

# 전고체 리튬 이차전지의 연구개발 현황

박동수, 안철우 | 재료연구소

## [요약문]

전고체 리튬 이차전지는 기존 리튬 이차전지의 구성요소 가운데 액체 전해질을 고체 전해질로 대체한 것을 말한다. 전지의 폭발이나 화재의 위험성이 없고 제조 공정이 단순화되며 고 에너지 밀도화 가능성에서 기존 리튬 이차전지보다 유리한 전고체 리튬 이차전지는 차세대 이차전지로 주목받고 있다. 본고에서는 전고체 리튬 이차전지의 핵심 요소기술인 세라믹 고체 전해질과 용량 및 에너지 밀도 향상을 위한 전고체 이차전지 구조 등에 대한 연구개발 현황을 조사하였다.

## 1. 서론

리튬 이차전지는 휴대폰을 비롯한 이동식 전자기기의 전원으로 널리 사용되고 있다. 리튬 이차전지의 세계시장은 2010년 62억 달러이고 연평균 15%씩 성장해 2015년에는 202억 달러가 될 것으로 전망된다.<sup>[1]</sup> 국내의 리튬 이차전지 생산기술은 삼성 SDI, LG화학 등의 대기업들이 주도하면서 세계 최고 수준으로 일본과 대등하나 부품소재 기술은 일본의 50% 수준으로 평가되고 있다.<sup>[2]</sup> 이러한 관점에서 최근 시작된 WPM사업의 고에너지 이차전지용 전극 소재 개발은 적절하다고 볼 수 있다. 최근 세계적으로 리튬 이차전지의 연구개발이 더욱 주목받는 이유 중 하나는 전기 자동차용 전원으로의 적용 가능성 때문이다. 자동차용 리튬 이차전지 시장은 2010년 7.29억불에서 2020년 400억 불로 성장할 것으로 전망되며 이는 현재의 리튬 이차전지 전체시장의 2배 이상으로 초대형 시장이 형성되는 것을 의미한다.<sup>[2]</sup> 이러한 초대형 시장을 실현하기 위하여 기존의 전자제품용 소형 리튬 이차전지의 성능 즉 안전성, 가격, 에너지 밀도와 출력 특성이 획기적으로 개선된 전지가 반드시 개발되어야 하며 전고체 리튬 이차전지는 이러한 관점에서 최근 관심이 급속히 고조되고 있다.

표 1. 자동차용 리튬이온 전지 시장 전망<sup>[3]</sup>

전세계 그린카와 자동차용 리튬이온 전지 시장 전망						
	2009	2010	2012	2015	2018	2020
WW cars (만대)	5,339	5,709	6,504	6,851	7,148	7,354
WW Green Cars	55	98	247	580	1,087	1,428
% of WW Cars	1%	2%	4%	8%	15%	19%
Li-ion Car (만대)	2	9	86	305	653	903
Li-ion Market (\$ mn)	202	729	5,744	17,498	32,148	40,111

## 2. 리튬 이차전지의 구성

다른 전지들과 같이 리튬 이차전지의 구성도 크게 양극, 전해질, 음극으로 볼 수 있으나, 현재 사용되는 리튬 이온

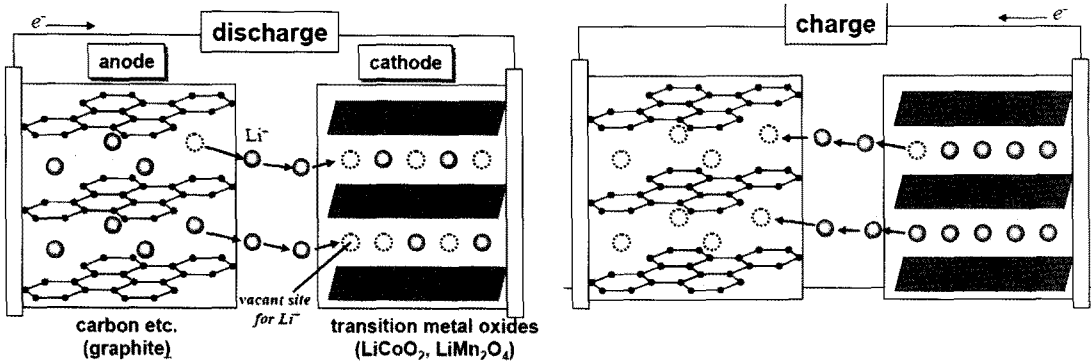
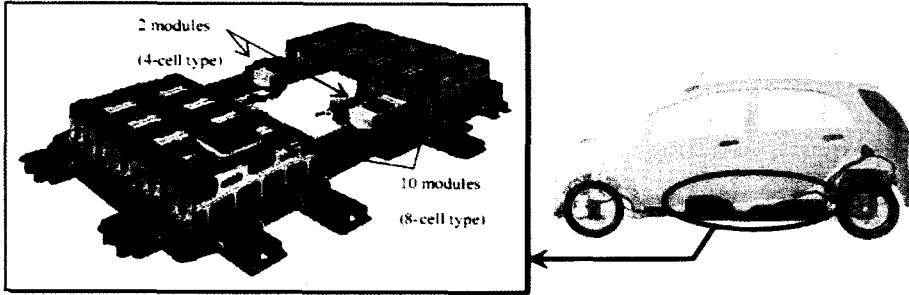


그림 1. 리튬 이온전지의 작동원리<sup>[2]</sup>

전지는 유기용매와 리튬 염으로 구성된 액체 전해질 내에 20~100 $\mu$ m 두께의 고분자 분리막이 추가되어 있다. 방전 시에는  $\text{Li}^+$  이온이 음극에서 양극으로 이동하고  $\text{Li}$ 이 이온화되면서 발생된 전자도 음극에서 양극으로 이동하며, 충전 시에는 이와 반대로 이동한다. 이러한  $\text{Li}^+$  이온 이동의 구동력은 두 전극의 전위차에 따른 화학적 안정성에 의해 발생된다. 음극에서 양극으로 또 양극에서 음극으로 이동하는  $\text{Li}^+$  이온의 양에 의해 전지의 용량(capacity, Ah)이 결정되는데, 이는 두 전극소재의 특성 및 전해질과 전극 간의 접촉에 의존한다. 한편,  $\text{Li}^+$  이온의 이동은 전해질을 통하여 이루어지기 때문에 전해질의  $\text{Li}^+$  이온 전도도는 전지의 충/방전 속도에 영향을 준다. 전지의 에너지 밀도는 체적 에너지 밀도(energy density, Wh/l)와 중량 에너지 밀도(specific energy, Wh/kg)로 구분할 수 있는데, 일반적으로 현재 사용되는 휴대용 전자제품을 위한 전지는 체적 에너지 밀도, 자동차와 같은 경우에는 중량 에너지 밀도가 각각 상대적으로 중요한 기준이 된다. 에너지(Wh)는 용량(Ah)과 전압(V)의 곱으로 표현되기 때문에 높은 에너지 밀도의 전지를 얻으려면 높은 전압과 큰 용량의 전지를 개발하는 것이 중요하며, 출력(W/kg)은 단위 무게 당 전류(A)와 전압(V)의 곱으로 표현되기 때문에 단위 시간 당 전하 수송체(전자 및  $\text{Li}^+$  이온)의 이동량을 늘리는 것이 높은 출력을 얻는데 중요하다. 재료공학적인 측면에서 보면 양극과 음극 재료의 특성은 에너지 밀도에 영향을 주고 전해질의 이온 전도도와 두께는 출력에 영향을 주며 전극과 전해질의 접촉면적 및 접촉저항과 전극의 전기 전도도 등은 에너지 밀도와 출력 모두에 영향을 준다. 이 밖에도 현재 사용되는 리튬 이온전지는 액상 전해질을 사용하기 때문에 전해질 내에 삽입되는 분리막과 전지의 패키징도 중요한 요소기술이다. 상용 리튬 이차전지의 에너지 밀도는 약 150Wh/kg으로 국내외 자동차 회사들의 시험 결과를 보면 더 높은 에너지 밀도의 리튬 이차전지가 개발되어야 할 필요가 있다.<sup>[3]</sup> 예를 들면 그림 2의 일본 Mitsubishi 자동차의 전기 자동차도 150kg 이상의 중량과 70리터 이상의 부피를 차지하는 전지를 채용하지만 1회 충전 시 주행거리가 140km에 불과하여 전지의 용량을 향상시킬 필요가 있다.

