 형상 분석은 Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) 검출기가 장착된 전계 방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM, S-8230, Hitachi)을 사용하였다. 복합전해질 내 LLZO 고체전해질 함량을 분석하기 위해 TGA 분석기 (TA Instruments, SDT 2960)를 대기 중에서 사용하였다.

2.4 셀 제조 및 복합전해질 전기화학 성능 평가

복합전해질의 이온전도도는 양쪽에 stainless

steel($2 \times 2 \text{ cm}^2$) 전극을 사용하여 제조된 파우치형 전지 ($5.5 \times 5.5 \text{ cm}^2$)를 상온, $10^{-1} \text{ Hz} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 의 주파수 범위에서 교류 임피던스(Solartron HF 1225)를 측정하여 각각 제조된 전해질 필름 두께와 면적을 이용하여 계산되었다. LiFePO_4 (LFP) 복합전극(LFP 활물질:도전재:PEO 전해질=65:15:20 wt%)을 작동전극, 리튬금속 (300 um)을 상대전극으로 Free standing 복합전해질이 중간에 삽입된 파우치형 LFP 반쪽전지($5.5 \times 5.5 \text{ cm}^2$)를 조립하였으며, 충방전기(Toscat-3000U, Toyo System)를 이용하여 60°C, 2 ~ 4V의 전압 범위에서 0.2 C-rate로 평가했다. 모든 셀 제조 공정은 드라이룸에서 진행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LLZO 고체전해질 합성

고리튬이온전도성 유기 복합전해질을 제조하기 위해서 리튬이온전도도가 높고 고분자전해질과의 부반응이 최소화되면서 균일하게 분산될 수 있는 무기물 고체전해질의 선택이 중요하다. 산화물계 가넷형 LLZO 고체전해질은 위의 조건을 만족시키며 리튬금속과도 반응이 없어 복합전해질 제조에 적합하다. 일반적으로 LLZO 고체전해질은 고상법을 통해 합성하며 치환형 원소 도핑을 통해 이온전도도를 증가시킨 결과들이 보고되어 왔다.^{21,22)} 본 연구에서는 화학양론적 비로 LLZO 고체전해질을 구성하는 원소 분말들에 Al, Ta를 멀티도핑하여 열처리 공정을 통해 결정도가 높은 LLZO 고체전해질 분말을 제조하였고 Fig. 1과 같이 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 통해 그 형상을 분석하여 평균입도 13.31 μm 크기의 마이크로미터 분말이 제조되었음을 확인하였다.²²⁾

3.2. 복합전해질 제조

PEO 고분자는 공정단가가 낮고 가공성이 용이하며 리튬염을 해리하는 능력이 커서 전해질로 많은 연구가 되어왔다. 그러나 상온에서 결정영역과 비정질 영역이 공존하여 $<10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온전도 특성을 보이므로 실질적인 활용에 제약이 크다. 본 연구에서는 리튬이온전도성 무기물 필러를 함께 복합화하여 PEO의 결정성을 떨어뜨려 고분자 사슬의 움직임을 촉진시켜 리튬이온의 이동성을 증가시키려는데 목적이 있다. 실제로 Fig. 2의 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 패턴에서 보여지는 바와 같이 PEO의 경우 결정영역이 존재하여 $2\theta=19.5^\circ, 23.4^\circ$ 에서 강한 회절 피크가 확인되며 이는 PEO의 높은 결정성을 의미한다. LLZO 고체전해질의 경우 소결 온도에 따라 정방정계 구조

