Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 22, No. 3, 2019, 87-103
https://doi.org/10.5229/JKES.2019.22.3.87

Review Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

리튬이차전지용 고체 전해질의 최근 진전과 전망

김주미 · 오지민 · 김주영 · 이영기 · 김광만*

한국전자통신연구원 ICT 창의연구소 실감소자원천연구본부
34129, 대전광역시 유성구 가정로 218

(2019년 7월 16일 접수 : 2019년 8월 2일 수정 : 2019년 8월 4일 채택)

Recent Progress and Perspectives of Solid Electrolytes for Lithium Rechargeable Batteries

Jumi Kim, Jimin Oh, Ju Young Kim, Young-Gi Lee, and Kwang Man Kim*

Research Division of Reality Devices, Electronics and Telecommunications Research Institute (ETRI), Gajong-ro 218, Yusong, Daejon 34129, Korea

(Received July 16, 2019 : Revised August 2, 2019 : Accepted August 4, 2019)

초 록

현재 상용화되어 있는 리튬이온전지에 사용하고 있는 비수계 유기 전해액은 가연성, 부식성, 고휘발성, 열적 불안정성 등의 단점 때문에 더욱 안전하고 장수명을 보이는 고체 전해질로 대체하는 연구가 진행되고 있으며, 이것은 전기자동차 및 에너지저장 시스템과 같은 중대형 이차전지에도 효율적으로 활용될 수 있다. 다양한 형태의 고체 전해질 중에서 현재 고분자 매트릭스에 활성 무기 충진재가 포함되어 있는 복합 고체 전해질이 고이온전도도와 전극과의 탁월한 계면접촉을 이루는데 가장 유리한 것으로 알려졌다. 본 총설에서는 우선 고체 전해질의 종류와 연혁에 관해 간단히 소개하고, 고분자 및 무기 충진재 (불활성 및 활성)로 구성되는 고체 고분자 전해질 및 무기 고체 전해질의 기본적 물성 및 전기화학적 특성을 개괄한다. 또한 이 소재들의 형상을 기준으로 입자형 (0D), 섬유형 (1D), 평판형 (2D), 입체형 (3D)의 형식으로 구성된 복합 고체 전해질과 이에 따른 전고체 전지의 전기화학적 특성을 논의한다. 특히 리튬금속 음전극을 사용하는 전고체 전지에 있어서 양전극-전해질 계면, 음전극-전해질 계면, 입자간 계면의 특성에 관해 소개하고, 마지막으로 현재까지 보고된 관련 총설들을 참조하여 복합 고체 전해질 기술의 현재 요구조건 및 미래 전망을 알아본다.

Abstract : Nonaqueous organic electrolyte solution in commercially available lithium-ion batteries, due to its flammability, corrosiveness, high volatility, and thermal instability, is demanding to be substituted by safer solid electrolyte with higher cycle stability, which will be utilized effectively in large-scale power sources such as electric vehicles and energy storage system. Of various types of solid electrolytes, composite solid electrolytes with polymer matrix and active inorganic fillers are now most promising in achieving higher ionic conductivity and excellent interface contact. In this review, some kinds and brief history of solid electrolyte are at first introduced and consequent explanations of polymer solid electrolytes and inorganic solid electrolytes (including active and inactive fillers) are comprehensively carried out. Composite solid electrolytes including these polymer and inorganic materials are also described with their electrochemical properties in terms of filler shapes, such as particle (0D), fiber (1D), plane (2D),

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

and solid body (3D). In particular, in all-solid-state lithium batteries using lithium metal anode, the interface characteristics are discussed in terms of cathode-electrolyte interface, anode-electrolyte interface, and interparticle interface. Finally, current requisites and future perspectives for the composite solid electrolytes are suggested by help of some decent reviews recently reported.

Keywords : Lithium Battery, Solid Electrolytes, Composite Solid Electrolyte, Interfaces

1. 서 론

오늘날 화석연료의 고갈과 지속가능한 에너지에 대한 요구 증대로 인해 저비용, 친환경, 고성능 에너지 변환 및 저장 소자, 특히 리튬이차전지에 관한 연구가 급속히 진행되어왔으며, 현재 상용화되어 있는 리튬이온전지 (lithium-ion battery; LIB)는 기존의 소형 전자기기는 물론 최근 전기자동차 (electric vehicle; EV) 및 에너지저장 시스템 (energy storage system; ESS)용 중대형 전력소자로 그 응용범위를 확대하고 있다. 이 LIB의 최대 장점은 고에너지밀도, 장수명, 고출력밀도 등의 우수한 전기화학적 특성을 가지고 있어 현대사회가 요구하는 에너지 수요를 어느 정도 만족하고 있기 때문이다. 그러나 현재까지 최신 LIB가 달성하고 있는 에너지밀도는 ~250 Wh kg^{-1} 정도로 중대형 EV 및 ESS 등의 응용에 필요한 고에너지밀도 요구를 아직 만족하지 못하고 있다. 또한 기존 LIB에 사용되는 유기 전해액은 가연성, 부식성, 열적 불안정성, 고전압 불안정성 등에 의해 심각한 안전성 문제를 초래함에 따라 그 응용이 크게 제한받고 있다. 따라서 리튬이온전지의 전해액 대신에 고체 전해질을 사용하면 기본적으로 안전성 염려를 해소할 수 있으며, 전기화학적 안정성 창도 5 V (vs. Li/Li^+)까지 확장할 수 있어서 고전압용 양전극 소재의 사용이 가능해진다. 또한 대용량을 갖는 전극소재 (예를 들어 음전극에 리튬금속, 양전극에 유황 및 산소 등)를 사용할 수 있으므로 리튬유황전지, 리튬공기전지 등의 차세대 전지 시스템으로의 확장도 가능하다. 실제로 고용량의 리튬금속 음전극을 사용하는 리튬금속전지는 중량 및 체적당 에너지밀도 측면에서 유리한 반면에 리튬유황전지와 리튬공기전지는 체적당 에너지밀도 측면에서 불리하다. 한편 리튬금속 음전극과 전해액을 사용하는 리튬금속전지는 체적당 에너지밀도의 증대 가능성이 있으나 리튬금속에 의한 안전성 문제가 발생할 수 있으며, 리튬금속 음전극과 고체 전해질을 사용하는 전고체 전지 (all-solid-state battery; ASSB)는 비휘발성 소재를 사용하기 때문에 안전성이 우수하다는 장점이 있다. 또한 고체 전해질의 이상적인 전략으로서, 리튬금속 음전극에 의한 덴드라이트 성장을 방지할 수 있는 물리적 장벽 역할을 하는 안전한 전해질 매질로서 현재 고체 전해질이 가장 유망한 것으로 알려져 있다.

고체 전해질에 관한 최근의 연구는, 기존의 고분자 전해질을 중심으로 하는 유기계 고체 전해질, 산화물 및 황화물계 이온전도체를 사용함으로서 이온전도 활성을 갖는 무기 고체 전해질, 그리고 유기 고분자 내에 무기 고체 전해질을 활성 및 불활성 충진재로서 포함시킨 복합 고체 전해질 등의 영역으로 확장되고 있다. 이렇게 리튬이차전지용 고체 전해질의 연구 영역이 넓어짐에 따라 각 고체 전해질의 물성 개선, 특히 전기화학적 특성의 향상을 위한 다양한 연구가 함께 진행되고 있으며, 이에 대한 자세한 연구 경향은 최근에 보고된 다양한 시각의 총설을 참고할 수 있다. 즉 리튬금속전지용 고체 전해질 관련 연구,[1-9] 고체 전해질의 이온전도 메카니즘 관련 연구,[10,11] 이온성 액체를 포함하는 고체 전해질,[11] 황화물 및 산화물계 고체 전해질 집중 연구,[8,9,12] 고체 전해질 내 존재하는 계면 현상 연구,[13-18] 고체 전해질의 불연/난연성에 따른 안전성 확보 연구,[19] 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지의 급속충전 연구,[20] 전기자동차용 고체 전해질의 연구동향[21] 등의 최근 총설들을 참고하여 고체 전해질의 최신 연구동향 파악을 신속하게 행할 수 있으며, 차후 연구개발 계획의 수립에 활용할 수 있다.

본 총설에서는, 현재 개발되고 있는 리튬이차전지용 고체 전해질을 기준으로 우선 그 소재의 종류와 구조별로 분류하고, 각 소재가 가지는 전기화학적 특성을 비롯한 리튬이차전지용 전해질로 작용하는 다양한 성능에 관한 최근 연구동향을 개관한다. 또한 복합 고체 전해질을 적용한 전고체 전지의 전기화학적 성능을 개선하기 위해 전극-전해질 및 입자간 계면의 안정성 문제와 급속충전을 대비한 계면 최적화 조건에 관한 연구동향을 소개하며, 리튬금속 음전극을 채택한 차세대 리튬이차전지의 활용성에 관해서도 논의한다. 마지막으로 이러한 복합 고체 전해질 기술과 이에 따른 전고체 전지에 대한 현재의 요구사항과 앞으로의 전망을 정리한다. 특히 본 총설에서는 주로 고체 고분자 전해질에 관한 최근 총설들[1-21]의 내용을 기준으로 핵심적인 내용을 선택하여 설명하며, 경우에 따라 부분적인 설명을 추가한다.

Table 1. Summary of solid electrolytes for lithium rechargeable batteries (modified from Table 1 of Ref.11)

Electrolyte		Composition	Ionic conductivity @RT (S/cm)
Organic	Polymer solid electrolyte	PEO-LiX (X=BF_4^-, $TFSI^-$, PF_6^-, ClO_4^-, etc.)	10^{-8}~10^{-4}
Inorganic	Sulfide crystal (thio-LISICON, argyrodite)	$Li_{10}MP_2S_{12}$ (M=Si, Ge, Sn) $Li_{11}SiPS_{12}$ $Li_{3+x}(P_{1-x}Si_x)S_4$ Li_6PS_5X (X=Cl, Br, I)	10^{-6}~10^{-2}
	LISICON	$Li_{2+2x}Zn_{1-x}GeO_4$ $Li_{4\pm x}Si_{1-x}X_xO_4$ (X=P, Al, Ge)	10^{-7}~10^{-4}
	NASICON-like	$Li_{1+6x}M^{4+}{}_{2-x}M'^{3+}{}_x(PO_4)_3$ (M=Ti, Ge, Sn, Hf, Zr; M´=Cr, Al, Ga, Sc, Y, In, La)	10^{-10}~10^{-3}
	Garnet	$Li_3Ln_3Te_2O_{12}$ (Ln=Y, Pr, Nd, Sm-Lu) $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M=Nb, Ta, Sb) $Li_6ALa_2M_2O_{12}$ (A=Mg, Ca, Sr; M=Nb, Ta) $Li_7La_3M_2O_{12}$ (M=Zr, Sn)	10^{-6}~10^{-3}
	Li_3N	Li_3N	10^{-3}
	Li-β-alumina	$1.13Li_2O$-$11Al_2O_3$	10^{-4}~10^{-3}
	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass	$LiAlSiO_4$	10^{-5}
	LiPON	$Li_xPO_yN_z$	10^{-7}~10^{-6}
	Sulfide glass	Li_2S-P_2S_5, Li_2S-Si_2S_5-Li_4SiO_4, $Li_7P_3S_{11}$, Li_2S-P_2S_5-LiI, Li_2S-P_2S_5-$LiBH_4$, etc.	10^{-5}~10^{-2}
Composite	Composite solid electrolyte	(Oxide, sulfide)/LiX (Oxide, sulfide)/LiX/polymer (Oxide, sulfide)/ionic liquid	10^{-8}~10^{-2}