현재의 상용 리튬 이차전지의 음극으로 몇 가지 종류의 흑연질 소재가 사용되고 있는데, 흑연의 이론 용량은 372 Ah/kg으로 리튬 금속(3600Ah/kg)이나 실리콘(4200Ah/kg)에 비하여 작지만 리튬 금속에 가까운 전위, 충방전 안정성, 고속 충방전 특성 등의 이유로 널리 사용된다. 그러나 전기 자동차용 이차전지는 기존 전자제품용과 달리 큰 용량이 요구되기 때문에 리튬 금속이나 실리콘 등의 고용량 소재들도 지속적으로 연구되고 있다. 특히 실리콘은 고용량의 가능성 때문에 박막, 복합재료, 합금 분말, 나노입자 등의 형태로 연구되어 오고 있으나 1 $\mu$ m 이하의 박막과 나노 로드(rod) 등을 제외하면 아직 만족할 만 한 특성을 얻지 못하고 있다.<sup>[4]</sup> 실리콘의 가장 큰 문제점은 Li 삽입 시 400%에 달하는 부피 팽창이다. 이 때문에 반복 충방전 시 용량이 급격히 감소하게 된다. 금속 리튬의 경우에는 전지의 작동 중에 형성되는 dendrite에 의해 궁극적으로 전극 간 접촉이 이루어져 현재의 액체 전해질 이차전지에서는 사용이 어렵다. 최근 나노기술의 발전에 따라 티탄산 리튬(Lithium Titanate, LTO,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )이 음극재료로 주목받고 있다. 티탄산 리튬은 리튬의 삽입/탈리에 따른 체적변화가 거의 없고 안정성이 높다는 큰 장점을 갖고 있다. 그러나 전자 전도도가 낮고 전위가 높으며 용량이 작다는 불리한 점이 있어 티탄산 리튬입자의 나노화와 전도성 물질과



단전지 크기	43.8W x 113.5H x 171D(mm)
단전지 무게	1.7kg
단전지 용량	50Ah
단전지 전압	3.7V
에너지밀도	109Wh/kg

그림 2. 일본 Mitsubishi 자동차의 I-MEV 전지 및 단전지 사양<sup>[6]</sup>

의 복합화 등을 통하여 성능이 개선하고 있다. 양극으로 사용되는 재료로 다양한 산화물 세라믹들이 개발되고 있다. 가장 널리 알려진 양극재료는 Lithium cobalt oxide(LiCoO<sub>2</sub>)인데 높은 전위와 용량(이론 : 274Ah/kg, 실제 : 150Ah/kg) 등의 장점으로 널리 사용되고 있다. 그러나 Co가 고가이기 때문에 다른 저가 원소로 대체된 재료가 개발될 필요가 있고, 과충전 또는 과방전 시에 상변이가 발생하며 구조적으로 불안정해지면서 성능저하, 폭발이나 화재의 원인이 될 수 있다. 이를 개선하기 위하여 LiNiO<sub>2</sub>을 기반으로 하는 Li(Mn, Ni, Co)O<sub>2</sub> 재료가 개발되었다. 이외에도 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 기반으로 하는 spinel 구조의 재료와 LiFePO<sub>4</sub>를 비롯한 olivine 구조의 phosphate, 산화 바나듐계 재료 등도 cathode 재료로 연구개발되고 있다.<sup>[5]</sup> 그림 3은 리튬 이차전지의 전극재료들의 전위와 용량을 요약한 것으로 대용량 전지 개발을 위해 양극재료의 개발이 중요함을 알 수 있다.

