

차세대 리튬이온전지를 위한 리튬인산철 연구개발동향: 전고체 전해질을 중심으로

배준호*

가천대학교 물리학과

(2024년 10월 31일 접수 : 2024년 11월 12일 수정 : 2024년 11월 12일 채택)

Research and Development Trends of Lithium Iron Phosphate for Next-Generation Lithium-Ion Batteries with Emphasis on Solid-State Electrolytes

Joonho Bae*

Department of Physics, Gachon University, Seongnam-si, Gyeonggi-do, 13120, Republic of Korea

(Received October 31, 2024 : Revised November 12, 2024 : Accepted November 12, 2024)

초 록

안전하고 효율적이며 환경 친화적인 에너지 저장 솔루션에 대한 수요가 증가함에 따라, 높은 열 안정성, 긴 수명, 비용 효율성을 요구하는 응용 분야에 리튬 인산철(LFP) 배터리가 주목받고 있다. 그러나, LFP의 상대적으로 낮은 에너지 밀도는 고에너지 응용 분야에서 주요한 한계로 작용하고 있다. 이에 대응하여 LFP 배터리에 전고체 전해질을 통합하는 것이 에너지 밀도와 안전성을 동시에 향상시키기 위한 유망한 전략으로 떠오르고 있다. 전고체 전해질, 특히 전해질(예: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO)과 고분자 기반 전해질은 높은 이온 전도성, 화학적 안정성, 비가연성 특성을 제공하여 기존의 액체 전해질이 가진 주요 한계를 극복할 수 있다. 본 리뷰는 차세대 배터리 리튬 LFP와 전고체 전해질의 최근 발전을 종합적으로 분석하며, 전기화학적 성능 최적화를 위한 소재 혁신, 계면 공학 및 제조 기법을 소개한다. 최신 연구 동향을 분석하고 향후 방향을 제시함으로써 본 논문은 전고체 LFP 배터리의 경쟁력 있는 성능을 달성하기 위한 최근 연구 성과들을 살펴보고, 친환경 에너지 저장 솔루션에서 이들의 광범위한 활용 가능성을 제시한다.

Abstract : The growing demand for safe, efficient, and environmentally friendly energy storage solutions has spotlighted lithium iron phosphate (LFP) batteries for applications requiring high thermal stability, long cycle life, and cost-effectiveness. However, the comparatively lower energy density of LFP remains a significant limitation for its use in high-energy applications. In response, the integration of solid-state electrolytes (SSEs) with LFP batteries has emerged as a promising strategy to enhance both energy density and safety. Solid-state electrolytes, particularly garnet-type (e.g., $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO) and polymer-based electrolytes, offer high ionic conductivity, chemical stability, and non-flammable properties, thereby overcoming critical limitations posed by traditional liquid electrolytes. This review comprehensively examines recent advancements in solid-state electrolyte applications for LFP batteries, with a focus on material innovations, interface engineering, and manufacturing techniques aimed at optimizing electrochemical performance. By analyzing the state-of-the-art research and identifying future direc-

*E-mail: baejh2k@gachon.ac.kr

tions, this paper provides insights into the pathways for achieving competitive performance in solid-state LFP batteries and underscores their potential for widespread adoption in eco-friendly energy storage solutions.

Keywords : Lithium iron phosphate battery, Solid-state electrolyte, Ionic conductivity, Energy storage

1. 서 론

지속 가능한 에너지 솔루션에 대한 글로벌 수요가 증가함에 따라, 전기차부터 전력망 저장에 이르기까지 다양한 응용 분야에서 필수적인 역할을 하는 리튬 이온 배터리에 대한 관심이 집중되고 있다. 이 중에서도 리튬 인산철(lithium iron phosphate, LiFePO_4 이하 LFP) 배터리는 주로 양극으로 리튬 인산철을 사용하며, 최근 저비용, 높은 열 안정성, 환경 안전성으로 주목받고 있다. LFP의 올리빈 구조는 열 저항성과 주기적 안정성이 뛰어나, 장기 내구성과 안전성을 요구하는 전기차(EV) 및 재생 가능 에너지 저장 시스템과 같은 응용 분야에 적합한 후보로 평가된다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고, LFP는 다른 양극 물질(예: 니켈 코발트 망간 산화물)보다 에너지 밀도가 낮고 고에너지 응용 분야에서의 제한된 경쟁력이 중요한 과제로 남아 있다.

이를 해결하기 위해 최근 연구는 LFP 배터리의 성능과 안전성을 향상시키기 위한 수단으로 전고체 전해질(solid-state electrolytes, SSE)에 주목하고 있다. 기존의 액체 전해질은 누액, 가연성, 열 폭주 등의 위험이 있는 반면, 전고체 전해질은 비가연성 및 화학적 안정성을 제공하여 이러한 문제를 완화할 수 있다. 또한, 전고체 전해질은 리튬 금속 음극과의 호환을 통해 부피 및 무게 에너지 밀도의 상당한 증가를 가능하게 한다.

최근의 발전은 고체 무기 전해질(solid inorganic electrolyte, SIE), 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte, SPE), 하이브리드 고체 복합 전해질(solid composite electrolytes, SCE) 등 다양한 형태의 전고체 전해질을 확인했다. 이 중, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)와 황화물 기반 전해질은 높은 이온 전도성과 리튬 금속과의 비교적 높은 화학적 안정성으로 주목받고 있다. 이러한 전고체 시스템이 LFP 양극과 결합되면, 이온 전도성 최적화, 계면 저항 감소 및 강력한 주기 안정성을 기대할 수 있다. 그러나 높은 계면 저항 및 기계적 호환성 문제를 포함한 과제가 여전히 남아 있어, 용량 저하를 일으키고 충·방전 속도를 제한할 수 있다.

본 리뷰에서는 LFP 배터리에 전고체 전해질을 적용한 최신 연구를 종합적으로 분석하여 주요 물성, 계

면 공학 기법, 제조상의 도전과제를 다룬다. 최신 개발 동향과 향후 전망을 살펴봄으로써, 전고체 기반 LFP 배터리 최적화를 위한 경로를 제시하고 상용화 가능성을 위한 남은 과제를 파악하는 데 도움을 주고자 한다. LFP 배터리에 SSE를 통합하는 것은 에너지 밀도와 안전성 증대에 있어 중요한 역할을 하며, 친환경적이고 고성능의 에너지 저장 시스템에 대한 증가하는 수요에 부응한다.

