

상온에서 작동되는 전고체전지 용 PEO/PPC 기반의 복합 고체 전해질

신소현 · 김성훈 · 조용현 · 안 옥*

순천향대학교 에너지시스템학과

(2022년 4월 28일 접수 : 2022년 6월 8일 수정 : 2022년 6월 22일 채택)

PEO/PPC based Composite Solid Electrolyte for Room Temperature Operable All Solid-State Batteries

Sohyeon Shin, Sunghoon Kim, Younghyun Cho, and Wook Ahn*

Department of Energy Systems Engineering, Soon Chun Hyang University, Asan, 31538, Korea

(Received April 28, 2022 : Revised June 8, 2022 : Accepted June 22, 2022)

초 록

전고체전지의 상용화를 위해서는 상온에서 작동이 가능한 고체전해질 개발이 필수적이며 이온전도도가 높은 물질을 채택하여 전고체전지를 제조해야 한다. 따라서, 기존의 옥사이드 계열의 고체의 이온전도도를 높이기 위하여 이중원소가 도핑된 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)를 필러소재(Al, Nb-LLZO)로 사용하였으며, 상온에서 작동이 가능하도록 Poly(ethylene oxide)/Poly(propylene carbonate) (PEO/PPC) 기반의 가넷형 무기계 고체고분자 전해질을 제조하였다. 이원금속 원소를 도핑한 가넷형 무기계 필러와 PEO/PPC (1:1 비율로 섞인) 고분자를 1:2.4의 비율로 균일하게 교반하여 전해질을 합성해 상온과 60 °C에서 전고체 전지의 전기학적 성능을 분석하였다. 제조한 복합 전해질은 이원금속의 도핑으로 인하여 이온전도도가 향상되었으며, PEO 단독으로 사용하는 전해질보다 PPC를 1:1로 첨가하였을 때 이온전도도 향상을 도와 60 °C 뿐만 아니라 상온에서 전고체 전지의 용량과 용량 유지율이 개선되었음을 확인하였다.

Abstract : For the commercialization of all-solid-state batteries, it is essential to develop a solid electrolyte that can be operable at room temperature, and it is necessary to manufacture all-solid-state batteries by adopting materials with high ionic conductivity. Therefore, in order to increase the ionic conductivity of the existing oxide-based solid, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) doped with heterogeneous elements was used as a filler material (Al and Nb-LLZO). An electrolyte with garnet-type inorganic filler doped was prepared. The binary metal element and the polymer mixture of poly(ethylene oxide)/poly(propylene carbonate) (PEO/PPC) (1:1) are uniformly manufactured at a ratio of 1:2.4, The electrochemical performance was tested at room temperature and 60 °C to verify room temperature operability of the all-solid-state battery. The prepared composite electrolyte shows improved ionic conductivity derived from co-doping of the binary elements, and the PPC helps to improve the ionic conductivity, thereby increasing the capacity of all-solid-state batteries at room temperature as well as 60 °C. It was confirmed that the capacity retention rate was improved.

Keywords : Garnet-Type Inorganic Electrolyte, Polyethylene Oxide, Polypropylene Carbonate, Composite Electrolyte, All Solid-State Batteries

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

1. 서 론

리튬 이차전지는 현재 가장 많이 사용되고 있는 에너지 저장장치이다. 상용되고 있는 리튬 이차전지에는 액체 유기 전해질을 사용한다. 이는 저장용량이 크고, 에너지 밀도가 높으며, 사용 수명이 길지만 액체 전해질을 사용함으로써 누출 가능성이 있고 휘발되기 쉬우며 이로 인해 내부 단락이 일어나 전기화학적으로 불안정하다. 그리고 배터리 폭발과 같은 안전성 문제가 있고 독성이 높아 배터리 폐기시 환경적인 문제도 있다.¹⁾ 이런 문제 때문에 개발되고 있는 것이 차세대 배터리이다. 그중 액체 전해질을 고체 전해질로 대체하는 방법이 개발되고 있다.^{2,3)} 고체 전해질은 음극에 리튬 금속을 사용할 수 있어 전지의 에너지 밀도를 높일 수 있고 누액 염려가 없어 신뢰성이 높다. 또한, 다양한 모양과 디자인을 갖는 전지 제조가 가능하고 분리막이 필요 없어 저비용으로 전지 제조가 가능하다.⁴⁾