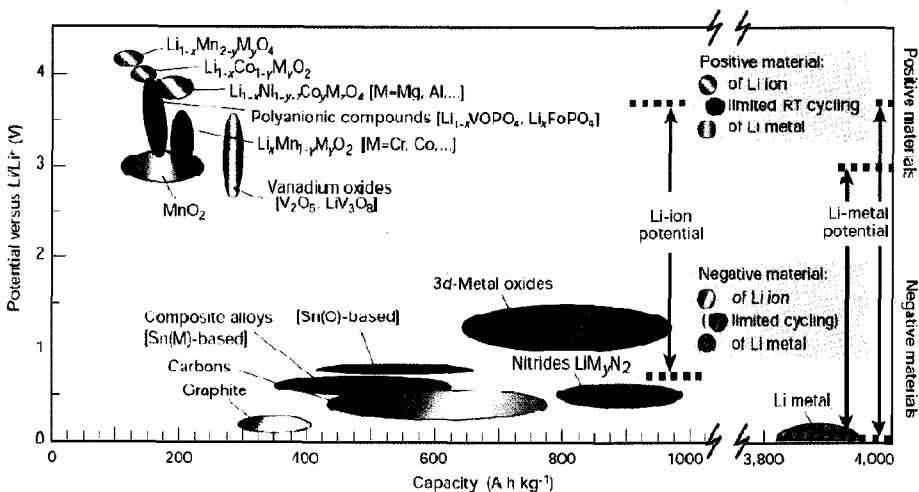


그림 3. 리튬 이차전지용 전극재료의 전위와 용량<sup>[6]</sup>



### 3. 전고체 이차전지

전고체 이차전지(All-Solid-State Battery)는 이상에서 설명한 전지의 구성요소 가운데 액체 전해질을 고체 전해질로 대체한 것을 말한다. 이렇게 되면 전극과 전해질 등 모든 전지의 요소가 고체이기 때문에 명실상부한 전고체 전지가 된다. 전해질의 형태에 따라 고분자 전해질을 사용하는 경우와 세라믹 전해질을 사용하는 경우가 있는데, 여기에서는 세라믹 전해질을 사용한 경우로 제한하여 살펴본다. 즉 여기서의 고체 전해질은 세라믹 전해질을 전고체 이차전지는 세라믹 전해질을 사용한 이차전지를 의미한다. 고체 전해질을 사용하면 안전성, 고에너지 밀도, 고출력, 장수명 등 전지의 성능 관점에서 유리하고, 제조공정의 단순화, 전지의 대형화/콤팩트화 및 저가화 등의 관점에서도 유리한 것으로 알려지면서 최근 관심이 고조되고 있다. 2010년 일본의 Toyota 자동차는 평균 전압이 14.4V인 전고체 이차전지 시제품(prototype)을 개발하였다고 발표한 바 있다.<sup>[7]</sup> 이 전지는 4세트의 cathode/전해질/anode 층들로 구성되어 있으며, cathode로  $\text{LiCoO}_2$ , 전해질로 황화물, anode로 흑연을 사용하였다고 발표하였다. 2011년 1월 The Economist지는 미국 Planar Energy 사의 인쇄전자 공정을 사용한 전고체 이차전지 제조 기술에 대하여 보도하였다.<sup>[8]</sup> Planar Energy 사에 따르면 기존 이차전지에 사용되는 재료 중 분리막이나 케이스 등을 포함한 50% 정도는 실제 전지의 작용에 사용되지 않는 반면 자사의 제품은 사용되는 재료의 97%가 실제 전지의 작용에 사용되기 때문에 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다고 밝혔다. 아직 고체 전해질의 리튬 이온 전도도는 액체 전해질의 리튬 이온 전도도보다 낮지만 이론적으로 고체에서의 이온 전도도는 액체에서보다 높다고 보고된 바<sup>[9]</sup> 있어서 충방전 속도 및 고출력의 관점에서도 전고체 리튬 이온전지는 주목할 필요가 있다.

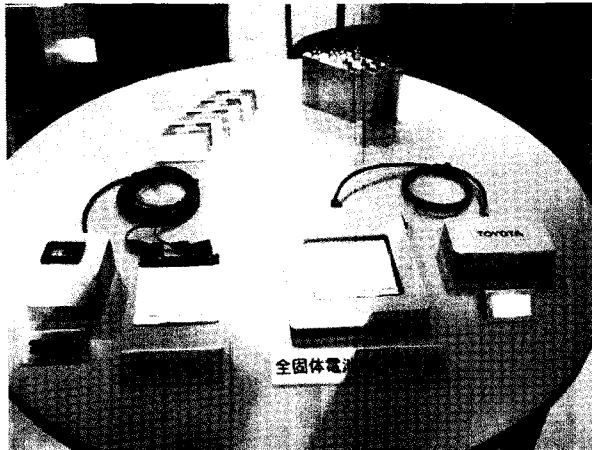


그림 4. Toyota에서 개발한 전고체 리튬 이차전지<sup>[7]</sup>

#### 3.1 박막형 전고체 이차전지

전고체 이차전지는 박막형으로부터 시작되었다고 볼 수 있다. 박막형 전고체 이차전지 All-Solid-State Thin Film Battery)는 1982년 일본의 Hitachi에서 시작되었고, 이후에 NTT 등 일본의 회사와 Ever-ready Battery Co. 와 Bellcore Co. 등의 미국회사에서도 1980년대에 개발되었다.<sup>[10]</sup> 표 2에 문헌상 나타난 박막형 전고체 이차전지의 특성을 볼 수 있다. 실질적으로 전고체 이차전지가 주목받게 된 것은 미국 Oak Ridge National Laboratory (ORNL) 에서 lithium phosphonitroxide(LiPON)을 전해질로 사용한 박막 이차전지가 개발되면서부터이다. ORNL의 박막 이차전지는 그림 5에 나타난 바와 같이 기판 위에 치밀한 cathode 층( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  등)을 성막하고 전해질인 LiPON 층을 성막한 후 anode(Li 금속) 층을 성막하여 단위 셀을 제작한다.<sup>[11]</sup> 성막을 위한 공정은 다양한 물리증착법(Physical Vapor Deposition, PVD)이 사용되고 있으며, 전해질인 LiPON 층의 제조를 위하여 질소

표 2. 문헌에 보고된 박막 이차전지의 특성<sup>[10]</sup>

Anode	Electrolyte	Cathode	Voltage [V]	Current [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	Capacity
Li (VD)	$\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ (RFS)	$\text{TiS}_2$ (CVD)	2.5	16	45~150 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li (VD)	$\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ (RFS)	$\text{TiS}_2$ (CVD)	2.5	16~30	-
Li (VD)	$\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ (RFS)	$\text{WO}_3, \text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ (RFS)	1.8~2.2	16	60~92 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li (VD)	$\text{LiBO}_2$ (MBD)	$\text{In}_2\text{Se}_3$ (MBD)	1.2	0.1	-
Li (VD)	$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ (RFS)	$\text{TiS}_x\text{O}_y$ (MBD)	2.6	1~60	40~15 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li (VD)	$\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ (RFS)	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$	2.8~3.1V	0.5~2	-
$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (RFMS)	LiPON (RFMS)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (RFMS)	3.5~3.6	10	6 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
$\text{V}_2\text{O}_5$ (RFMS)	LiPON (RFMS)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (RFMS)	3.5~1	>2	18 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li/Li (VD)	Li-Li <sub>2</sub> S-P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> etc. (SP)	$\text{TiS}_2$ (SP)	1.8~2.8	300	70 $\text{mAh}/\text{cm}^3$
Li (VD)	LiBP, LiPON (SP)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (SP)	3.5~4.5	70	100 $\text{mAh}/\text{g}$
Li (VD)	$\text{Li}_{61}\text{V}_{0.61}\text{Si}_{0.39}\text{O}_{5.36}$ (RFS)	$\text{MoO}_{2.89}$ (RFS)	2.8	20	60 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li (VD)	$\text{Li}_{61}\text{V}_{0.61}\text{Si}_{0.39}\text{O}_{5.36}$ (RFS)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (RFS)	3.5~5	10	33.3 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li (VD)	LiPON (RFS)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (RFS)	4.5~2.5	2~40	11~81 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Cu	LiPON (RFS)	$\text{LiCoO}_2$ (RFS)	4.2~3.5	1~5	130 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li (VD)	LiPON (RFS)	$\text{LiCoO}_2$ (RFS)	4.2~2.0	50~400	35 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li (VD)	LiPON (RFS)	$\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y})_{2x}\text{O}_2$ (RFS)	4~3.5	1~10	100 $\text{mAh}/\text{g}$
Li (VD)	LiPON (RFS)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (RFS)	4~5.3	10	10~30 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li (VD)	LiPON (RFS)	$\text{Li-V}_2\text{O}_5$ (RFS)	1.5~3	2~40	10~20 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
$\text{SiSn}_{0.87}\text{O}_{1.20}\text{N}_{1.72}$	LiPON (RFS)	$\text{LiCoO}_2$ (RFS)	2.7~4.2	~5000	340~450 $\text{mAh}/\text{g}$
Li (VD)	LiPON (RFS)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (RFMS)	4.3~3.7	~800	45 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$
SnO (PLD)	$\text{Li}_{61}\text{V}_{0.61}\text{Si}_{0.39}\text{O}_{5.36}$ (PLD)	$\text{LiCoO}_2$ (PLD)	2.7~1.5	10~200	4~10 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$

