

고체전해질과 양극의 계면 열화 반응

김재현[†]

국민대학교 신소재공학부, 서울특별시 성북구 정릉로 77
(2024년 7월 30일 접수, 2024년 7월 30일 수정, 2024년 8월 13일 채택)

Interfacial Degradation Reaction between Cathode and Solid Electrolyte in All-Solid-State Batteries

Jae-Hun Kim[†]

School of Materials Science and Engineering, Kookmin University, Seoul 02707, Republic of Korea
(Received July 30, 2024; Revised July 30, 2024; Accepted August 13, 2024)

The need for efficient and sustainable energy storage solutions has emerged due to a rapidly increasing energy demand and growing concerns about environmental issues. Among various energy storage methods, lithium secondary batteries are widely used in a variety of electronic devices such as smartphones, laptops, electric vehicles, and large-scale power storage systems due to their high energy density, long lifespan, and cost competitiveness. Recently, all-solid-state batteries (ASSBs) have attracted great attention because they can reduce the risk of fire associated with liquid electrolytes. Additionally, using high-capacity alternative anodes and cathodes in ASSBs can enhance energy density. However, ASSBs that use solid electrolytes experience a degradation in their electrochemical performances due to resistance at solid-solid interfaces. These interfaces can also result in poor physical contact and the presence of products formed from chemical and electrochemical reactions. Solving this interface problem is a critical issue for the commercialization of ASSBs. This review summarizes interfacial reactions between the cathode and solid electrolyte, along with research aimed at improving these interactions. Future development directions in this field are also discussed.

Keywords: Interfacial reaction, Cathode, Solid electrolyte, All-solid-state battery

1. 서론

급격히 증가하는 에너지 수요와 환경 문제에 대한 우려가 커지면서 효율적이고 지속 가능한 에너지 저장 솔루션의 필요성이 대두되고 있다. 여러 에너지 저장 방법 중에 전기화학 산화환원 반응을 이용하는 이차전지가 큰 주목을 받고 있다. 이 중 리튬이차전지는 높은 에너지 밀도와 긴 수명, 가격 경쟁력 등의 장점을 지니고 있어, 스마트폰, 노트북 등 다양한 전자기기와 전기자동차, 대용량 전력저장장치 등에 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 배경 속에서 리튬이차전지는 지속 가능한 에너지 미래를 위한 핵심 기술로 자리매김하고 있으며, 그 필요성은 날로 증대되고 있다. 최근 전기차의 생산 증

대, 재생에너지의 확대, 스마트 기기의 발전 등으로 인해 더욱 향상된 성능과 안전성을 요구받고 있다. 리튬 이차전지(Li secondary battery)는 전기에너지를 화학에너지 형태로 저장하고 필요할 때 다시 전기에너지로 변환하는 재충전 가능한 전지이다 [1-3]. 이차전지란 여러 번 충전과 방전을 반복할 수 있는 전지를 의미하며, 음극과 양극에서의 산화환원 반응과 전해질에서의 리튬이온의 이동을 통해 이러한 과정이 이루어진다. 최근 리튬이차전지는 시장의 요구를 충족시키기 위해 에너지밀도를 높여 전기차의 주행 거리를 늘리고, 충전 속도를 향상시켜 사용자 편의성을 증대시키며, 안정성을 강화하여 안전 사고를 예방하는 등의 방향으로 개발이 진행되고 있다.

