Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 28, No. 4, 2025, 159-167
https://doi.org/10.5229/JKES.2025.28.4.159

Research Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

이중금속 UTSA-16(CoZn)을 활용한 고성능 전고체 리튬 배터리 연구

신준우 · 니마 카리마 · 김민경 · 켈빈 제네랄리 · 안 욱*

순천향대학교 에너지공학과

(2025년 8월 12일 접수 : 2025년 8월 18일 수정 : 2025년 9월 1일 채택)

Bimetallic UTSA-16(CoZn) as a Filler for High-Performance Solid-State Lithium Batteries

Junu Shin, Neema Cyril Karima, Minkyeong Kim, Kelvin Nyamtara Jenerali, and Wook Ahn*

Department of Energy Engineering, Soon Chun Hyang University,
22 Soonchunhyang-ro, Shinchang-myeon, Asan-si, Chungcheongnam-do 31538, Korea

(Received August 12, 2025 : Revised August 18, 2025 : Accepted September 1, 2025)

초 록

리튬 이온 배터리에서 고체 전해질의 성능은 고에너지 밀도와 장기 안정성 확보를 위한 핵심 요소이다. 본 연구에서는 금속-유기 골격체(MOF)인 UTSA-16(CoZn)을 도입하여 폴리에틸렌 옥사이드(PEO) 기반 고체 전해질의 전기화학적 특성을 향상시키고자 하였다. BET 분석을 통해 Co와 Zn의 비율 최적화를 수행한 결과, UTSA-16($CoZn_{0.5}$)를 합성하였으며, 이를 1 wt% 함량으로 포함한 고체 전해질(PLS1CZ)을 제작하였다. 전기화학적 분석 결과, PLS1CZ는 가장 높은 이온 전달 수(Transference number)를 나타냈으며, 특히 고온 환경에서 우수한 이온 전도도와 구조적 안정성을 유지하였다. 이러한 성능 향상은 UTSA-16($CoZn_{0.5}$)가 리튬 이온 이동 경로를 확장하고 전해질-전극 계면 안정성을 개선한 결과로 해석된다. 본 연구는 UTSA-16($CoZn_{0.5}$) 기반 PEO 고체 전해질이 차세대 리튬 이온 배터리의 고성능화에 기여할 수 있음을 입증하였다.

Abstract : The performance of solid electrolytes in lithium-ion batteries is a critical factor for achieving high energy density and long-term stability. In this study, we aimed to enhance the electrochemical properties of polyethylene oxide (PEO)-based solid electrolytes by incorporating the metal–organic framework (MOF) UTSA-16(CoZn). Through Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis, the optimal ratio of Co to Zn was determined, leading to the synthesis of UTSA-16($CoZn_{0.5}$). A solid electrolyte containing 1 wt% UTSA-16($CoZn_{0.5}$) (PLS1CZ) was subsequently fabricated. Electrochemical measurements revealed that PLS1CZ exhibited the highest lithium-ion transference number, along with superior ionic conductivity and structural stability under elevated temperatures. These enhancements are attributed to the ability of UTSA-16($CoZn_{0.5}$) to expand lithium-ion transport pathways and improve electrolyte–electrode interfacial stability. This work demonstrates the potential of UTSA-16($CoZn_{0.5}$)-based PEO solid electrolytes to significantly advance the performance of next-generation lithium-ion batteries.

Keywords : UTSA-16($CoZn_{0.5}$), Filler material, Metal-Organic Framework, Solid Electrolyte, All-Solid-State Battery

*E-mail: wahn21@sch.ac.kr

1. 서 론

리튬 이온 배터리는 높은 에너지 밀도와 장수명 특성으로 인해 현대 에너지 저장 기술의 핵심으로 자리매김하고 있다. 그러나 액체 전해질을 사용하는 기존 리튬 이온 배터리는 누액, 화학적 불안정성, 열폭주와 같은 본질적인 한계를 지니고 있어[1,2], 보다 안전하고 효율적인 고체 전해질로의 전환이 필수적이다. 고체 전해질은 비가연성과 우수한 열적 안정성을 제공함으로써,[3–5] 차세대 전고체 배터리(All-Solid-State Battery, ASSB)의 핵심 구성 요소로 주목받고 있다.

전고체 전지는 기존 리튬 이온 배터리 기술에 비해 다양한 장점을 제공하지만, 상용화를 위해 해결해야 할 과제가 여전히 존재한다. 첫째, 고체 전해질은 일반적으로 액체 전해질에 비해 낮은 이온 전도도를 가지며, 이는 충·방전 속도 저하와 성능 한계를 초래할 수 있다. 둘째, 전해질과 전극 계면이 불균일 하거나 화학적으로 불안정할 경우 계면 저항이 증가하고 부반응이 발생하여 배터리 수명이 단축될 수 있다. 특히 리튬 금속 음극을 사용할 경우, 덴드라이트(Dendrite) 형성이 내부 단락을 유발할 위험이 있다. 셋째, 저온 환경에서는 고체 전해질 내 리튬 이온의 이동성이 크게 저하되어 전지 성능이 급격히 떨어질 수 있다. 넷째, 충·방전 과정에서 반복적인 부피 변화로 인해 고체 전해질 내 균열이 발생하면 전지 성능 저하와 수명 단축으로 이어질 수 있다.[6–12] 이러한 문제를 해결하기 위한 대표적인 접근법 중 하나는 고체 전해질에 무기 충전재(filler)를 도입하는 것이다. 무기 충전재는 이온 전도 경로의 형성과 확장을 유도하여 이온 전도도를 향상시키고, 전해질의 기계적 강도와 유연성을 동시에 개선한다. 또한 열적 안정성과 저온에서의 이온 이동성 향상에도 기여할 수 있다.[13-17]

본 연구에서는 금속–유기 골격체(Metal–Organic Framework, MOF) 기반 충전재인 UTSA-16($CoZn_{0.5}$)를 도입하여 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene Oxide, PEO) 기반 고체 전해질의 전기화학적 성능을 개선하고자 하였다. MOF는 고비표면적과 고다공성 구조를 바탕으로 리튬 이온 전도 경로를 제공하고, 전극–전해질 계면 안정성을 향상시킬 수 있는 잠재력을 지닌 소재이다.[18–20] 본 연구에서는 BET 분석을 통해 Co와 Zn의 최적 조성을 도출하였으며, 이를 기반으로 UTSA-16($CoZn_{0.5}$)를 합성하여 PEO 기반 복합 전해질(PLS1CZ)을 제조하였다. 제조된 복합 전해질의 성능은 이온 전도도와 리튬 이온 전달 수(Transference number) 측정을 통해 평가되었으며, 특히 고온 환경에서 우수한 열적 안정성과 전도 특성이 확인되었다. UTSA-16($CoZn_{0.5}$)의 도입은 리튬 이온 이동 경로를 확장하고, PEO의 결정화를 억제함으로써 전해질 구조의 안정성을 향상시켰다. 본 연구는 MOF 기반 충전재의 적용이 고체 전해질의 성능 향상에 효과적임을 입증하였으며, 이는 향후 차세대 리튬 이온 배터리의 상용화 가능성을 높이는 데 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실 험