분위기에서 인산 리튬을 sputtering 하여 제작한다. LiPON은 1~2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 비교적 낮은 Li 이온 전도도를 갖지만 전자 전도성이 거의 없고 안정하기 때문에 높은 전압(5.5Vvs. Li/Li<sup>+</sup>)으로 충전이 가능하고 치밀한 막이 형성되면 고온(<180°C)에서도 안정하다. 또 ORNL의 박막 이차전지는 10,000cycle 이상의 장수명과 신뢰성의 장점을 나타낸다.<sup>[11]</sup> LiPON은 그림 5에서 보는 바와 같이, 유리질을 형성하는 영역과 다른 영역에서 형성되기 때문에 분말의 형태로 얻을 수 없고 박막 공정으로만 형성이 가능하다. 이러한 증착방법으로 제작된 전극과 전해질은 평면 형태의 계면을 가지게 되는데, 이에 따라 전지의 용량을 결정하는 전극의 활용도 측면에서 제한적일 수밖에 없다. 아울러 박막공정으로 제작하면 성막속도(10nm/min)와 면적(25cm<sup>2</sup>) 등이 제한적이기 때문에 경제성에도 어려움이 있다.

진공증착에 의해 제작되는 세라믹 전해질을 채용한 박막 이차전지와 고분자 전해질을 사용하는 전고체 이차전지의 성능을 그림 7에 비교하였다.<sup>[12]</sup> 박막 이차전지는 자가 방전, 고속 충전 및 고출력 등의 관점에서 유리하고 고분자 전해질을 채용한 리튬 폴리머 전지는 절대 용량, 에너지 밀도의 관점에서 유리함을 알 수 있다. 이러한 관점에서 기

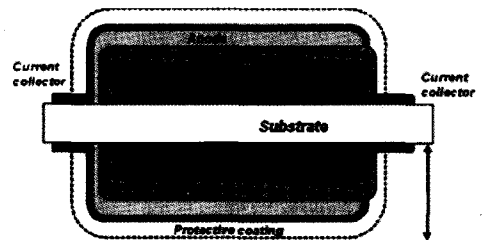


그림 5. 기재의 양면에 증착된 박막 이차전지의 개략도<sup>[11]</sup>



존 박막 이차전지는 용량이 작으면서 컴팩트한 용도인 스마트 카드, RFID, 의료용 임플란트 등에 적용될 것으로 기대되나 대용량이 요구되는 전기 자동차와 같은 용도에는 적용하기 어려울 것으로 판단된다.

### 3.2 후막형 전고체 이차전지

전술한 바와 같이 박막형 이차전지는 장수명, 높은 에너지 밀도, 고출력, 빠른 충전, 안정성 등의 장점이 있지만, 용량이 제한되는 단점이 있다. 용량을 증가시키는 방법의 하나는 전극 층의 두께를 증가시키는 것이다. 이차전지의 전극이 원활히 작동하려면 전극은 전자의 이동을 위한 집전체와의 전기적 연결 및 리튬 이온의 이동을 위해 전해질과의 접촉이 중요하다. 이러한 관점에서 전고체 이차전지에서도 액체 전해질을 사용하는 기존 리튬 이차전지의 구조, 특히 3차원 전극구조(3D electrode)를 고려해 볼 필요가 있다. 3차원 전극구조가 도입되면, 기존 박막 이차전지에 비하여 리튬 이온이 이동하는 거리가 증가하게 되기 때문에 후막형 전고체 이차전지에서는 높은 리튬 이온전도도를 가진 고체 전해질을

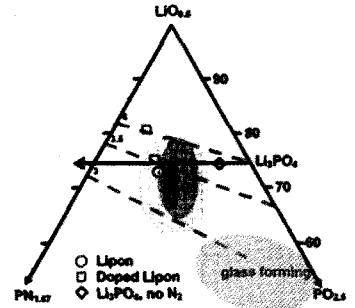


그림 6. LiO<sub>0.5</sub>-PN<sub>1.67</sub>-PO<sub>2.5</sub> 상태도 (몰 퍼센트); 내부로 갈수록 이온 전도도가 증가<sup>[11]</sup>

	Lithium-ion conductors	$\sigma_{\text{ionic}} / \text{S cm}^{-1}$ (at R.T.)	Researchers	Year
①	LiI	$1 \times 10^{-7}$	Ginnings and Phipps	1930
②	Li- $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$3 \times 10^{-3}$	Yao and Kummer	1967
③	Li <sub>3</sub> N	$10^{-3}$	Alpen and Muller	1977
④	Li <sub>14</sub> Zn(GeO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (LISICON)	$2 \times 10^{-6}$ (at 323 K)	Hong	1978
⑤	4.9LiI-34.1Li <sub>2</sub> O-61B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2 \times 10^{-7}$	Malgani and Robert	1979
⑥	Li <sub>3.6</sub> Ge <sub>0.6</sub> V <sub>0.4</sub> O <sub>4</sub>	$4 \times 10^{-5}$	Kuwano and West	1980
⑦	0.30Li <sub>2</sub> S-0.26B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0.44LiI	$1.7 \times 10^{-3}$	Wada <i>et al.</i>	1983
⑧	LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$2 \times 10^{-6}$	Subramanian <i>et al.</i>	1986
⑨	60Li <sub>2</sub> S-40SiS <sub>2</sub>	$4 \times 10^{-4}$	Pradel and Ribes	1986
⑩	Li <sub>1.3</sub> Al <sub>0.3</sub> Ti <sub>1.7</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$7 \times 10^{-4}$	Aono <i>et al.</i>	1989
⑪	0.02Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -0.98(Li <sub>2</sub> S-SiS <sub>2</sub> )	$7.6 \times 10^{-4}$	Takada <i>et al.</i>	1993
⑫	Li <sub>0.35</sub> La <sub>0.55</sub> TiO <sub>3</sub> (LLT)	$1 \times 10^{-3}$	Inaguma <i>et al.</i>	1993
⑬	Li <sub>2.9</sub> PO <sub>3.3</sub> N <sub>0.46</sub> (LiPON)	$2 \times 10^{-6}$	Bates <i>et al.</i>	1993
⑭	2[Li <sub>1.4</sub> Ti <sub>2</sub> Si <sub>0.4</sub> P <sub>2.6</sub> O <sub>12</sub> ]-AlPO <sub>4</sub>	$1.5 \times 10^{-3}$	Fu	1997
⑮	Li <sub>3.25</sub> Ge <sub>0.25</sub> P <sub>0.25</sub> S <sub>4</sub> (Thio-LISICON)	$2.2 \times 10^{-3}$	Kanno and Maruyama	2001
⑯	0.7Li <sub>2</sub> S-0.3P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> glass-ceramics	$3.2 \times 10^{-3}$	Mizuno <i>et al.</i>	2005