에너지밀도를 향상시키기 위해서는 이차전지의 부피당/중량당 저장할 수 있는 에너지의 양을 증가시켜야 하는데 이를 위해서는 고용량 양극과 음극 소재의 개발이

[†]Corresponding author: jaehunkim@kookmin.ac.kr
김재현: 교수

필요하다. 양극의 경우 니켈 함량이 높은 소재 개발을 통하여 진행하고 있고, 음극 또한 리튬금속 및 리튬합금형 소재(실리콘, 주석, 인 등)에 대한 연구가 활발히 진행 중이다 [4-6]. 충전 속도의 향상을 위해 빠르게 반응할 수 있는 소재의 개발, 나노구조 및 소재의 도입, 전도성 소재를 이용한 전극 표면 개질 등의 연구가 진행되고 있다. 또한 리튬이차전지의 안전성은 현재 큰 문제 중의 하나이다. 리튬이차전지의 화재는 자주 발생하고 있고, 이는 전극 및 전해질에서의 화학/전기화학 반응이 일어날 때 과열, 과충전 및 내부 단락이 일어날 수 있고, 발생한 열은 유기 액체전해질의 연소와 함께 화재의 가속화 및 폭발까지 야기시킬 수 있다 [7,8]. 화재를 방지하기 위하여 신규 소재 도입 및 기존 소재의 개질, 전지 관리 시스템의 개발, 전지의 구조 설계 등이 도입되고 있다.

최근 리튬이차전지의 성능을 획기적으로 개선시킬 수 있는 새로운 차세대 전지 시스템에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 전고체 이차전지는 이중 하나로 기존 유기 액체 전해질을 무기 고체 전해질로 대체하여 모든 요소를 고체 소재로 구성하는 전지를 지칭한다. 전지는 전극 양단의 전위차를 이용하여 전자 및 이온이 이동할 수 있게 하는 장치로 전지 내부의 전해질을 통한 이온의 이동은 필수적이다. 이온의 이동을 위한 매질로는 유기액이 주로 사용되어 왔으나 최근 이온전도도를 크게 향상시킨 황화물 및 산화물 소재의 개발에 따라 전고체 이차전지의 도입 가능성이 커지고 있는 상황이다. 고체 전해질의 도입으로 액체 전해질에서 발생할 수 있는 발열 및 화재의 가능성을 낮출 수 있고, 고용량 대체 음극과 양극의 사용으로 에너지 밀도의 향상 또한 가능하여 이차전지 산업계와 학계의 많은 관심을 받고 있고, 관련 연구 또한 활발히 진행 중이다 [9-20].

전고체 이차전지는 고체 전해질의 도입으로 에너지 밀도 및 안전성의 향상을 도모할 수 있으나, 고체 소재의 도입에 의한 문제점도 많이 발생하고 있다. 액체 전해질의 경우, 고체 전극소재와의 계면을 쉽게 형성시켜 리튬 이온의 교환 및 산화환원 반응을 진행할 수 있다. 하지만 고체 전해질의 경우, 분말 형태의 고체 전해질과 전극 소재의 계면을 형성시키기 위해 소재 분말을 혼합하고 압력을 가하거나 온도를 높여 접촉 면적을 높일 필요가 있다. 이렇게 인공적으로 긴밀한 전해질과 전극소재 사이의 계면을 형성시킨 상태에서도 액체 전해질을 사용할 때 보다 여전히 높은 계면저항을 나타내고, 계면에서 화학/전기화학 부반응이 발생하며 전극과 전해질 소재의 열화가 발생한다. 전극 및 전해질 소재의 열화는 전지의 용량, 수명, 속도 특성 등의 저하로 이어지게 된다. 본 총설에서는 고체 전해질과 양극 계면의

반응에 대해 이해하고 이를 해결하기 위한 연구 결과에 대해 소개하고, 앞으로의 고체 전해질 개발 방향에 대해 논의하고자 한다.