2.1. UTSA-16($CoZn_{0.5}$) 합성

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 1 mmol, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.5 mmol, 구연산 1 mmol, 그리고 KOH 3 mmol을 혼합하였다. 이후 H_2O와 C_2H_5OH 혼합 용매(몰비 139:43)를 첨가하여 균일하게 교반한 뒤, 혼합 용액을 테플론 라이너가 장착된 오토클레이브에 주입하였다. 반응기는 120 ºC에서 24 시간 동안 가열하여 반응을 진행하였다. 반응 종료 후, 상온까지 자연 냉각한 용액을 원심 분리하여 침전물을 회수하였다. 회수된 고체는 에탄올로 세척하여 잔여 불순물을 제거하였으며, 60 ºC에서 12 시간 동안 건조하여 최종적으로 UTSA-16($CoZn_{0.5}$)를 합성하였다.

2.2. 물성 및 전극, 전해질 제조와 전기화학 평가

UTSA-16($CoZn_{0.5}$) 샘플의 결정 구조는 회절 분석법을 통해 제공되었다. X-ray diffraction analysis (XRD)를 통해 치환된 Zn 금속이 Co로 구성된 UTSA-16의 특징적인 결정 구조에 영향을 미쳤는지 확인하였다. 또한, Scanning Electron microscope (SEM)을 통해 UTSA-16($CoZn_{0.5}$)의 결정 구조, 표면의 기공 크기, 입자 분포 등을 관찰하였다. 양극 활성물질 LFP와 전도성 첨가제 Ketjenblack EC-300J, 10wt% PEO: NMP을 8:1:1 비율로 혼합한 뒤 용매 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 첨가하여 혼합해 슬러리를 형성하고, 이를 구리 호일에 코팅하여 80 ºC의 진공상태에서 12시간동안 건조하였다. 건조된 시트를 디스크 형태로 절삭하였다.

전해질로는 고분자 물질인 PEO, LiTFSI을 바탕으로 PEO의 결정화를 억제하기 위해 Succinonitrile (SN)과 충전재인 UTSA-16($CoZn_{0.5}$)을 첨가하여 혼합한 뒤 용매 ACN을 첨가하여 24시간동안 교반 하였다. 이후 전해질을 유리판에 디스크 형태로 코팅하여 건조하였다. 이 과정은 아르곤으로 채워진 글러브 박스 안에서 진행됐다. PEO-LiTFSI은 PL로, PEO-LiTFSI-x% wt UTSA-16($CoZn_{0.5}$)은 PLxCZ, PEO-LiTFSI-SN-x% wtUTSA16($CoZn_{0.5}$)은 PLSxCZ로 표시된다.

전기화학적 성능 테스트는 ZIVE 5를 사용하였으며, 전기화학적 안정성을 평가하기 위해 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Linear Sweep

Voltammetry (LSV)을 진행하였고, EIS에서 이온 전도도 측정을 위해 SS/SCE/SS 대칭 구조 셀을 형성하여 25 ºC에서 100 ºC 사이의 온도 범위에서 1 MHz에서 1 Hz 주파수 범위에서 테스트를 진행하였다. LSV는 60 ºC에서 SS를 작업 전극으로, 리튬 금속을 상대 전극으로 사용하여 SCE의 전기화학적 안정 창을 확인하였다. 리튬 이온 전도도와 계면 안정성을 평가하기 위해 Potentiostatic Polarization을 사용하였고, 10 mV의 낮은 전압을 사용해 분극을 유도하여 분극 전후의 셀의 AC 임피던스를 측정하여 리튬 이온 전달 수를 계산하였다. 충·방전 성능과 사이클 안정성을 평가하기 위해 Galvanostatic Cycling과 Cycling Performance를 측정하였으며, 40 mA/g, 60 mA/g, 80 mA/g 등의 다른 전류 밀도에서 배터리의 성능을 테스트하여, 다양한 전류 조건에서 배터리의 사이클 성능을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 UTSA-16($CoZn_{0.5}$)과 다른 연구 자료의 XRD 패턴 측정 결과이다. UTSA-16($CoZn_{0.5}$)의 주요 회절 피크는 2θ에서 11.9º, 13.8º, 21.3º, 28.4º에 위치한다. 이러한 피크 구조는 UTSA-16의 결정 구조와 유사하며. 명확하고 강한 피크는 고도로 정렬된 결정 구조를 나타낸다. 이는 코발트와 아연이 결합된 이중 금속 구조임에도 불구하고 본래의 결정 구조가 잘 보존되었음을 의미한다.

Table 1은 다양한 Zn 비율(X)에 따라 BET 표면적을 정리한 표이다. x=0.00일 때 BET 표면적이 691 m^2/g이다. x = 0.25일 때 BET 표면적이 791 m^2/g로 증가하였다. x = 0.50일 때 BET 표면적이 863 m^2/g로 증가하였다. 그러나, x = 0.75일 때 BET 표면적이 670 m^2/g로 감소하였다. x = 1.00일 때 BET 표면적이 834 m^2/g로 다시 증가하였다. 이 표면적 변화는 Fig. 7처럼 Zn의 첨가에 따라 프레임워크의 기공 구조와 금속 배위에 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다. 특히, x = 0.50일 때 가장 높은 표면적을 가지므로, 본 연구는 UTSA-16($CoZn_{0.5}$)으로 실험을 진행하였다.