2. 리튬인산철의 기본적 물성

2.1 결정 구조(Crystal structure)

LFP는 현재 리튬 이온 배터리의 양극 재료 중 활발히 연구 개발되고 있는 소재 중 하나로, 고안전성 및 긴 수명 특성을 제공한다. 이 물질의 우수한 특성은 그 독특한 결정 구조와 물리적 성질에서 기인한다. 리튬 인산철(LiFePO_4)은 올리빈(olivine) 구조를 가지고 있다(Fig. 1).¹⁾ 이 구조는 인산염(PO_4)과 전이 금속(Fe)이 결합된 형태로, 매우 안정적인 결정 구조를 형성한다. Goodenough 교수 그룹의 1997년 논문¹⁾은 LFP의 올리빈 구조를 처음 제안한 중요한 연구로, LFP의 결정 구조와 전자/이온 이동 메커니즘을 처음으로 자세히 다루고 있다. LiFePO_4 의 구조적 안정성, 낮은 전자 전도성, 그리고 높은 열적 안정성이 이 논문에서 밝혀졌다. 이 논문에서 LiFePO_4 에서 리튬의 가역적 추출과 FePO_4 로의 리튬 삽입이 3.5 V (리튬 기준), 0.05 mA/cm^2 에서 이루어지며, 이 물질이 저전력, 재충전 가능한 리튬 배터리의 양극 재료로서 우수한 후보임을 보여준다. 또한, LiFePO_4 는 저렴하고, 독성이 없으며, 환경 친화적임이 밝혀졌다.

리튬 인산철은 정방정계(orthorhombic system)에 속하며, 결정격자는 Pnma 공간군을 따른다. 이 결정 구조에서 리튬 이온(Li^+)은 1차원 채널을 따라 움직이며, 충·방전 과정에서 리튬 이온이 삽입되거나 탈삽입된다. 각 철(Fe^{2+}) 원자는 인산염(PO_4) 사면체로 둘러싸여 있어, 이 안정적인 결합 구조 덕분에 LiFePO_4 는 매우 강한 열적 및 화학적 안정성을 가지게 된다. 또한 LiFePO_4 구조에서 리튬 이온은 1차원 경로를 통해 이동하여, 리튬 이온의 이동 속도를 제한하는 요인이기도 하지만, 동시에 구조적 안정성에 크게 기여한다.

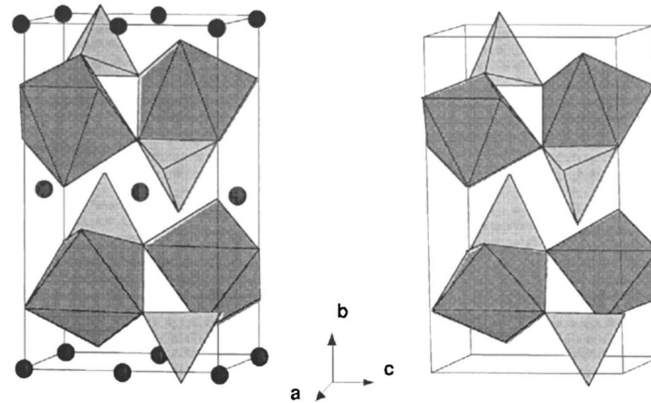


Fig. 1. Crystal structures of (a) LiFePO_4 and (b) FePO_4 .¹⁾

2.2 물리적 특성(Physical properties)

이온 전도성(ionic conductivity): 순수한 리튬 인산철의 이온 전도성은 비교적 낮다. Li^+ 이온은 1차원 채널을 따라 이동하기 때문에 전도성 경로가 제한적이다. 이를 극복하기 위해 전도성을 높이기 위한 다양한 도핑이나 탄소 코팅 기술이 연구되고 있다. 기본적인 전기 전도도와 이온 전도도는 각각 약 10^{-9} – 10^{-8} S/cm와 10^{-9} – 10^{-8} S/cm 정도로 보고되므로²⁾, 이렇게 낮은 전도도는 순수한 형태로는 고출력 배터리 응용에 제한을 줄 수 있다. 따라서 전기적 및 열적 전도성을 개선하기 위한 다양한 연구가 진행 중이다.

열적 안정성(thermal stability): 리튬 인산철은 매우 우수한 열적 안정성을 가진다. 고온에서도 결정 구조가 잘 유지되며, 가열에 따른 산화반응이 적어 안정성이 뛰어나다. 이 특성 덕분에, 리튬 인산철 배터리는 과충전이나 과방전 상황에서도 폭발 위험이 상대적으로 낮다. 열적 분해 온도는 약 300 °C 이상으로, 다른 양극 물질(NMC, NCA)보다 더 안정적이다.

전기 전도성(electrical conductivity): 순수한 LiFePO_4 는 낮은 전기 전도성을 갖고 있다(약 10^{-9} S/cm 수준). 이는 전기적 성능 향상을 위해 전극을 설계할 때 전도성 물질(예: 탄소 나노튜브, 그래핀)과 복합화해야 함을 의미한다. 이러한 복합화 기술은 LiFePO_4 기반 배터리의 전기 전도성을 크게 향상시키는 데 기여한다. 최근의 LFP의 복합화는 상당수 탄소와의 복합화를 통해 이뤄지고 있다.³⁾

기계적 특성(mechanical properties): LiFePO_4 는 구조적으로 안정적인 결정 구조를 가지고 있어, 충·방전 과정에서도 결정 구조의 변화가 적다. 안정적인 결정구조는 배터리의 수명을 연장시키고, 기계적 응력에 대한 저항성이 크다는 점에서 배터리 성능 향상에 기여한다.

2.3 화학적 특성(Chemical properties)

철($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)의 산화/환원 반응: 리튬 인산철에서 리튬 이온이 삽입되거나 탈삽입될 때, 철 이온은 Fe^{2+} 에서 Fe^{3+} 로 산화되거나 환원된다. 이 산화 환원 반응이 LFP 배터리의 충·방전 과정을 지배한다. LiFePO_4 의 올리빈 구조는 이 과정에서 전자와 리튬 이온을 효과적으로 전달하며, 구조적 안정성을 유지한다.