고체 전해질에는 대표적으로 고체 고분자 전해질, 세라믹 전해질, 복합 고체 전해질이 있다. 세라믹 전해질은 높은 이온 전도도(10^{-3} – 10^{-2} S cm⁻¹)를 가지고 전기화학적으로 안정성이 높고 기계적 강도가 크다. 그러나 딱딱하고 잘 깨지며 전극과의 계면 접촉이 좋지 않다.⁵⁾ 고체 고분자 전해질은 리튬 염이 혼합된 폴리머 매트릭스로 구성되어 우수한 공정 능력, 높은 유연성, 안전성, 전극과 계면 접촉이 좋다. 그러나 낮은 이온 전도도($< 10^{-4}$ S cm⁻¹)와 열적, 전기화학적으로 안정성이 좋지 않고 낮은 기계적 특성으로 리튬 덴드라이트 억제에 있어서 좋지 않다.⁵⁻¹⁰⁾ 고분자 전해질의 이온수송 메커니즘 설명은 PEO기반 전해질이 대표적이다.^{3,11)} PEO 세그먼트의 고티핑이 용매로 작용하고 리튬 염은 PEO매트릭스에 용해된다. 높은 이온전도성을 얻기 위해서는 고분자의 유리전이온도(T_g)가 상온보다 낮아야 한다.¹²⁾ 하지만 PEO매트릭스 착체에서 O–Li⁺ 사이의 상호작용이 강하기 때문에 일반적으로 결정성이 높으며, 상온 이하에서는 충분한 이온 전도성이 나타나지 않는다.¹³⁾ 그래서 무기물질과 첨가제를 사용해 복합 전해질을 만들어 이온전도도를 향상시킨다. 복합 전해질은 고분자 전해질과 무기계 전해질을 합성해 사용한다. 이는 높은 이온 전도도($> 10^{-4}$ S cm⁻¹), 우수한 유연성 및 전극과의 밀접한 접촉으로 고분자 전해질과 무기계의 장점을 모두 가지고 있다.⁸⁾ 따라서 복합 전해질은 미래의 전고체 리튬 배터리의 전해질 종류 중에 가장 유망한 전해질이다.¹⁴⁾ 복합 전해질은 고분자, 리튬 염, 무기물 필러, 첨가제로 구성된다. 대표적으로 사용되는 고분자는 PEO, PPC, propylene carbonate (PC)가 있다. PPC는 이온 전도도가 높고 전기화학적 안정성 창을 가진 비정질 공중합체이다.

게다가 PPC는 배터리 처리에 있어서 환경오염을 줄일 수 있다.¹⁵⁾ 이때 전해질 PEO와 PPC를 혼합하면 PPC의 비결정성을 이용해 결정화를 효과적으로 줄이고 고체 고분자 전해질의 이온 전도도와 전기화학 안정성 창을 높일 수 있다.^{15,16)} 또한, 친환경적이고 오염되지 않는 새로운 형태의 혼합 고분자 전해질이다. Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI), LiClO₄와 같은 리튬염은 높은 전기화학적 안정성, 우수한 용해성 및 안정적인 고체 전해질 계면 형성을 촉진한다.^{6,12)} 무기물 필러는 대표적으로 가넷형태 LLZO 사용한다. LLZO를 단독으로만 고체 전해질을 만들면 전지 구성시 전극과의 고체-고체 계면을 형성해 높은 계면저항이 발생하게 된다.¹⁷⁾ 하지만 고분자와 LLZO필러를 이용하면 고분자의 결정성을 감소시켜 이온 전도도를 높여준다.^{13,18,19)}

따라서 본 연구에서는 고분자 사슬을 이완시켜 높은 온도뿐만 아니라 상온에서도 안정성과 이온 전도도를 높이고 성능을 향상시키기 위해 LLZO에 Nb, Al을 도핑하고 이를 일정비율로 들어있는 PEO/PPC와 함께 제조하였다.^{20,21)} 복합 전해질의 전기화학적 안정성, 리튬 이동 수에 대해 연구하였다. 또한 LLZO-PEO/PPC 복합 전해질을 이용한 전고체 전지의 안정성 및 전기화학적 성능평가에 대해 조사하였다.

2. 실험

2.1. Al, Nb 도핑된 LLZO 합성 및 특성

2.1.1. Al, Nb-LLZO 합성

Cubic 형태의 Al, Nb-LLZO 나노입자 샘플은 솔(sol)-젤(gel)법을 이용하였다. 전기화학적 시험을 위한 전해질을 제조하기 위해 Nb을 클리브 박스에서 제조 후 시트르산(citric acid)과 질산 리튬, 질산 란타늄, 질산 지르코늄, 알루미늄을 함께 넣고 탈 이온수(DI water)를 섞어 혼합물을 만들었다. 이는 디지털 교반용 핫플레이트를 이용해 약 두 시간동안 200 rpm의 속도로 90 °C 온도에서 균일하게 섞인 상을 얻었다. 염화물, 질산염, 시트르산염의 일부와 같이 불필요한 이온을 제거하기 위해 남아 있는 혼합물을 두번의 하소(calcination)를 통해 파우더 형태로 만들어 Al, Nb이 도핑된 LLZO 얻었다.

2.1.2 Al, Nb-LLZO 특성 분석

Al과 Nb을 도핑한 LLZO 샘플의 결정 구조는 회절 분석법을 통해 제공되었다. X-ray diffraction analysis (XRD)는 5°~60°의 2θ 범위에서 3° min⁻¹의 스캔속도로 수행되었다. 본 실험에서는 LLZO에 도핑한 Nb과 Al 두 물질이 서로 고르게 잘 섞였는지 보기 위하여

결정구조를 보는 XRD를 활용하여 확인하였다. 시료의 표면은 주사전자현미경으로 관찰이 진행하였다. 이를 통하여 Al, Nb-LLZO이 표면에 균일하게 합성되어 있는지 scanning electron microscope (SEM)을 통해 표면 형태를 관찰하였다. Energy dispersive spectroscopy (EDS)은 시료 표면의 성분을 분석할 수 있는 장치로 방출된 특정 X선은 각 물질마다 고유한 에너지 값을 가지게 되고 데이터를 수집하여 정성분석을 할 수 있게 된다. 이러한 방식으로 Al, Nb-LLZO 복합체의 형태적인 분석을 관찰하였다.