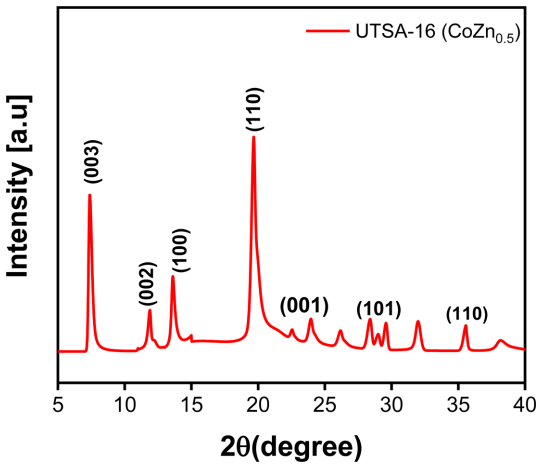

Fig. 1. XRD pattern of the synthesized material.

Fig. 2는 UTSA-16($CoZn_{0.5}$)에 대한 SEM 이미지이며 입자의 표면 구조를 관찰할 수 있었다. 이미지에서 보듯이, UTSA-16($CoZn_{0.5}$)는 잘 발달된 다면체 형태를 가지고 있으며, 결정성 구조가 명확하게 드러난다. 또한, 벌크입자를 중심으로 입도가 작은 사이즈의 입자가 존재하여 클러스터를 이루는 형태로 존재하고 있음을 확인하였다. 이는 UTSA-16($CoZn_{0.5}$)이 성공적으로 합성되었음을 시사하며, 코발트와 아연이 MOF의 전체 골격에 고르게 분포되어 있음을 나타낸다. 이러한 결정 구조는 높은 표면적을 제공하여, 전기화학적 반응에서 리튬 이온의 이동에 유리하게 작용할 수 있다. SEM 이미지만으로 내부 다공성을 직접 확인할 수는 없으나, UTSA-16($CoZn_{0.5}$)은 MOF 특유의 다공성 구조를 지닐 가능성이 높다. 이를 통해 UTSA-16($CoZn_{0.5}$)의 표면이 잘 정렬된 구조를 가지고 있다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 다공성 구조를 통해 리튬이온이 이동할 수 있는 채널구조를 제공하고 더불어 표면을 따라 리튬이온이 이동할 수 있는 리튬이온 이동 site를 부여하게 되어, 충진재가 없는 전해질에 비해 높은 이온전도성을 부여할 것으로 기대되며, 기존의 보고에서와 같이 다공성 구조와 표면적을 따라 이동하게 되는 리튬이온의 특성에 기인하여 높은 이온전도도를 갖을 수 있을것으로 기대된다. [21)]

Fig. 3은 UTSA-16($CoZn_{0.5}$) 첨가 비율에 따른 고체 고분자 전해질의 이온 전도도 그래프이다. 1 wt% PLS1CZ가 포함된 고체 복합 전해질이 최적의 이온 전도도를 나타낸다. 특히, 25 ºC에서 PLS1CZ는 다른 샘플보다 뛰어난 전도도를 보였으며, 이는 UTSA-16($CoZn_{0.5}$)의 첨가가 이온 전도도를 크게 개선시켰다는 것을 보여준다. 하지만, UTSA-16($CoZn_{0.5}$) 함량을 더 증가시키면 이온 전도도가 약간 감소하는 경향이

Table 1. Calculated BET surface areas of UTSA-16-Zn-x materials

X	BET S.A (m^2g^{-1})
0.00	691
0.25	791
0.50	863
0.75	670
1.00	834

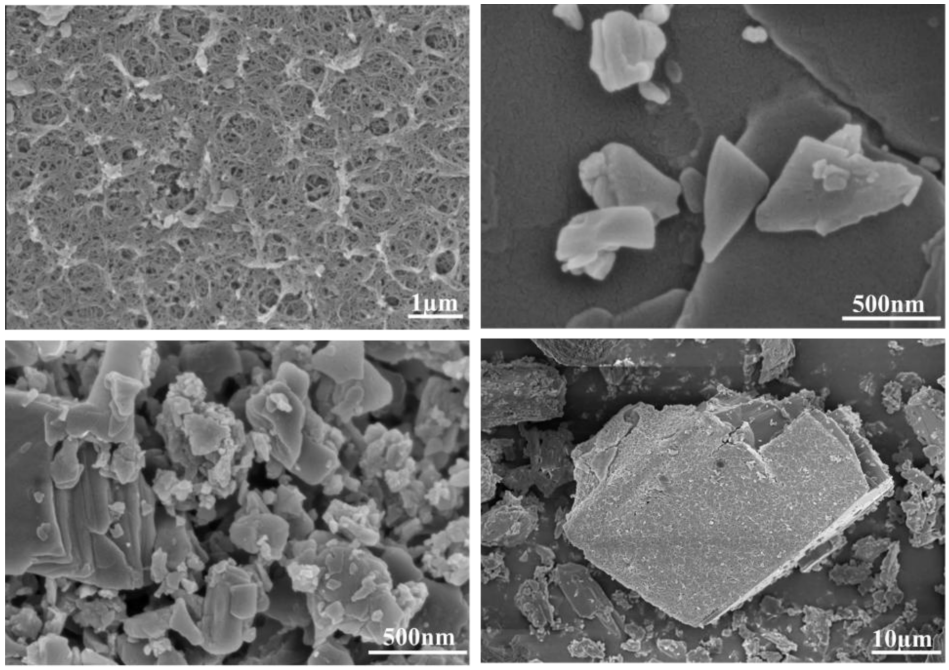

Fig. 2. SEM image of the UTSA-16($CoZn_{0.5}$).

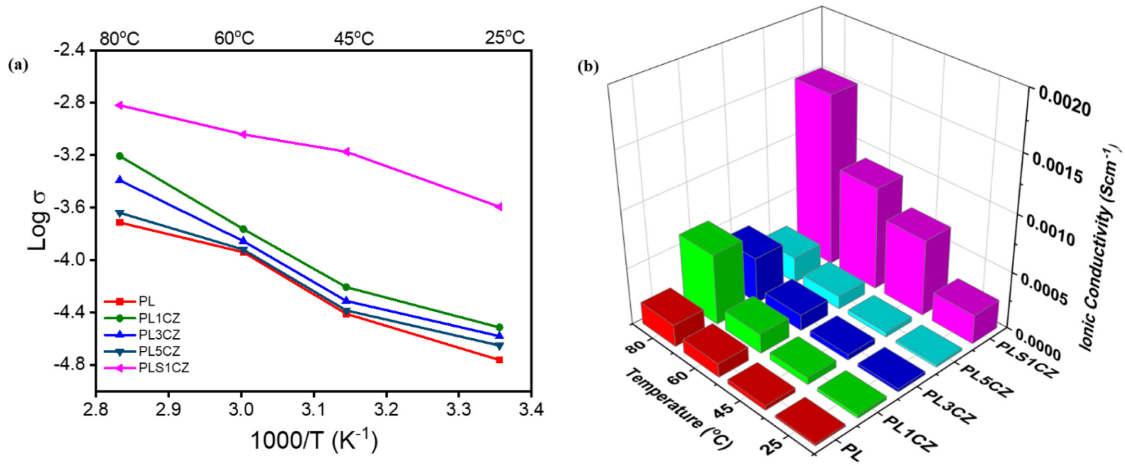

Fig. 3. (a) The investigated ionic conductivity of the solid polymer electrolyte at the different percentages of addition UTSA-16($CoZn_{0.5}$) (b) 3D bar graph at different temperatures.