전압: LiFePO_4 의 전압은 약 3.2–3.3 V로, 에너지 밀도는 다른 양극 재료(NMC, NCA)에 비해 낮지만, 이 전압 범위는 배터리 안전성과 수명 측면에서 장점을 제공한다.

화학적 안정성: LiFePO_4 는 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2)과 같은 다른 양극 물질과 비교할 때, 산화와 열화에 대한 저항성이 크며, 전해질과의 화학적 반응성도 낮다. 이러한 사실은 배터리 사용 중에도 매우 안정적인 성능을 제공하는 이유 중 하나이다.

2.4 LFP의 물성 장점 및 단점의 요약

이상에서 LFP의 기본 물성의 장단점은 다음과 같다.

장점

우수한 안전성: 열적 안정성과 낮은 발화 위험. 특히 고온 환경이나 과충전 시 폭발 위험이 적다는 것을 의미한다. 이러한 특성 덕분에 전기차나 에너지 저장 시스템과 같은 안전이 중요한 응용 분야에서 선호된다.

긴 수명: 기계적, 화학적 안정성으로 인해 충·방전 주기가 길다. 평균적으로 수천 번 이상의 충·방전 주기를 유지하면서도 성능이 크게 저하되지 않기 때문에 장기적인 사용이 가능하며, 특히 ESS와 같은 에너지 저장 분야에서 많이 사용된다.

비용 효율성: 코발트와 같은 고가의 물질을 사용하지 않아 비용의 효율성이 높다. 특히 코발트는 가격이

비싸고 공급망이 불안정한데, LFP 배터리는 이를 배제하고도 성능을 유지하기 때문에 비용 면에서 경쟁력이 높다.

환경 친화적: 독성이 적고, 재활용이 용이하다. 리튬 코발트 산화물 기반 배터리와 달리, 독성이 적고 재활용이 용이하다. 코발트와 니켈을 사용하지 않으므로, 환경에 미치는 영향이 적은 장점이 있다.

단점

낮은 에너지 밀도: 다른 리튬 이온 배터리와 비교하여 에너지 밀도가 낮다. LiFePO_4 배터리는 주행 거리보다는 안전성, 비용 효율성을 중요하게 여기는 EV 모델에서 많이 사용된다. 예를 들어, 중국의 많은 전기차가 LFP 배터리를 채택하고 있으며, 최근 Tesla도 LFP 배터리를 일부 모델에 적용하고 있다.

낮은 전기 전도성: 복합화 또는 도핑이 없으면 전도성이 낮아 전류 밀도가 제한적이다. 낮은 전기 전도도와 이온 전도도는 다른 비교 대상 소재(특히 리튬 망간 산화물) 대비하여 약점으로 꼽히고 있다.

저온 성능 저하: 낮은 온도에서 성능이 저하되는 경향이 있다.^{4,5)} 저온에서는 리튬 이온의 이동이 느려지기 때문에 배터리의 출력과 용량이 감소할 수 있다. 따라서 LFP는 극한 환경에서 사용하는 응용 분야에서는 제약이 될 수 있다.

3. 전고체 전해질의 일반적 물성

전고체 전해질(solid-state electrolytes, SSE)은 높은 이온 전도성과 비가연성, 우수한 열적 및 화학적 안정성으로 인해 전고체 배터리에서 매우 중요한 역할을 한다.⁶⁻¹²⁾ SSE의 일반적인 특성과 제조 방법은 다음과 같다.

3.1 전고체 전해질의 일반적인 특성

높은 이온 전도성: SSE는 리튬 이온을 빠르게 이동시킬 수 있는 높은 이온 전도도를 지녀야 한다. 대표적으로 고체 무기 전해질(SIE)에서는 10^{-3} – 10^{-4} S/cm 수준의 높은 이온 전도도가 요구된다.

비가연성 및 안전성: 전고체 전해질은 고온에서도 안정적이며 비가연성 특성을 지녀, 기존 액체 전해질보다 안전성이 우수하다.

기계적 강도 및 내구성: SSE는 높은 기계적 강도를 제공하여 전극과 전해질 계면에서 덴드라이트 형성을 방지하는 데 유리하다.

화학적 안정성: 리튬 금속과의 반응성이 낮고, 열적 안정성이 높아 전고체 배터리의 장기 성능을 보장한다.

3.2 전고체 전해질의 제조 방법

고온 소결법: 고온에서 고체 분말을 소결하여 치밀한 전해질 층을 형성하는 방법이다. 고온 소결은 결정 구조가 잘 형성되며, 이온 전도성이 높아지는 장점이 있다. LLZO (리튬 석류석 전해질)와 같은 재료가 이 방식으로 제조된다.

솔-젤 방법: 솔-젤 방법은 전해질의 균일한 분포와 나노 구조 형성이 용이한 기술로, 특히 고체 고분자 전해질(SPE)과 혼합할 때 유용하다. 일반적으로 저온에서 용이하게 제조할 수 있어 제조 비용이 절감되는 장점이 있다.

PVD (physical vapor deposition) 및 물리 및 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD): 단위 두께로 균일하게 코팅할 수 있는 증착 방식으로, 계면 안정성이 높은 고체 전해질 박막을 제조할 때 사용된다.

프레스 및 성형법: 분말 상태의 전해질을 압축하여 고체 전해질층을 형성하는 방법으로, 대량 생산이 용이하다는 장점이 있다. 특히 석류석과 같은 고체 무기 전해질 제조에 자주 사용된다.

4. LFP 배터리 최근 연구 동향

4.1 복합화 및 에너지 밀도 향상

LFP의 낮은 에너지 밀도를 개선하기 위한 노력이 지속되고 있다.¹³⁻¹⁸⁾ 특히, 나노구조화 및 고도화된 코팅 기술을 통해 이온 및 전자 전도성을 높여 전극의 에너지 밀도를 향상시키려는 연구가 활발하다. Liu et al.¹⁶⁾은 sol-gel derived nanostructured $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ 을 제조하여 초기 용량 312 mAh/g과 20회 충방전 후 용량 218 mAh/g을 달성하였다고 보고하였다.