2.2 전해질 제조 및 전기화학적 평가

2.2.1 전해질 제조

전해질 제조에 있어 모든 실험 과정은 글러브 박스 (KK-011AS-EXTRA) 안에서 수행하였다. 전해질은 Al, Nb-LLZO/PEO : LiTFSI/Succinonitrile (SN) = 7.5/18 : 1/15로 구성된다(PPC:PEO=1:1). 비율은 이전 선행연구를 통해 고정하여 실험하였다.^{20,21} 먼저 리튬염을 Acetonitrile (ACN)에 녹여 제조했다. 이 용액을 Al, Nb-LLZO 위에 고르게 분산시키기 위해 15 분 정도 교반시켰다. 이후 ACN 10% 포함된 SN을 넣고 10 분 교반시켰다. 이어서 1:1 중량비를 가지는 PEO ($M_w = 4000000$)와 PPC를 첨가시켜 [EO]:[Li]⁺=18:1로 고정시킨다. 잘 섞기 위해 위의 용액을 24시간 동안 교반기로 분산하였다. 결과적으로 얻어진 전해질은 상온에서 polytetrafluoroethylene (PTFE)으로 만든 페트리 접시에 코팅 시켜 24 시간 동안 건조하였다.

2.2.2 전해질 전기화학적 평가

Al, Nb-LLZO-PPC/PEO-LiTFSI-SN으로 이루어진 전해질의 성능과 안정성을 확인하기 위해 cyclic voltammetry (CV)와 electrochemical impedance spectroscopy (EIS)를 사용하였다. 다음의 고체 전해질을 액체 전해질과 비교했을 때 효율이 얼마나 좋은지를 확인하기 위해서 linear sweep voltammetry (LSV)를 이용해 전압을 흘려 주었을 때 언제 산화가 일어나는지를 알아보았다. 고체 전해질이 가지는 큰 문제점은 낮은 온도에서의 작동시켰을 때 안정하지 못해 성능이 떨어진다. 이를 알아보기 위해 고체 전해질 사이에 리튬 금속을 대칭으로 양쪽에 두고 전기화학적 평가를 해 보았다. CV를 통해 산화, 환원반응을 시켰을 때 안정성을 보았고 AC임피던스와 DC 편광의 측정으로 Li(Solid Polymer Electrolytes (SPEs))/Li 셀의 리튬 전이수를 다음 식을 이용해 계산하였다.^{15,16,22}

$$t_{Li^+} = \frac{I_{ss}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{ss} R_{ss})} \quad (1)$$

여기서 I_0 와 I_{ss} 는 초기 및 정상상태 편광전류, R_0 과 R_{ss} 는 초기 및 정상상태의 편광저항을 나타낸다.

2.3 배터리 제조 및 성능 평가

배터리의 아래 부분이 되는 bottom cap 위에 LiFePO₄ (LFP) : Polyvinylidene fluoride (PVDF) : Super P = 8 : 1 : 1로 넣어주었다. 이때 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 용매로 사용하였다. 이후 액체 전해질이나 분리막을 사용하지 않고, 분리막 역할도 하는 고체 전해질 Al, Nb-LLZO-PEO/PPC를 넣어주었다. 전극의 두께와 로딩량은 50 μm 과 0.5 mg cm^{-2} , 고체 전해질의 두께는 130 μm 이다. 그리고 홈 부분이 위로 가도록 가스켓을 놓아주고 리튬 금속을 위에 올린 후 스페이서와 스프링을 차례로 넣은 뒤 뚜껑을 덮어 crimping machine으로 압축해주었다.²³ 이 모든 절차는 글러브 박스 안에서 수행되었다.

합성시킨 전해질의 전기화학적 평가로 안정성을 확인한 후 셀을 만들어 건조시킨 뒤 배터리 테스트 시스템(battery testing system)을 이용하여 제조한 coin cell들을 각 채널에 연결하여 cell test를 통해 specific capacity 및 efficiency에 대한 값을 측정하여 충전, 방전 사이클을 얻었다. 그리고 C-rate 그래프를 실험값에서 도출하였다. 복합 전해질을 사용함으로써 상온에서 좋지 않았던 성능을 얼마나 향상시켰는지 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 파우더 형태의 LLZO와 Al, Nb를 혼합해서 만든 합성물의 XRD패턴의 측정 결과이다. 다음과 같은 분말 회절 패턴 데이터 베이스 표에는 이미 알

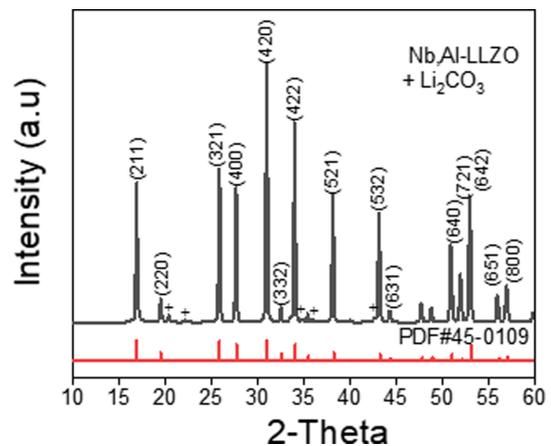


Fig. 1. XRD pattern of Al/Nb doped LLZO.