있다. 이는 불필요한 UTSA-16 입자가 서로 응집하여 리튬 이온의 일부 전달 경로를 방해하기 때문일 수 있다. 결론적으로, 1 wt% PLS1CZ는 고체 고분자 전해질 중에서 가장 효율적인 이온 전도도를 나타냈으며, 이는 UTSA-16($CoZn_{0.5}$) 가 이온 전도도 향상에 크게 기여할 수 있음을 시사한다.

Fig. 4는 25 ℃에서 100 ℃ 범위의 다양한 온도에서 PLS1CZ막의 나이퀴스트 플롯(Nyquist plots)이다. 그래프를 통해 온도가 상승할수록 막의 저항이 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 25 ℃에서는 저항이 가장 높지만, 80 ℃에 가까워질수록 저항 값이 급격히 낮아지며, 이는 온도가 상승하면서 이온 전도도가 증가함

을 나타낸다. 이러한 현상은 온도가 상승할수록 PEO (폴리에틸렌 옥사이드)의 결정성이 감소하기 때문일 수 있다. 루이스 산 표면을 가진 UTSA-16($CoZn_{0.5}$)는 PEO 사슬의 재구성을 방해하며, 동시에 리튬 염의 음이온을 흡착하여 PEO 호스트의 결정성을 줄이고 리튬 염 해리를 개선할 수 있다. 이로 인해 자유 리튬 이온의 농도가 증가하고, 폴리머의 비정질 상이 확대되어 결과적으로 향상된 이온 전도도를 제공하게 된다. 이러한 결과는 고체 고분자 전해질이 다양한 온도 조건에서도 우수한 성능을 발휘할 수 있음을 보여주며, 특히 고온 환경에서 PLS1CZ가 더욱 높은 이온 전도도를 나타낸다는 것을 입증한다. Table 2은 다양한 온도에서 PLS1CZ 전해질의 저항과 이온 전도도를 표로 정리한 것이다. 표에서 보듯이, 25 ºC에서 80 ºC까지 온도가 증가함에 따라 전해질의 저항(R)은 19.11 Ω에서 3.951 Ω으로 감소하였다. 이는 온도가 상승할수록 저항이 낮아져 이온 이동이 더욱 원활해짐을 나타낸다. 동시에 이온 전도도(σ)는 25 ºC에서 3.14×10^{-4} Scm^{-1}에서 80 ºC에서 1.51×10^{-3} Scm^{-1}로 증가하였다. 이로 인해 고온에서 PLS1CZ가 더 높은 이온 전도성을 발휘하는 것을 확인할 수 있다. 저항과 이온 전도도 사이의 관계는 아래의 공식에 따라 계산되었다: $\sigma = \frac{L}{RA}$ (σ: 이온 전도도 (Scm^{-1}); L: 전극 두께 (cm) R: 전해질 저항 (Ω); A: 차단 전극의 면적 ($A = \pi r^2 = 3.14x(0.8)^2 = 2\ cm^2$))

Fig. 5는 PLS1CZ 전해질의 60 ºC에서의 LSV 곡선이다. 그래프에서 확인할 수 있듯이, 일반적으로 PEO-LiTFSi 전해질의 산화 분해 전압은 4.5 V에서 발생하는 반면, PLS1CZ 복합 전해질은 5.9 V까지 안정적인 성능을 보여준다. 이러한 산화 분해 전압의 확장은 UTSA-16($CoZn_{0.5}$)의 첨가로 인해 PEO와 리튬 금속 간의 반응을 효과적으로 방지할 수 있음을 나타낸다. PLS1CZ의 뛰어난 전기화학적 안정성은 UTSA-16과 PEO의 에테르 산소 원자 간의 상호작용 덕분일 수 있으며, 이로 인해 PEO의 산화를 방지하고 더 높은 전압에서도 PEO 메트릭스가 안정화된다. 또한, UTSA-16($CoZn_{0.5}$)은 풍부한 미세 기공과 높은 표면적을 가지고 있어 불순물을 효과적으로 흡수하며, 그 결과로 PLS1CZ 전해질에서 발생할 수 있는 부반응을 억제한다, 이러한 특성은 고전압 환경에서도 PLS1CZ 전해질이 안정적으로 작동할 수 있는 중요한 이유이다.

본 연구에서 임피던스 곡선을 통해 벌크 저항과 계면 저항을 추출 후, 분극을 사용하여 전류 변화를 측정하였다. 분극 후, 초기 전류와 시간이 지나 안정화된 전류를 기록하였다. 안정화된 상태에서 다시 임피던스를 측정하여 벌크 저항과 안정화된 상태의 계면 저항을 구하여 아래 계산식에 대입해 리튬 이온 전달수를 구하였다. 리튬 이온 전달 수 계산식은 다음과 같다:

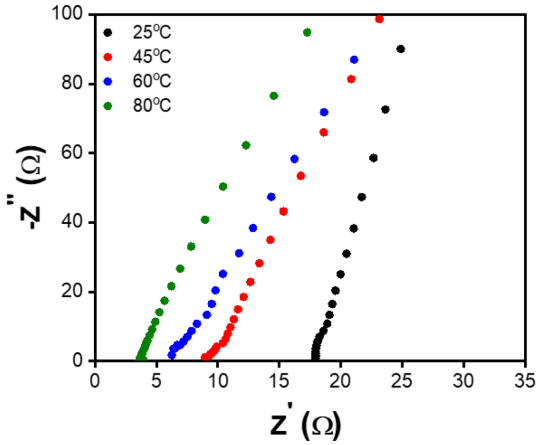

Fig. 4. The Nyquist plots of PLS1CZ from 25 ºC to 80 ºC.