2. 양극 소재와 고체 전해질의 계면 반응

2.1 전해질의 전기화학 안정 영역 및 계면층의 형성

이차전지는 음극과 양극에서의 가역적인 산화환원 반응에 의해 충전과 방전이 진행된다. 전해질은 양 전극 사이에서 이온을 수송하는 역할과 전자의 이동을 차단하는 역할을 동시에 수행해야 한다. 따라서 전해질은 음극 또는 양극의 전기화학 반응에 참여하면 안된다. 방전 시 음극(anode)에서는 산화 반응이 발생하는데, 환원제의 역할을 한다. 이 때 음극의 전기화학 포텐셜(electrochemical potential, Fermi energy)이 전해질의 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)보다 높으면 전해질의 환원이 발생한다. 전해질의 환원 반응에 의해 음극 표면에는 solid electrolyte interphase (SEI)가 형성된다. 같은 원리로 양극(cathode)의 전기화학 포텐셜이 전해질의 highest occupied molecular orbital (HOMO)보다 낮으면 산화가 발생한다. 이러한 산화 반응에 의해 cathode electrolyte interphase (CEI)가 양극 표면에 형성된다. 전해질의 LUMO와 HOMO의 에너지 차이는 열역학적으로 전해질이 분해되지 않는 전기화학 안정 영역(electrochemical stability window)을 의미한다 [1]. 만약 전해질의 분해 반응이 느리다면 이러한 안정영역은 확대될 수 있고, 음극과 양극 계면에 형성된 SEI/CEI층이 계면에서 리튬이온과 전자의 이동을 방해할 수 있다면 역시 안정영역을 확대할 수 있다. 이러한 SEI/CEI층의 형성은 계면 저항으로 작용할 수 있지만 전극과 전해질의 부반응을 막고, 전극/전해질 소재의 열화를 방지할 수 있어서 이차전지의 성능 향상에 도움을 줄 수도 있기 때문에 이차전지의 구성에 있어서 중요한 요소이다.

2.2 고체 전해질의 전기화학 안정 영역

Y. Mo 등은 제일원리계산(First-principles calculation)을 이용하여 통상 많이 연구되고 있는 고체 전해질 소재들에 대한 전기화학 안정 영역에 대한 결과를 얻었다. Fig. 1은 그 계산 결과를 보여준다 [21]. LiF과 같은 리튬 이원(binary) 화합물의 안정 영역이 넓게 나타나는 것을 알 수 있다. 산화물 계열의 소재들이 2V 이상의 비교적 넓은 안정 영역을 보여주고 있으며 아지로드ایت(Li₆PS₃Cl)과 Li₁₀GeP₂S₁₂(LGPS)와 같은 황화물 계열의 소재들은 대부분 1V 이하의 좁은 안정 영역을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 안정 영역은 실험적으로 순환전위법(cyclic voltammetry, CV)을 이용하여 비

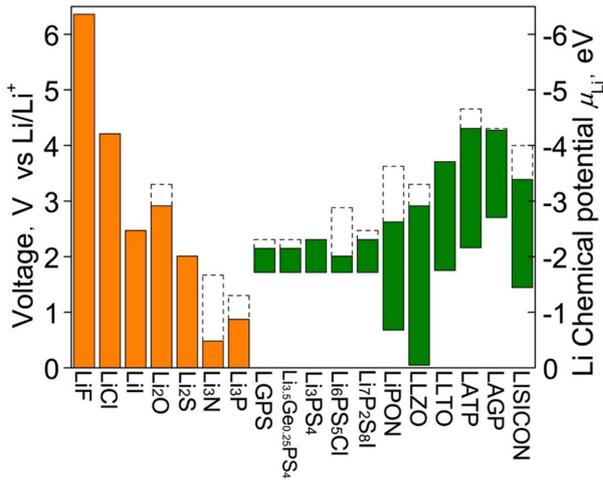


Fig. 1. Electrochemical potential window of solid electrolyte and related materials (solid). The oxidation potential to fully delithiate the material is marked by the dashed line [21]

교적 간단하게 측정할 수 있는데 측정방법의 표준화가 이루어져 있지 않아서 이론적 전위창보다 더 넓은 영역이 관찰되기도 한다 [22]. 고체 전해질 소재의 CV를 측정하기 위해 전해질 양쪽에 금속판을 접촉시켜서 측정하는 경우가 많은데, 이때 금속과 전해질의 접촉이 불충분하여 반응이 제한되면서 안정 반응 영역이 실제보다 넓게 측정되는 경우가 있다. 고체 전해질에 전도성 탄소 소재를 넣고 측정할 경우, 반응을 촉진시켜 부반응을 쉽게 관찰할 수 있다 [22].

