

이온전도도가 크게 향상된 유무기 복합 고체전해질

전기자동차 및 대용량 에너지저장장치의 개발이 가속화되면서 안전성이 높은 이차전지 개발에 대한 관심이 증대되고 있다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 리튬이온전지의 경우 액체전해질의 누수 및 발화 위험성과 더불어 낮은 화학적 안정성으로 인해 상대적으로 이러한 위험성이 적은 고체전해질의 개발이 다각도로 이루어지고 있다. 또한 고체전해질은 덴드라이트형 금속 성장을 효과적으로 억제 할 수 있는 능력을 갖추고 있어 리튬 금속전지와 같은 차세대 고에너지전지에서 매우 중요한 역할을

할 것으로 기대하고 있다.

Stanford 대학의 Cui 그룹이 제안하는 유무기 복합 고체전해질은 세라믹 나노와이어를 정렬된 형태로 고분자 전해질내에 삽입하여 리튬 이온이 빠르게 전달 될 수 있도록 설계되었으며, 이를 통해 무질서하게 세라믹 나노와이어가 삽입되어 있는 기존의 복합 고체전해질과 비교하여 10배 이상 증가한 이온전도도를 성취할 수 있었다. 게다가 정렬된 형태의 세라믹 나노와이어가 반복되는 충/방전 사이클에서 보다 구조적으로 안정한 특징을 나타냈다고 보고하고 있다.

본 연구결과는 "Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires" 라는 제목으로 Nature Energy에 게재되었다.

<W. Liu et al., Nat. Energy, 2, 17035 (2017)>

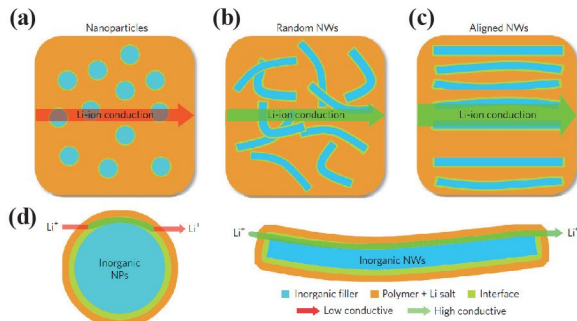


그림 1. 유무기 복합 고체전해질 내에서 리튬 이온 전도에 대해 묘사하고 있는 이미지: (a) 나노입자, (b) 무질서한 나노섬유, (c) 정렬된 나노섬유가 삽입된 고체전해질 및 (d) 무기 필러의 표면과 리튬이온의 전도과정에 대한 묘사.

유무기 하이브리드 고체전해질 기반 리튬금속전지 구현

리튬 금속 음극은 $3,860 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 이론용량을 가지기 때문에 그래파이트 음극($372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)과 비교하여 10 배 이상의 전하를 저장할 수 있다. 그러나 덴드라이트형 금속 성장으로 인해 매우 낮은 쿨롱효율과 셀 안정성에서 치명적인 결함을 가지기 때문에 이를 해결하기 위한 노력이 매우 활발히 전개되고 있다. 고체전해질을 사용하는 경우 덴드라이트형 금속 성장을 효과적으로 억제할 수 있기 때문에 리튬 금속 전지의 전해질로써 매우

표 1. 전고체전지의 전기화학적 성능과 고체전해질/리튬 금속 계면의 이온전도도 사이의 관계

SPEs	$C_p^a)$ [mAh·g ⁻¹]	Cycle life ^{b)} [cycles]	Coulombic efficiency ^{c)}	Before cycling ^{d)}		After cycling ^{d)}	
				f_{max} [Hz]	$\sigma_{SEI,0}$ [S·cm ⁻¹]	f_{max} [Hz]	$\sigma_{SEI,1}$ [S·cm ⁻¹]
POSS-2PEG2K	153	195	99.8%	2,512	7.0×10^{-9}	501	1.4×10^{-9}
POSS-4PEG2K	160	>300	99.6%	10,000	2.8×10^{-8}	4,467	1.2×10^{-8}
POSS-6PEG2K	147	231	99.5%	3,981	1.1×10^{-8}	794	2.2×10^{-9}
POSS-2PEG6K	160	283	99.7%	5,550	1.5×10^{-8}	3,162	8.8×10^{-9}

a) Discharge capacity of the first cycle at C/2

b) The cycle life of a battery is the number of complete charge/discharge cycles when capacity retention reaches 80%

c) An average number for all cycles

d) The frequencies of impedance arc maxima(f_{max}) are from Figure 5 a,b Ionic conductivities of the SEI layers on the lithium metal anodes ($\sigma_{SEI,0}$ and $\sigma_{SEI,1}$) are calculated from Equation 1.

높은 잠재성을 가지고 있으나 낮은 이온전도도와 계면저항으로 인한 성능저하를 피할 수 없으며 이를 극복하기 위한 방안이 개발되고 있다.

Drexel 대학의 Li연구진은 polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)와 poly(ethylene oxide) (PEO) 하이브리드 고체 전해질을 개발하여 2015년에 *Advanced Materials*에 게재한 바 있으며, 개발된 전해질은 0.28-1.49 mScm⁻¹의 높은 이온전도도와 6.3-38.5 MPa에 해당하는 modulus 값을 보여주었다. 본 연구에서는 개발된 POSS/PEO 하이브리드 고체 전해질과 LiFePO₄/Li를 양극 및 음극으로 사용하여 전고체 전지를 제조하여 전기화학적 성능을 평가했으며 이를 통해 리튬 금속 음극과 고체 전해질 계면에서의 이온전도도가 전고체 전지의 수명특성과 매우 밀접한 관계가 있음을 확인하였다.