또다른 연구에서 Liu et al.은 리튬 인산철의 서로 다른 입자 크기를 가진 구형 양극재를 물리적 혼합 방법을 사용하여 제조하였다.¹⁸⁾

LFP의 낮은 에너지 밀도를 향상하는 다른 전략으로서는 높은 에너지 밀도를 가지는 망간과의 복합 소재를 이용하는 것이다.¹⁹⁾ 최근 보고에서 리튬 망간 인산철($\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$, LMFP)는 LFP 대비 저온 특성과 에너지 밀도가 상당히 향상됨을 알 수 있다.¹⁹⁾ LMFP의 상대적으로 높은 에너지 밀도는, LMP의 이론적인 에너지 밀도는 약 700 Wh/kg로서, LFP보다 21% 높은 수치인데에 기인한다. LMFP는 564–637 Wh/kg 범위의 에너지 밀도를 달성할 수 있다.¹⁹⁻²²⁾ 현재 LMFP는 LFP와 유사한 방법으로 합성되는데, co-precipitation method²³⁾, hydrothermal/solvothermal method²⁴⁾, sol-gel method²⁵⁾, low temperature method (Fig. 2)²⁶⁾, wet-chemical and electrospinning method (Fig. 3)²⁷⁾ 및 high-temperature

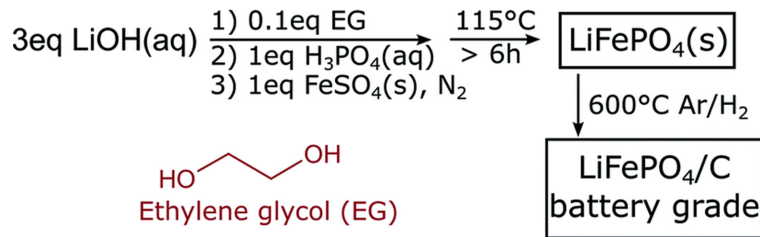


Fig. 2. Preparation procedure of battery grade LiFePO_4 using low temperature method.²⁶⁾ [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence. No permission required]

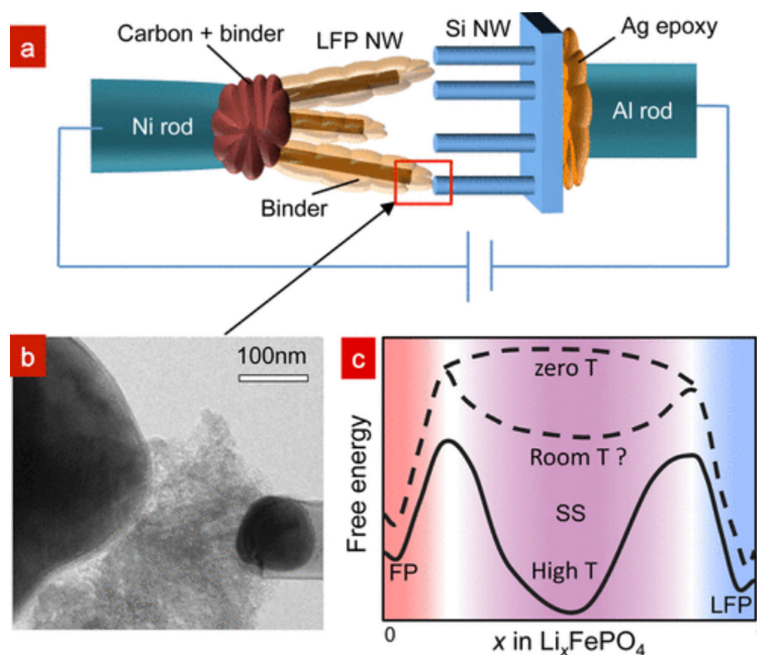


Fig. 3. In situ TEM observation of LFP nanobattery and the schematic of free energy dependence on the lithium composition. (a) Experimental setup of LFP nanobattery inside TEM. (b) TEM image of the contact between LFP NW and Si NW. (c) Schematic of free energy versus composition $g(c)$ for FP, SSZ, and LFP at high, low, and zero temperature, respectively.²⁷⁾ [permission granted from ACS publication]

solid-phase method²⁸⁾ 등이 보고되어 있다.

4.2 고속 충전 성능 개선

LFP의 충전 속도 개선을 위한 연구도 중요한 주제로, 전자 전도성 향상 및 표면 개질을 통해 고속 충전 시에도 전극의 안정성을 유지하려는 연구가 이루어지고 있다.²⁹⁻³¹⁾

4.3 고온 안정성 및 안전성 증대

리튬 인산철은 고온에서 안정성이 뛰어난 물질로, 전기차 및 대형 에너지 저장 시스템(ESS)과 같은 고온 환

경에서의 안전성 강화를 위해 열적 특성 연구가 많이 이루어지고 있다. 최근의 연구에서¹⁵⁾, LFP 양극의 탄소 코팅층 성능을 향상시키기 위해 탄소층에 황 개질이 도입되었으며, 고온에서의 안정성이 향상되었다(Fig. 4).

4.4 응용 분야 확장

LFP 배터리는 안전성, 긴 수명, 높은 열 안정성 등의 특성으로 인해 전기차, ESS, 가정용 배터리 등에 폭넓게 응용되고 있다. 이와 관련하여 다양한 응용 분야에서 최적의 성능을 발휘할 수 있도록 개량된 설계 및 셀 구조에 대한 연구가 활발하다.

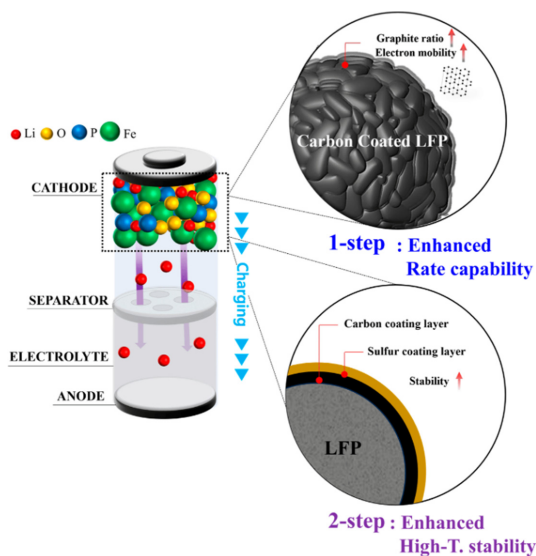


Fig. 4. Schematic summarization of the 1-step and 2-step sulfur modification effects.¹⁵⁾ [no special permission required by an open access Creative Common CC BY license]

5. LFP 배터리의 전고체 전해질 연구 동향

전고체 전해질(solid-state electrolytes, SSE)을 리튬 인산철(LFP) 배터리에 적용한 연구개발은 최근 몇 년 간 많은 주목을 받고 있다. SSE는 높은 안전성과 안정성, 그리고 뛰어난 이온 전도성을 제공하므로, LFP 배터리의 성능을 개선할 수 있는 잠재력이 크다. 무기 고체 화합물을 전해질로 사용하는 전고체 배터리는 높은 에너지 밀도와 비가연성 등의 특성을 제공하여 안전성과 에너지 저장 능력을 크게 향상시킨다.