고체 전해질의 시작 산화 전위는 전해질 결정구조 내의 음이온 구조(anionic framework)의 영향을 많이 받는다. Fig. 2는 대표적인 황화물, 산화물, 질화물 및 염화물 소재의 전기화학 안정 영역을 보여준다 [22]. 산화 전위는 염화물, 산화물, 황화물, 질화물 순으로 높은 것을 알 수 있는데, 이는 음이온의 charge density가 낮을수록 높은 전위 영역에서 안정한 것을 의미한다. 같은 이유로 전해질의 환원 전위는 양이온 구조(cationic framework)에 의존한다. 황화물에서 인(P)의 경우, P⁵⁺ 상태에서 P로 환원될 수 있는데 이러한 원자의 변화가 전위를 결정할 수 있다. 이러한 안정 전위 영역은 열역학적으로 결정되는데, 실제 반응은 속도론(kinetics)에 의해 좌우될 수 있고 전극과 전해질 사이에 형성되는 SEI/CEI층에 의해 전해질의 분해 반응이 억제되어 이론적인 범위보다 실제 사용할 때 더 넓은 영역을 이용할 수 있다.

앞서 기술한 것처럼 전고체 이차전지의 작동 전위가 고체 전해질의 전기화학 안정 영역을 초과하면 고체 전해질 소재는 산화/환원 반응에 의해 분해가 발생하기 시작한다. 예를 들면 아지로드ایت 소재를 구성하는 PS₄³⁻

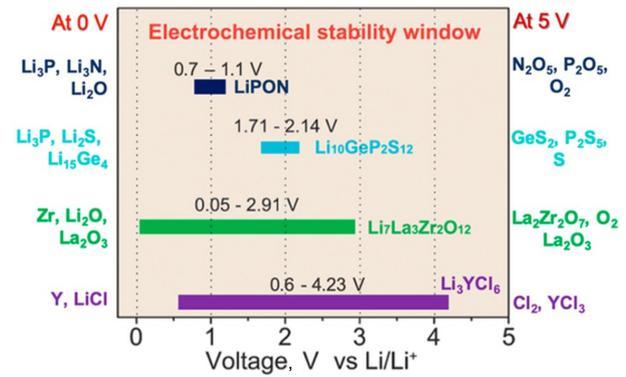


Fig. 2. Electrochemical stability window of various classes (sulfide, oxide, nitride, and chloride). Reproduced with permission from ref. [22]; Copyright 2020, American Chemical Society

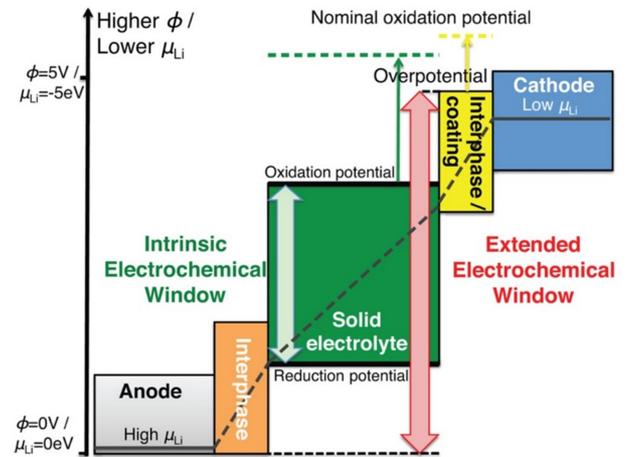


Fig. 3. Schematic diagram for extension of the electrochemical stability window of solid electrolytes [21]