려진 물질에 대한 결정상 정보를 모아 놓은 것으로 결정학적 정보와 회절 패턴의 피크 정보들이 있다. 따라서 Al^{3+} 과 Nb^{5+} 이 도핑된 LLZO의 XRD는 상세한 평면과 일치하는 피크를 가지고 이러한 피크는 표준 입방 가넷 회절 패턴(PDF#45-0109)과 비교하여 입방 La3d 대칭 형성과 일치한다. Al^{3+} 과 Nb^{5+} 2 개의 이

온은 LLZO 및 탄산 리튬(Li_2CO_3)이 포함된 일부 작은 불순물 피크에 영향을 미치지 않았다.

Al, Nb과 LLZO 나노입자의 형태와 동질성을 확인하기 위해 SEM과 EDS를 실시하였다. Fig. 2는 SEM을 통해 Al, Nb-LLZO 표면의 형태를 보여준다. 표면의 모양이 불균일하고 서로 붙으려는 경향이 있고

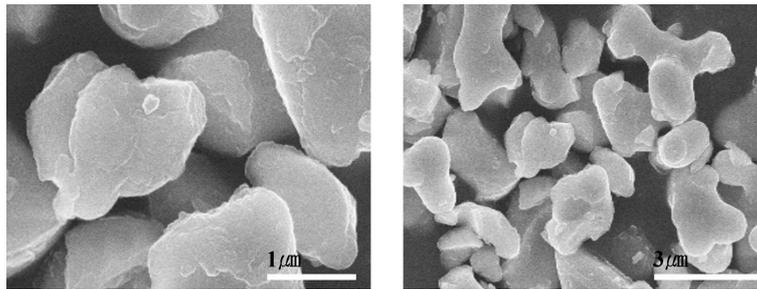


Fig. 2. SEM images of Al and Nb-LLZO.

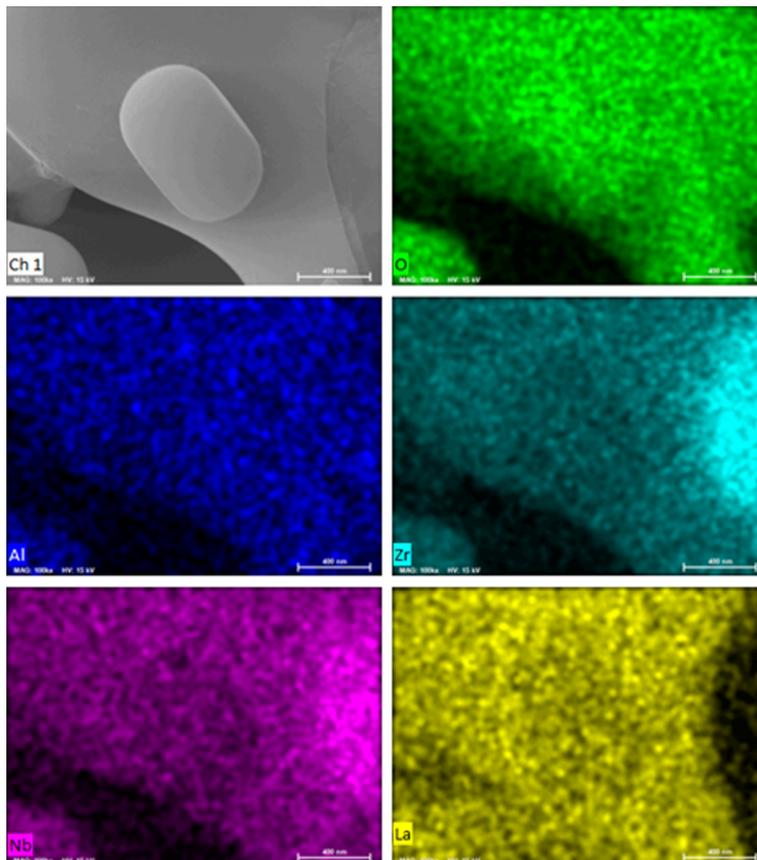


Fig. 3. EDS results of Al/Nb doped LLZO.

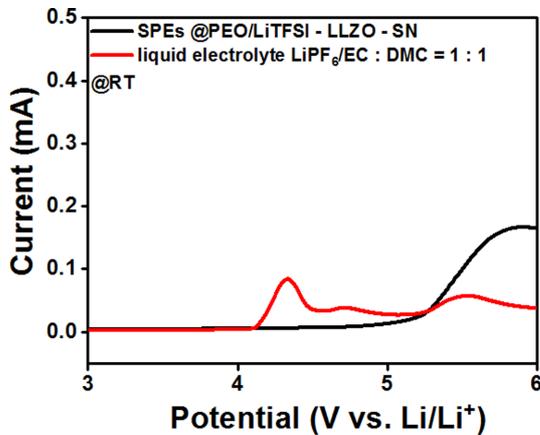


Fig. 4. Electrochemical reactions between liquid electrolytes and PEO-LLZO at room temperature.

입자 하나의 크기는 대략 $1\ \mu\text{m}$ 정도이다.

Fig. 3은 EDS elemental mapping을 통해 Al, Nb-LLZO 나노입자 파우더 표면의 구성 요소들의 분포를 보여준다. O, La, Zr, Al 및 Nb이 모두 잘 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 더 높은 이온 전도도를 얻기 위해 Li^+ 내부에 Al^{3+} 을 도핑해 공극을 생성하여 이온 전도율을 높인다. 또한, Li^+ 농도를 크게 만들기 위해 Zr^{4+} 내부에 Nb^{5+} 을 도핑하였다.⁶⁾ 이처럼 이중으로 도핑된 LLZO는 단일 Al, Nb 도핑 또는 순수 LLZO에 비해 고밀도이며 더 나은 이온 전도율을 얻을 수 있다.