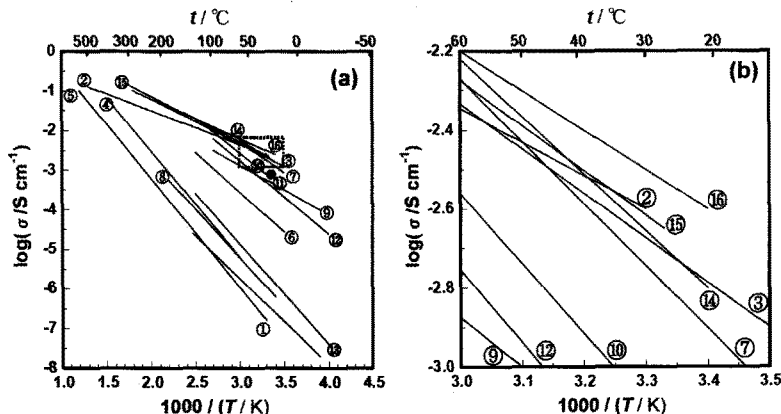


그림 7. 고체 전해질의 리튬 이온 전도도; (b)는 (a)의 점선 상자 내부를 확대하여 표시한 것임.<sup>[12]</sup>

개발하는 것이 중요한 이슈가 된다. 리튬 이차전지를 위한 고체 전해질로 요구되는 특성은 1) 높은 리튬 이온 전도도 2) 무시할 수 있을 정도의 낮은 전자 전도도 3) 낮은 입계 저항 4) 전극과의 화학적 안정성 5) 높은 전기화학적 분해 전위(>5.5V vs. Li) 6) 환경 친화적, 저가, 제조 용이성, 비흡습성 등이다.<sup>[14]</sup> 그림 7은 여러 가지 세라믹 재료의 리튬 이온 전도도를 나타낸다. 상온에서의 리튬 이온 전도도는 수 mS/cm 이하의 수준임을 알 수 있는데, 이는 현재 사용되는 리튬 염 용액의 이온 전도도(약 10mS/cm)보다 다소 낮은 수준이다. 따라서 리튬 이온 전도도가 더 향상된 고체 전해질을 개발할 필요가 있다. 특히 그림 7의 고체 전해질 가운데 높은 리튬 이온 전도도를 나타내는 Li-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Li<sub>3</sub>N 등은 화학적 안정성이 낮아서 실제 사용이 어렵다. 예를 들면 Li<sub>3</sub>N의 경우, 분해 전위가 0.445V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)로 낮아서 실제 전고체 이차전지에 적용되기 어려운 점이 있다. LISICON(Lithium Super Ionic Conductor)으로 표시된 Li<sub>14</sub>Zn(GeO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>는 Li<sub>4</sub>GeO<sub>4</sub>-Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> 고용체로 격자 내에 Li vacancy를 갖는데 이것이 리튬 이온의 전도를 용이하게 한다. NASICON(Sodium Super Ionic Conductor) 구조의 높은 입계 저항(grain boundary resistance)을 개선한 LATP(Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)는 0.7mS/cm의 높은 이온 전도도를 나타 내는데, Fu는 조성의 최적화를 통하여 1.3mS/cm의 리튬 이온 전도도를 달성하였다.<sup>[15]</sup> Thokchom과 Kumar는 LATP의 결정립 이온 전도도는 1.7mS/cm, 입계 이온 전도도는 0.6mS/cm로 입계의 이온 전도도가 결정립의 이온 전도도의 1/3 수준이라고 보고하였다(그림 8).<sup>[16]</sup> 입계 이온 전도도가 낮은 이유는 입계를 경계로 한 결정립들의 방향이 다르고 입계에는 절연성 물질인 AlPO<sub>4</sub>가 존재하기 때문으로 분석했다. 그럼에도 불구하고 전체 LATP의 이온 전도도는 1.7 mS/cm로 높은 값을 나타내었다. Li 등은 Ge-O 결합이 Ti-O 결합보다 강한 공유결합이기 때문에 LATP에서 Ti를 Ge로 대체하면 이동하는 이온에 대한 attraction force를 줄여 이온 전도도를 높일 수 있을 것으로 생각하고 LAGP (Li<sub>1+x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Al<sub>k</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) 소결체를 제작하였다.<sup>[17]</sup> 제작된 glass ceramic의 이온 전도도는 x값에 따라서 크게 변화하였는데, x=0.5일 때 최대값 0.035mS/cm를 나타내었고 x값이 0.6 이상이 되면 제 2상이 출현하면서 이온 전도도가 감소하였다. 그러나 소결체의 밀도에 대한 정보가 없어 얻어진 기공의 영향을 배제한 LAGP의 이온 전도도를 추정하기 어렵다. Fu는 LAGP를 용융시켜 glass ceramics를 제조함으로써 기공을 배제한 LAGP를 개발하였다.<sup>[18]</sup> XRD 분석 결과 x값이 0.8까지 변화하여도 LAGP 단일상이 검출되었고 이온 전도도는 x=0.5에서 0.4mS/cm로 최대값을 나타내었다(그림 9). Kumar 등은 x=0.5의 LAGP에 Li<sub>2</sub>O를 1mole% 과량 첨가하여 제작한 glass ceramic의 이온 전도도를 측정한 결과 10mS/cm의 높은 이온 전도도를 얻었다. 첨가된 Li<sub>2</sub>O는 glass ceramic의 소결과 결정립 성장을 촉진하였으나 1mole% 이상의 과량을 첨가하면 입계 유리질의 양을 증가시킴으로써 이온 전도도를 감소시켰다. LAGP의 이온 전도도는 결정립이 클수록 증가하며 비정질은 입계와 같이 매우 낮은 이온 전도도를 나타내어 바람직하지 않다.<sup>[19]</sup> 따라서 LAGP의 경우 높은 이온 전도도를 위하여 결정성이 좋은 커다란 결정립들이 바람직하다.

LLT(Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub>)계 Perovskite재료는 1mS/cm