2. 고체 전해질 분류와 연혁

리튬이차전지용 고체 전해질은 그 사용 소재에 따라 일반적으로 고분자 (유기), 무기 및 복합 소재 등의 고체 전해질로 분류할 수 있다 (Table 1). 고분자 고체 전해질은 poly(ethylene oxide) (PEO), poly(vinylidene fluoride) (PVdF), polyacrylonitrile (PAN) 등의 열가소성 고분자 소재와 리튬염이 포함된 건식 고분자 고체 전해질 (예: PEO-LiX) 혹은 리튬염-용매 전해액이 포함된 겔 고분자 전해질로 나눌 수 있다. PEO-LiX와 같은 경우에는 리튬이온 호핑 (hopping)에 의한 이온전도 방식을 유지하여 상온에서 매우 낮은 이온전도도를 보이는 반면에, 겔 고분자 전해질은 겔 내 액체 성분을 매질로 이온전도가 이루어지므로 전해액 수준의 높은 이온전도도를 보인다 (겔 고분자 전해질은 액체 성분을 포함하고 있어 고체 전해질에 대한 본 총설에서는 다루지 않으며 자세한 연구동향은 최근 총설[22,23]을 참조하기 바람). 이 중에서 PEO는 에테르 (ether)기의 산소원자와 양이온이 상호작용함에 따라 다양한 염과 용해될 수 있는 능력을 갖추고 있어서 가장 많이 연구된 건식 고분자 전해질 호스트로서, 현재의 전지조립 과정을 바꾸지 않고 자가 지지형 필름으로 전고체 전지 설계에 사용할 수 있다. 그러나 PEO계 건식 고분자 고체 전해질은 상온 이온전도도가 낮고 (10^{-6}-10^{-8} S cm^{-1}) 전기화학적 안정성이 열악하여 상용 전지에는 적용되지 못하여, 전해질 구조 내 리튬염의 함량을 증가시키거나 고분자 매트릭스 내에 저분자량 액체 가소제를 투입하는 등의 여러가지 방법으로 이온전도도 향상을 진행하고 있다. 그러나 이 방법들에 의해 이온전도도는 향상시킬 수 있지만, 고분자 전해질의 기계적 강도와 안정성은 오히려 감소될 수 있다. 그래서 고분자 고체 전해질과 나노 크기 고전도성 무기입자 충진재를 통합하면 이온전도도의 향상 뿐만 아니라 기계적 강도와 안정성까지 개선할 수 있음이 밝혀졌다.

무기 고체 전해질의 본격적인 전개는 1992년 $Li_xPO_yN_z$ (lithium phosphorus oxynitride; LiPON)의 개발[24,25]에서 비롯되었는데, LiPON은 리튬금속과의 안정적 접촉이 가능하며 넓은 전기화학적 창 (0-5.5V vs. Li/Li^+)을 가지는 반면 무시할 정도로 낮은 전기전도도를 보인다는 장점이 있다. 그래서 LiPON은 박막형 전고체 리튬전지의 연구개발시 기준 전해질로 널리 사용되었으나, 낮은 이온전도도 (25℃에서 ~10^{-6} S cm^{-1})로 인해 박막 전해질의 형태로만 사용할 수 있고 게다가 깨지기 쉬워서 실제 전지로의 응용이 제한되었다. 1993년에는 perovskite형 $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ (LLTO)가 개발되어

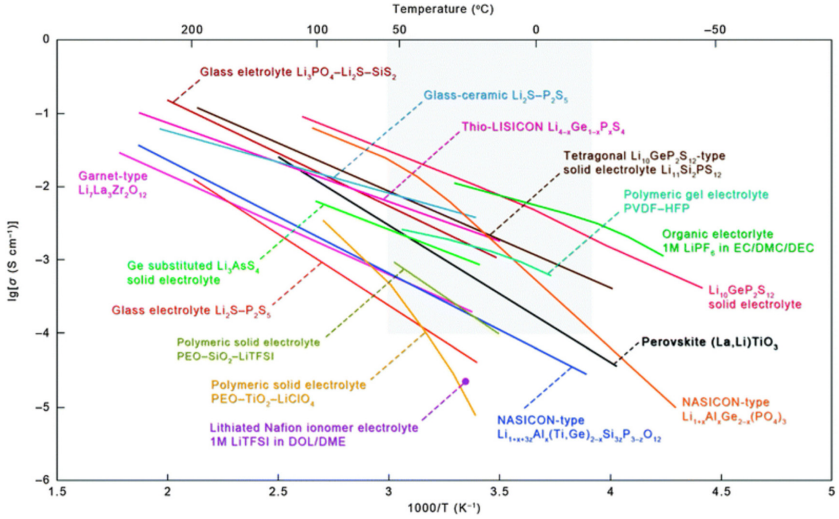

Fig. 1. Temperature dependence (Arrhenius plot) of ionic conductivity for various solid electrolytes.[37)]

2×10^{-5} S cm^{-1} 이상의 이온전도도를 보였으며,[26)] 1997년에는 $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ (LAGP)와 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP)를 포함한 NASICON형 무기 고체 전해질이 처음 개발되어 각각 10^{-4} S/cm와 1.3×10^{-3} S/cm의 높은 이온전도도를 보였다.[27,28)] 2007년에는 garnet형 이온전도체 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO)가 처음 보고되었는데, 상온에서 3×10^{-4} S cm^{-1}의 탁월한 이온전도도와 우수한 열적 및 화학적 안정성을 보여 전고체 리튬전지에 적용 가능성을 보였다.[29)] 2011년에는 Kanno 그룹에 의해 리튬 초이온전도체 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS)가 상온에서 전해액 수준의 높은 이온전도도 1.2×10^{-2} S cm^{-1}를 보이는 것을 보고하였다.[30)] 이 연구는 무기 고체 전해질 개발역사상 획기적인 일로서, 전기자동차에 실제 적용을 위한 고출력밀도 고에너지밀도 에너지저장 시스템 조립의 길을 열었다. 그 이후 2014년에 다른 황화물 전해질인 $Li_7P_3S_{11}$이 1.7×10^{-2} S cm^{-1}의 높은 이온전도도를 나타내는 것으로 보고되었다.[31)] 2016년에는 다시 Kanno 그룹에서 보고한 초이온전도체 $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$이 현재까지 최고의 상온 이온전도도인 2.5×10^{-2} S/cm를 기록하였다.[32)] 지금까지 개발된 고체 전해질의 이온전도도 경향을 Fig. 1에 정리하였다.[33)]

2000년대에 들어 리튬이온전지, 리튬유황전지, 리튬공기전지 등 리튬금속을 사용하는 전지에 고체 전해질을 적용하는 연구가 진행되었고, 관심의 대부분은 무기와 유기 고체 전해질의 장점은 조합하고 단점은 제거한 형태의 복합 고체 전해질 연구로 옮겨갔다. 즉 복합 고체 전해질의 주요 연구 초점은 고분자 매트릭스에 무기 세라믹 고체 전해질을 충진재로 사용하는 형태에 집중되었으며, 그 효과는 보통 고분자 사슬 내 활성점과 충진재의 표면그룹간 루이스 산-염기 상호작용 (Lewis acid-base interaction)으로 해석되었다. 이 복합 고체 전해질의 이온전도도를 비롯한 전기화학적 특성을 향상시키기 위해 고분자 매트릭스에 무기 충진재를 첨가하여 얻을 수 있는 핵심 기능은 고분자 결정화도 (polymer crystallinity)의 감소, 전극-전해질 계면 친화성 향상, 양이온 수송수 증가의 측면에서 고려할 수 있다. 일반적으로 무기 충진재는 리튬이온 전도성 유무에 따라 불활성과 활성으로 나누어지는데, 불활성 충진재는 주로 silica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), titania (TiO_2) 등의 산화물 세라믹 입자 분말로서 리튬이온의 수송에는 관여하지 않는다. 반면에 산화물 (LLZO, LLTO 등), 인화물 (LAGP, LATP 등), 황화물 (LGPS, LSPS 등)과 같이 리튬이온 수송에 관여하는 무기 이온전도체는 비교적 높은 이온전도도를 나타낸다.

3. 고분자 고체 전해질[7)]

리튬염이 용해된 건식 고분자 고체 전해질은 유연성, 경량성, 가공성, 저비용 측면에서 무기 고체 전해질보다 우수한 장점을 갖고 있다. 리튬염 ($LiClO_4$, $LiPF_6$, $Li[N(SO_2CF_3)_2]$ 등)은 PEO, PAN, PVdF, poly(methyl metacrylate) (PMMA), poly(ethylene carbonate) (PEC), poly(propylene carbonate) (PPC) 등과 같은 고분자 매트릭스 내에서 해리되어 리튬이

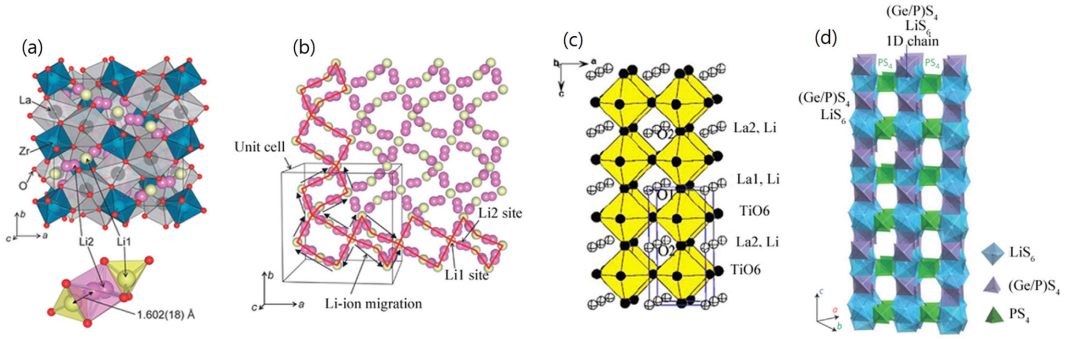

Fig. 2. Crystal structures of representative inorganic solid electrolyte: (a) cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO), (b) 3D conduction network by Li element arrangement in cubic LLZO, (c) $Li_3La_{2/3-x}\square_{1/3-2x}TiO_3$ ($\square$: vacancy), (d) $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS).

온 전도가 실현된다. 알칼리 금속염이 배위된 PEO와의 혼합 착체가 이온전도성이며 리튬염을 용해할 수 있는 우수한 능력 때문에 주로 PEO와 그 유도체에 고분자 고체 전해질 연구가 집중되었다. 그러나 PEO계 고분자 고체 전해질의 이온전도도가 상온에서 10^{-7} ~10^{-5} S cm^{-1} 수준으로 낮은데, 이것은 60°C 이하에서 PEO의 부분적 결정화로 인해 사슬 운동이 감소하는 데 주로 기인한다. 따라서 고분자의 결정화도를 감소하거나 계면 전도를 신속하게 진행하여 이온전도도를 향상시킬 수 있는 여러 방법이 제안되었는데, 구체적으로는 세라믹 충진재, 가소제, 고분자 혼합체, 공중합 등을 포함하거나 금속-유기 구조체 (metal-organic framework) 나노입자의 첨가, 유기 강직성 울타리 (cage)의 도입 등의 방법이 있다.

일반적으로 고분자 고체 전해질은 리튬 양이온과 그 대응 음이온이 모두 유동적인 이중이온 전도체 (dual-ion conductor)이다. 여기에서 리튬이온은 고분자 매트릭스의 루이스 염기 위치 (Lewis basic site)와 결합되므로 음이온보다 유동성이 낮다. 따라서 이 이중이온을 가진 이온전도체의 리튬이온 수송수는 일반적으로 0.5 이하가 된다. 기존 고분자 고체 전해질에서 리튬이온과 그 대응 음이온은 방전시 서로 반대 방향으로 움직이고, 음이온은 음전극 쪽으로 축적되는 경향을 가지는데 따르는 농도구배와 셀 분극이 일어나며, 이 현상이 지속되면 전지 성능의 열화가 나타날 수 있다. 반면에 단일이온 전도성 (single-ion conducting) 고분자 고체 전해질은 음이온 포집자 혹은 고분자 뼈대에 음이온이 고정되어 있어 거의 1에 가까운 리튬이온 수송수를 나타낼 수 있으며, 그 음이온 분극에 해로운 효과가 없기 때문에 크게 주목을 받고 있다. 그러나 이런 단일이온 전도체가 높은 이온전도도와 우수한 기계적 강도를 동시에 갖기는 매우 어렵다.