다음은 전고체 전해질을 LFP 배터리에 적용한 연구개발의 최신 동향과 전망이다.

Kumchompoo et al.³²⁾은 리튬 란타늄 지르코늄 탄탈산염(LLZTO)을 LiFePO_4 (LFP) 복합 양극에 사용하여 전고체 배터리에서 이온 전도성을 개선하는 방안을 연구하였다. 높은 이온 전도성과 안정성으로 알려진 석류석(garnet) 구조의 고체 전해질인 LLZTO는 전고체 배터리 응용에서 LFP 양극의 이온 전도성을 제한하는 문제를 해결하기 위해 포함된다.

고체 전해질은 고체 무기 전해질(SIE), 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte, SPE), 고체 복합 전해질(solid composite electrolytes, SCE)로 나눌 수 있다. 이 중 SCE는 무기 필러를 SPE에 분산시키거나(고분자 내 세라믹) 고분자를 SIE에 채워(세라믹 내 고분자) 형성된 하이브리드 전해질이다. 고체 무기 전해질(solid inorganic electrolyte, SIE)은 리튬 이온 배터리 및 전고체 배터리에서 중요한 역할을 하며, 특히 이온 전도성과 안정성이 뛰어난 특성을 가지고 있다. SIE는 전해질의 안전성을 높이고, 배터리의 에너지 밀도를 개선하는 데 기여한다.

SPE³³⁻³⁷⁾는 주로 고분자 매트릭스와 리튬염으로 구성된다(Fig. 5). 고분자는 이온 전도 경로를 제공하며, 리튬염은 리튬 이온의 이동을 가능하게 한다. SPE의 이온 전도성은 고분자의 형태, 리튬염의 농도, 온도 및 첨가제의 존재에 따라 달라진다. 이온 전도성이 증가하면 배터리의 성능도 향상된다. SPE는 액체 전해질에 비해 비가연성이며, 화학적 안정성이 높아 배터리의 안전성을 높이는 데 기여한다.

전고체 배터리 개발을 방해하는 주요 과제는 SSE와 전극 간의 고체-고체 접촉 불량으로 인한 높은 계면 저항이다. LFP와 SSE 간의 계면 안정성을 확보하는 것이 중요한 도전 과제가 되고 있다. 연구자들은

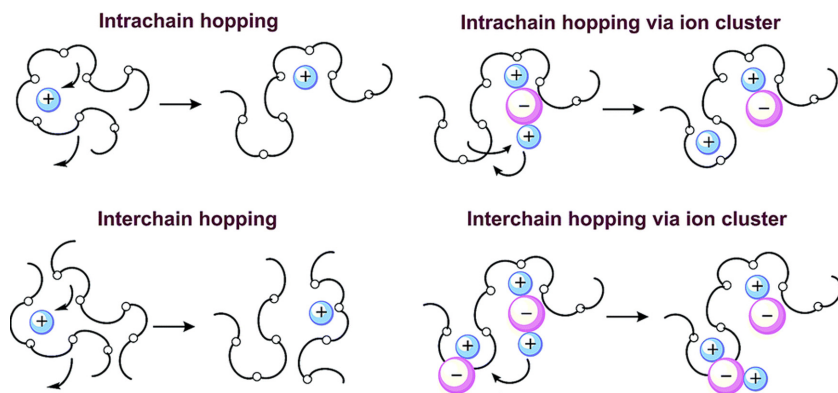


Fig. 5. The lithium-ion transport mechanism of poly(ethylene oxide) (PEO). Reprinted with permission.³⁷⁾

다양한 전해질 조합과 표면 개질 기술을 통해 계면 반응을 최소화하고, 고체 전해질과 양극 사이의 상호 작용을 개선하고 있다.

최근 Li et al.의 보고에 의하면³⁸⁾, 전고체 전해질 (SSE)은 높은 안전성과 에너지 밀도를 갖춘 전고체 배터리의 핵심 구성 요소이다. 다양한 SSE 유형 중에서, 석류석(garnet) 구조의 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ SSE는 높은 이온 전도성(10^{-3} – 10^{-4} S/cm)과 리튬 금속에 대한 우수한 화학적 안정성을 보여 전고체 리튬 금속 배터리에 적합한 선택으로 평가받고 있다. $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 고체 전해질을 사용해 LiFePO_4 를 코팅할 경우, 양극 재료와 고체 전해질 사이의 계면 저항이 효과적으로 감소하고, 이온 전도성이 증가하며, 계면 안정성이 향상된다.

Kim et al.의 연구³⁹⁾는 $\text{Li}_{6.5}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_{2.95}\text{Rb}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Ga-Rb 도핑된 LLZO)와 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)를 사용하여 다양한 조성의 복합 고체 전해질(CSE)을 제조하였으며, Ga-Rb 도핑된 LLZO와 PEO의 중량비가 6:4일 때 높은 이온 전도성과 전기화학적 안정성을 나타내는 결과가 도출되었다.

최근의 연구에서⁴⁰⁾, 연구진은 세라믹과 고분자(예: 폴리에틸렌 옥사이드), PEO 혼합물을 사용하여 유연하면서도 높은 이온 전도성을 가진 전해질을 제작하였다. 이 조합은 고체 전해질의 기계적 강도와 전도성을 동시에 개선한다. 세라믹과 고분자 간의 상호작용은 전해질의 이온 전도성을 증가시키고, 이를 통해 배터리의 충전 및 방전 성능을 향상시킨다. 특히, 세라믹 재료가 고분자 매트릭스 내에서 유연하게 분산되어 안정성을 높이는 데 기여한다.