는 양극과에 계면에서 산화 반응에 의해 bridged P-[S]_n-P와 원소상태의 황(elemental S, S⁰) 상태로 변화한다 [23]. 전위가 0V로 변해가면 음극과의 계면에서는 환원 반응에 의해 -P-P- 결합을 거쳐서 Li₃P와 Li₂S로 환원된다 [23]. 따라서 황화물 고체 전해질이 고전압 층상계 양극 소재인 LiCoO₂와 셀을 구성하면 2-2.5V (vs. Li⁺/Li)에서 산화에 의한 분해반응이 시작하여 전위가 높아질수록 반응이 빠르게 진행된다. 이러한 반응은 셀의 초기 전하 효율(Coulombic efficiency)을 낮출 수 있다. 이러한 계면 반응은 고체 전해질과 양극 소재의 선택에 따라 달라질 수 있기 때문에 두 소재의 알맞은 선택은 전고체 이차전지의 효율 및 수명 특성에 큰 영향을 줄 수 있다. 이러한 양극과의 계면 부반응은 첫번째 사이클에서 피할 수 없을지라도 형성된 CEI층이 열역학적으로 안정하다면 다음 사이클에서 고체 전해질을 보호

하는 역할을 수행할 수 있다 [21]. 이러한 계면 형성층의 리튬이온전도도가 높고, 전자전도도가 낮을수록 추가적인 계면 반응에 의한 고체 전해질과 양극의 열화를 억제할 수 있다. 따라서 고체 전해질의 안정 전위 영역은 열역학적으로 결정된 범위에서 CEI의 느린 분해속도 또는 분해 억제에 의해 확대될 수 있다. Fig. 3은 고체 전해질의 안정 전위 영역의 확대에 대한 모식도를 보여준다. 추가적으로 열역학적으로 안정하거나 속도 측면에서 분해가 느린 물질을 찾아서 고체 전해질과 양극과에 계면에 코팅 등의 방법으로 도입한다면 넓은 안정 전위 영역을 얻을 수 있다.

2.3 고체 전해질과 양극의 계면 반응 형성물

양극에서의 반응은 전고체 이차전지의 속도를 결정할 수 있다. 계면 저항에 영향을 줄 수 있는 인자로는 물리적 접촉 문제, 화학/전기화학 반응, 공간전하층(space charge layer) 등이 있다 [22]. 따라서 먼저 고체 전해질과 양극 계면에서의 반응에 대해 살펴볼 필요가 있다. Y. Meng 등은 아지로드ایت형 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 고체 전해질과 고전압 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) 양극과의 계면 반응에 대해 조사하였다 [24]. Fig. 4는 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 과 NCA 계면 반응에 대한 결과를 요약적으로 보여준다. 먼저 두 소재 사이의 화학 반응에 대해 알아보기 위해 NCA 양극을 액체 전해질에서 리튬금속 대비 4.3V까지 충전하였다. 셀을 분해하여 얻은 NCA 양극은 충전된 상태로 많은 양의 리튬이 제거된 상태인데, 이를 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 분말과 혼합하여 화학 반응을 유도하였다. 그리고 X선 회절 분석(X-ray diffraction analysis, XRD)을 이용하여 상을 분석하였다. 분석 결과, Ni_3S_4 , Li_3PO_4 및 LiCl 상이 형성되는 것을 확인하였다. 충전하면 NCA 산화물 양극에서 리튬이 제거되면서 Ni의 산화수가 높아져 있고, 화