4. 무기 고체 전해질[7)]

4.1. 산화물계

Garnet형 소재의 일반식은 $A_3B_2(XO_4)_3$ (A=Ca, Mg, Y, La, 혹은 희토류; B=Al, Fe, Ga, Ge, Mn, Ni, V; X=Si, Ge, Al)이며, 여기서 A와 B의 양이온은 각각 8-fold와 6-fold 배위를 갖는다. 처음에는 리튬이온전도성 산화물인 $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M=Nb, Ta)가 garnet-like 구조를 가지는 것으로 보고되었으며, 그 후 화학적 대체 혹은 구조적 개질을 통해 전도도 최적화가 계속 진행되어, LLZO의 분자적 조성을 가지면서 상온에서 3×10^{-4} S cm^{-1}의 매우 높은 이온전도도를 갖는 새로운 garnet형 소재가 합성되었다. 이 LLZO와 그 유도체들은 전고체 리튬금속전지용으로 비교적 높은 이온전도도와 리튬금속 음전극에 대해 화학적 안정성이 우수하기 때문에 집중적인 연구가 이루어졌다. 예를 들어 단결정 X선 구조분석을 통해 cubic LLZO의 자세한 결정구조가 결정되었으며 (Fig. 2a, 2b), garnet형 구조체 내에 짧은 Li-Li간 리튬이온 이동 경로가 3차원 네트워크 형태로 검출되었으며, 이 경로의 기본 단위는 Li1과 Li2 위치로 구성되는 루프 (loop)가 된다. 일반적으로 tetragonal상 LLZO는 그 cubic상에 비해 2-order 낮은 이온전도도를 보이며, 더 높은 전도성의 cubic상 LLZO를 얻기 위해서는 소량의 Ta, Al, Ge, Nb, 혹은 Te가 보통 도핑된다. 특히 리튬 포함 garnet 중에서는 $Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$가 매우 높은 상온 이온전도도 (~$10^{-3}$ S cm^{-1})와 활성화 에너지 (0.35 eV)를 나타낸다. 또한 LLZO의 garnet 격자에서 Zr^{4+}를 Te^{6+}로 대체함에 따라 1,100°C에서 소성된 $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Te_{0.25}O_{12}$ 화합물이 30°C에서 1.02×10^{-3} S cm^{-1}의 높은 총괄 (벌크 및 grain boundary) 이온전도도를 얻을 수 있었다. 최근에는 고상반응으로 합성한 $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ ($x = 0.25$)가 0.25 eV의 낮은 활성

화 에너지와 함께 현재까지 최고의 상온 이온전도도인 1.46×10^{-6} S cm^{-1}가 가지는 것으로 보고되었다. Garnet형 고체 전해질은 높은 이온전도도와 넓은 전기화학적 창을 보이지만 수분에 대해서는 불안정하기 때문에 상온에서 Li^+/H^+ 교환을 통해 절연성 Li_2CO_3 코팅층을 형성하기도 한다.

Perovskite 구조의 이상적인 일반식은 ABO_3 (A=Li, La; B=Ti)로서 A 위치는 12-fold, B 위치는 6-fold 배위를 갖는다. Fig. 2c는 tetragonal $Li_3La_{2/3-x}\square_{1/3-2x}TiO_3$ (LLTO, $0<x<0.16$, □는 vacancy)의 결정구조로서 10^{-3} S cm^{-1}의 높은 벌크 전도도를 보이지만, grain boundary의 높은 저항성 때문에 총괄 이온전도도는 그보다 낮은 10^{-5} S cm^{-1}에 도달한다. LLTO는 *Pm3m* 대칭성을 갖는 cubic상 a-LLTO와 P4/mmm 공간그룹의 tetragonal상 b-LLTO로 구성되는 것으로 확인되었다. LLTO의 전도도는 병목 크기 (bottleneck size)와 위치 침투성에 의존한다. 즉 A 위치에 대형 희토류 혹은 알칼리 희토금속 이온을 개입시켜 병목 크기를 증가시키고 이온전도도를 크게 개선할 수 있다. 예를 들어 희토금속 이온 (La^{3+} > Pr^{3+} < Nd^{3+} > Sm^{3+})를 포함시켜 400 K 벌크 이온전도도의 증가가 보고되었다.

4.2. 인산염계

$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP)와 $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ (LAGP)와 같이 NASICON형 구조를 갖는 결정성 인화물도 상온에서 ~7×10^{-4} S cm^{-1}의 높은 이온전도도, 6V의 넓은 전기화학적 창, 수분 환경에 대한 안정성을 갖는 탁월한 리튬이온 전도체로 알려져 있다. 상용 LATP의 전도도는 1.3×10^{-3} S cm^{-1}까지 도달할 수 있다. 그러나 LLTO와 유사하게 LATP도 리튬금속 음전극에 대해 불안정하다. LISICON형 화합물의 결정구조가 g-Li_3PO_4의 경우와 유사하게도 orthorhombic 단위 셀과 모든 양이온이 tetrahedral하게 배위되어 있는 *Pnma* 공간그룹을 보인다. 그러나 이런 종류의 소재는 상온에서 보통 ~10^{-7} S cm^{-1} 정도의 낮은 이온전도도를 보이지만, g-Li_3PO_4의 P^{5+}를 Si^{4+}로 aliovalent 대체 개질을 통해 이온전도체 $Li_{3+x}(P_{1-x}Si_x)O_4$를 합성하면 3×10^{-6} S cm^{-1}의 이온전도도를 얻는다.

4.3. 황화물계

연구 초기의 황화물계 고체 전해질은 주로 Li_2S-SiS_2계이었으며, 그 이후 Li_2S-P_2S_5, Li_2S-GeS_2, Li_2S-B_2S_3, Li_2S-SiS_2 등이 황화물 glass 전해질로 많이 사용되었고 그 이온전도도는 ~10^{-4} S cm^{-1} 수준이었다. O 원소를 S 원소로 대체하여 얻은 thio-LISICON형 $Li_{3+x}(P_{1-x}Si_x)S_4$는 상온에서 6×10^{-4} S cm^{-1} 수준으로 LISICON계보다 2-3 order 높게 향상된 값을 가진다. 즉 thio-LISICON의 결정구조는 orthorhombic 단위 셀을 가진 g-Li_3PO_4의 경우와 유사하게 모든 양이온이 tetrahedral하게 배위되어 있어서 일반적으로 LISICON 소재에 비해 높은 이온전도도와 낮은 활성화 에너지를 보이는데, 이것은 산화물보다 황화물의 이온반경이 커서 이온수송 채널이 더욱 크기 때문이다. 게다가 황화물 이온의 분극성이 더욱 크므로 리튬이온 이동도가 더욱 향상될 수 있다. 최근 신규 3차원 구조를 갖는 LGPS가 상온에서 1.2×10^{-2} S cm^{-1}의 극히 높은 이온전도도를 보였는데,[25] 이는 유기 전해액의 경우보다 높은 값이다. 이 소재는 안전성, 전기화학적 특성 및 전지 조립에 관련되는 많은 장점을 지니고 있는데, LGPS의 지지체 구조는 $(Ge_{0.5}P_{0.5})S_4$ tetrahedra와 LiS_6 octahedra가 서로 연결되어 공통 모서리를 갖는 1차원 사슬을 형성하고 있으며 (Fig. 2d), 이 사슬들은 공통 모서리에 의해 PS_4 tetrahedra와 연결된다. 그러나 이 LGPS는 4.0 V의 비교적 넓은 전위창을 보임에도 불구하고, 계산 연구 결과 저전압에서 리튬금속 음전극에 대해 불안정하며, 고전압에서는 리튬 석출시 LGPS의 분해가 일어날 수 있다.

한편 열처리된 Li_2S-P_2S_5 glass ceramic 전해질이 상온에서 극히 높은 1.7×10^{-2} S cm^{-1}의 이온전도도를 보였으며,[31] 현재까지의 최고 이온전도도 2.5×10^{-2} S cm^{-1}가 보고된 Cl 도핑된 Si계 황화물 전해질 ($Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$)[32]과 함께 안정성이 우수한 $Li_{9.6}P_3S_{12}$도 리튬금속에 대해 ~0 V의 높은 전기화학적 안정성을 보인다. 또한 직접적 리튬 호핑이 허용되는 body-centered-cubic (bcc) 구조와 유사한 음이온 지지체를 $Li_{10}GeP_2S_{12}$과 $Li_7P_3S_{11}$과 같은 황화물 고체 전해질에서 발견하였으며, 이들은 보통 낮은 활성화 에너지와 높은 이온전도도를 보인다. 그러나 이러한 황화물계 고체 전해질은 수분에 매우 민감하여 H_2S를 형성할 수 있어서 그 상업적 응용이 심각하게 제한되고 있다.

5. 복합 고체 전해질[7)]

복합 고체 전해질은 그 지배적인 성분인 고분자 매트릭스와 무기 충진재 소재에 따라 복합 고분자 고체 전해질과 복합 무기 고체 전해질로 나뉜다. 즉 고분자 고체 전해질로부터 유도되고 무기 충진재가 포함된 복합 고분자 고체 전해질은 높은 이온전도도, 개선된 기계적 성질, 전극과의 우수한 친화성 때문에 지난 수십 년간 많은 과학적 관심을 받아왔다. 유기와 무기 전해질 모두의 장점을 조합할 수 있는 복합 고분자 고체 전해질의 조립은 고성능 유연성 전지를 조립할 수 있

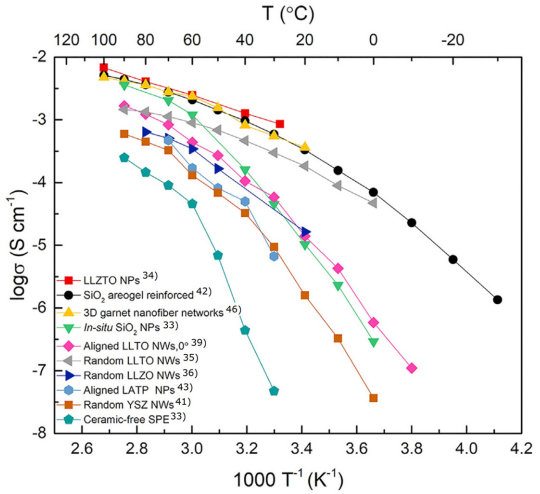

Fig. 3. Recently reported ionic conductivities of various composite solid electrolytes.[7)]

는 유망한 방법으로 고려되고 있으며, 기계적 물성을 향상시켜 리튬 덴드라이트 성장을 방지하고 안전성을 개선할 수 있다. 이런 관점에서 PAN, PMMA와 같이 다양한 고분자와 여러 무기 충진재와의 결합이 연구되었으며, 특히 대형 비표면적을 가진 나노크기 세라믹 분말이 널리 활용되었다. 최근 보고된 복합 고체 전해질의 이온전도도 경향을 Fig. 3[7)]에 나타내었다.

충진재 없는 고분자 고체 전해질에 비해 복합 고분자 고체 전해질의 이온전도도가 향상되는 메카니즘을 설명하기 위한 중요 이론으로서, 고분자 매트릭스 내에 분포된 불활성 나노 충진재는 고분자 사슬의 재조직을 방해하는 가교 중심으로 작용할 수 있어서 고분자 결정화도를 낮추고 분절운동을 가속시키는 반면에, 리튬이온이 세라믹 충진재 표면의 화학그룹과 강력한 루이스 산-염기 상호작용을 하여 리튬염의 해리에 기여하고 더욱 자유로운 리튬이온이 충진재 표면에서 신속한 이온전도 경로를 구축하여 결국 복합 고분자 고체 전해질의 전도도 향상에 이르게 할 수 있다. 이하에서는 복합 고분자 고체 전해질 내 무기 충진재의 역할을 무기 충진재의 형상에 따라 입자형 (0D), 섬유형 (1D), 평판형 (2D), 입체형 (3D)으로 나누어 설명한다.