Al, Nb-LLZO와 PEO/PPC 고분자에 리튬염 LiTFSI와 첨가제 SN을 합성하여 새로운 전고체 전해질을 만들었다. 주로 사용되는 액체 전해질은 LiPF_6 리튬염을 Ethylene carbonate : Dimethyl carbonate (EC : DMC) (1 : 1, vol%) 용매 비율로 사용하였다. Fig. 4는 전고체 전해질과 액체 전해질, 2종류 전해질에서의 LSV 결과이다. 전고체 전해질은 상온에서 성능이 좋지 않기 때문에 작동온도를 상온으로 하였다. LLZO 전해질이 문제를 가지는 온도에서 어떠한 성능을 보이는지 액체 전해질과 비교하여 결과를 확인했다. 액체 전해질은 대략 4.3 V에서 산화되었고 전고체 전해질은 대략 5.4 V에서 산화되기 시작한다. 시간이 지나면서 보이는 전압 변화는 액체 전해질보다 전고체 전해질을 사용할 때 더 높은 전압에서 사용이 가능하고 성능이 좋으며 안정하다.

상온에서 다음의 전고체 전해질의 안정성을 평가하기 위해 LSV와 CV를 사용하여 Li/SPEs/Li의 형태로 양쪽을 리튬 금속으로 대칭으로 두었을 때 반응을 조사하였다. Fig. 5는 산화-환원시켰을 때 리튬 충-방전으로

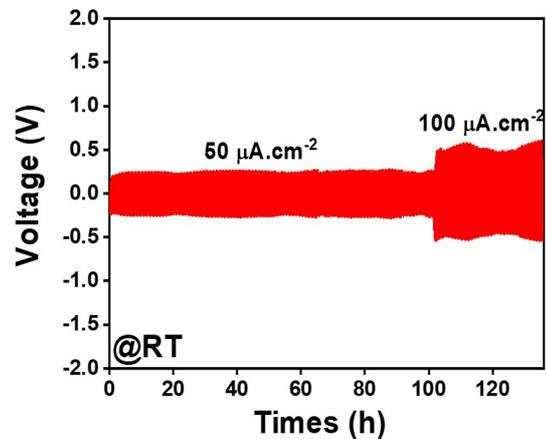


Fig. 5. Symmetric Li stripping/deposition test of Li/SPEs/Li cell at room temperature.

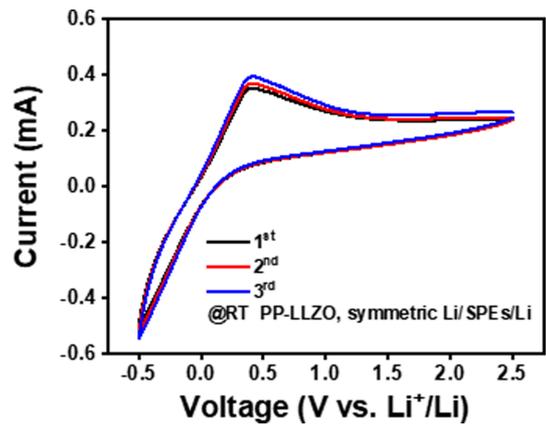


Fig. 6. CV curves of Li/SPEs/Li at room temperature.

분해반응이 일어나면서 시간이 지남에 따라 전압이 변화한다. 100 시간일 때 전압이 증가하는데 이는 과충전으로 인해 발생하게 된다. 100 시간 동안 $-0.15\sim 0.15\ \text{V}$ 로 $50\ \mu\text{A}\ \text{cm}^{-2}$ 의 전류밀도에서 속도 안정성을 보이고 100 시간이 넘어가면 $-0.5\sim 0.5\ \text{V}$ 로 $100\ \mu\text{A}\ \text{cm}^{-2}$ 의 전류밀도를 갖는다. 상온에서 전고체 전해질 사용시 100 시간이라는 긴 시간 동안 작은 전압차를 가지며 안정적인 충-방전이 일어나는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 제조된 전해질의 전압-전류 결과이다. 가역적인 전기화학적 반응의 주사 속도는 세 번의 과정에서 사이클의 차이가 별로 없다는 것을 확인할 수 있다. 그리고 전류의 최대 전압에서의 전류의 값이 변수를 제거하고 보면 거의 비슷하다는 것을 볼 수 있다. 결과적으로 상온에서 전고체 전해질의 전기화학적 반응은 안정하다.