연구자들은 SSE의 이온 전도성을 향상시키기 위한 다양한 접근 방식을 모색하고 있다. 예를 들어, 석류석 구조의 고체 전해질($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO)이나 고체 고분자 전해질(SPE)을 사용하여 LFP 양극과의 계면 저항을 줄이고 이온 전도성을 높이는 연구^{41–44)}가 진행되고 있다. Zhu et al.은 LLZO와 같은 고체 전해질이 리튬 금속 및 양극 물질과 상호작용할 때 안정성이 우수한 이유를 이론적으로 분석하였다. 또한

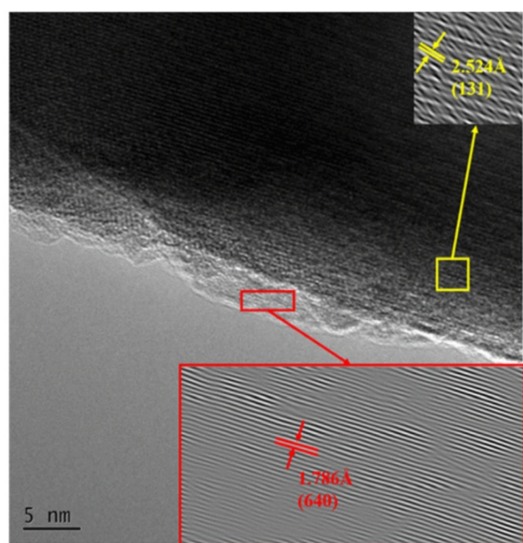


Fig. 6. Transmission electron microscopy images for the surface of the coated electrode.³⁸⁾ [permission granted from ACS publication]

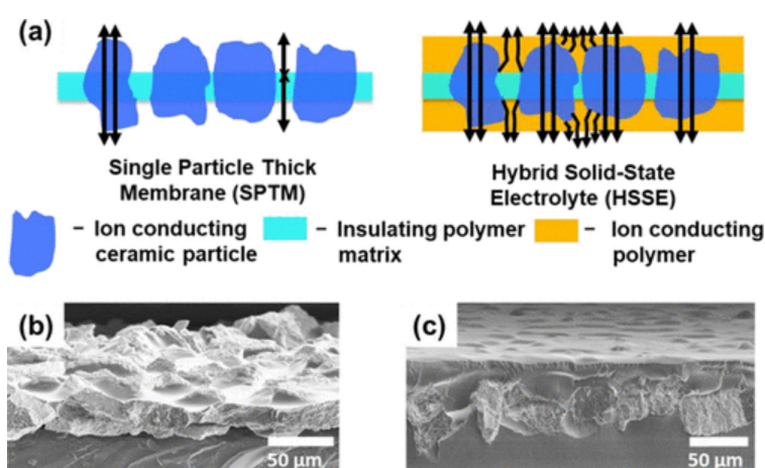


Fig. 7. Schematics of the SPTM and the HSSE. The arrows in the SPTM and HSSE indicate the Li-ion movement when attached to electrodes on both sides. Scanning electron microscopy images of (b) SPTM and (c) free-standing HSSE having SPTM and x-PEG-Gen1.⁴⁰⁾ [permission granted from ACS publication]

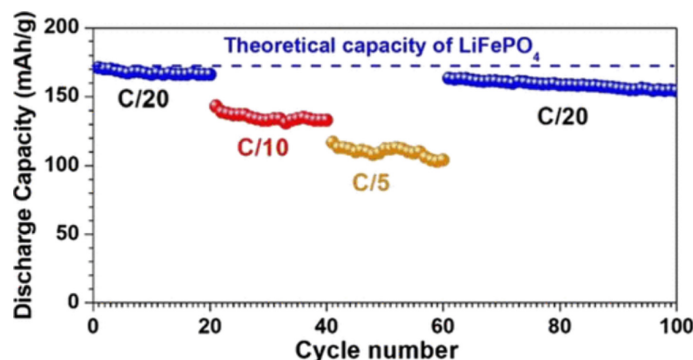


Fig. 8. Electrochemical cycling of Li/HSSE-Gen2/LiFePO₄ all-solid-state-battery at room temperature under various current densities. HSSE-Gen2 consists of the SPTM and x-POSS-PEG-Gen2 interposer polymer.⁴⁰⁾ [permission granted from ACS publication]

LLZO의 우수한 이온 전도성과 낮은 계면 저항 특성을 설명하였다.⁴¹⁾ Wang et al.은 LLZO와 LFP 계면의 상호작용과 계면 저항 감소에 대한 심층 분석을 제공하여, LLZO 고체 전해질의 이온 전도성을 높이기 위해 고분자와 결합한 연구 결과를 제시하였다.⁴²⁾ 또한, 고체 고분자 전해질과의 하이브리드 접근 방식을 통해 계면 안정성을 높이는 방법에 대한 연구⁴³⁾, LLZO 기반 고체 전해질이 LFP와의 조합에서 안정적인 계면 형성을 유도하는 메커니즘 연구⁴⁴⁾ 등이 보고된 바 있다. SSE는 비가연성 특성 덕분에 전고체 배터리의 안전성을 크게 향상시킨다. 이를 통해 리튬 인산철 배터리의 고온 및 과충전 시의 안전성을 개선할 수 있다.

6. 결 론

이상에서 살펴본 바와 같이 리튬 인산철(LiFePO₄, LFP) 배터리는 안전성, 긴 수명, 높은 열 안정성, 경제성을 갖춘 소재로 특히 에너지 저장 시스템과 전기차에서 많이 연구되고 있다. LFP의 연구현황으로는, 첫째로 기존의 코발트 기반 배터리보다 에너지 밀도가 낮아 이를 극복하기 위한 다양한 접근법이 연구되고 있다. 구체적으로는, 나노구조화, 표면 개질, 전도성 물질과의 하이브리드화 등이 연구되어 LFP의 전도성을 개선하고 에너지 밀도를 높이고 있다. 두번째로 저온 및 고속 충전 성능향상을 위하여 LFP 배터리는 저온에서의 성능 저하와 고속 충전에서의 효율성 문제를 해결하기 위해 다양한 표면 코팅 및 도핑(doping) 연구가 진행 중이다. 제조 비용 절감을 위해서도 다각적인 연구가 진행되고 있는데, LFP의 상대적으로 낮은 원가가 장점이지만, 제조 공정 최적화를 통해 추가적인 비용 절감을 목표로 연구가 진행되고 있다. 연구 개발의 전망으로서는 차세대 하이브리드