5.1. 나노입자 충진재 (0D)

나노입자가 충진된 복합 고분자 고체 전해질의 초기 연구에서는 TiO_2와 Al_2O_3 나노입자가 포함된 PEO-$LiClO_4$ 고체 전해질이 50°C에서 10^{-4} S cm^{-1}, 30°C에서 10^{-5} S cm^{-1}의 이온전도도를 보였다. 가소제와 함께 SiO_2 나노입자의 첨가가 제안되어 고성능 복합 고분자 전해질 조립을 위한 유망 방법으로 고려되었다. 나노기술의 개발과 함께 복합 고분자 전해질에 나노 충진재를 도입하는 연구가 활발해지는 등 개발 연구가 가속화되었다. 최근 PEO의 결정화도를 줄이기 위해 in situ 합성기법이 소개되어 높은 이온전도도 (상온에서 10^{-5}~10^{-4} S cm^{-1}의 범위)를 보였다. 즉 in situ 수화반응에 의해 정확한 크기와 높은 단분산성을 가진 SiO_2 나노입자가 합성되어 거대 표면적에 의한 루이스 산-염기 상호작용이 가능하게 되었다 (Fig. 3의 녹색 선).[33)] 이 단분산 초미세 SiO_2 구에 의해 PEO의 결정화도는 감소되고 결국 이온전도도의 향상을 가져온다. 또한 리튬이온 전도성 나노 충진재를 사용하여 이온전도도를 향상시키는 연구로서, PVdF 매트릭스에 Ta-LLZO 나노입자를 개입시켜 고분자 매트릭스의 구조적 개질을 유도하고 결국 PVdF, 리튬염, Ta-LLZO 충진재의 상호작용을 향상시켰다. 이렇게 유도된 복합 고분자 고체 전해질은 5×10^{-4} S cm^{-1}의 탁월한 상온 이온전도도 (Fig. 3의 적색 선)[34)]와 우수한 기계적 강도 및 열안정성 등 개선된 특성을 보인다.

5.2. 나노와이어 충진재 (1D)

입자-입자 연결성을 갖는 나노입자와는 달리, 나노와이어는 그 표면상 연속적으로 확장된 호핑 경로 때문에 3차원 네트워크를 형성하여 신속한 리튬이온 전도가 가능하다. 1차원 나노 충진재의 사용을 통해 이온전도도와 전기화학적 안정성의 향상이 실현될 수 있음이 나노와이어가 포함된 복합 고분자 고체 전해질에 의해 보고되었다. 즉 전기방사법으로 합성된 리튬이온 전도성 LLTO 나노와이어가 포함된 PAN-$LiClO_4$ 복합 고분자 전해질은 상온에서 2.4×10^{-4} S cm^{-1}의 극히 높은 이온전도도를 보이는데, 이는 충진재 없는 전해질보다 3-order 높은 값이다 (Fig. 3의 회색 선).[35)] LLTO 이외에, 리튬이온 전도성 LLZO 나노와이어도 고분자 고체 전해질의 이온전도도 향상을 위해 사용될 수 있다 (Fig. 3의 청색 선).[36)]

또한 ^{6,7}Li-NMR 활성 동위원소 (active isotope) 분광법으로 복합 고체 전해질 내 리튬이온의 확산 경로를 확인한 보고[37)]에 의하면, PEO/$LiClO_4$/acetonitrile와 LLZO 분말의 혼합물을 용액주조하여 복합 고체 전해질을 준비하되 LLZO가 고함량 (50 wt%)일 때는 1시간 볼밀링으로 전구체를 분산시켰다. 고분해능 ^{6}Li-NMR을 이용하여 서로 다른 상에서의 국부적 구조 환경을 확연하게 구별할 수 있는데, Fig. 4a와 같이 순수한 PEO($LiClO_4$) 고분자와 LLZO 세라믹 분말은 각각 –0.2 ppm과 2 ppm에서 단일 ^{6}Li 공명을 보이지만, PEO($LiClO_4$)/LLZO 복합 고체 전해질은

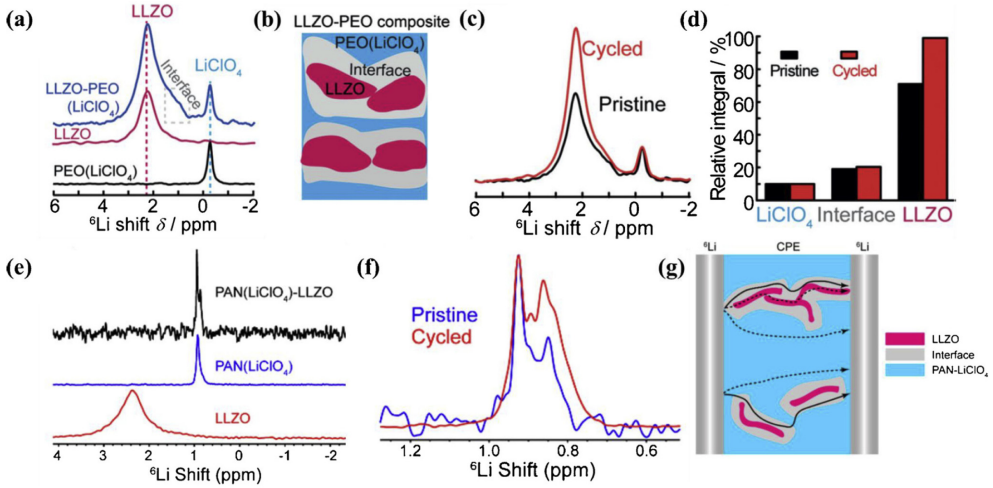

Fig. 4. Results of ionic conduction pathway experiments for polymer-LLZO nanowire solid electrolytes: (a) ^{6}Li-NMR spectra of pristine PEO($LiClO_4$), LLZO powder, and PEO/LLZO composite polymer electrolyte, (b) local environment of Li-ion conduction capable in PEO/LLZO composite polymer electrolyte, (c) ^{6}Li-NMR spectra of pristine and cycled PEO/LLZO (50 wt%) composite polymer electrolytes, (d) their increases in peak intensities;[38] (e) ^{6}Li-NMR spectra of pristine PAN($LiClO_4$), LLZO powder, and PAN/LLZO composite polymer electrolyte, (f) ^{6}Li-NMR spectra of pristine and cycled PAN/LLZO (5 wt%) nanowire composite polymer electrolytes, (g) possible Li-ion conduction pathways in the PAN/LLZO composite polymer electrolyte.[36]

1.4 ppm의 넓은 ^{6}Li 공명이 추가적으로 나타나는데, 이는 구조적 무질서화가 크게 강조된 제3의 상이 존재함을 의미한다. 즉 PEO($LiClO_4$)/LLZO 복합 고체 전해질의 가능한 리튬이온의 국부적 환경 (Fig. 4b)은 고분자상, 세라믹상, 고분자-세라믹 계면에서의 리튬이온을 모두 포함한다. 계면의 리튬이온은 그 화학적 이동이 LLZO상에 더욱 가깝게 나타나므로 LLZO 표면에서 PEO 고분자 매트릭스와의 강력한 상호작용에 의해 나타난다. 리튬이온의 확산 경로를 더욱 이해하기 위해 ^{6}Li|PEO($LiClO_4$)/ LLZO|^{6}Li 대칭 셀에서 복합 고체 전해질을 사이클링한 결과, ^{6}Li가 부분적으로 복합 고체 전해질 내 ^{7}Li를 대체함에 따라 ^{6}Li의 농도 변화를 초래하였다. 즉 사이클링 전후의 ^{6}Li-NMR 스펙트럼 비교에 의해 리튬이온의 우선적 확산경로를 확인할 수 있다. Fig. 4c와 같이 사이클링 후 LLZO 공명 세기는 크게 증가하는 반면 고분자와 계면상의 ^{6}Li 공명 세기는 처음 상태와 같이 그대로 남아 있다. Fig. 4d에 그 피크의 증가분에 대한 정량적인 결과를 나타내었는데, LLZO, 계면, 고분자 상들에 대해 그 세기 증가분은 각각 39%, 6%, 0%이었다. 또한 ^{7}Li|PEO($LiClO_4$)/ LLZO|^{7}Li 대칭 셀에 대해서도 유사한 결과가 나타났으나, 사이클링 후 LLZO 공명 피크의 세기만 증가하였다. 따라서 PEO-LLZO 복합 고체 전해질 내 리튬이온 확산은 고분자 혹은 고분자-세라믹 계면 대신에 LLZO 세라믹 상을 통과하는 경로가 선호됨을 알 수 있다.[38]

그러나 이와 다른 이온전도 메카니즘도 발견되었는데, 즉 PAN($LiClO_4$) 고분자와 LLZO 나노와이어로 구성되는 복합 고체 전해질에 상기와 유사한 분석법이 적용된 경우, 최대 이온전도도는 5 wt% LLZO 함량에서 나타나며 충진재 함량이 더욱 증가하면 응집 효과가 나타나 이온전도도는 저하된다. Fig. 4e와 같이 PAN($LiClO_4$)/LLZO 복합 고체 전해질에서 LLZO 상의 ^{6}Li 공명은 보이지 않는다. 그러나 이 복합 고체 전해질에서 고분자-세라믹 계면에 의한 추가적 공명 피크는 PEO($LiClO_4$)/LLZO 경우와 유사하게 0.85 ppm에서 아직 나타난다. 이 계면 리튬은 LLZO 나노와이어로 국부적 구조가 개질된 PAN 고분자로부터 연유된 것이며, 고분자-세라믹 계면에서의 강력한 공명 피크를 통해 LLZO 나노와이어가 PAN 고분자 사슬에 크게 영향을 미침을 알 수 있다. 리튬이온 확산경로를 조사하기 위해 초기 및 사이클 후 복합 고체 전해질 PAN($LiClO_4$)/LLZO의 ^{6}Li-NMR 스펙트럼을 비교한 결과 (Fig. 4f), 0.9 ppm의 PAN 고분자 공명 세기는 사이클링 후에도 그대로 남아 있는 반면 0.85 ppm의 공명 세기는 크게 증가하였다. 따라서 PAN($LiClO_4$)/LLZO 나노와이어 복합 고체 전해질에서 LLZO가 저농도일 때 리튬이온은 고분자나 세라믹 상 대신 개질된 PAN 계면을 따르는 이동을 선호한다. 즉 PEO/LLZO와는 달리 PAN/LLZO 복합 고체

전해질 내에서는 LLZO상을 통해 리튬이온 확산을 이끌도록 연결된 침투 네트워크가 형성되기에는 농도가 불충분하고, 계면에서 높은 이온전도도를 갖도록 PAN 고분자의 국부적 환경이 향상된데 기인한 것이다.[36]

균일하게 분산된 나노와이어와 나노입자간 연결점은 높은 이온전도도를 방해하는 주요 요소로 고려된다. 이 문제를 해결하기 위해 최근 배열형 나노입자와 나노와이어가 소개되었는데, 예를 들어 수직으로 잘 배열된 LLTO 나노와이어는 방해성 교차점이 없는 장영역 이온전도성 채널 때문에 이온전도도가 크게 향상될 수 있으며 (Fig. 5),[36] 구체적으로는 임의 분산된 나노와이어에 비해 10배 향상되었다 (30°C에서 6.05×10^{-5} S cm^{-1}) (Fig. 3의 자홍색 선).[39] 이러한 배열형 나노와이어는 나노입자의 표면 전도도 (30°C에서 1.26×10^{-2} S cm^{-1}) 향상을 위한 플랫폼으로 만들 수 있다. 즉 나노와이어와 리튬염 결합의 결과로 더욱 자유로운 리튬이온이 배출되기 때문에 리튬이온 수송수가 개선되는 반면에, 리튬공극 결합이 많은 표면상에서는 리튬이온의 호핑 거리가 더욱 확장된다. 즉 연결점이 없는 표면상의 신속한 수송경로가 이온전도도 상승의 주요 원인이 된다.[39]