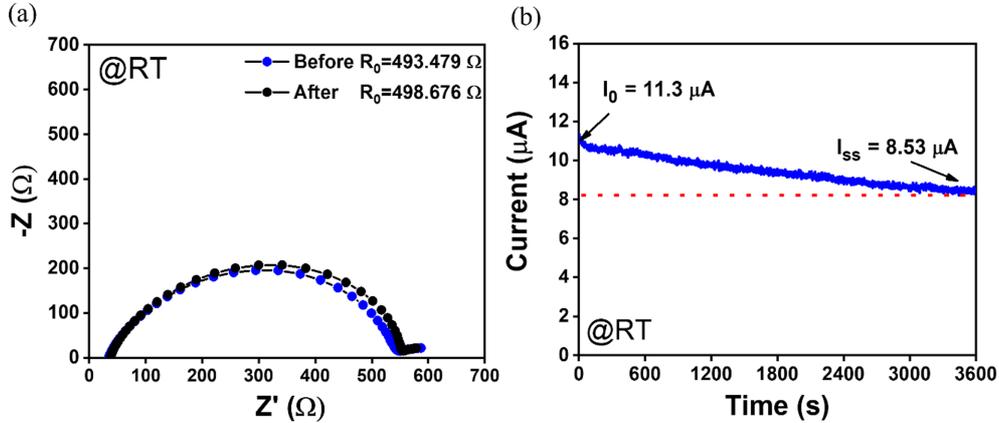


Fig. 7. Lithium transference number of PP-LLZO electrolyte at room temperature: (a) AC impedance and (b) DC polarization.

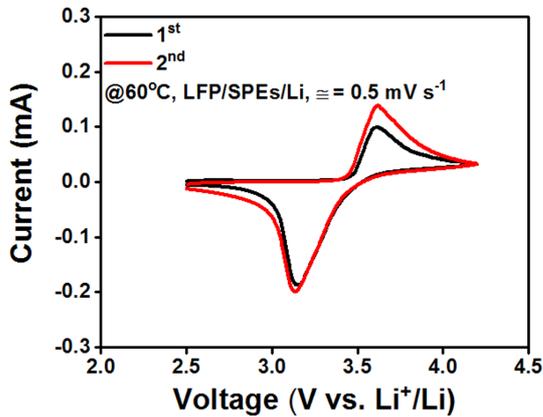


Fig. 8. CV curves of LFP/Al, Nb-LLZO-PEO, PPC/Li at 60 °C.

전고체 전해질 Al, Nb-LLZO PEO, PPC를 사용하여 전기화학적 임피던스 분광법으로 저항과 리튬이 전이 수를 측정하였다. Fig. 7은 상온에서 교류 임피던스(AC impedance)와 직류 편광(DC polarization) 측정을 통해 얻은 Li/SPEs/Li의 그래프이다. Fig. 7(a)는 약 30 Ω에서 시작하는데 이 값은 셀에 대한 전체 저항 값이다. R_0 , R_{ss} 는 초기상태, 정상상태에서의 편광 저항을 나타낸다. $R_0=493.479 \Omega$, $R_{ss}=498.676 \Omega$ 값으로 이 둘의 변화 차이가 별로 없다는 것을 확인할 수 있다. Fig. 7(b)는 저항 값에 따라 전류의 변화를 측정하였다. I_0 , I_{ss} 는 초기상태, 정상상태에서의 편광전류를 나타내고 $I_0=11.3 \mu\text{A}$, $I_{ss}=8.35 \mu\text{A}$ 값이 나타난다. 상온에서의 리튬 전이 수는 0.58로 구해진다.

Al, Nb 도핑된 LLZO 전해질을 만들고 XRD, SEM 및 EDS mapping으로 표면적 특성을 확인한

후 전기화학적 시험을 통해 전해질의 안정성을 확인했다. Fig. 8은 Al, Nb-LLZO-PEO, PPC의 전해질을 LFP와 리튬 금속을 전극으로 이용해 만든 전지의 작동 전극 전압을 시간에 따라 변화시키며 60 °C에서 전류를 측정하였다. 전압을 가한 뒤 변화는 3.5 V에서 시작되었다. 양극에서 산화가 되기 시작하였고 4.3 V에서 끝난 뒤 전압이 감소하기 시작하면서 3.5 V에서 반대 반응이 일어나면서 환원된다. 전고체 전해질을 이용한 전지는 높은 온도에서도 안정하다는 결과를 보여준다.

높은 유연성 및 열적·전기화학적 안정성이 우수한 LiTFSI 필러와 첨가제 SN을 사용해 리튬이온수송에 더 유리하게 해주 이온 전도도가 높아진다. 따라서 PEO, PPC/LiTFSI-LLZO-SN의 복합체가 전고체 배터리의 전기화학 성능을 향상시킨다는 것을 알 수 있다. 합성시킨 복합 전해질을 이용한 전지를 60 °C, 상온에서 조사해 온도가 배터리 성능에 미치는 영향을 확인했다. Fig. 9는 100 cycle 동안 상온과 60 °C에서의 충, 방전 성능을 보여준다. 테스트과정에서 전극과 전해질 사이의 접점 저항이 활성화 사이클을 감소하는데 이는 저온에서 전해질과 전극 사이의 높은 인터페이스 저항 때문이다. 이 문제를 해결하기 위해 SN을 첨가제로 사용하였다. Fig. 9(a)는 100 cycle 동안 상온에서의 C-rate 성능을 보여준다. 첫 번째 사이클에서 용량은 121.2mAh g^{-1} , 100 cycle에서의 용량은 108.1mAh g^{-1} 로 용량유지율은 89.2%로 나타난다. Fig. 9(c)는 60 °C일 때 결과로 첫 번째 사이클에서의 용량은 165.2mAh g^{-1} , 100 cycle에서의 용량은 136.6mAh g^{-1} 로 용량유지율은 약 82%로 나타난다. Fig. 9(b,d)는 충, 방전 곡선으로 상온에서 용량이 높은 온도일 때 보다 작지만 최대 용량의 차이가 많이 나지 않고 40 번을 구동시켰을 때 전압에 따른 용량이 많이 떨어