소재 개발을 위하여 LFP와 고용량/고전도성 물질의 복합화가 활성화될 전망이다. 예를 들어, 황(sulfur)이나 실리콘(silicon)을 도핑하여 전도성을 높이는 연구가 활발히 진행될 것이다. 다음으로, 전 세계적으로 활발히 진행되고 있는 전고체 배터리의 본격적인 상용화를 위하여 LFP 소재가 유망하다. 또한, 재활용 기술 개발이 활발히 진행될 전망이다. 지속 가능성과 비용 절감을 위해 LFP 소재의 재활용 기술 개발이 주요 연구 방향이 될 것이다. 이를 통해 장기적인 공급 안정성과 환경 문제를 해결할 수 있다. 이러한 연구개발이 성공적으로 진행된다면 LFP는 전기차와 에너지 저장 장치에서 더욱 중요한 소재로 자리 잡을 것이며, 특히 안정성과 경제성이 필요한 응용 분야에서 널리 활용될 전망이다. 전고체 전해질이 LFP 배터리에 적용되는 연구가 증가함에 따라, 향후 상용화 단계로 진입할 것으로 기대된다. LFP 배터리는 전기차 및 대규모 에너지 저장 시스템에 적합한 특성을 가지고 있어, 전고체 전해질의 적용은 이러한 분야에서 더욱 주목받을 것으로 보인다. 다양한 유형의 고체 전해질과 LFP의 조합 연구가 지속될 것으로 예상된다. 이러한 동향과 전망을 볼 때, 전고체 전해질을 적용한 리튬인산철 배터리는 미래 에너지 저장 기술에서 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

Acknowledgments

This work was supported by project # 202311800001. This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF-2021R1A2C1008272).

References

1. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B.

- Goodenough, Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, **144**(4), 1188 (1997).
2. O. K. Park, Y. Cho, S. Lee, H.-C. Yoo, H.-K. Song, and J. Cho, Who will drive electric vehicles, olivine or spinel?, *Energy Environ. Sci.*, **4**(5), 1621–1633 (2011).
 3. B. Ramasubramanian, S. Sundarajan, V. Chellappan, M. Reddy, S. Ramakrishna, K. Zaghib, Recent development in carbon-LiFePO₄ cathodes for lithium-ion batteries: A mini review, *Batteries*, **8**(10), 133 (2022).
 4. N. Piao, X. Gao, H. Yang, Z. Guo, G. Hu, H.-M. Cheng, F. Li, Challenges and development of lithium-ion batteries for low temperature environments, *eTransportation*, **11**, 100145 (2022).
 5. X.-L. Wu, Y.-G. Guo, J. Su, J.-W. Xiong, Y.-L. Zhang, and L.-J. Wan, Carbon-nanotube-decorated nano-LiFePO₄@C cathode material with superior high-rate and low-temperature performances for lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, **3**(9), 1155–1160 (2013).
 6. V. Thangadurai, S. Narayanan, and D. Pinzar, Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 4714–4727 (2014).
 7. Z. Zhang, Y. Shao, B. Lotsch, Y.-S. Hu, H. Li, J. Janek, L. F. Nazar, C.-W. Nan, J. Maier, M. Armand, and L. Chen, New horizons for inorganic solid state ion conductors, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 1945–1976 (2018).
 8. Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno, High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nature Energy*, **1**, 16030 (2016).
 9. K.-H. Park, K. Kaup, A. Assoud, Q. Zhang, X. Wu, and L. F. Nazar, High-voltage superionic halide solid electrolytes for all-solid-state Li-ion batteries, *ACS Energy Lett.*, **5**(2), 533–539 (2020).
 10. S. Kim, H. Oguchi, N. Toyama, T. Sato, S. Takagi, T. Otomo, D. Arunkumar, N. Kuwata, J. Kawamura, and S. Orimo, A complex hydride lithium superionic conductor for high-energy-density all-solid-state lithium metal batteries, *Nature Commun.*, **10**, 1081 (2019).
 11. J. M. Whiteley, J. H. Woo, E. Hu, K.-W. Nam, and S.-H. Lee, Empowering the lithium metal battery through a silicon-based superionic conductor, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A1812 (2014).
 12. J. Janek and W. G. Zeier, Challenges in speeding up solid-state battery development, *Nat. Energy*, **8**, 230–240 (2023).
 13. B. Kang, *Designing Materials for Energy Storage with High Power and Energy Density: LiFePO₄ Cathode Material*, PhD Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, USA (2009).
 14. P. Salimi, G. Gottardi, W. G. Morais, R. Bartali, N. Laidani, and E. G. Macchi, Improving lithium-ion battery performance: Nano Al₂O₃ coatings on high-mass loading LiFePO₄ cathodes via atomic layer deposition, *Batteries*, **10**(9), 304 (2024).
 15. S. Kwak and Y. J. Park, Improving the performance of LiFePO₄ cathodes with a sulfur-modified carbon layer, *Batteries*, **10**(10), 348 (2024).
 16. Y. Liu, D. Liu, Q. Zhang, D. Yu, J. Liu, and G. Cao, Lithium iron phosphate/carbon nanocomposite film cathodes for high energy lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, **56**(5), 2559–2565 (2011).
 17. B. Li, J. Xiao, X. Zhu, Z. Wu, X. Zhang, Y. Han, J. Niu, and F. Wang, Enabling high-performance lithium iron phosphate cathodes through an interconnected carbon network for practical and high-energy lithium-ion batteries, *J. Colloid Interface Sci.*, **653**, 942–948 (2024).
 18. Y. Liu, H. Liu, L. An, X. Zhao, and G. Liang, Blended spherical lithium iron phosphate cathodes for high energy density lithium-ion batteries, *Ionics*, **25**, 61–69 (2019).
 19. B. Zhang, X. Wang, S. Wang, Y. Li, L. Chen, H. Jiao, Z. Yu, and J. Tu, High-energy-density lithium manganese iron phosphate for lithium-ion batteries: Progresses, challenges, and prospects, *J. Energy Chem.*, **100**, 1–17 (2024).
 20. Q. Hu, L. Wang, G. Han, J. Liao, J. Liu, J. Yao, and X. He, Revealing the voltage decay of LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ cathodes over cycling, *Nano Energy*, **123**, 109422 (2024).
 21. M. Tan, H. Wei, Q. Li, Z. Yu, Q. Zhang, M. Lin, and B. Lin, Improving LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO₄ nanoplate performance by a dual modification strategy toward the practical application of Li-ion batteries, *Batteries*, **10**(8), 272 (2024).
 22. L. Yang, W. Deng, W. Xu, Y. Tian, A. Wang, B. Wang, G. Zou, H. Hou, W. Deng, and X. Ji, Olivine LiMn_xFe_{1-x}PO₄ cathode materials for lithium ion batteries: restricted factors of rate performances, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 14214–14232 (2021).
 23. J. Li, Y. Wang, J. Wu, H. Zhao, H. Wu, Y. Zhang, and H. Liu, Preparation of enhanced-performance LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/C cathode material for lithium-ion batteries by using a divalent transition-metal phosphate as an Intermediate, *ChemElectroChem*, **4**(1), 175–182 (2017).
 24. B. Zou, R. Yu, M. Deng, Y. Zhou, J. Liao, and C. Chen, Solvothermal synthesized LiMn_{1-x}Fe_xPO₄/C nanopowders with excellent high rate and low temperature performances for lithium-ion batteries, *RSC Adv.*, **6**, 52271–52278 (2016).
 25. K. Tuo, L. Mao, H. Ding, H. Dong, N. Zhang, X. Fu, J. Huang, W. Liang, S. Li, and C. Li, Boron and phosphorus dual-doped carbon coating improves electrochemical performances of LiFe_{0.8}Mn_{0.2}PO₄ cathode materials, *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**(8), 8003–8015 (2021).
 26. P. Benedek, N. Wenzler, M. Yarema, and V. C. Wood, Low temperature hydrothermal synthesis of battery grade lithium iron phosphate, *RSC Adv.*, **7**, 17763–17767 (2017).
 27. J. Niu, A. Kushima, X. Qian, L. Qi, K. Xiang, Y.-M. Chiang, and J. Li, In situ observation of random solid solution zone in LiFePO₄ electrode, *Nano Lett.*, **14**(7), 4005–4010 (2014).