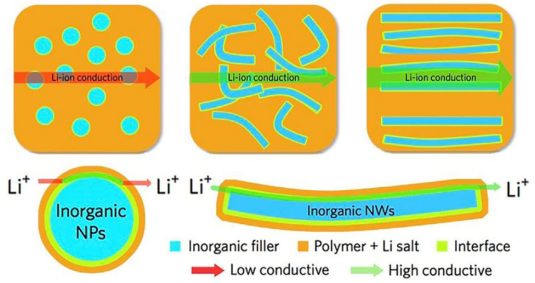

Fig. 5. Comparison of Li-ion conduction pathways of composite polymer electrolytes including nanoparticles, randomly distributed nanowires, and regularly arranged nanowires.[39]

5.3. 나노평판 충진재 (2D)

Montmorillonite, clay, mica 등과 같은 2차원 메조기공성 나노평판도 고성능 복합 고분자 전해질용 불활성 충진재로서 유망한 후보이다. 예를 들어 이온성 액체로 기능화된 메조기공성 실리카 나노평판 (8 wt%)을 포함한 복합 고분자 전해질은 20°C에서 1.8×10^{-5} S cm^{-1}의 이온전도도를 보였다. 이러한 이온전도도 향상은 5-8 wt% 함량으로 전도성 채널의 장영역 이온수송 궤적과 상호연결이 가능하기 때문이며, 결과적으로 탁월한 전기화학적 안정성과 $LiFePO_4$ (LFP) 전극에 대한 친화성과 60°C에서 115.9 mAh g^{-1} (0.1C)과 102.4 mAh g^{-1} (0.4C)의 전지 용량을 나타내었다.

5.4. 세라믹 매트릭스 (3D)

일반적으로 무기 전해질은 고체 고분자 전해질보다 높은 이온전도도를 보이지만 제조공정이 매우 어렵다. 따라서 세라믹 제조과정의 복잡성이 복합 고체 전해질의 목표 물성 도달에 대한 주요 방해물이 된다. 복잡성의 한 예로서 나노와이어 표면을 따르는 리튬이온 전도 채널을 더욱 활용하기 위해 장영역 리튬이온 수송경로로서 3차원 나노섬유 네트워크가 제안되었다. 이러한 3차원 나노와이어 매트릭스에 기반한 유연 복합 고분자 전해질은 보통 전기방사법으로 합성되는데, 결과적으로 PEO와 리튬염 충진재와 함께 3차원 garnet LLZO 나노와이어 네트워크[40] (Fig. 6)로 구성된 복합 고분자 전해질이 상온에서 2.5×10^{-4} S cm^{-1}의 이온전도도를 달성하였다 (Fig. 3의 황색 선).[40] 이 나노와이어 네트워크 강화 복합 고분자 전해질을 적용한 대칭형 전지는 전류밀도 0.5 mA

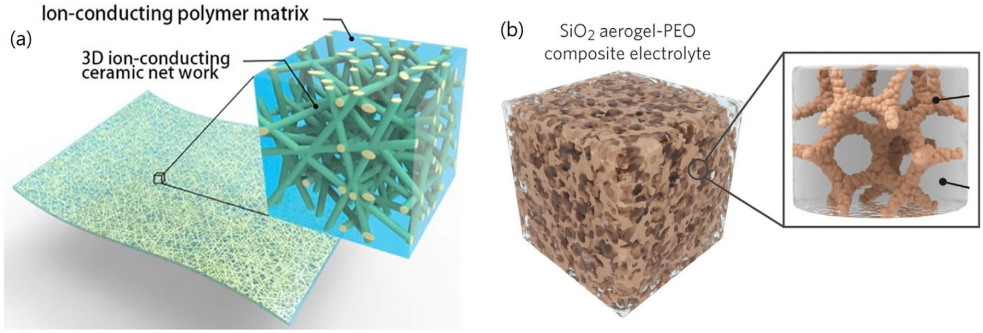

Fig. 6. (a) 3D network nanowires in composite polymer electrolyte[40] and (b) SiO_2-aerogel enhanced composite polymer electrolyte.[41]

cm^{-2}에서 300 사이클 이상 동작하였다. 또한 메조기공성 SiO_2 에어로겔 뼈대를 사용하여 복합 고체 전해질 내 리튬이온 전도경로를 신속하도록 조성하였는데[41] (Fig. 6), 즉 상호연결된 SiO_2 에어로겔 내에 PEO계 전해질을 채워 성공적으로 복합 고분자 전해질을 조립하여 30°C에서 0.43 GPa의 높은 강도와 0.6 mS cm^{-1}의 높은 이온전도도를 나타내었다 (Fig. 3의 암선).[42] 이에 따라 조립된 Li|LFP 셀은 15°C의 저온과 0.4C 조건에서 105 mAh g^{-1}의 높은 용량을 나타내었다.

또 다른 선구자적 연구로서, 유기용매 없이 PEO와 $Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$의 포혼합물을 열압착하여 얻는 '세라믹 내 고분자' (polymer-in-ceramic) 복합 고분자 전해질이 있다. 이 복합 고분자 전해질은 50°C 이상의 온도에서 10^{-4} S cm^{-1} 이상의 이온전도도와 우수한 유연성, 향상된 기계적 물성을 나타내며, 이온전도도 향상은 Ta-LLZO에 의해 공급된 또 다른 리튬이온 전도 경로 때문이다. 세라믹 표면을 따르는 리튬이온 전도 경로를 최적화하기 위해서는 수직배열된 무기 매트릭스가 도움이 된다. 또한 최근 보고된 수직배열형 연속성 세라믹-고분자 계면을 갖는 복합 고체 전해질이 현재까지 최고 수준 이온전도도인 5.82×10^{-4} S cm^{-1}를 보였다.[44] 이렇게 탁월한 성능은 복합 고체 전해질 내 고분자-세라믹 계면이 고밀도 충진, 수직배열, 연속적으로 형성되었기 때문이다.

6. 계 면

고체 전해질이 적용되는 전고체 전지에 있어서 중요 문제 중 하나는 계면에서의 여러 불안정성을 해결해야 하는 과제가 있다. 즉 전해액을 사용하는 경우와는 달리, 고체 전해질과 전극간 계면은 보통 친화성이 열악하여 전고체 전지에 활용하기 위해서는 많은 개선이 필요하다. 예를 들어 고체 전해질을 사용하는 전고체 전지는 Fig. 7과 같이 고체 전해질로 사용하는 소재와 복합 양전극의 종류에 따라 다양한 계면들이 존재할 수 있는데, 예를 들어 리튬 음전극과 고체 전해질 계면,[5] 복합 양전극과 고체 전해질 계면[13] (특히 리튬유황 양전극과 고체 전해질 계면)[45] 및 입자간 계면[13] 등을 들 수 있다. 이러한 전고체 전지의 계면은 특히 계면의 형성과 접촉 조건, 에너지 상태 및 결함 등이 조합된 개념으로 이해해야 하며, 특히 사이클링 도중 계면에서 일어나는 물리적 및 화학적 과정을 고려해야 하는데, 이 과정에는 SEI 형성, 리튬 덴드라이트 성장, 리튬고갈에 따른 공간전하층, 구조 및 체적 변화에 의한 계면 접착력 변화 등의 요소를 종합적으로 고려해야 한다.

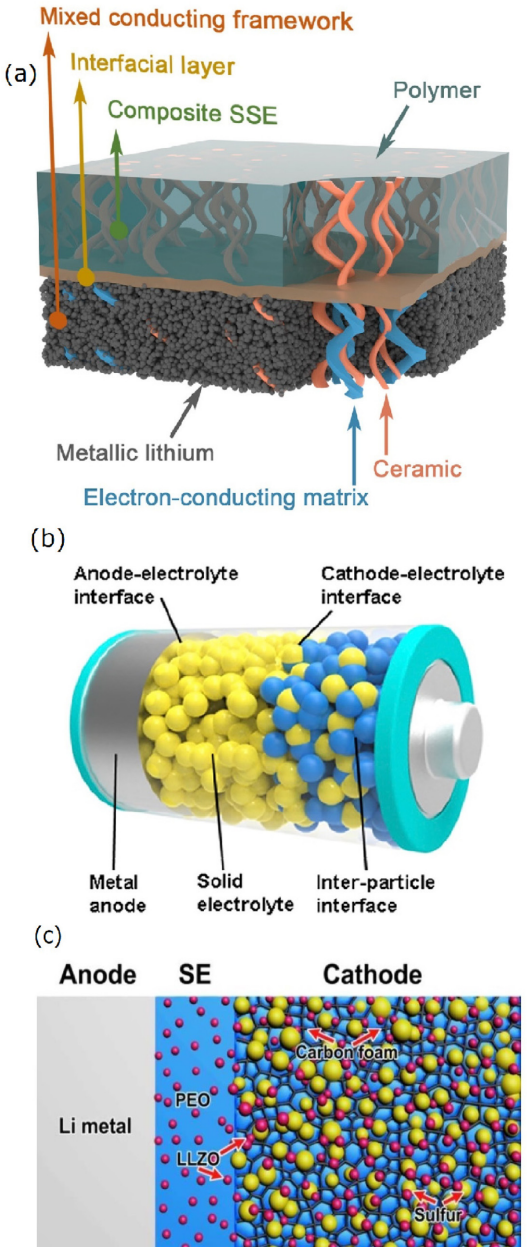

Fig. 7. Various interfaces in ASSLB using lithium metal anode: (a) interface between composite polymer electrolyte and lithium metal anode,[5] (b) interfaces between ASSLB using composite cathode,[13] (c) interfaces of ASSLB using composite sulfur cathode.[44]

6.1. 양전극-고체 전해질 계면[13]

금속 음전극과는 달리, 양전극 소재는 이온 및 전자 수송을 향상시키기 위해 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$,

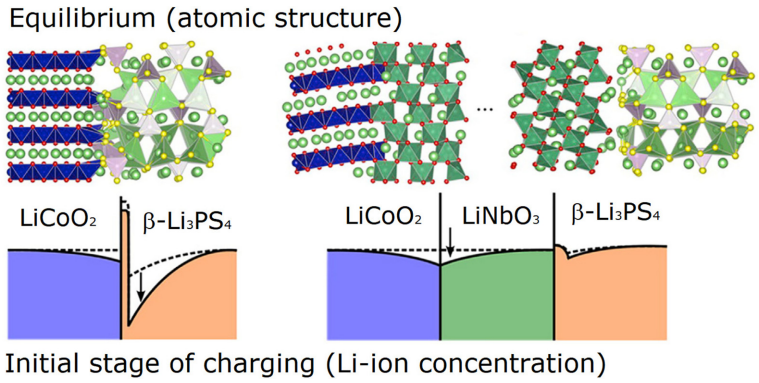

Fig. 8. Space-charge region and litium-ion concentration profile of $LiCoO_2$-Li_3PS_4 interface as a nanoionic effect in the interface of sulfide electrolyte. $LiNbO_3$ is used as a buffer layer on the $LiCoO_2$-Li_3PS_4 interface.[46,47)]

$LiNiMnCoO_2$, $LiNiCoAlO_2$, $LiFePO_4$ 등과 같은 활물질 입자들이 적정량의 고체 전해질 (이온전도체), 탄소재 (도전제) 및/혹은 고분자 결착재와 혼합되어 구성된다. 전해액 전지에서는 전해액이 전극과 전해질 사이 공극을 포함하여 양전극 입자 사이 공극까지 적시는 반면에, 전고체 전지의 고체-고체 계면에서는 물리적 접촉이 대부분이다. 각 계면의 효과를 명확히 조사하기 위해 보통 양전극-전해질 계면과 음전극-전해질 계면의 내부저항 (*iR*) 강하를 평가하는 대칭 셀을 적용하는데, 고체 전해질이 LiPON이면 낮은 환원전압과 10^{-5}~10^{-6} S cm^{-1} 정도의 리튬이온 전도도를 나타내며, 일반적으로 Li/고체 전해질 /Li 셀에서 약간의 *iR* 강하가 나타나는 것으로 리튬과 고체 전해질 사이의 계면저항을 확인한다. 그러나 고체 전해질과 탄소 (C) 양전극을 조합하면 Li의 경우에 비해 *iR* 강하가 훨씬 크게 증가하므로 계면저항도 훨씬 크게 나타난다. 리튬/고체 전해질 계면의 *iR* 강하는 SEI의 형성과 불완전한 접촉에 의한 것일 수 있으나, 양전극-전해질 계면인 경우에는 그 전기화학적 과정이 훨씬 복잡해진다. 즉 여러 가지 계면저항이 동시에 공존할 수 있으며, 대표적으로는 접촉저항 (contact resistance)을 들 수 있다. 이 접촉저항은 셀의 사이클링 도중의 열악한 계면 접촉 혹은 접촉손실 (contact loss) 때문에 발생하는데, 이 접촉성의 안정화 (결국 친밀 접촉; intimate contact)는 총괄 계면저항의 감소에 크게 기여할 수 있다.