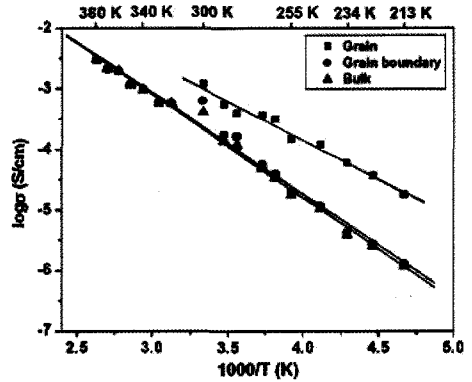


그림 8. LATP 소결체의 이온 전도도 Arrhenius plots.<sup>[16]</sup>

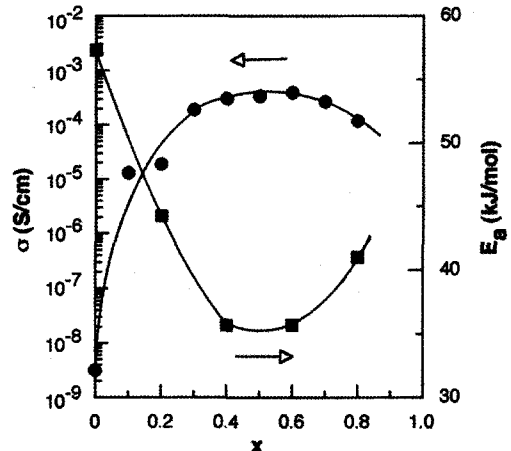


그림 9. x값에 따른 LAGP의 전기 전도도와 활성화 에너지<sup>[18]</sup>



의 이온 전도도를 나타낸다. LLT는 x값에 따라 전도도가 변화하는데 그림 10에서 보는 바와 같이 3x가 0.31일 때 1.02mS/cm로 최대값을 나타낸다.<sup>[20]</sup> LLT에서의 리튬 이온 전도는 Li vacancy 양과 Li 이온의 이동 통로의 크기에 따라 증가하며, 이온 반경이 큰 원소들을 사용함으로써 이동 통로를 크게 할 수 있다. Sr은 La보다 이온 반경이 크기 때문에 리튬 이온 전도도를 향상시킬 수 있다. ((Li<sub>1/2</sub>La<sub>1/2</sub>)<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>에서의 전도도 x값이 0.05일 때 1.5mS/cm로 최대값을 나타내었다. 그러나 LLT계 재료들은 Li 금속과 반응하고 전자 전도도도 높아서(LLT의 경우, 10mS/cm) 전해질 재료로 사용되기 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 Inaguma 등은 Ti를 Sn, Zr으로 대체하려 하였으나 Pyroclore상이 생겨서 성공적인 결과를 얻지 못하였다.<sup>[20]</sup> Weppner 등은 화학적 및 열적 안정성이 우수한 Garnet 구조의 산화물 전해질을 개발하였다.<sup>[21]</sup> 표 3은 그들이 개발한 전해질의 이온 전도도를 나타내는데 상온에서 0.77mS/cm로 상당히 높은 값을 가지며 입계 저항이 전체 저항의 40% 정도로 입계와 입내의 이온 전도도 차가 비교적 작게 나타났다.

표 3. 공기 중에서 측정된 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 전해질의 전기적 특성

Pellet type	T [°C]	$\sigma_{bulk}$ [S cm <sup>-1</sup> ]	$\sigma_{total}$ [S cm <sup>-1</sup> ]	$R_{gb}/R_b + R_{gb}^{[b]}$
thick pellet	18	$3.37 \times 10^{-4}$	$1.90 \times 10^{-4}$	0.44
	25	$4.67 \times 10^{-4}$	$2.44 \times 10^{-4}$	0.48
	50	$1.19 \times 10^{-3}$	$6.15 \times 10^{-4}$	0.49
thin pellet	18	$3.97 \times 10^{-4}$	$2.32 \times 10^{-4}$	0.42
	25	$5.11 \times 10^{-4}$	$7.74 \times 10^{-4}$	0.41
	50	$1.45 \times 10^{-3}$	$3.01 \times 10^{-4}$	0.47

[a] Thick pellet 1.02 cm in thickness and 0.92 cm in diameter; thin pellet 0.18 cm in thickness and 0.98 cm in diameter). [b]  $R_{gb}$  = grain-boundary resistance,  $R_b$  = bulk resistance.

이상 산화물 및 인산염계 세라믹 전해질 재료의 일부에 대하여 기술하였으나, 황화물계 세라믹 전해질의 일부도 우수한 리튬 이온 전도도를 나타낸다. 앞에서 언급했던 Toyota의 전고체 이차전지도 황화물계 전해질을 사용한 것으로 알려져 있다. 그림 7의 표에서 알 수 있듯이 Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass 세라믹은 3mS/cm 이상의 높은 전도도를 나타

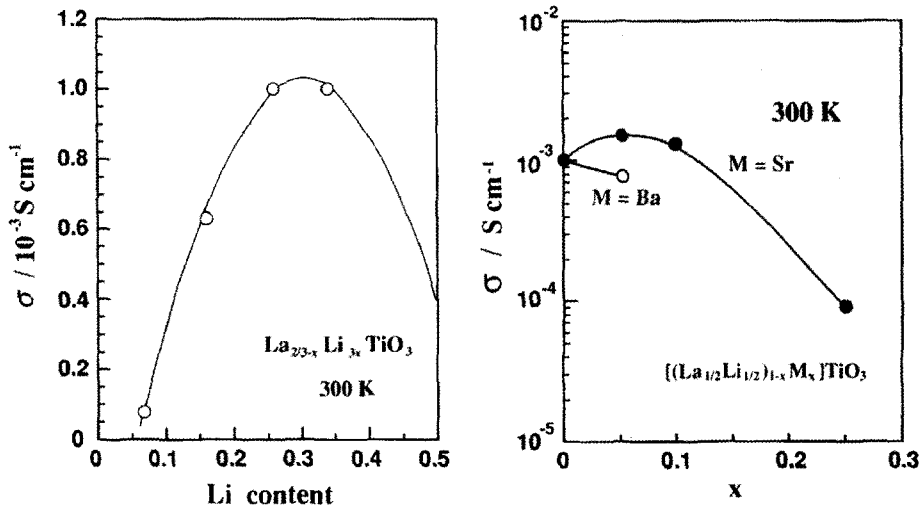


그림 10. LLT계 Perovskite 재료의 구성에 따른 전도도의 변화<sup>[20]</sup>



내고, thio-LISICON의 일종인  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}$ 는 2.2mS/cm의 전도도를 나타낸다고 보고 된 바 있다.<sup>[22]</sup> 황화물계 전해질은 공기 중에 노출을 막아야 하기 때문에 제조 공정 중에 주의를 기울여야 하고  $\text{LiCoO}_2$ 와 같은 양극 재료와 반응하기 때문에 이를 억제하여야 한다. 그림 11은 Fergus가 정리한 고체 전해질 재료의 이온 전도도이다. 세라믹 전해질 재료 가운데 LAGP로 대표되는 인산염계와  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glass 세라믹으로 대표되는 황화물계가 수 mS/cm 이상의 값을 나타낼 수 있음을 알 수 있다. 그러나 이들 전해질들은 일부 전극과 반응하여 성능이 저하될 수 있으므로 주의해야 한다.

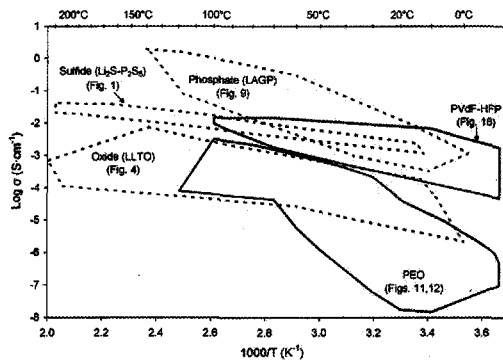


그림 11. 리튬 이온 전도성 세라믹 재료와 고분자 재료의 전도도<sup>[22]</sup>

### 3.3 전고체 이차전지의 구조

전고체 이차전지의 용량을 증가시키기 위한 방법의 하나로 3차원 개념의 구조가 제안되고 있다. 박막형 전고체 이차전지의 경우, 규칙적으로 배열된 기공들을 가진 template를 집전체 표면에 형성시킨 후 전극을 성막시키고 template를 제거하여 3차원 전극을 제조하는 방법(그림 12(a)), 집전체 표면에 photo-resist를 형성시킨 후 etching하여 패터닝하고 pyrolize하여 3차원 carbon rods를 형성하는 방법(그림 12(b)), 에어로겔을 이용하는 방법 등 전극 구성요소의 3차원화를 통하여 3차원 전지 구조를 실현하는 것이 제안된 바 있다.<sup>[23]</sup> 전극과 전해질의 접촉은 평면이지만 전극/전해질 층이 3차원 구조를 갖도록 제안된 것도 있다(그림 13(a)와 (b)). 그림 13(a)와 같은 micro-channel을 이용한 3D micro-battery를 실제 제작하여 용량을 측정한 결과, 그림 14와 같이 2D battery 용량의 20-30배까지 증가 되는 것이 확인되었다.