28. H. Zhuang, Y. Bao, Y. Nie, Y. Qian, Y. Deng, and G. Chen, Synergistic effect of composite carbon source and simple pre-calcining process on significantly enhanced electrochemical performance of porous $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ agglomerations, *Electrochim. Acta*, **314**, 102–114 (2019).
29. M. Gnanavel, M. U. Patel, A. Sood, and A. J. Bhattacharyya, High rate capability lithium iron phosphate wired by carbon nanotubes and galvanostatic transformed to graphitic carbon, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A336 (2012).
30. K. Okada, I. Kimura, and K. Machida, High rate capability by sulfur-doping into LiFePO_4 matrix, *RSC Adv.*, **8**, 5848–5853 (2018).
31. H. Shu, M. Chen, F. Wen, Y. Fu, Q. Liang, X. Yang, Y. Shen, L. Liu, and X. Wang, Li fast ion conductive $\text{La}_{0.56}\text{Li}_{0.33}\text{TiO}_3$ inlaid LiFePO_4/C microspheres with enhanced high-rate performance as cathode materials, *Electrochim. Acta*, **152**, 368–377 (2015).
32. J. Kumchompoo, J.-T. Lee, and C.-C. Li, How dispersed LLZTO enhances ionic conductivity in LiFePO_4 composite cathodes for solid-state batteries, *J. Energy Storage*, **102**, 114215 (2024).
33. H. Zhang, C. Li, M. Piszcz, E. Coya, T. Rojo, L. M. Rodriguez-Martinez, M. Armand, and Z. Zhou, Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 797–815 (2017).
34. R. Agrawal and G. Pandey, Solid polymer electrolytes: Materials designing and all-solid-state battery applications: an overview, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 223001 (2008).
35. Y. An, X. Han, Y. Liu, A. Azhar, J. Na, A. K. Nanjundan, S. Wang, J. Yu, and Y. Yamauchi, Progress in solid polymer electrolytes for lithium-ion batteries and beyond, *Small*, **18**(3), 2103617 (2022).
36. K. Murata, S. Izuchi, and Y. Yoshihisa, An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries, *Electrochim. Acta*, **45**(8–9), 1501–1508 (2000).
37. Z. Xue, D. He, and X. Xie, Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **3**(38), 19218–19253 (2015).
38. J. Li, S. Dong, M. Song, Y. Leng, C. Hai, and Y. Zhou, Improving the electrochemical performance of a solid-state battery with a LiFePO_4 -garnet-based composite cathode, *J. Phys. Chem. C*, **127**(13), 6192–6198 (2023).
39. Y. Kim, S. Lee, J. Lim, and M.-Y. Kim, Enhancing the electrochemical properties of composite solid electrolytes with Ga-Rb-doped $\text{Li}_{6.5}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_{2.95}\text{Rb}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ through composition control, *J. Solid State Electrochem.*, **28**, 3623–3630 (2024).
40. A. S. Pandian, P. A. Medina IV, S. Yahyazadeh, K. V. Nguyen, R. Miller, N. P. Aetukuri, and Y.-H. La, Flexible, synergistic ceramic-polymer hybrid solid-state electrolyte for secondary lithium metal batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**(12), 12709–12715 (2020).
41. Y. Zhu, X. He, and Y. Mo, Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte *Mater.*: Insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**(42), 23685–23693 (2015).
42. C. Wang, K. Fu, S. P. Kammampata, D. W. McOwen, A. J. Samson, L. Zhang, G. T. Hitz, A. M. Nolan, E. D. Wachsman, and Y. Mo, Garnet-type solid-state electrolytes: Materials, interfaces, and batteries, *Chem. Rev.*, **120**(10), 4257–4300 (2020).
43. L. C. Merrill, X. C. Chen, Y. Zhang, H. O. Ford, K. Lou, Y. Zhang, G. Yang, Y. Wang, Y. Wang, and J. L. Schaefer, Polymer-ceramic composite electrolytes for lithium batteries: A comparison between the single-ion-conducting polymer matrix and its counterpart, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**(9), 8871–8881 (2020).
44. F. Han, A. S. Westover, J. Yue, X. Fan, F. Wang, M. Chi, D. N. Leonard, N. J. Dudney, H. Wang, and C. Wang, High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes, *Nat. Energy*, **4**, 187–196 (2019).