또한 나노이온 효과로부터 연유하는 다른 형태의 저항, 즉 서로 다른 이온의 화학적 포텐셜을 갖는 두 이온전도체 사이 계면에서 생성되는 공간전하층 저항이 있다. 예를 들면 황화물 고체 전해질은 $LiCoO_2$와 같은 고전압 양전극에 비해 낮은 화학적 포텐셜과 리튬이온에 대해 약한 인력을 갖는다. 황화물 고체 전해질이 $LiCoO_2$와 접촉하고 있으면, 리튬이온은 전해질 측에서 양전극 측으로 확산되어 전해질 측 계면에서 고저항 리튬고갈층 (lithium-depletion layer)이 생성된다 (Fig. 8). 이러한 공간전하층 (space-charge layer) 영역은 치명적으로 전고체 전지의 고율 충전/방전 특성을 심각하게 저해하고 결국 율속단계 (rate-determining step) 역할을 한다. 고출력밀도 전고체 전지 생산시에는 이 효과의 억제가 필수적이다. 이러한 나노이온 효과를 완화하는 방법 중 하나로, 양전극과의 직접 접촉을 방지하는 얇은 산화물 완충층 (buffer layer)으로 황화물을 차폐하는 방법이 있다 (Fig.8).[46,47)] 예를 들어 $LiCoO_2$ 위에 $LiNbO_3$를 코팅하여 공간전하층 효과를 성공적으로 억제할 수 있다. 그러나 많은 경우 전고체 전지의 용량 감쇠는 공간전하층 효과 이외의 다른 부정적 효과들이 동시에 발생하기 때문에 일어난다. 예를 들어 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$와 b-$Li_3PS_4$ 사이의 계면에서는 황화물 전해질의 분해와 양전극 소재의 체적 수축 등이 동시에 발생하여 용량 감쇠가 일어나고 결국 접촉 상실 (contact loss)로 이어진다. 즉 완충층에 의한 보완 이외에도 전극 체적 변화를 억제하는 기법 등이 추가적으로 도입되어야 할 것이다.

리튬이온전지에서는 합금 및 변환반응 전극보다 삽입반응 전극이 더욱 우수한 사이클 가역성을 나타내는 것으로 널리 알려져 있다. 이러한 고체상태 시스템에서 구조 안정성은 무엇보다 중요하므로 특히 유황 양전극을 수반하는 합금이나 변환반응에 대해서는 탄소 코팅과 같은 복잡한 지지체가 필요하다. 그러나 양전극과 황화물 전해질 사이 계면에서는 전자 침투 경로를 제공하는 탄소 첨가제가 계면의 산화반응을 가속시키며 여기서 생성되는 부산물인 폴리설파이드 (polysulfides)는 리튬이온 전도 경로를 막아 중대한 계면저항을 만들고 결국 비가역적 용량 손실을 가져온다. 따라서 전극소재의 조성과 구조를 설계할 때에는 전해질과 전극간 친화성을 주의 깊게 고려하여야 한다.

6.2. 리튬 음전극-고체 전해질 계면[13)]

리튬 음전극에 대한 오랜 문제는, 전해질을 관통하여 단락을 일으키는 덴드라이트 성장과 관련되며 또한 고유의 높은 활성화 에너지에도 연유된다. 사이클링 도중 리튬금속 표면의 덴드라이트 기핵과 성장은 매우 빠르게 일어난다. 리튬상 고체 전해질 계면상(solid electrolyte interphase; SEI)은 관통시 덴드라이트를 방지할 정도로 충분한 기계적 강도를 가질 수 없다. 이에 따라 AFM (atomic force microscopy) 연구를 통해 유기 전해질 내 자연적 SEI층의 Young's modulus가 50-400 MPa 범위 내에 있음을 알아내었으며, 결과적으로 리튬 표면이 울퉁불퉁해져 바람직하지 않은 계면접촉을 초래하게 된다. 다양한 리튬 성장 메카니즘은 이전에 보고된 리튬금속 관련 총설[48)]을 참고한다. 황화물과 garnet형 고체 전해질에서 리튬 덴드라이트 성장과 침투 과정에서, 리튬 침투는 전해질의 전단강도와 표면 거칠기보다는 결함 크기와 밀도에 더욱 의존하며 흠/크랙, grain boundary 및/혹은 마이크로/나노 크기 기공 등에 의해 리튬 덴드라이트 성장과 크랙 전파 (crack propagation)가 더욱 빨리 전개된다.

고분자 고체 전해질이 리튬 음전극과 계면을 이루고 있는 경우에는 고체 전해질의 이온전도도를 희생하지 않고 기계적 강도를 증가시키는 문제가 리튬 덴드라이트 억제에 관한 효과적 방법이 된다. 기계적 강도는 분자량 증가, 대체 그룹의 첨가, 가교, 공중합, 결정화도 증강 등의 다양한 방법으로 향상시킬 수 있는 반면에 이온전도도는 단순히 염 성분의 첨가와 최적화만으로도 향상시킬 수 있다. 그러나 높은 이온전도도와 기계적 강도 모두를 달성하는 또 다른 방법으로서, 예를 들어 한 시스템 내에 이온전도성 도메인과 고강도 도메인이 혼합되도록 중합 유도형 상분리법을 적용시키면 탄성강도 1 GPa과 이온전도도 1 mS cm^{-1}를 동시에 달성할 수 있다는 보고도 있다.

6.3. 입자간 계면[13)]

일반적으로 전고체 전지에서 양전극 혹은 음전극을 조립할 때 활물질 소재가 이온전도성이 높지 않거나 및/혹은 전기전도성이 높지 않으면, 이온적 및/혹은 전기적 전도성 입자가 첨가되어 활물질 입자들과 혼합되어야 한다. 따라서 복합 양전극 혹은 음전극에서 입자간 계면이 매우 중요하다. 이 계면에는 활물질 입자간 계면과 활물질 입자와 이온/전기 전도성 입자간 접촉도 포함된다. 리튬이온은 grain boundary를 경유하여 전극을 관통하여 수송될 수 있으며, 충방전시 양전극 입자의 체적 변화는 결국 복합전극의 접촉 실패를 초래할 수 있다.

양전극 복합소재의 크기 효과 연구를 통해, 입자 크기가 작은 (10 mm 훨씬 이하) 양전극 소재는 전기적 접촉의 증가와 grain boundary의 우수한 연결성으로 인해 (저저항 이온수송을 의미함) 첫 사이클에서 거의 만용량을 보이는 것으로 보고되었다. 또한 원하는 목적에 따라 주어진 양전극 조성에서 고체 전해질 입자와 양전극 입자의 비가 결정된다. 예를 들어 고에너지밀도 전지는 더욱 적은 고체 전해질 입자를 필요로 하는 반면에 고출력밀도 전지는 복합 양전극에서 더욱 많은 고체 전해질 입자를 필요로 하기 때문에 복합전극 내에서는 이온 경로와 전자 경로의 균형이 존재해야 한다. 한편 양전극의 활물질 입자가 너무 많으면 이온수송을 제한할 수 있다. 즉 계층적으로 혼합된 이온 및 전자 전도성 네트워크를 적용하는 마이크로/나노 구조 설계를 통해 전자저항을 줄이면서 이온수송을 확보할 수 있다.

7. 급속충전 문제[20)]

최근 전기자동차의 급속한 보급에 따라 이에 탑재된 리튬이온전지의 급속충전 문제가 크게 대두되고 있으며, 고체 전해질 기술의 개발이 전지의 안전성과 더불어 이 문제의 일부를 해결할 수 있는 가능성이 있다. 즉 리튬이차전지용 급속충전 기술은 전극, 전해질 및 외부장치에 대해 새롭고 심각한 조건들을 요구한다. 리튬이온전지의 달성 가능한 충전/방전 속도는 전극, 전해질 및 이들의 계면을 포함하는 전지 내 이온과 전자 수송시 이동속도에 강하게 의존한다. 급속충전은 전형적으로 많은 유량 (flux)의 이온을 수반하여 리튬 덴드라이트의 성장과 고체 전해질 계면 (SEI) 필름의 반복적 형성을 초래하고 결과적으로 쿨롱 효율의 저하, 전압분극의 상승, 안전 위험성 증대에 기여한다. 아직 열악한 측면이 있는 부분으로서, 기존 리튬이온전지의 유기 전해액은 부식성과 가연성이 있어서 급속충전시 동작 전지의 온도 상승을 초래하여 폭발 혹은 전해액 누출 후 발화 등의 잠재적 위험을 야기하게 된다. 반면에 그 근원적 안정성과 안전성을 확보할 수 있는 고체 전해질은 차세대 리튬이온전지를 적용하는 분야에서 많은 관심을 받고 있다. 동시에 높은 이온전도도를 갖는 고체 전해질의 개발로 인해 전고체 리튬전지에서의 급속충전이 현실화될 수 있다.

전해질에 대한 급속충전의 선행 조건은 상온에서 높은 이온전도도와 작동 온도범위 내 무시할만한 전기전도도이다. 특히 무기 고체 전해질 내에서의 리튬이온 이동성을 보면 활성화 에너지가 낮고 이동성 이온 운반자 농도가 높을 때 고이온전도도를 얻을 수 있는데, 현재까지는 인근 tetrahedral 위치 사이의 직접적

리튬 호핑이 허용되는 bcc 구조와 유사한 음이온 구조체가 가장 유리하다. 구체적인 예를 들면 $Li_{10}GeP_2S_{12}$와 $Li_7P_3S_{11}$와 같은 bcc 결정구조 소재 (이온전도도는 각기 1.2×10^{-2} S cm^{-1}와 1.7×10^{-2} S cm^{-1})에 의해 고이온전도도가 실현되었다. 또한 단일이온이 이동하는 경우에 비해 다중이온의 이동이 진행되는 경우에 더욱 낮은 에너지 장벽을 가지며 결과적으로 강력한 이온-이온 상호작용과 전도체 내 우월한 이동성 이온배열을 갖는다. 예를 들어 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$와 NASICON 형 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 모두 ≈0.30 eV의 에너지 장벽을 가지고 ≈1×10^{-3} S cm^{-1}의 이온전도도를 보이며, 3차원 전도경로를 나타내는 bcc형 $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$ 고체 전해질이 상온에서 현재까지 최고의 이온전도도 (2.5×10^{-2} S cm^{-1})를 보이며, 이는 유기 전해액의 경우 (≈1×10^{-3} S cm^{-1})보다 우수하다.