본 연구결과는 "Correlating Electrode-Electrolyte Interface and Battery Performance in Hybrid Solid Polymer Electrolyte-Based Lithium Metal Batteries"라는 제목으로 *Advanced Energy Materials*에 게재되었다.

<Q. Pan et al., *Adv. Energy Mater.*, 7, 1701231 (2017)>

고분자로만 구성된 고성능 전고체 전지

휴대용 전자기기의 급속한 발전과 사물인터넷 기술이 확장됨에 따라 더욱 가볍고 유연하며 입을 수 있는 전지기술이 요구되고 있다. 고분자 물질을 이차전지의 전극으로 사용하게 되면 언급된 특징들을 만족하는 all-plastic-batteries를 구현할 수 있기 때문에 고분자 전극에 대한 연구가 진행되고 있다.

난양공대의 Zhang 그룹은 최근 리튬이온전지의 양극과 음극으로 모두 사용 가능한 heterocyclic poly(quinone) (C₆O₂S₂)를 개발했으며 양극으로 사용할 경우 624 Wh·kg⁻¹의 높은 에너지 밀도와 1,000회 이상의 안정한 수명특성을 나타냈다. 또한, C₆O₂S₂를 양극 및 음극으로 사용하는 대칭형 전고체 전지를 조립하여 전기화학적 성능을 분석한 결과 249 mAh·g⁻¹의 높은 가

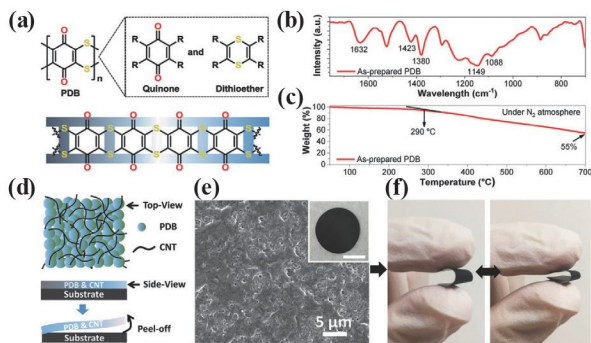


그림 2. (a) heterocyclic poly(quinone)의 화학적구조, poly(2,3-dithiino-1,4-benzoquinone) (PDB)의 (b) FT-IR 및 (c) TGA 데이터, 자가지지형 PDB전극의 (d) 모식도와 (e) 전자현미경 사진 및 (f) PDB 전극의 유연성을 보여주는 사진.

역용량과 276 Wh·kg⁻¹에 달하는 에너지 특성을 성취할 수 있었다.

본 연구결과는 "Toward a High-Performance All-Plastic Full Battery with a Single Organic Polymer as Both Cathode and Anode"라는 제목으로 *Advanced Energy Materials*에 게재되었다.

<J. Xie et al., *Adv. Energy Mater.*, 8, 1703509 (2018)>

젤 고분자 전해질 기반 Li-CO₂ 전지

Li-CO₂전지는 높은 이론용량과 더불어 친환경적이고 지속가능한 화학반응을 통해 전하를 저장할 수 있는 장점으로 인해 중/대형 에너지저장기의 전력원으로써 관심을 받고 있다. 그러나 유기 액체 전해질에 CO₂가 높은 농도로 용해되기 때문에 방전생성물이 매우 크고 결정성이 높은 형태로 형성되어 10회 이하의 낮은 수명안정성을 나타내는 단점을 가진다.

Fudan 대학의 Wang 그룹은 젤 고분자 전해질을 Li-CO₂전지에 적용하였으며 전기화학적 성능평가를 통해 유기 액체 전해질에서 형성되는 방전생성물과는 현저하게 다른 방전생성물이 얻어지는 것을 확인했다. 젤 고분자 전해질을 사용하는 경우 결정성이 적은 입자 형상의 방전생성물이 얻어졌으며 이로 인해 60회 이상의 높은 수명안정성과 울 특성을 보여주었다.

본 연구결과는 "A Rechargeable Li-CO₂ Battery with a Gel Polymer Electrolyte"라는 제목으로 *Angewandte Chemie International Edition*에 게재되었다.

<C. Li et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 9126 (2017)>

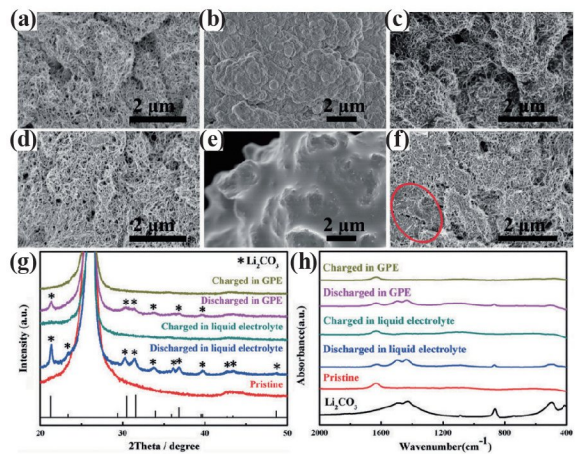


그림 3. 젤 고분자 전해질을 사용하여CNT 양극에 형성된 방전생성물의 형상을 관찰한 주사전자 현미경 이미지; (a) pristine, (b) discharged, (c) recharged 샘플, 유기 액체 전해질을 사용하여 CNT 양극에 형성된 방전생성물의 형상을 관찰한 주사전자 현미경 이미지; (d) pristine, (e) discharged, (f) recharged 샘플, 젤 고분자 및 액체 전해질에서 형성된 방전 생성물의 (g) XRD 및 (h) FT-IR 데이터를 보여주는 이미지.

<윤영수, e-mail: ysyun@kangwon.ac.kr>