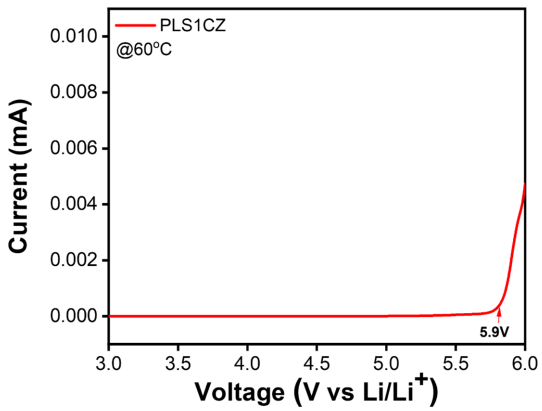

Fig. 5. The LSV curve of PLS1CZ at 60 ºC.

Table 2. Resistance and ionic conductivities of PLS1CZ at different temperatures.

Temperature (ºC)		25		45		60		80	
Electrolyte	Thickness (μm)	R	σ	R	σ	R	σ	R	σ
1% UTSA-16(CoZn)	120	19.11	3.14×10^{-4}	8.95	6.7×10^{-4}	6.61	9×10^{-4}	3.95	1.51×10^{-3}

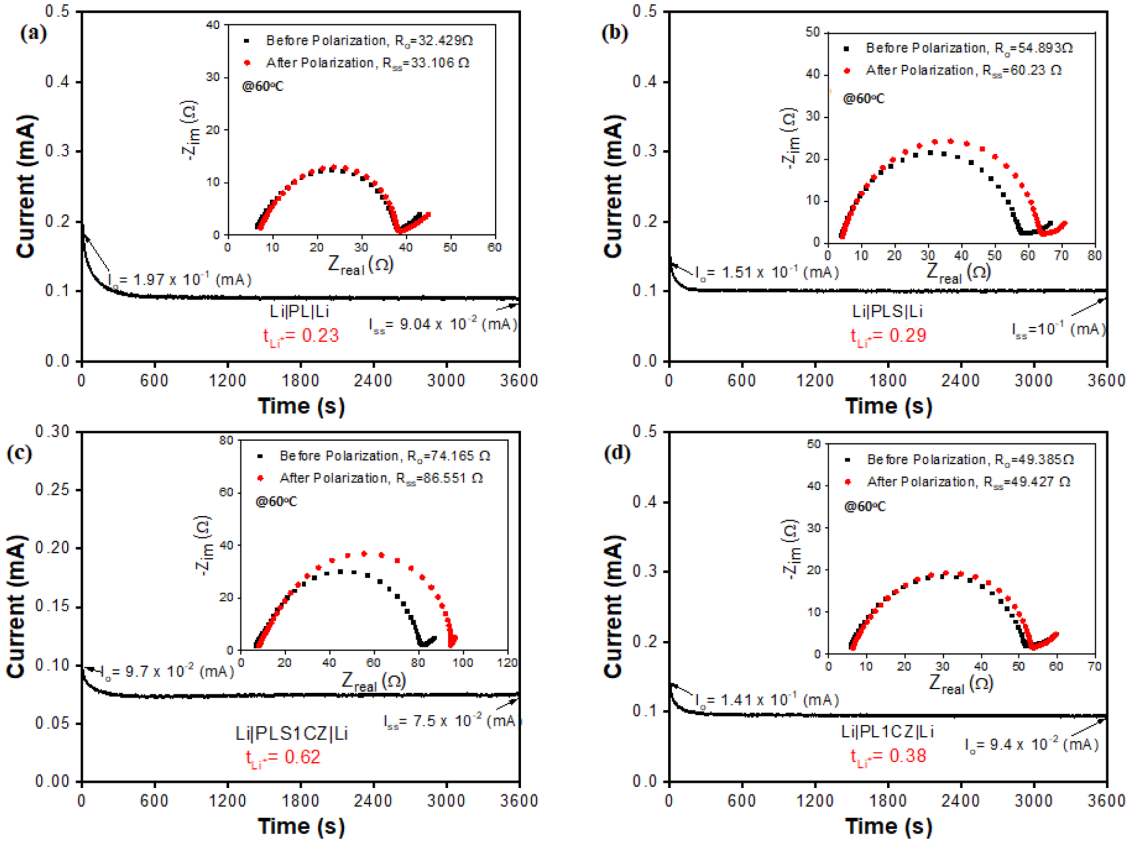

Fig. 6. The potentiostatic polarization curve of PL and PLS (a, b), and with composite electrolyte of PLS1CZ and PL1CZ (c, d) at 60 °C (Inset: The corresponding Nyquist curves before and after the DC test).

$$t_+ = \frac{I_{ss}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{ss} R_{ss})}$$

I_0 = 초기 전류
I_{ss} = 정상 상태 전류
ΔV = 분극 전압(0.01 V)
R_0 = 초기 저항
R_{ss} = 정상 상태 저항

Fig. 6는 여러 전해질의 정전위(potentiostatic) 분극 곡선을 60 ºC에서 비교한 결과 그래프이다. 그래프는 각각 a) PL 전해질과 b) PLS 전해질과 c) PL1CZ 전해질과 d) PLS1CZ 전해질의 전류 변화를 시간에 따라 나타낸 것이다. 그래프 상단의 작은 inset 이미지는 Nyquist 플롯을 통해 분극 전후의 임피던스 변화를 나타낸다.

먼저, a)의 경우, 초기 전류가 1.97×10^{-1} mA이고, 최종 안정 전류는 9.04×10^{-2} mA이다, 리튬 이온 전달 수(t_{Li^+})는 0.23으로 측정되었다. b)의 경우, 초기 전류가 1.51×10^{-1} mA이고, 최종 안정 전류는 10^{-1} mA이다, 리튬 이온 전달 수는 0.29로 증가하였다. c)의 경우, 초기 전류가 1.41×10^{-1} mA이고, 최종 안정 전류는 9.4×10^{-2} mA이다, 리튬 이온 전달 수는 0.38로 증가하였다. d)의 경우, 초기 전류가 9.7×10^{-2} mA이고, 최종 안정 전류는 7.5×10^{-2} mA이다, 리튬 이온 전달 수는 0.62로 증가하였다. 이러한 리튬 이온 전달 수의 향상은 세 가지 요인들에 기인할 수 있다. a)와 b)에서 알수 있듯이 SN이 없는 상태보다는 SN을 매트릭스에 추가하면 T_m (유리전이온도) 및 T_g (용융점)이 감소하게 되고, PEO는 실온에서 리튬 이온 수송을 제한하는 결정 영역을 쉽게 형성하는데, T_m과 T_g가 감소하면 비정질 영역이 증가하여 리튬 이온 수송에 유리하게 작용한다. 따라서, SN을 첨가하게 되면 약간의 이온 전달수가 증가하게 되지만 이온전도를 충분히 시킬 수 없는 상태가 유지된다. 반면 복합 전해질인 c)와 d)의 경우에는 충전재와 PEO 사이의 상호작용으로 인해 이동성 리튬 이온 농도가 증가한다.