또한 전극/고체 전해질 계면의 불안정성과 열악한 접촉성은 아직 중대 문제로 남아 있다. 특히 음전극과 고체 전해질 사이의 열역학적 불안정 계면, 음전극과 고체 전해질 사이의 낮은 이온전도도 SEI 필름을 갖는 준안정적 계면, 양전극과 고체 전해질 사이 공간전하층, 열악한 고체-고체 접촉성, 사이클 도중 전극의 체적변화 등을 더욱 구체적으로 밝혀서 급속충전 성능을 갖는 고체전지의 에너지 화학에 더욱 신선한 분야을 제공하여야 한다.

전해액과 같은 가연성 유기 연소제의 사용을 완전히 포기하고 실제 전고체 전지를 구현하는 것이 안전성을 확보하기 위한 최종 솔루션이다. 전고체 전지는 가연성 액체 성분을 포함하지 않고 있으며, 고체 전해질은 이온수송과 분리막 역할을 하는 기존의 유기 전해액을 대체한다. 또한 전고체 전해질은 분리막 파괴와 전해액 누액으로 발생하는 내부단락 문제를 피할 수 있다. 무기 고체 전해질이 매우 큰 열적 안정성을 가지며, 그 중 높은 전도도를 갖는 무기고체 전해질이 보고되었다. 전고체 전지에 사용되는 무기 고체 전해질에는 많은 종류가 있으며, 가장 많이 연구된 것으로는 결정, glass 및 glass-ceramic의 형태로 구분할 수 있는 산화물과 황화물이 있다.

전지의 급속충전 특성 제고를 위해 $LiCoO_2$와 Li_2S-

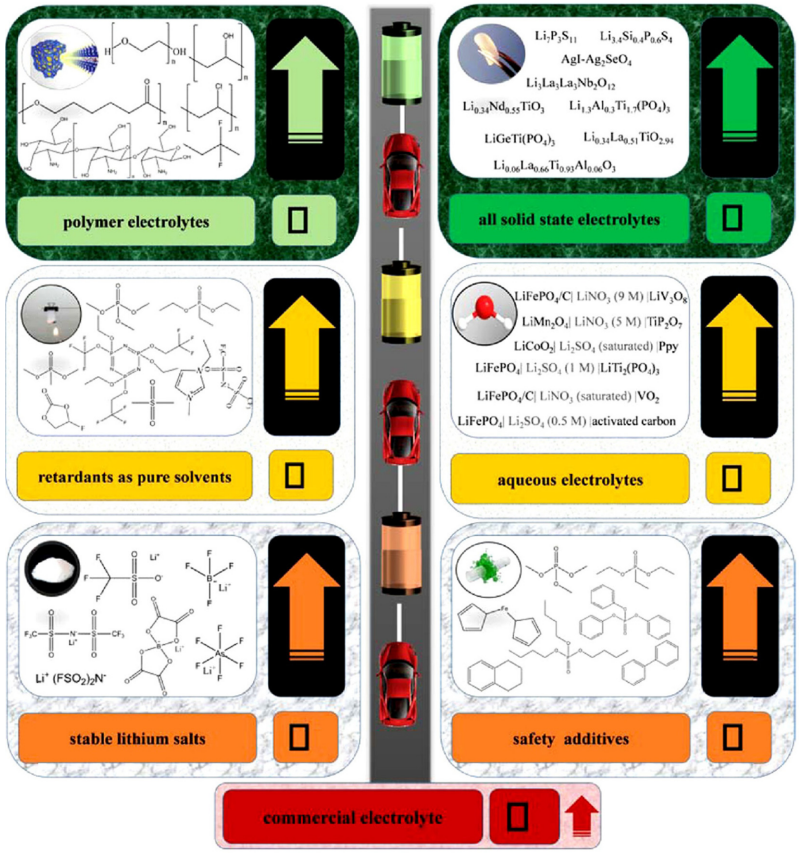

Fig. 9. Future developments of various safer solid electrolytes.[14]

P_2O_5 고체 전해질 사이에 Co 및 Ni 황화물 코팅을 행하기도 하였다. 또한 $LaGaO_3$, $Bi_4V_2O_{11}$, $Ba_2In_2O_5$, $(Li,La)TiO_3$, $Li_3La_3Nb_2O_{12}$ 등 리튬이온 전도성 고체 산화물 특성도 정리, 보고되었으며, garnet형 고체 전해질이 신속한 리튬이온전도 특성을 갖는 전형적인 대표 산화물 전해질임을 보였다. 특히 garnet형 산화물인 LLZO는 우수한 화학적 안정성과 적당힌 전기화학적 창을 가지고 있어 유망 후보로 고려되지만, 그 이온전도도는 더욱 개선할 여지가 있다. 또한 Nb 도핑 등 개질 연구를 더욱 수행하여 12.5 atom%를 사용하여 더욱 높은 이온전도도와 더욱 작은 계면저항을 얻었다. 그리고 중성자 회절시험을 통해 높은 수준의 리튬 무질서화는 cubic garnet형 격자 내 리튬이온의 빠른 이동도의 원인이 됨을 밝혔다. 또한 25°C에서 10^{-2} S cm^{-1}의 높은 이온전도도를 갖는 AgI-Ag_2SeO_4 glassy 전해질을 개발하였다. 또한 황화물 고체 전해질에 대해 $Li_{10}GeP_2S_{11}$ crystal과 $Li_7P_3S_{11}$ glass-ceramic이 전해액과 견줄만한 전도도를 가지는 것으로 밝혀졌다. 특히 $Li_{9.54}Si_{1.7}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$ 황화물은 고출력 전지용으로 적당한데, 3분 이내 충전과 방전 사이클을 완료할 수 있을 정도로 고율특성이 탁월하였다. 이 외에도 탁월한 성능을 나타내는 황화물 고체 전해질의 예로서 Li_2S-P_2S, $Li_{10}SnP_2S_{12}$, Li_3PS_4, Li_4SnS_4 등이 있다.

전체적으로 더욱 안정한 리튬염, 발화지연 첨가제, 과충전 보호 첨가제, 이온성 액체 전해질, 불연성 전해질 및 고분자 전해질 등과 비교하여, 무기 고체 전해질은 전지의 안전성을 개선하기 위한 최종 수단 중 하나가 될 것이다 (Fig. 9). 그러나 현재 전고체 전지는 몇 가지 단점을 가지고 있다. 우선 이온전도도는 특히 저온에서 매우 낮아 열악한 성능을 유발한다. 현재까지 보고된 전고체 전지의 내부저항은 크고 충전속도는 느리며 사용된 소재의 합성과정은 복잡하고 고가이다. 이런 요소들로 인해 기존 전해액을 짧은 시간 내에 대체하기 어려운 점을 결정한다. 따라서 고체 전해질 개발의 중요한 점은 고안전성 장점을 온전히 발휘할 수 있고 비용 절감으로 기술을 향상시켜야 하는 점이다. 고체 전해질은 커다란 개발 잠재력을 가지고 있으며 유연전지 설계와 전지 조립과정의 단순화에도 기여할 것이라 알려져 있다.

8. 결론과 전망

이상에서, 전고체 리튬이차전지에 적용할 목적으로 유망한 고체 전해질의 종류 및 특성과 현재까지의 연구동향에 관하여, 전기화학적 특성, 이온전도 경로, 계면 문제, 급속충전 등의 관심 주제에 따라 간략하게 기술하였다. 특히 상기에서 소개한 고체 전해질의 대표적인 특성을 종합적으로 정성적 측면에서 정리하면 Table 2와 같다. 즉 Table 2는 실제로 전고체 전지의 설계시 용도에 부합하는 특성에 적절한 고체 전해질을 선택하는데 도움이 될 수 있으며, 모든 특성을 완벽하게 만족하지 않을 때는 차선의 선택에 따라 전고체 전지의 설계에 적용하여도 좋을 것이다.

기존 총설에서 정리한 복합 전해질 기술에 대한 현재의 요구사항과 앞으로의 전망을 요약하면 다음과 같다 (참고문헌[5,6]를 기준으로 재구성 및 추가함).

1) 복합 고체 전해질의 전도 메카니즘을 더욱 근원적으로 이해할 필요가 있으며, 이를 위해 소재의 성능 및 전지 시스템의 우수 설계를 위한 실험 및 이론적 계산 접근법도 필요하다.

2) 전고체 전지의 성능을 최대화하기 위해 고분자 고체 전해질의 이온전도도를 더욱 증가시킬 필요가 있으며, 무기 충진재간 강력한 상호작용을 갖도록 기능하는 신규 고분자 매트릭스의 개발이 더욱 추진되어야 한다.

3) 복합 고체 전해질에서 전해질 구조와 조성을 최적화해야 하며, 응집 효과를 막고 활성 충진재의 장점을 최대한 이용하기 위해 고분자와 충진재 사이의 계면상 체적이 최대화된 침투형 네트워크의 형성이 필요하다. 무기 리튬이온 전도체의 장점을 살려, 무기 구조가 고함량으로 포함된 복합 고체 전해질은 고이온전도도, 넓은 전기화학적 안정성 및 우수한 사이클 안

Table 2. Properties of representative solid electrolytes for lithium batteries (modified from Table 1 of Ref.21)

Property	Polymers[a]	Oxides[b]	Phosphates[c]	Sulfides[d]
Ionic conductivity @RT	Low	Moderate	High	Very high
Processability	Excellent	Poor	Poor	Moderate
Thermal stability	Moderate	Excellent	Excellent	Excellent
Stability vs. Li	Moderate	Good	Poor	Moderate
Moisture stability	Moderate	Moderate	Moderate	Poor
4V stability	Poor	Excellent	Excellent	Poor~Moderate
Li^+ transference number	Poor	Excellent	Excellent	Excellent
Shear modulus	Poor	Excellent	Excellent	Excellent

[a]For example, PEO, PVdF, PAN, PMMA; [b]For example, LLZO, LLTO; [c]For example, LATP, LGTP; [d]For example, LGPS, LSPS, glasses

정성을 나타내야 한다.

4) 고체 전해질과 전극간 계면상을 최적화해야 한다. 길고 구불구불한 이온 경로는 전고체 리튬전지에서 활물질의 활용도를 저해한다. 양전극과 전해질/전극간 계면상의 내부 및 계면 저항을 감소시키면 전고체 리튬전지의 사이클 성능과 고율 특성을 향상시키고 고에너지밀도 전지를 가능케 한다.

5) 특히 고체 전해질과 리튬금속 음전극 사이 고체-고체 접촉은 거대 계면저항을 유발할 수 있는데 그 이유와 조절법은 아직 불명확하다. 거대 저항은 전고체 전지의 사이클 성능을 심각하게 열화시키며, 급속 충방전용 고전류밀도 조건에서는 더욱 치명적이다. 이러한 계면저항을 효과적이고 영구적으로 감소시킬 수 있는 방법, 특히 자가치유법 등의 확보가 시급하다.

6) 현재 전고체 전지는 무기 고체 전해질과 고분자 고체 전해질의 상온 특성이 충분히 확보되지 않았기 때문에, 대부분 고온에서의 전기화학적 성능을 표방하고 있다. 실제로 중대형 전고체 전지로서의 활용을 위해서는 이러한 고체 전해질 및 이를 적용한 전고체 전지의 상온 성능 확보에 진력할 필요가 있다.

감 사

본 논문은 2017년도 정부 (과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단 기후변화대응기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (2017M1A2A2044492). 또한 본 연구는 2017년도 및 2018년도 산업통상자원부 (MOTIE) 및 산업기술평가관리원 (KEIT)의 연구비 지원에 의한 연구임 (각각 10067183 및 20001370).