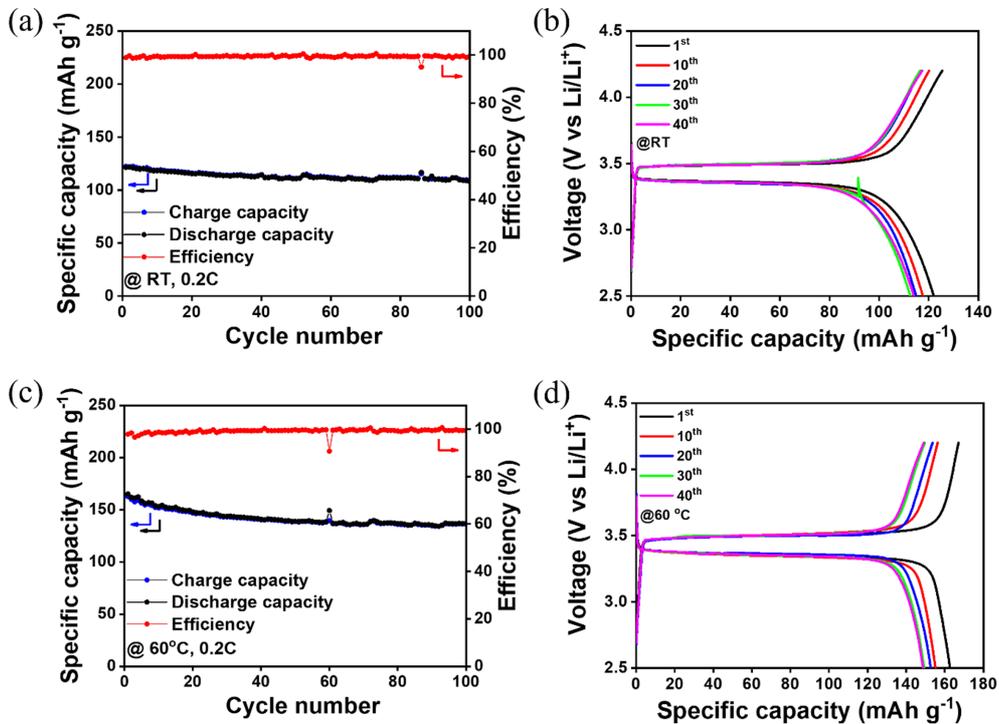


Fig. 9. Battery performance of LFP/Al, Nb-LLZO-PEO, PPC/Li: (a) long-term cycles and (b) Galvanostatic charge/discharge plateau of long-term cycle test at room temperature and (c) long-term cycles and (d) Galvanostatic charge/discharge plateau of long-term cycle test at 60 °C.

지지 않았다. 결과적으로 상온에서 배터리 성능이 좋아짐을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 상온에서 높은 용량과 안정성을 가진 전고체 배터리를 생산하기 위해 높은 이온 전도율, 우수한 전기화학 성능을 제공하는 고분자 전해질을 합성했다. 다음과 같은 전고체 배터리를 만들기 위해서 리튬염 LiTFSI와 첨가제 SN을 포함한 LLZO-PEO/PPC 복합 전해질을 제조하였다. XRD와 SEM, EDS 결과로부터 PEO/PPC-LLZO에 Al과 Nb이 잘 합성되어 표면에 균일하게 분산되어 있음을 확인했다. Al, Nb을 합성하여 공극을 생성해 이온 전도율을 높인다는 것을 알 수 있었고 높은 전압 분해를 보였다. 이후 제조한 전해질의 안정성을 알아본 뒤 전지를 만들었다. 연구에서 제조된 전해질을 이용한 전지의 전기화학적 충/방전 실험결과는 상온과 60 °C에서 실험을 진행하였다. 상온에서 최대 용량 124.9 mAh g⁻¹, 최저 용량 108.1 mAh g⁻¹이고 60 °C에서 최대 용량 165.2 mAh g⁻¹, 최저 용량 136.6 mAh g⁻¹이 나타났다. 상온일 때 용량유

지율은 89.2%, 60 °C일 때 용량유지율은 82%로 복합 전해질을 사용하여 만든 전지는 상온에서도 높은 용량을 가지고 용량유지율 또한 높게 나타났다.

Acknowledgments

This result was supported by “Regional Innovation Strategy (RIS)” through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (MOE) (2021RIS-004), and also supported by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Science, ICT & Future Planning (NRF-2020R1C1C1010493).

References

1. F. A. G. Daza, M. R. Bonilla, A. Llordés, J. Carrasco, and E. Akhmatkaya, Atomistic insight into ion transport and conductivity in Ga/Al-substituted Li₇La₃Zr₂O₁₂ solid electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 753 (2018).
2. K. Heo, J. Im, J.-S. Lee, J. Jo, S. Kim, J. Kim, and J.