후막형 전고체 이차전지 구조의 3차원화를 통한 에너지 밀도 향상의 노력은 주로 복합전극(composite electrode, 전해질+전극+전자 전도성 물질의 복합 전극)을 이용하는 방법이 개발되고 있다. Yoshida 등은 고에너지 밀도 전고체 리튬 이차전지에 있어서의 개발 방향을 1) 전해질과 전극의 접촉 면적 증대 2) 전해질-전극 간 반응 억제 3) 충방전에 따른 전극의 부피 변화에 의해 발생하는 응력 또는 손상의 회피 등으로 제안하고 1)은 3차원 전극 구조 2)는 적절한 전극재료의 선정 3)은 전극 입자와 기공의 random orientation 및 최적화 등의 방법을 제시하였다.<sup>[24]</sup> 그들은

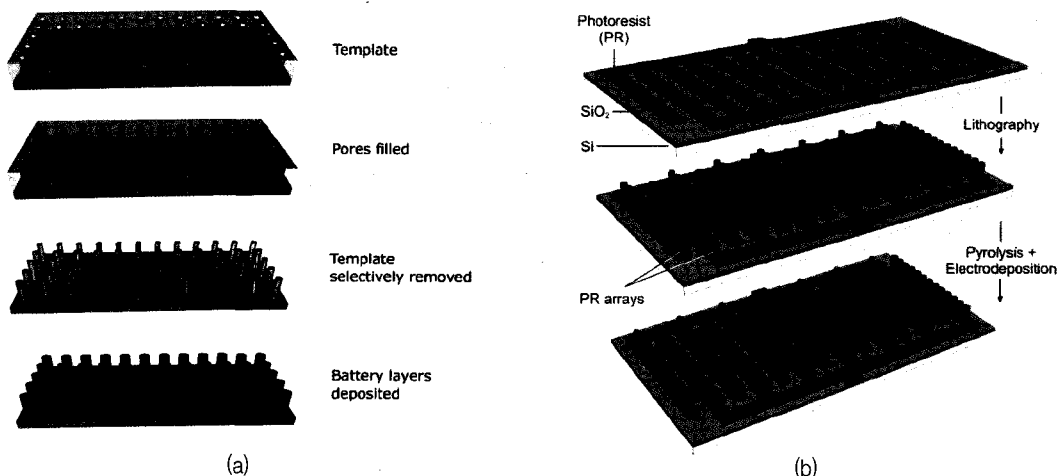


그림 12. 전극 구성요소의 3차원화를 통한 3차원 전지구조의 개념<sup>[23]</sup>

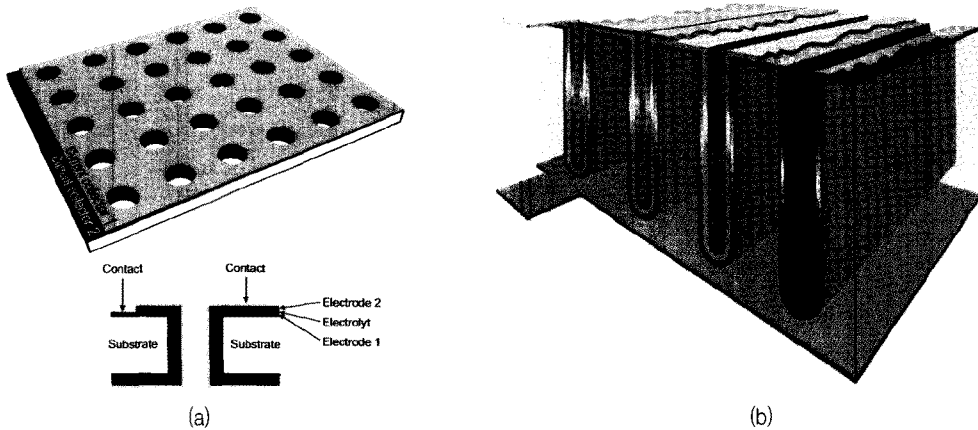


그림 13. 전극/전해질층의 3차원화를 통한 3차원 전지구조의 개념<sup>[23]</sup>

구체적인 사례로 LLT 전해질과  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  음극,  $\text{LiCoO}_2$  양극의 단전지를 제작하였으나, 충방전이 가능하다는 것만을 밝혔을 뿐 전지의 용량이나 에너지 밀도에 대한 결과를 제시하지 않았다. Kanamura교수는 3DOM (3dimensionally ordered macroporous) 다공질 층과 치밀층의 두 개의 층으로 구성된 전해질을 제작하고 다공질 층에 전극 재료의 전구체를 침투시킨 후 열처리를 통하여 전극-전해질 복합구조의 전지를 제작하였다.<sup>[25]</sup> 전해질로 LLT, 양극 재료로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 음극은 금속 리튬을 사용하여 단전지를 제작하고 평가한 결과, 초기 용량은 86mAh/g으로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  이론 용량(148mAh/g)보다 크게 낮았으며 cycling 특성이 좋지 않았다. Cycling 특성이 좋지 않은 것은 LLT와 금속 리튬이 반응하기 때문인데 LLZ를 사용함으로써 이러한 반응을 억제할 수 있다.

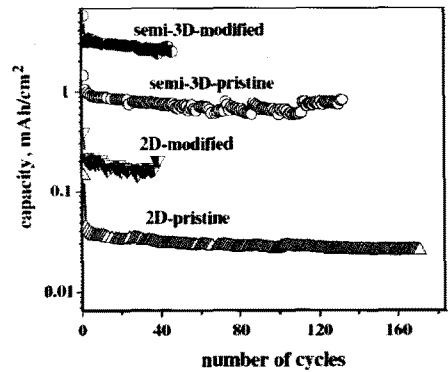


그림 14. Micro-channel을 이용한 3D micro-battery의 용량<sup>[23]</sup>

#### 4. 결론

전고체 이차전지는 안전성, 장수명, 고에너지 밀도화의 가능성, 제조공정의 단순화 가능성 등의 관점에서 차세대 이차전지로 주목되고 있다(그림 15). 최근 미국과 일본 등 선진국에서는 이에 대한 연구개발 투자를 크게 늘리고 있으며, 선진국의 기업들도 적극적으로 대응하고 있다. 전고체 이차전지의 개발에 가장 적극적인 기업 중 하나는 Toyota 자동차로 전기 자동차용 전고체 이차전지를 이미 개발하여 발표한 바 있다. 그럼에도 불구하고 전고체 이차전지, 특히 고용량을 가진 후막형 전고체 이차전지의 경우에는 이제 개발의 초기 단계로 해결해야 할 문제들이 많이 있다. 예를 들면 높은 이온 전도성 고체 전해질 개발, 고체 전해질과 전극(음극, 양극) 간의 열적, 전기 화학적 반응 억제, 충방전 시 발생하는 전극의 팽창/수축에 따른 전극의 안정성과 전극/전해질 및 전극/전자 전도성 첨가제의 계면 안정성 확보 등이 해결되어야 할 문제점들 중 일부이다. 그럼에도 불구하고 최근 고체 전해질 재료의 급속한 발전과 3차원 전지구조의 개발 등 상기 문제점들을 해결하려는 노력이 시도되고 있어 향후 좋은 결과가 있을 것으로 기대된다. 전고체 이차전지는 기존 이차전지의 주요한 문제점들을 해결할 수 있는 중요한 방안으로 제시되고 있으며 중장기적 연구개발 투자가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