참고문헌

1. E. Quartarone and P. Mustarelli, ‘Electrolytes for Solid-State Lithium Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives’ *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 2525-2540 (2011).
2. A. Varzi, R. Raccichini, S. Passerini, and B. Scrosati, ‘Challenges and Prospects of the Role of Solid Electrolytes in the Revitalization of Lithium Metal Batteries’ *J. Mater. Chem. A*, **4**, 17251-17259 (2016).
3. M. Keller, A. Varzi, and S. Passerini, ‘Hybrid Electrolytes for Lithium Metal Batteries’ *J. Power Sources*, **392**, 206-225 (2018).
4. H. Yang, C. Guo, A. Naveed, J. Lei, J. Yang, Y. Nuli, and J. Wang, ‘Recent Progress and Perspective on Lithium Metal Anode Protection’ *Energy Storage Mater.*, **14**, 199-221 (2018).
5. X.-B. Cheng, C.-Z. Zhao, Y.-X. Yao, H. Liu, and Q. Zhang, ‘Recent Advances in Energy Chemistry between Solid-State Electrolyte and Safe Lithium-Metal Anodes’ *Chem*, **5**, 74-96 (2019).
6. M. Dirican, C. Yan, P. Zhu, and X. Zhang, ‘Composite Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries’ *Mater. Sci. Eng. R*, **136**, 27-46 (2019).
7. S. Xia, X. Wu, Z. Zhang, Y. Cui, and W. Liu, ‘Practical Challenges and Future Perspectives of All-Solid-State Lithium-Metal Batteries’ *Chem*, **5**, 753-785 (2019).
8. M. Shoji, E.J. Cheng, T. Kimura, and K. Kanamura, ‘Recent Progress for All Solid State Battery Using Sulfide and Oxide Solid Electrolytes’ *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **52**, 103001 (2018).
9. A. Miura, N.C. Rosero-Navarro, A. Sakuda, K. Tadanaga, N.H.H. Phuc, A. Matsuda, N. Machida, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, ‘Liquid-Phase Synthesis of Sulfide Electrolytes for All-Solid-State Lithium Battery’ *Nature Rev. Chem.*, **3**, 189-198 (2019).
10. J.C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.-H. Chang, N. Pour, S.F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, and Y. Shao-Horn, ‘Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanism and Properties Governing Ion Conduction’ *Chem. Rev.*, **116**, 140-162 (2016).
11. X. Chen and P.M. Vereecken, ‘Solid and Solid-like Composite Electrolyte for Lithium Ion Batteries: Engineering the Ion Conductivity at Interfaces’ *Adv. Mater. Interf.*, **6**, 1800899 (2019).
12. Y.S. Jung, D.Y. Oh, Y.J. Nam, and K.H. Park, ‘Issues and Challenges for Bulk-Type All-Solid-State Rechargeable Batteries Using Sulfide Solid Electrolytes’ *Israel J. Chem.*, **50**, 472-485 (2015).
13. L. Xu, S. Tang, Y. Cheng, K. Wang, J. Liang, C. Liu, Y.-C. Cao, F. Wei, and L. Mai, ‘Interfaces in Solid-State Lithium Batteries’ *Joule*, **2**, 1991-2015 (2018).
14. Z. Wu, Z. Xie, A. Yoshida, Z. Wang, X. Hao, A. Abudula, and G. Guan, ‘Utmost Limits of Various Solid Electrolytes in All-Solid-State Lithium Batteries: A Critical Review’ *Renewable Sustain. Energy Rev.*, **109**, 367-385 (2019).
15. Y, Tateyama, B. Gao, R. Jalem, and J. Haruyama, ‘Theoretical Picture of Positive Electrode-Solid Electrolyte Interface in All-Solid-State Battery from Electrochemistry and Semiconductor Physics Viewpoints’ *Curr. Op. Electrochem.*, **17**, 149-157 (2019).
16. L. Liang, X. Sun, J. Zhang, J. Sun, L. Hou, Y. Liu, and C. Yuan, ‘Sur-/Interfacial Regulation in All-Solid-State Rechargeable Li-ion Batteries Based on Inorganic Solid-State Electrolytes: Advances and Perspectives’ *Mater. Horizons*, **6**, 871-910 (2019).
17. Z. Jiang, Q. Han, S. Wang, and H. Wang, ‘Reducing the Interfacial Resistance in All-Solid-State Lithium Batteries Based on Oxide Ceramic Electrolytes’ *ChemElectroChem*, **6**, 2970-2983 (2019).
18. M. Du, K. Liao, Q. Lu, and Z. Shao, ‘Recent advances in the Interface Engineering of Solid-State Li-ion Batteries with Artificial Buffer Layers: Challenges, Materials, Construction, and Characterization’ *Energy*

Environ. Sci., **12**, 1780-1804 (2019).
19. Q. Wang, L. Jiang, Y. Yu, and J. Sun, 'Progress of Enhancing the Safety of Lithium Ion Battery from the Electrolyte Aspect' *Nano Energy*, **55**, 93-114 (2019).
20. G.-L. Zhu, C.-Z. Zhao, J.-Q. Huang, C. He, J. Zhang, S. Chen, L. Xu, H. Yuan, and Q. Zhang, 'Fast Charging Lithium Batteries: Recent Progress and Future Prospects' *Small*, **15**, 1805389 (2019).
21. H. Shen, E. Yi, L. Cheng, M. Amores, G. Chen, S.W. Sofie, and M.M. Doeff, 'Solid-State Electrolyte Considerations for Electric Vehicle Batteries' *Sustainable Energy Fuels*, **3**, 1647-1659 (2019).
22. M. Zhu, J. Wu, Y. Wang, M. Song, S.H. Siyal, X. Yang, and G. Sui, 'Recent Advances in Gel Polymer Electrolyte for High-Performance Lithium Batteries' *J. Energy Chem.*, **37**, 126-142 (2019).
23. F. Baskoro, H.Q. Wong, and H.-J. Yen, 'Strategic Structural Design of a Gel Polymer Electrolyte toward a High Efficiency Lithium-ion Battery' *ACS Energy Mater.*, **2**, 3937-3971 (2019).
24. J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, and J.D. Robertson, 'Electrical Properties of Amorphous Lithium Electrolyte Thin Films' *Solid State Ionics*, **53-56**, 647-654 (1992).
25. N.J. Dudney, J.B. Bates, R.A. Zuhr, C.F. Luck, and J.D. Robertson, 'Sputtering of Lithium Compounds for Preparation of Electrolyte Thin Films' *Solid State Ionics*, **53-56**, 655-661 (1992).
26. Y. Inaguma, C. Liquan, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, and M. Wakihara, 'High Ionic Conductivity in Lithium Lanthanum Titanate' *Solid State Commun.*, **86**, 689-693 (1993).
27. J. Fu, 'Fast Li^+ Ion Conducting Glass-Ceramics in the System Li_2O-Al_2O_3-GeO_2-P_2O_5' *Solid State Ionics*, **104**, 191-194 (1997).
28. J. Fu, 'Superionic Conductivity of Glass-Ceramics in the System Li_2O-Al_2O_3-TiO_2-P_2O_5' *Solid State Ionics*, **96**, 195-200 (1997).
29. R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, 'Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Ype $Li_7La_3Zr_2O_{12}$' *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **46**, 7778-7781 (2007).
30. N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, and A. Mitsui, 'A Lithium Superionic Conductor' *Nature Mater.*, **10**, 682-686 (2011).
31. Y. Seino, T. Ota, K. Tanaka, 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).
32. 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).
33. D.C. Lin, W. Liu, Y.Y. Liu, H.R. Lee, P.C. Hsu, K. Liu, and Y. Cui, 'High Ionic Conductivity of Composite Solid Polymer Electrolyte via In Situ Synthesis of Monodispersed SiO_2 Nanospheres in Poly(ethylene oxide)' *Nano Lett.*, **16**, 459-465 (2016).
34. X. Zhang, T. Liu, S. Zhang, X. Huang, B. Xu, Y. Lin, B. Xu, L. Li, C.W. Nan, and Y. Shen, 'Synergistic Coupling between $Li_{6.25}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$ and Poly(vinylidene fluoride) Induces High Ionic Conductivity, Mechanical Strength, and Thermal Stability of Solid Composite Electrolytes' *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 13779-13785 (2017)
35. 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).
36. T. Tang, J. Zhang, Q. Cheng, Y.-Y. Han, and C.K. Chan, 'Composite Polymer Electrolytes with $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Garnet-Type Nanowire as Ceramic Fillers: Mechanism of Conductivity Enhancement and Role of Doping and Morphology' *ACS Appl. Mater. Interf.*, **9**, 21773-21780 (2017).
37. Y. Zhao, Y. Ding, Y. Li, L. Peng, H.R. Byon, J.B. Goodenough, and G. Yu, 'A Chemistry and Material Perspective on Lithium Redox Flow Batteries towards High-Density Electrical Energy Storage' *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7968-7996 (2015).
38. J. Zheng, M. Tang, and Y.-Y. Hu, 'Lithium Ion Pathway within $Li_7La_3Zr_2O_{12}$-Polyethylene Oxide Composite Electrolytes' *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **55**, 12538-12542 (2016).
39. W. Liu, S.W. Lee, D. Lin, F. Shi, S. Wang, A.D. Sendek, and Y. Cui, 'Enhancing Ionic Conductivity in Composite Polymer Electrolytes with Well-Aligned Ceramic Nanowires' *Nature Energy*, **2**, 17035 (2017).
40. K.(K.) Fu, Y. Gong, J. Dai, A. Gong, X. Han, Y. Yao, C. Wang, Y. Wang, Y. Chen, C. Yan, Y. Li, E.D. Wachsman, and L. Hu, 'Flexible, Solid-State, Ion-Conducting Membrane with 3D Garnet Nanofiber Networks for Lithium Batteries' *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **113**, 7094-7099 (2016)
41. D. Lin, P.Y. Yuen, Y. Liu, W. Liu, N. Liu, R.H. Dauskardt, and Y. Cui, 'A Silica-Aerogel-Reinforced Composite Polymer Electrolyte with High Ionic Conductivity and High Modulus' *Adv. Mater.*, **30**, 1802661 (2018).
42. S. Wang, Q.X. Shi, Y.S. Ye, Y. Wang, H.Y. Peng, Z.G. Xue, X.L. Xie, and Y.W. Mai, 'Polymeric Ionic Liquid-Functionalized Mesoporous Silica Nanoplates: A New High-Performance Composite Polymer Electrolyte for Lithium Batteries' *Electrochim. Acta*, **245**, 1010-1022 (2017).
43. W. Liu, D. Lin, J. sun, G. Zhou, and Y. Cui, 'Improved Lithium Ionic Conductivity in Composite Polymer Electrolytes with Oxide-Ion Conducting Nanowires' *ACS Nano*, **10**, 11407-11413 (2016).
44. X. Zhang, J. Xie, F. Shi, D. Lin, Y. Liu, W. Liu, A. Pei, Y. Gong, H. Wang, Y. Xiang, and Y. Cui, 'Vertically

Aligned and Continuous Nanoscale Ceramic-Polymer Interfaces in Composite Solid Polymer Electrolytes for Enhanced Ionic Conductivity' *Nano Lett.*, **18**, 3829-3838 (2018).
45. X. Tao, Y. Liu, W. Liu, G. Zhou, J. Zhao, D. Lin, C. Zu, O. Sheng, W. Zhang, H.-W. Lee, and Y. Cui, 'Solid-State Lithium-Sulfur Batteries Operated at 37°C with Composites of Nanostructured $Li_7La_3Zr_2O_{12}$/Carbon Foam and Polymer' *Nano Lett.*, **17**, 2967-2972 (2017).
46. K. Takeda, 'Progress and Perspective of Solid-State Lithium Batteries' *Acta Mater.*, **61**, 759-770 (2013).
47. J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, K. Takeda, and Y. Tateyama, 'Space-Charge Layer Effect at Interface between Oxide Cathode and Sulfide Electrolyte in All-Solid-State Lithium-ion Battery' *Chem. Mater.*, **26**, 4248-4255 (2014).
48. X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, and Q. Zhang, 'Towards Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Lithium Batteries: A Review' *Chem. Rev.*, **117**, 10403-10473 (2017).