- Lim, High-rate blended cathode with mixed morphology for all-solid-state Li-ion batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **11**, 282 (2020).
3. B.-H. Choi, H. T. Jun, E. J. Yi and H. Hwang, Effect of Fe and BO₃ Substitution in Li_{1+x}Fe_xTi_{2-x}(PO₄)_{3-y}(BO₃)_y glass electrolytes, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **24**, 52 (2021).
 4. C.-L. Tsai, Q. Ma, C. Dellen, S. Lobe, F. Vondahlen, A. Windmüller, D. Grüner, H. Zheng, S. Uhlenbruck, and M. Finsterbusch, A garnet structure-based all-solid-state Li battery without interface modification: Resolving incompatibility issues on positive electrodes, *Sustain. Energy Fuels*, **3**, 280 (2019).
 5. S. Li, S. Q. Zhang, L. Shen, Q. Liu, J. B. Ma, W. Lv, Y. B. He, and Q. H. Yang, Progress and perspective of ceramic/polymer composite solid electrolytes for lithium batteries, *Adv. Sci.*, **7**, 1903088 (2020).
 6. X. Tao, Y. Liu, W. Liu, G. Zhou, J. Zhao, D. Lin, C. Zu, O. Sheng, W. Zhang, and H.-W. Lee, Solid-state lithium-sulfur batteries operated at 37 °C with composites of nanostructured Li₇La₃Zr₂O₁₂/carbon foam and polymer, *Nano Lett.*, **17**(5), 2967 (2017).
 7. Z. Xue, D. He, and X. Xie, Poly (ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 19218 (2015).
 8. V. Thangadurai, S. Narayanan, and D. Pinzaru, Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 4714 (2014).
 9. C. Wang, T. Wang, L. Wang, Z. Hu, Z. Cui, J. Li, S. Dong, X. Zhou, and G. Cui, Differentiated lithium salt design for multilayered PEO electrolyte enables a high-voltage solid-state lithium metal battery, *Adv. Sci.*, **6**(22), 1901036 (2019).
 10. J. S. Han, H. Yu, and J.-K. Kim, Electrochemical performance of rechargeable lithium battery using hybrid solid electrolyte, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **24**(4), 100 (2021).
 11. J. Lee, K. Heo, Y.-W. Song, D. Hwang, M.-Y. Kim, H. Jeong, D.-C. Shin, and J. Lim, Degradation of all-solid-state lithium-sulfur batteries with PEO-based composite electrolyte, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **13**(2), 199 (2022).
 12. W. Gorecki, M. Jeannin, E. Belorizky, C. Roux, and M. Armand, Physical properties of solid polymer electrolyte PEO (LiTFSI) complexes, *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 6823 (1995).
 13. P. Yao, H. Yu, Z. Ding, Y. Liu, J. Lu, M. Lavorgna, J. Wu, and X. Liu, Review on polymer-based composite electrolytes for lithium batteries, *Front. Chem.*, **7**, 522 (2019).
 14. J. Kim, J. Oh, J. Y. Kim, Y.-G. Lee, and K. M. Kim, Recent progress and perspectives of solid electrolytes for lithium rechargeable batteries, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **22**(3), 87 (2019).
 15. L. Zhu, J. Li, Y. Jia, P. Zhu, M. Jing, S. Yao, X. Shen, S. Li, and F. Tu, Toward high performance solid-state lithium-ion battery with a promising PEO/PPC blend solid polymer electrolyte, *Int. J. Energy Res.*, **44**(13), 10168 (2020).
 16. L. Zhu, P. Zhu, S. Yao, X. Shen, and F. Tu, High-performance solid PEO/PPC/LLTO-nanowires polymer composite electrolyte for solid-state lithium battery, *Int. J. Energy Res.*, **43**(9), 4854 (2019).
 17. D. O. Shin, K. Oh, K. M. Kim, K.-Y. Park, B. Lee, Y.-G. Lee, and K. Kang, Synergistic multi-doping effects on the Li₇La₃Zr₂O₁₂ solid electrolyte for fast lithium ion conduction, *Sci. Rep.*, **5**, 18053 (2015).
 18. L. J. Miara, W. D. Richards, Y. E. Wang, and G. Ceder, First-principles studies on cation dopants and electrolyte/cathode interphases for lithium garnets, *Chem. Mater.*, **27**(11), 4040 (2015).
 19. M. J. Lee, J. Y. Kim, J. Oh, J. M. Kim, K. M. Kim, Y.-G. Lee, and D. O. Shin, Study on electrochemical performances of PEO-based composite electrolyte by contents of oxide solid electrolyte, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **21**(4), 80 (2018).
 20. V. T. Luu, Q. H. Nguyen, M. G. Park, H. L. Nguyen, M.-H. Seo, S.-K. Jeong, N. Cho, Y.-W. Lee, Y. Cho, S. N. Lim, Y.-S. Jun, and W. Ahn, Cubic garnet solid polymer electrolyte for room temperature operable all-solid-state-battery, *J. Mater. Res. Technol.*, **15**, 5849 (2021).
 21. Q. H. Nguyen, V. T. Luu, H. L. Nguyen, Y.-W. Lee, Y. Cho, S. Y. Kim, Y.-S. Jun, and W. Ahn, Li₇La₃Zr₂O₁₂ garnet solid polymer electrolyte for highly stable all-solid-state batteries, *Front. Chem.*, **8**, 619832 (2021).
 22. K.-C. Kim and S.-W. Ryu, Synthesis of self-doped poly(PEGMA-co-BF₃LiMA) electrolytes and effect of PEGMA molecular weight on ionic conductivities, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **15**(4), 230 (2012).
 23. K. Rhodes, R. Meisner, Y. Kim, N. Dudney, and C. Daniel, Evolution of phase transformation behavior in Li(Mn_{1.5}Ni_{0.5})O₄ cathodes studied by in situ XRD, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A890 (2011).