UTSA-16($CoZn_{0.5}$)의 나노 기공에서 공급된 음이온 흡수 효과로 인해 리튬 이온 이동을 방해하는 $TFSi^-$ 음이온을 흡수하여 음이온의 농도 분극을 줄이고, 결과적으로 리튬 이온 전달 수를 증가시키는 데 기여한다. 그러나 충전재만으로는 충분한 이온전도를 얻어내지 못하여 c)에서와 같이 SN과 충진재가 혼합된 복합 전해질이 더 효과적으로 이온의 이동을 향상시킬 수 있다는 결론에 도달하게 된다. 결론적으로, Li^+는 PEO 매트릭스의 비정질 영역을 통해 이동할 뿐만 아니라, UTSA-16과 PEO 사이의 계면을 따라 형성된 높은 전도성 경로를 통해서도 이동할 수 있다. 리튬 이온 전달 수(t_{Li^+})는 배터리 또는 전해질 시스템에서 전체 전류 중 리튬 이온이 차지하는 전류의 비율을 나타내는 중요한 전기화학적 지표로, 전해질을 통해 이동하는 전류 중에서 얼마나 많은 부분이 리튬 이온의 이동에 의해 발생하는지를 나타낸다. 일반적으로 리튬 이온이 주된 전하 운반자 이기 때문에 리튬 이온 전달 수가 높을수록 이온 이동성이 높고 에너지 손실이 적어 배터리의 성능이 향상될 수 있다.

Fig. 7은 대칭 셀(Li|CPE|Li)에서의 Galvanostatic Cycling 실험 결과이다. 이 실험은 0.4 mA/cm^{2}에서 수행되었으며, PLS1CZ 와 PL 전해질을 비교한 결과이다. PLS1CZ 전해질의 경우, 전압 창이 –0.2 V에서 0.2 V로 매우 안정적임을 확인할 수 있다. 특히, 0.4 mA/cm^{2}의 높은 전류 밀도에서도 전해질의 안정성이 유지되었다. 반면, PL 전해질은 60 ºC에서 안정성이 크게 떨어져 불안정한 전압 변동을 보인다. 이러한 PLS1CZ 전해질의 뛰어난 안정성은 네 가지 요인에 기인할 수 있다: 첫째, UTSA-16이 포함된 고표면적 충전재가 PEO 매트릭스와 결합되어, 전해질과 리튬 금속 간의 정형적이고 긴밀한 접촉을 가능하게 한다. 이는 계면 임피던스를 줄이는 데 기여한다. 둘째, UTSA-16의 정렬된 채널은 리튬이온의 확산 및 균일한 증착을 위해 정의된 경로를 제공하여, 덴드라이트 형성을 방지할 수 있다. 셋째, 미세 기공이 풍부한 UTSA-16은 리튬 이온 전달을 우선적으로 촉진하는 이온 체 역할을 하여 리튬 이온 이동을 원활하게 한다. 넷째, UTSA-16의 다공성은 불순물을 흡수하여 부

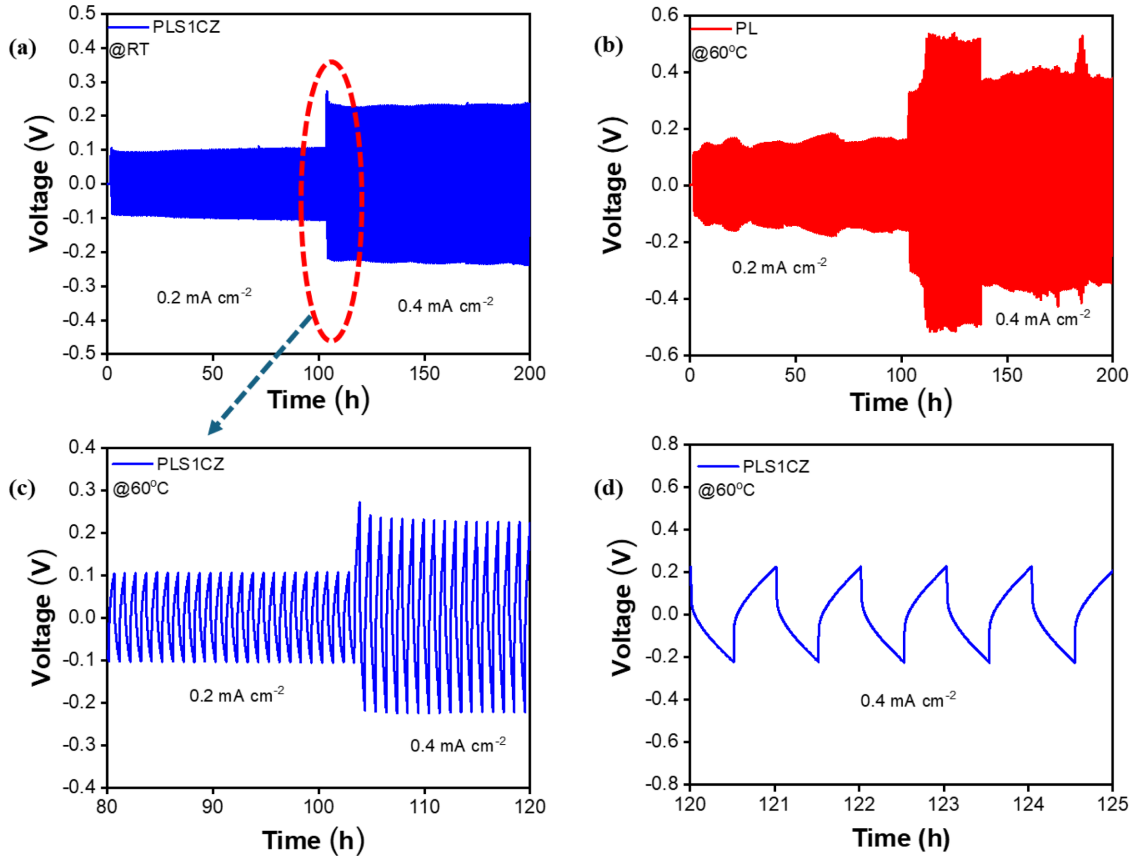

Fig. 7. (a) The galvanostatic cycling of the symmetric cells Li|CPE|Li at 25 ºC (b-d) 60 ºC.