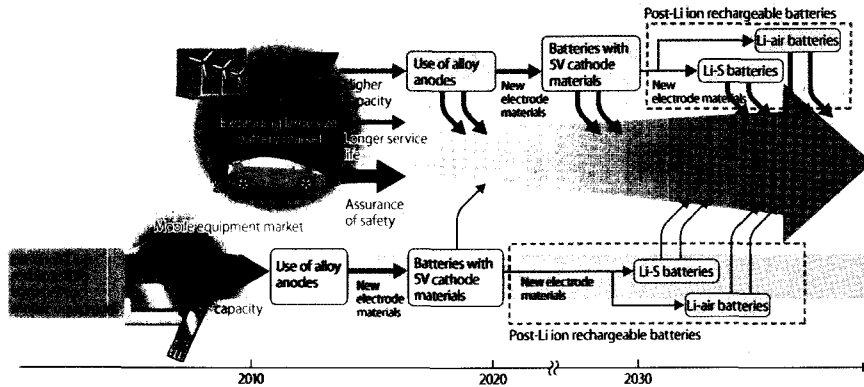


그림 15. 고체 전해질이 곧 미래<sup>9)</sup>

## ❁ 참고 문헌

- [1] 디지털타임스, 2010년 1월4일
- [2] 강정화, 리튬 2차전지 산업동향 및 전망, 해외경제연구소 Issue Briefing, Vol. 2009-14, 2009
- [3] 이존하, 선희영, 김현수, 엄승욱, 전기자동차용 이차전지 개발동향, 세라미스트, 13[5] (2010) 15-28
- [4] U. Kasavajula, C. Wang, A. J. Appleby, Nano- and Bulk-Silicon-Based Insertion Anodes for Lithium-Ion Secondary Cells, J. Power Sources, 163 (2007) 1003-39
- [5] J.W. Fergus, Recent Developments in Cathode Materials for Lithium Ion Batteries, J. Power Sources, 195 (2010) 939-54
- [6] 김영준, 리튬이차전지 핵심 부품소재 특성평가, 2010 이차전지 산업전망 및 핵심 기술 이슈 세미나, 2009, 10, 23
- [7] <http://www.ubergizmo.com/2010/11/toyota-announces-4-layer-all-solid-state-battery/#>
- [8] <http://www.economist.com/node/18007516>
- [9] <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/HONSHI/20100628/183827/>
- [10] J. Kawamura, Thin Film Batteries, pp. 64-72 in Solid State Ionics for Batteries, ed. T. Ninami, Springer-Verlag, Tokyo, 2005.
- [11] N.J. Dudney, Thin Film Micro-Battery, The Electrochem. Soc. Interface, Fall (2008) 44-47
- [12] 박호영, 남상철, 임영창, 이기창, 전 고상 박막전지 기술 현황과 전망, 전자공학회지, 34 (2007) 1408-13
- [13] Y. Iriyama, A Novel All-Solid-State Thin-Film-Type Lithium-Ion Battery with In-Situ Prepared Electrode Active Materials, pp. 75-91 in Lithium-Ion Batteries ed. by C. R. Park, InTech Publishing, 2010.
- [14] V. Thangadurai, W. Weppner, Investigations on Electrical Conductivity and Chemical Compatibility between Fast Lithium Ion Conducting Garnet-like  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  and Lithium Battery Cathodes, J. Power Sources, 142 (2005) 339-44
- [15] J. Fu, Superionic Conductivity of Glass-Ceramics in the System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , Solid State Ionics, 96 (1997) 195-200
- [16] J.S. Thokchom, B. Kumar, Water Durable Lithium Ion Conducting Composite Membranes from the



- Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glass-Ceramic, J. Electrochem. Soc., 154(A) (2007) 331-36
- [17] S.-C. Ki, J.-Y. Cai, Z.-X. Lin, Phase Relationships and Electrical Conductivity of Li<sub>1+x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and Li<sub>1+x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Systems, Solid State Ionics, 28-30 (1988) 1265-70
- [18] J. Fu, Fast Li<sup>+</sup> Ion Conducting Glass-Ceramics in the System Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Solid State Ionics, 104 (1997) 191-94
- [19] A.M. Cruz, E.B. Ferreira, A.C.M. Rodrigues, Controlled Crystallization and Ionic Conductivity of a Nanostructured LiAlGePO<sub>4</sub> Glass-Ceramic, J. Non-Crystalline Solids, 355 (2009) 2295-2301
- [20] Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, Candidate Compounds with Perovskite Structure for High Lithium Ionic Conductivity, Solid State Ionics, 70-70 (1994) 196-202
- [21] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, Angew. Chem. Int., 46 (2007) 7778-81
- [22] T. Inada, T. Kobayashi, N. Sonoyama, A. Yamada, S. Kondo, M. Nagao, R. Kanno, All Solid-State Sheet Battery Using Lithium Inorganic Solid Electrolyte, Thio-LISICON, J. Power Sources, 194 (2009) 1085-88
- [23] J.F.M. Oudenhoven, L. Baggetto, P.H.L. Notten, All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts, Adv. Energy Mater., 1 (2011) 10-33
- [24] T. Yoshida, K. Yamamoto, K. Kanamura, US Pat. 7,824,795 B2, 2010
- [25] K. Kanamura, Lithium Ion Conductive Solid Electrolyte with Porous/Dense Bi-Layer Structure for All Solid State Battery, ICACC-S14-022-2011, 35th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, FL, USA, Jan. 23-28, 2011.



박 동 수

- 재료연구소 기능재료연구본부 책임연구원
- 관심분야 : Aerosol deposition, 압전 및 유전 세라믹스 코팅, 바이오 세라믹스 코팅, 광촉매 및 태양전지용 세라믹스 코팅, SOFC 전해질 코팅 및 분리판 산화방지 전도성 코팅
- E-mail : pds1590@kims.re.kr



안 철 우

- 재료연구소 기능재료연구본부 선임연구원
- 관심분야 : 압전세라믹스, 고체전해질 리튬이온 배터리, 세라믹 기반 복합재료
- E-mail : cheoruahn@kims.re.kr