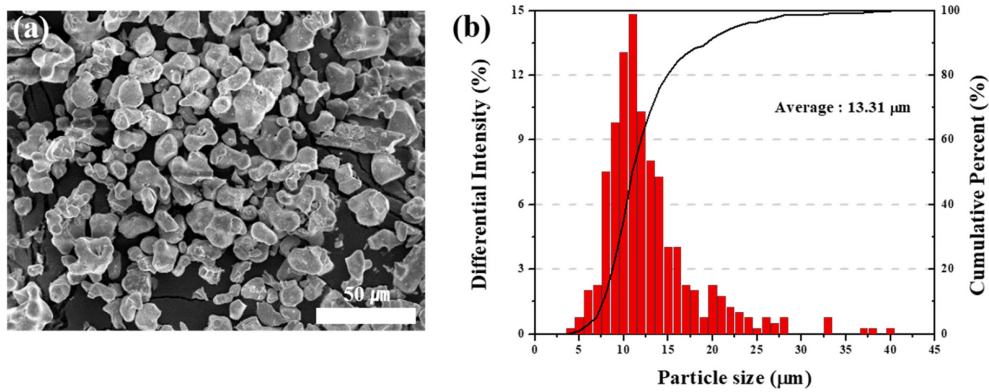


Fig. 1. (a) SEM image and (b) size distribution of synthesized LLZO powder.

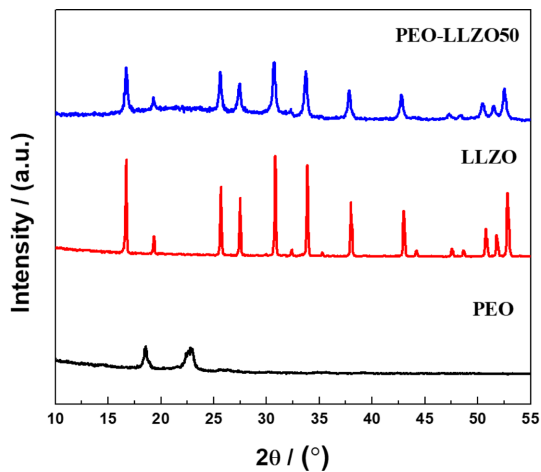


Fig. 2. XRD patterns of pure PEO, LLZO and composite electrolyte.

와 입방정계 구조를 형성하는데 입방정계 구조의 이온전도도가 정방정계 구조의 경우보다 일반적으로 약 10^2 배로 알려져 있다.²³⁾ 따라서 본 연구에서는 앞서 언급한 고체전해질 합성 공정을 통해 입방정계 구조의 LLZO를 합성하였고 Fig. 2에 보이는 것처럼 그에 해당하는 회절 패턴을 확인할 수 있었다. 복합전해질의 경우 리튬염이 해리된 PEO 전해질에 LLZO 분말을 적량하고 틀을 사용하여 용매를 건조시킨 후 필름 형태로 제조하였다. PEO 대비 약 50 wt%의 LLZO가 채워진 복합전해질의 경우 Fig. 2와 같이 PEO 특유의 결정 피크 사라지고 피크 강도가 약해진 LLZO 고체전해질의 회절패턴만이 나타남을 알 수 있었다. 이는 LLZO 고체전해질 입자들이 PEO 전해질 매트릭스 내에 분포하여 PEO의 결정성을 떨어뜨렸다고 판

단된다. 실제로 복합전해질 내에 LLZO 고체전해질의 최적 함량을 조사하기 위해 PEO 대비 10, 30, 50 wt% 함량으로 조절하여 복합전해질을 제조하였고 각각 PEO-LLZO10, PEO-LLZO30, PEO-LLZO50으로 표기하였다. Fig. 3에서 보여지는 바와 같이 순수 PEO의 경우 투명한 필름으로 제조되나 LLZO 고체전해질의 함량이 높아질수록 불투명해지는 것을 확인하였고 육안으로도 균일하게 LLZO 고체전해질이 PEO 내에서 분산되어 있음을 알 수 있었다. 특히, 복합전해질 제조 시 사용하는 틀 특성상 모서리 부분에서 접혀진 부분이 보이는데 이는 PEO 기반 복합전해질이 유연한 특성을 가짐을 알 수 있다. 또한 복합전해질 필름은 사용하는 틀의 크기에 따라 그 면적을 조절할 수 있었다. 실질적으로 PEO 전해질 내에서의 LLZO 고체전해질의 분포양상을 확인하기 위해서 Fig. 4와 같이 제조된 순수 PEO 전해질과 복합전해질의 단면 형상을 분석하였다. PEO 전해질은 제조 시 리튬염으로 LiClO_4 를 사용했기 때문에 균일하게 분포한 Cl과 O를 확인할 수 있었다. 복합전해질의 경우 LLZO를 구성하는 원소인 La와 Zr을 확인할 수 있었고 이로부터 LLZO의 분포도를 정성적으로 분석할 수 있었다. PEO-LLZO10의 경우 LLZO 고체전해질의 함량이 낮아 대부분이 PEO 영역이었고, PEO-LLZO30인 경우 상대적으로 균일하게 분산된 LLZO 고체전해질을 확인할 수 있었다. PEO-LLZO50은 PEO 전해질과 LLZO 고체전해질이 같은 함량으로 제조되었으나 LLZO 고체전해질간 응집된 지역이 국지적으로 다수 분포하고 있음을 알 수 있었다. 이는 LLZO 고체전해질의 함량이 증가함에 따라 LLZO 고체전해질의 영역이 증가하고 파티클간 상호작용이 증가하여 서로 응집되려는 경향 또한 증가하기 때문이라고 생각된다. 다음 복합전해질내 실질적인 LLZO 고체전해질 함량