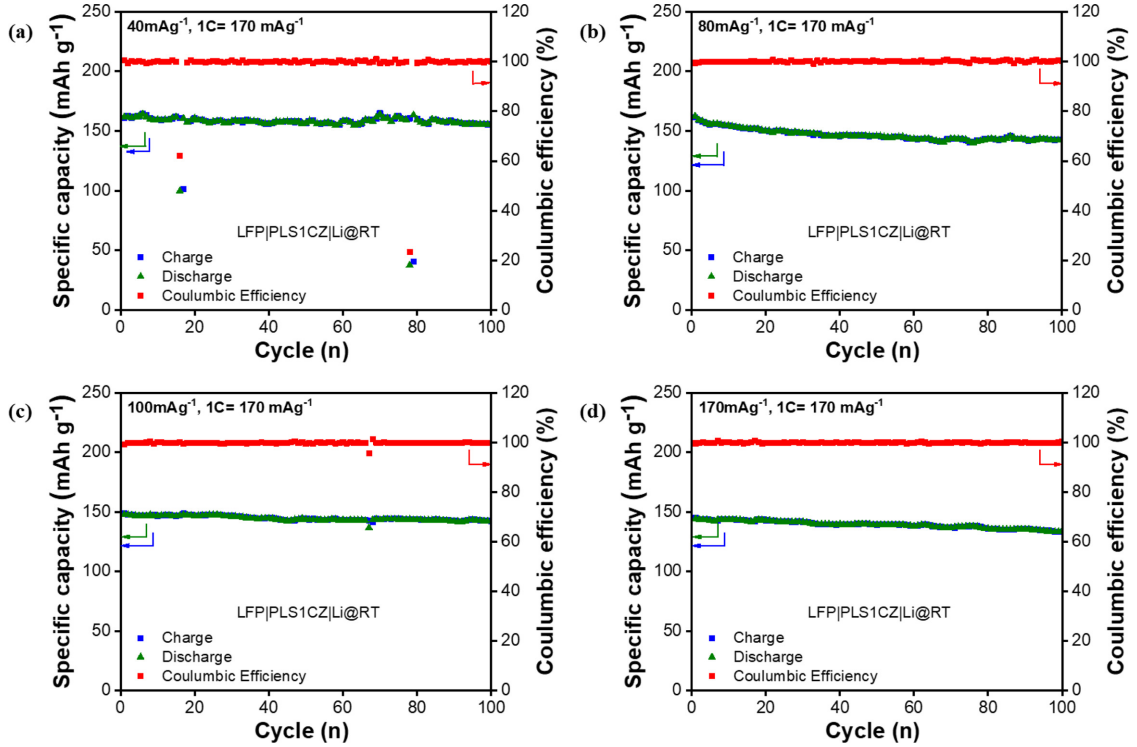

Fig. 8. The cycling performance of the LFP/PLS1CZ/Li at (a) 40 mA/g^{-1}, (b) 80 mAg^{-1}, (c) 100 mAg^{-1}, (d) 170 mAg^{-1} under room temperature.

반응을 억제하고, 결과적으로 사이클 안정성을 크게 개선할 수 있다. 결론적으로, PLS1CZ 전해질은 높은 전류 밀도와 긴 시간 동안 안정적인 성능을 보여줬으며, 이는 전기화학적 시스템에서 매우 중요한 특성이다.

LFP|PLS1CZ|Li 배터리의 실온에서의 사이클링 성능을 측정하기 위해 여러 전류 밀도에서 진행되었으며, 100회 사이클 동안의 충·방전 성능을 분석하였다 Fig. 8은 40 mA/g에서 170 mA/g까지 여러 전류 밀도에서 LFP|PLS1CZ|Li 배터리의 사이클링 성능을 측정한 그래프이다. Fig. 8(a)는 40 mA/g의 전류밀도에서 진행되었으며, 초기 비용량(specific capacity)은 약 162.6 mAh/g로 나타났으며, 100회 사이클 후에도 154.9 mAh/g의 높은 용량을 유지하였다. 또한, 쿨롱 효율(Coulombic Efficiency)은 사이클 내내 100%에 가깝게 유지되었다. (b) 그래프는 60 mA/g의 전류밀도에서 진행되었으며, 초기 비용량은 약 149.2 mAh/g로 나타났으며, 100회 사이클 후에도 147.2 mAh/g의 용량을 유지하였다. (c) 그래프는 80 mA/g에서의 성능을 나타내며, 초기 비용량은 162.4 mAh/g로 기록되었다. 100회 사이클 후에는 147.2 mAh/g로 약간의 감소가 있었지만, 여전히 높은 용량을 유지하고 있다. 감소의 원인으로 사이클 중 반복적인 부피 변화로 인해 리튬철 인산 염($LiFePO_4$) 활성 물질의 손실, 전극과 전해질 사이의 계면 열화로 인한 Li 확산 및 삽입의 억제로 예상된다. 그럼에도 (b)와 (c) 그래프 모두 쿨롱 효율은 매우 높은 수준을 유지하였다. (d) 그래프는 100 mA/g에서의 성능을 나타내며, 초기 비용량은 149 mAh/g였으며, 100회 사이클 후에도 142.1 mAh/g의 용량을 유지하고 있었다. 쿨롱 효율 또한 거의 100%를 유지하였다. (e) 그래프는 170 mA/g에서의 성능을 보여주며, 초기 비용량은 144.9 mAh/g, 100회 사이클 후에는 134.1 mAh/g로 약간의 감소가 있었다. 그러나 쿨롱 효율은 여전히 100%에 가까운 성능을 유지하였다. 결론적으로, PLS1CZ 전해질은 다양한 전류 밀도에서도 높은 용량 유지율과 안정적인 쿨롱 효율을 보여주며, 우수한 사이클 성능을 입증하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 BET 표면적을 토대로 가장 이상적인 비율로 Co와 Zn을 합성하여 UTSA-16($CoZn_{0.5}$)을 제조하였다. UTSA-16($CoZn_{0.5}$)을 적용한 고체 전해질

을 전기화학적 분석을 실시하였고, 이온 전도도와 리튬 이온 전달 특성을 분석한 결과, PLS1CZ 복합 전해질이 우수한 전기화학적 성능을 나타냈다. 특히, 1wt% UTSA-16($CoZn_{0.5}$)을 포함한 고체 전해질은 가장 높은 이온 전달 수는 0.62로 측정되었다. 또한, 다양한 온도 조건에서도 우수한 성능을 발휘할 수 있음을 보여주었으며, 고온 환경에서 더욱 높은 이온 전도도를 나타냈다. 이는 충전재의 다공성과 높은 표면적 덕분에 리튬 이온의 전달 경로가 향상된 결과로 해석된다.