학적으로 불안한 상태이다. 이 때 황화물 고체 전해질과 반응하여 위의 상들을 형성시킨다. 또한 위 저자들은 전기화학 반응에 의한 황화물 소재의 분해 산물을 확인하기 위하여 NCA 양극 대신 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -탄소를 넣어서 셀을 제작하였다. 그리고 충방전을 진행했을 때 양극 방향 고체 전해질 계면에서 S와 LiCl 이 형성되는 것을 확인하였다. 이것은 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 고체 전해질 소재가 화학 반응이 아닌 전기화학 반응에 의해서도 분해가 될 수 있다는 것을 보여준다. 또한 X선 광전자 분석(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 이용하여 충방전 사이클을 진행한 후 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 와 NCA 양극 계면에 Li_2S_x 와 P_2S_x 가 형성되는 것을 발견했다. 초반에 형성된 Li_2S_x 와 P_2S_x 물질은 50 사이클 이후에도 발견되고 용량이 잘 유지되는 것으로 판단할 때 추가적인 계면 반응을 막아 수명 특성에 긍정적인 영향을 준 것으로 보인다.

R. Dedryvère 등은 아지로드ایت형 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 고체 전해질과 LiCoO_2 (LCO), $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) 및 LiMn_2O_4 (LMO) 양극과의 계면 반응 및 안정성에 대해 조사하였다 [25]. 저자들은 주로 XPS를 이용하여 분석을 진행하였고, 양극 활물질과 관계없이 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 와 양극 계면에는 S, Li_2S_x , P_2S_x , LiCl 등이 초기에 형성되고, 충방전 사이클이 많이 진행되면 sulfate (SO_4^{2-})와 phosphate (PO_4^{2-}) 등이 형성된다는 결과를 보여주었다. 또한 양극들의 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 고체 전해질에 대한 화학적 반응성은 LMO의 경우가 가장 크고, LCO가 가장 낮은 것으로 나타났다. J. Janek 등은 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 고체 전해질과 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622) 양극과의 계면 반응에 대해 분석하였다 [26]. Fig. 5는 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 기준 소재와 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -NCM622 복합 양극에 대한 XPS 분석 결과를 보여준다. 저자들은 반응하지 않은 고체 전해질 소재(기준 샘플)와 셀을 제작했을 경우의 계면, 그리고 100

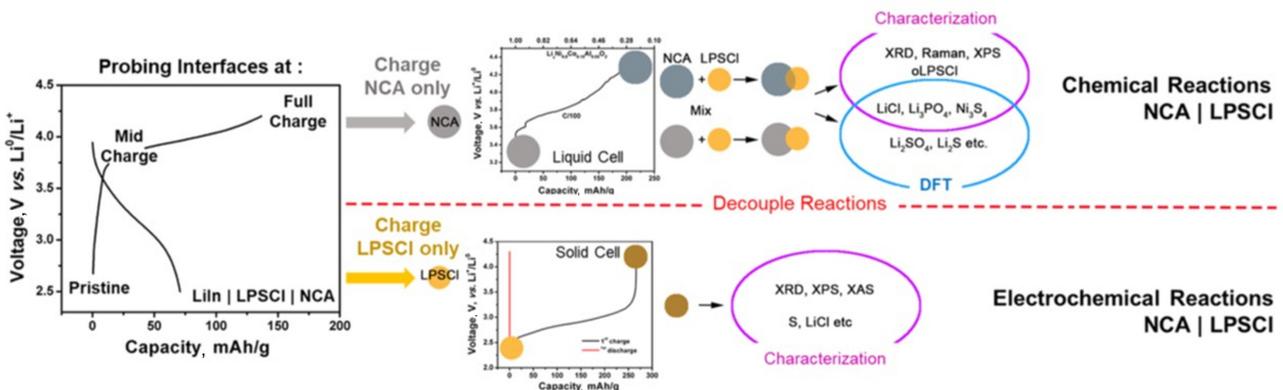


Fig. 4. Schematic of interfacial reactions between $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ solid electrolyte and NCA cathode. The chemical reactions at interface and electrochemical decomposition of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ were segregated and their reaction products explored with both experimental tools and computation. Reproduced with permission from ref. [24]; Copyright 2019, American Chemical Society