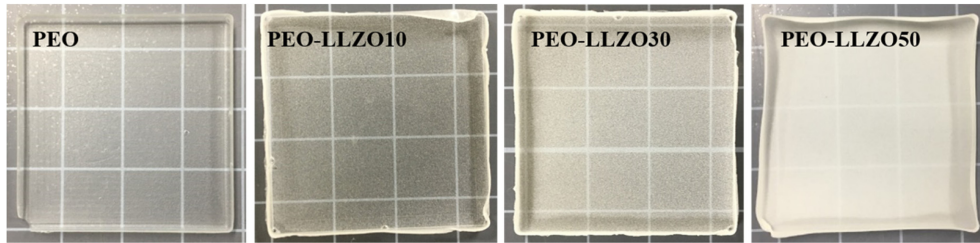


Fig. 3. Optical images of as-prepared pure PEO and composite electrolyte films.

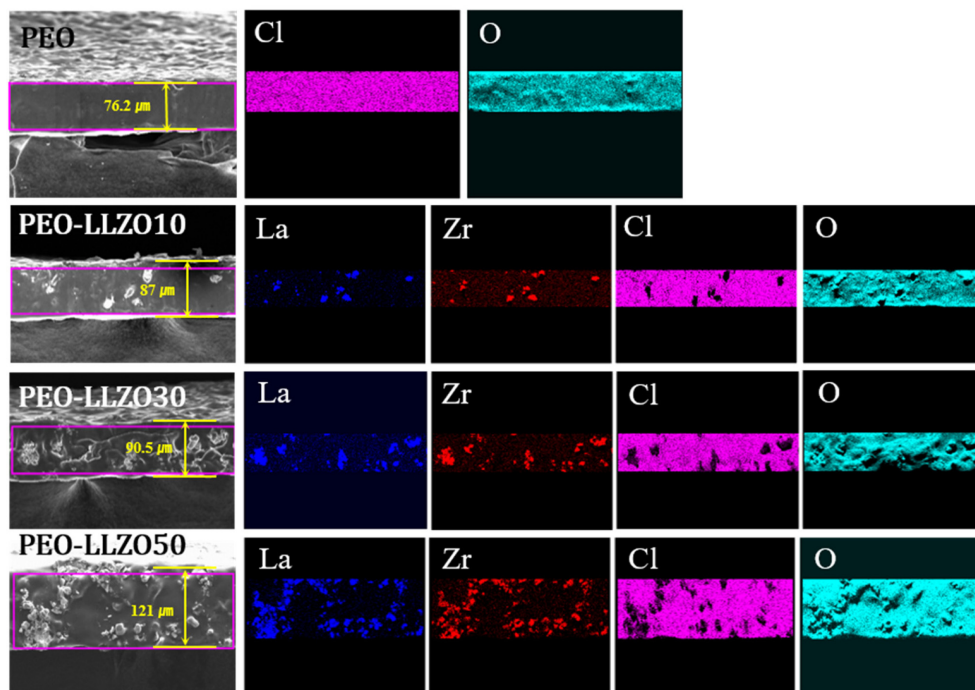


Fig. 4. Cross-sectional SEM images and EDS mapping of pure PEO and composite electrolytes.