또한, PLS1CZ는 높은 전기화학적 안정성을 보여, 더 넓은 전기화학적 안정 창을 확보할 수 있었다. 이를 통해 UTSA-16($CoZn_{0.5}$)가 PEO 기반 고체 전해질의 결정성을 감소시키고, 이온 전도도를 크게 향상시키는 데 기여한 것을 확인하였다.

Acknowledgement

이 논문은 2024학년도 순천향대학교 교수 연구년제에 의하여 연구하였음.

References

1. J. Tarascon and M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nat.*, **414(6861)**, 359–367 (2001).
2. M. Armand and J. Tarascon, Building better batteries, *Nat.*, **451**, 652–657 (2008).
3. L. Fan, S. Wei, S. Li, Q. Li, and Y. Lü, Recent progress of the solid-state electrolytes for high-energy metal-based batteries, *Adv. Energy Mater.*, **8(11)**, 1702657 (2018).
4. J. Peng, Y. Liu, Y. Pan, J. Wu, Y. Su, Y. Guo, X. Wu, C. Wu and Y. Xie, Fast lithium ion conductivity in layered (li–ag)CrS_2, *J. Am. Chem. Soc.*, **142(43)**, 18645–18651 (2020).
5. L. Zhou, A. Assoud, Q. Zhang, X. Wu, and L. Nazar, New family of argyrodite thioantimonate lithium superionic conductors, *J. Am. Chem. Soc*, **141(48)**, 19002–19013 (2019).
6. Xue, D. He, and X. Xie, Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **3(38)**, 19218–19253 (2015).
7. R. Chen, Q. Li, X. Yu, L. Chen, and H. Li, Approaching practically accessible solid-state batteries: stability issues related to solid electrolytes and interfaces, *Chem. Rev.*, **120(14)**, 6820–6877 (2019).
8. A. E. Abdelmaoula, J. Shu, Y. Cheng, L. Xu, G. Zhang, Y. Xia, M. Tahir, P. Wu and L. Mai, Core–shell MOF-in-MOF nanopore bifunctional host of electrolyte for high-performance solid-state lithium batteries, *Small Methods*, **5(8)**, 2100508 (2021).
9. S. Yu, A. Mertens, H. Tempel, R. Schierholz, H. Kungl and R. Eichel, Monolithic all-phosphate solid-state lithium-ion battery with improved interfacial compatibility, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10(26)**, 22264–22277 (2018).
10. B. Zhang, B. Yuan, X. Yan, X. Han, J. Zhang, H. Tan, C. Wang, P. Yan, H. Gao and Y. Liu, Atomic mechanism of lithium dendrite penetration in solid electrolytes, *Nat. Commun.*, **16(1)**, (2025).
11. F. Zhu, H. Bao, X. Wu, Y. Tao, C. Qin, Z. Su and Z. Kang, High-performance metal–organic framework-based single ion conducting solid-state electrolytes for low-temperature lithium metal batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11(46)**, 43206–43213 (2019).
12. S. Tang, W. Guo and Y. Fu, Advances in composite polymer electrolytes for lithium batteries and beyond, *Adv. Energy Mater.*, **11(2)**, 2000802 (2020).
13. W. Krawiec, L. Scanlon, J. Fellner, R. Vaia, S. Vasudevan and E. Giannelis, Polymer nanocomposites: a new strategy for synthesizing solid electrolytes for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, **54(2)**, 310–315 (1995).
14. S. Srivastava, J. L. Schaefer, Z. Yang, Z. Tu and L. A. Archer, 25th anniversary article: polymer–particle composites: phase stability and applications in electrochemical energy storage, *Adv. Mater.*, **26(2)**, 201–234 (2013).
15. J. Wu, Y. Ma, H. Zhang, H. Xie, J. Hu, C. Shi, B. Chen, C. He and N. Zhao, Regulating metal centers of MOF-74 promotes peo-based electrolytes for all-solid-state lithium-metal batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16(13)**, 16351–16362 (2024).
16. Z. Wan, D. Lei, W. Yang, C. Liu, Q. Cai, X. Hao, L. Shen, W. Lv, B. Li, Q.-H. Yang, F. Kang, Y.-B. He, Low resistance–integrated all-solid-state battery achieved by $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ nanowire upgrading polyethylene oxide (PEO) composite electrolyte and PEO cathode binder, *Adv. Funct. Mater.*, **29(1)**, 1805301 (2018).
17. Z. Li, J. Fu, X. Zhou, S. Gui, L. Wei, H. Yang, H. Li and X. Guo, Ionic conduction in polymer-based solid electrolytes, *Adv. Sci.*, **10(10)**, 2201718 (2023).
18. Q. Zhang, S. Wang, Y. Liu, M. Wang, R. Chen, Z. Zhu, X. Qiu, S. Xu and T. Wei, UiO-66-NH_2@67 core–shell metal–organic framework as fillers in solid composite electrolytes for high-performance all-solid-state lithium metal batteries, *Energy Technol.*, **11(4)**, 2201438 (2023).
19. Z. Zhang, Y. Huang, H. Gao, C. Li, J. Hang and P. Liu, Mof-derived multifunctional filler reinforced polymer electrolyte for solid-state lithium batteries, *J. Energy Chem.*, **60**, 259–271 (2021).
20. S. Jiang, T. Lv, Y. Peng and H. Pang, MOFs containing solid-state electrolytes for batteries, *Adv. Sci.*, **10(10)**, 2206887 (2023).
21. M. C. Nguyen, H. L. Nguyen, T. P. M. Duong, S. -H. Kim, J.- Y. Kim, J. -H. Bae, H. -K. Kim, S. N. Lim, W. Ahn, Highly safe, ultra-thin MOF-based solid polymer electrolyte for superior all-solid-state lithium-metal battery performance, *Adv. Funct. Mater.*, **34(42)**, 2406987 (2024)