을 측정하기 위해 열중량분석(Thermogravimetric analysis, TGA)을 실시하였다. Fig. 5에서와 같이 초기 100°C 근방에서의 무게 감소는 복합전해질내 함유된 수분의 증발로 인한 것이고 점차 온도가 올라감에 따라 약 300°C 이상에서 PEO 전해질이 분해되기 시작하였다. LLZO 고체전해질 함량이 증가함에 따라 열 분해 시작 온도는 높아지고 PEO-LLZO50의 경우 약 320°C에서 분해가 시작되어 600°C 이상까지 진행되었다. TGA 분석 결과 각 샘플당 LLZO 고체전해질 함량은 PEO-LLZO10, PEO-LLZO30, PEO-LLZO50 순으로 13, 25.8, 41.7%였다. 각 샘플에서 초기 적량한 LLZO 고체전해질 함량보다 낮은 경향은 복합전해

질 필름 제조시 평균에서 벗어난 큰 입자들이 혼합용액내 균일하게 섞이지 못하고 중력에 의해 바닥 부분에 남아 필름 형성에 참여하지 못했을 것이라 판단된다. 이는 또한 복합전해질 제조 시 균일한 크기의 고체전해질 제조가 중요하다는 것을 의미한다.

3.3. 복합전해질 전기화학 특성 평가

제조된 복합전해질의 이온전도 특성을 평가하기 위해서 제조된 복합전해질 양면에 SUS 전극을 형성하여 임피던스 측정을 진행하였다. 순수 PEO의 경우 선행문헌에서 나와 있는 것과 유사한 $4.70 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온전도도를 보였으나 복합전해질의 경우 LLZO 고

체 전해질의 함량이 증가함에 따라 PEO-LLZO10, PEO-LLZO30 순으로 $8.12 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, $1.74 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온전도도를 나타내었다. 이러한 이온전도도의 증가는 다음과 같은 이유로 설명할 수 있다. 1) 무기물 필러로 LLZO 고체 전해질이 PEO 매트릭스의 결정성을 감소시키고 비정질 영역이 증가되어 결국 상대적으로 유연하게 된 고분자 사슬의 움직임에 따라 리튬 이온의 이동성이 커졌다고 생각할 수 있다. 2) 리튬염이 해리된 고분자 전해질에 리튬이온전도성 고체 전해질을 복합화 시켰기 때문에 전체적으로 복합 전해질 내의 리튬이온농도가 증가되었다. 3) LLZO 고체 전해질 표면에서의 리튬이온과 PEO 고분자간의 상호작용을 통해 고체 전해질 표면에서의 리튬공공이 생성되어 리튬이온전도에 유리한 표면이 형성되었기 때문이다. 그러나 현 연구시스템에서는 정확한 리튬이온농도를 측정하기 어렵고 고체 전해질 표면과 고분자 간의 상호작용을 분석하기 위해서는 입자크기 조절 또는 리튬염이 해리되어 있지 않은 고분자 전해질의 적용이 요구되어 추가적으로 심도 있는 연구 수행이 필요하다.

그러나 PEO-LLZO50의 경우 PEO-LLZO30보다 약간 낮은 이온전도도 ($1.33 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)를 보였는데 이는 Fig. 4에서 확인되었던 바와 같이 응집된 LLZO 고체 전해질이 국지적으로 분포하여 이온전도도의 감소에 영향을 준 것으로 판단된다. 다음은 복합 전해질을 기반으로 하고 LiFePO₄(LFP)/Li을 전극으로 하는 파우치셀 (전극면적 $2 \times 2 \text{ cm}^2$) 형태의 반쪽전지를 제조하여 그 특성을 평가하였다. 이때 복합 전해질로는 PEO-LLZO30을 적용하였고 LFP 전극은 PEO 전해질과 복합화하여 제조하였다. 또한 순수 PEO 전해질 기반 반쪽전지를 제조하여 60°C의 온도조건에서 충방전 결과를 비교하였다. Fig. 7(a)와 (b)는 순수 PEO 전해질과 복합 전해질 기반 반쪽전지의 초기 충방전 결과를 나타내고 있다. 두 경우 모두 초기 충방전 사이클에 따라 전극의 비용량이 점차적으로 증가됨을 보이고 있다. 이는 전극과 전해질 간의 계면형성이 액체 전해질의 경우보다 제한적이라 초기 활성화되지 못한 전극에서 구현된 용량이라 해석된다. 복합 전해질의 경우 LFP의 이론용량에 가까운 비용량 ($\sim 150 \text{ mAh g}^{-1}$)을

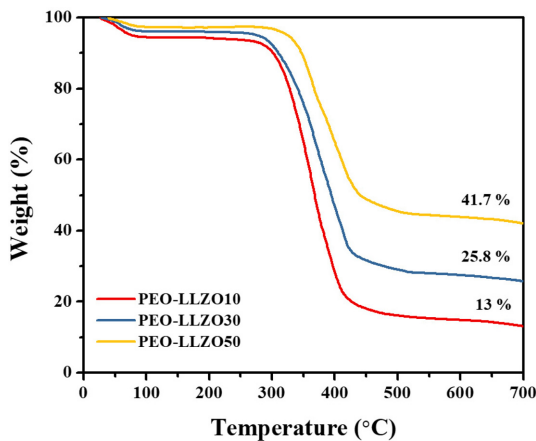


Fig. 5. TGA analysis of composite electrolytes.

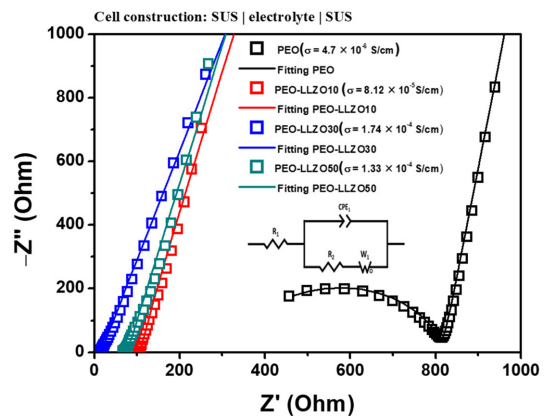


Fig. 6. Nyquist plots of pure PEO and composite electrolytes.

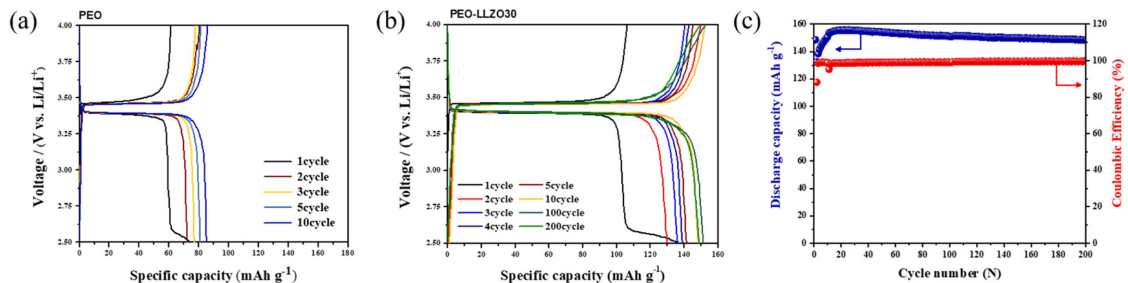


Fig. 7. Charge/discharge profiles of (a) pure PEO and (b) PEO-LLZO30 based LiFePO₄/Li half-cell (0.2 C-rate @ 60°C). (c) Cycling performance of PEO-LLZO30 based LiFePO₄ electrode (0.2 C-rate @ 60°C).

보이고 있으나 순수 PEO 전해질의 경우 90 mAh g^{-1} 의 낮은 용량이 구현되었고 초기 충방전에서 큰 차이는 아니나 과전압 역시 순수 PEO 전해질의 경우가 높았다. 이는 고체전해질 전도도, 전극/전해질 계면 저항, 복합양극구성 등의 여러가지 요인들의 복합적인 결과이나 전해질 자체의 이온전도도가 주요한 원인으로 생각된다.^{24,25)} 따라서 용량차이는 Fig. 6의 임피던스 결과에서 보는 바와 같이 순수 PEO 전해질의 매우 낮은 이온전도도에 기인한 결과라 판단된다. PEO-LLZO30 기반 반쪽전지의 비용량은 20사이클까지 점차적으로 증가하였고 이후 200사이클에서 $\sim 149 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 비용량과 99.7%의 쿨롱효율을 나타내었다. 이는 PEO 기반 전해질의 특성상 60°C 의 온도조건에서 나타난 충방전 결과이지만 비용량 측면에서 액체전해질 기반 LFP 전극의 용량에 가까운 성능을 보인 결과라 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬이온전도성 LLZO 고체전해질을 합성한 후 이를 무기물 필러로 리튬염이 해리되어있는 PEO 전해질과 복합화하고 무기물 필러 함량에 따라 제조 조건, 형상 및 전기화학 성능 결과를 분석하고 비교하여 높은 이온전도성능을 얻기 위한 LLZO 고체전해질 최적 함량을 탐색하였다. 특히, 무기물 필러로 LLZO 고체전해질 함량을 10, 30, 50 wt%로 조절하였고 복합 전해질 형상을 관찰하여 무기물 필러 분포 분석을 통해 이온전도도 측정 결과를 비교하여 LLZO 고체전해질이 PEO 전해질 내에서 응집을 최소화하면서 균일하게 분산되었을 때, 저항이 최소화되고 높은 이온전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이를 통해 최적화된 조성의 복합전해질을 LFP/Li 반쪽전지에서 순수 PEO 전해질과 비교하였을 때 더 높은 전극 비용량과 쿨롱효율을 보였음을 확인하였다. 이와 같은 결과는 복합 전해질 내에서 PEO의 결정성이 낮아지고 리튬이온농도가 증가되며 LLZO 고체전해질 표면에서의 PEO와의 상호작용에 의한 리튬이온경로에 유리한 표면이 형성되었기 때문이라고 생각된다. 앞으로 추가적인 연구를 통해 고체전해질의 입도 및 형상 조절을 통한 복합전해질 자체의 이온전도도 향상 및 전극/전해질의 유기적 계면 형성 최적화 공정을 통해 안전성이 향상된 고용량, 고전압 리튬이온전지의 제조가 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2018년도 정부(과학기술정보통신부)의 지원으로 한국연구재단 기후변화대응기술개발사업(사업

번호 : 2017M1A2A2044492)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

참고문헌

1. P. G. Balakrishnan, R. Ramesh and T. Prem Kumar, 'Safety mechanisms in lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, **155**, 401-414 (2006).
2. E.-H. Kil et al., 'Imprintable, bendable, and shape-conformable polymer electrolytes for versatile-shaped lithium-ion batteries' *Adv. Mater.*, **25**, 13-29 (2013).
3. P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick and J.-M. Tarascon, 'Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage' *Nat. Mater.*, **11**, 20-29 (2011).
4. F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, 'New, highly ion-conductive crystals precipitated from Li₂S-P₂S₅ glasses' *Adv. Mater.*, **17**, 91-921 (2005).
5. A. Hayashi, S. Hama, T. Minami and M. Tatsumisago, 'Formation of superionic crystals from mechanically milled Li₂S-P₂S₅ glasses' *Electrochem. Commun.*, **5**, 111-114 (2003).
6. Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi and M. Tatsumisago, 'A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries' *Energy Environ. Sci.*, **7**, 627-631 (2014).
7. A. Hayashi, K. Minami, S. Ujiie and M. Tatsumisago, 'Preparation and ionic conductivity of Li₇P₃S_{11-z} glass-ceramic electrolytes' *J. Non-Cryst. Solids*, **356**, 2670-2673 (2010).
8. R. Kanno and M. Murayama, 'Lithium ionic conductor thio-LISICON: The Li₂S-GeS₂-P₂S₅ system' *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A742-A746 (2001).
9. N. Kamaya et al., 'A lithium superionic conductor' *Nat. Mater.*, **10**, 682-686 (2011).
10. Y. Mo, S. P. Ong and G. Ceder, 'First principles study of the Li₁₀GeP₂S₁₂ lithium super ionic conductor material' *Chem. Mater.*, **24**, 15-17 (2012).
11. K. Takada, 'Progress and prospective of solid-state lithium batteries' *Acta Mater.*, **61**, 759-770 (2013).
12. P. Birke, S. Scharner, R. A. Huggins and W. Weppner, 'Electrolytic stability limit and rapid lithium insertion in the fast-ion-conducting Li_{0.29}La_{0.57}TiO₃ perovskite-type compound' *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L167-L169 (1997).
13. S. Stramare, V. Thangadurai and W. Weppner, 'Lithium Lanthanum Titanates: A review' *Chem. Mater.*, **15**, 3974-3990 (2003).
14. H. Nakano, K. Dokko, M. Hara, Y. Isshiki and K. Kanamura, 'Three-dimensionally ordered composite electrode between LiMn₂O₄ and Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)₃' *Ionics*, **14**, 173-177 (2008).
15. R. Murugan, V. Thangadurai and W. Weppner, 'Fast lithium ion conduction in garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7778-7781 (2007).

16. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi and B. Scrosati, 'Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries' *Nature*, **394**, 456-458 (1988).
17. S. Liu, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto and J. Yang, 'Effect of nano-silica filler in polymer electrolyte on Li dendrite formation in Li/poly(ethylene oxide)-Li(CF₃SO₂)₂N/Li' *J. Power Sources*, **195**, 6847-6853 (2010).
18. W. Liu, N. Liu, J. Sun, P.-C. Hsu, Y. Li, H.-W. Lee and Y. Cui, 'Ionic conductivity enhancement of polymer electrolytes with ceramic nanowire fillers' *Nano Lett.*, **15**, 2740-2745 (2015).
19. H. Zhai, P. Xu, M. Ning, Q. Cheng, J. Mandal and Y. Yang, 'A flexible solid composite electrolyte with vertically aligned and connected ion-conducting nanoparticles for lithium batteries' *Nano Lett.*, **17**, 3182-3187 (2017).
20. J. Zheng, M. Tang and Y.-Y. Hu, 'Lithium ion pathway within Li₇La₃Zr₂O₁₂-polyethylene oxide composite electrolytes' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 12538-12542 (2016).
21. J. L. Allen, J. Wolfenstine, E. Rangasamy and J. Sakamoto, 'Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of Li₇La₃Zr₂O₁₂' *J. Power Sources*, **206**, 315-319 (2012).
22. D. O. Shin, K. Oh, K. M. Kim, K.-Y. Park, B. Lee, Y.-G. Lee and K. Kang, 'Synergistic multi-doping effects on the Li₇La₃Zr₂O₁₂ solid electrolyte for fast lithium ion conduction' *Sic. Rep.*, 18053 (2015).
23. R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, 'Fast lithium ion conduction in garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7778-7781 (2007).
24. S. H.-S. Cheng, K.-Q. He, Y. Liu, J.-W. Zha, M. Kamruzzaman, R. L.-W. Ma, Z.-M. Dang, R. K. Y. Li and C. Y. Chung, 'Electrochemical performance of all-solid-state lithium batteries using inorganic lithium garnets particulate reinforced PEO/LiClO₄ electrolyte' *Electrochim. Acta*, **253**, 430-438 (2017).
25. J.-H. Choi, C.-H. Lee, J.-H. Yu, C.-H. Doh and S.-M. Lee, 'Enhancement of ionic conductivity of composite membranes for all-solid-state lithium rechargeable batteries incorporating tetragonal Li₇La₃Zr₂O₁₂ into a polyethylene oxide matrix' *J. Power Sources*, **274**, 458-463 (2015).