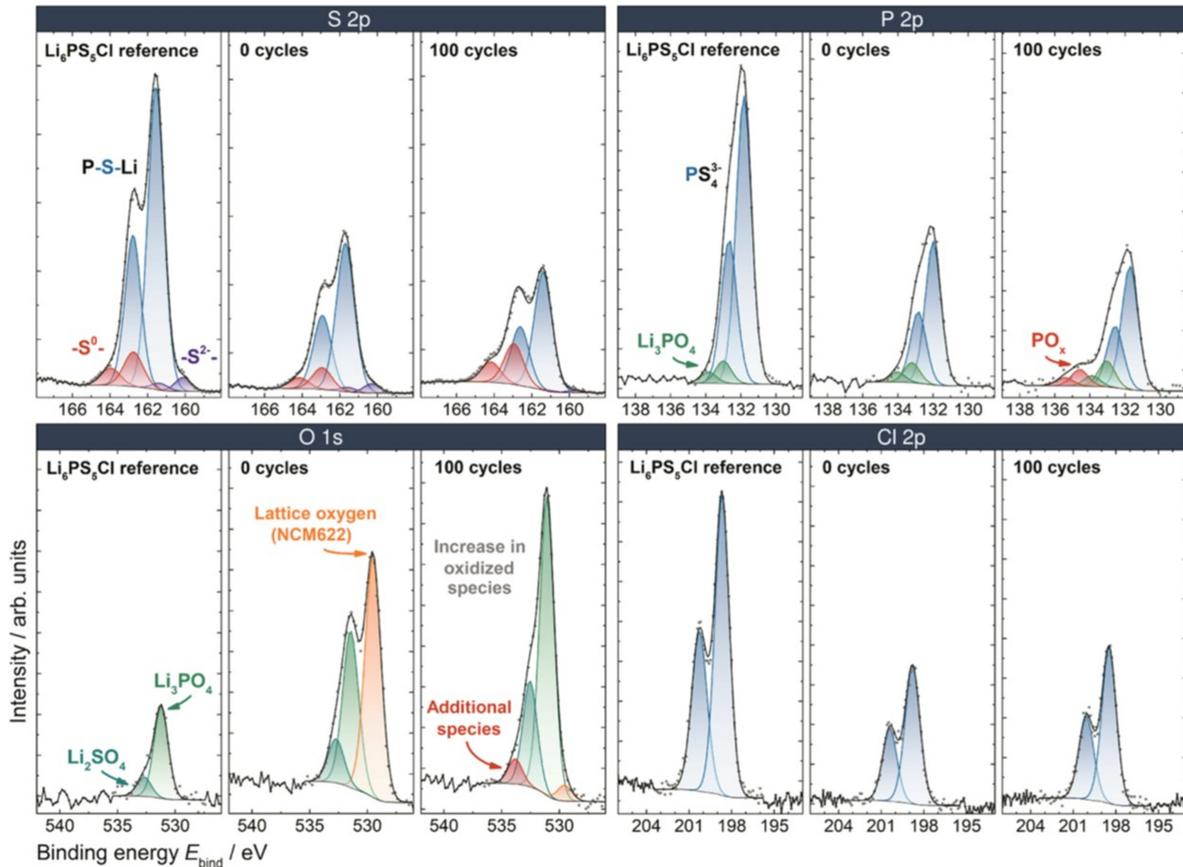


Fig. 5. XPS spectra of the S 2p, P 2p, Cl 2p, and O 1s signals of a $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ reference and the uncycled and cycled composite cathode. Reproduced with permission from ref. [26]; Copyright 2019, American Chemical Society

회 충방전 사이클을 진행한 경우의 계면을 비교하였다. S 2p 분광결과에서는 기준 샘플의 경우, 아지르다이트상의 PS_4^{3-} tetrahedra가 관찰되고, 사이클이 진행되면 산화된 S의 비율이 높아진다는 것을 알 수 있다. P 2p 분광결과 역시 기준 샘플에서는 PS_4^{3-} 에 해당하는 시그널을 보여주고, 추가로 P_2S_5 와 Li_3PO_4 에 해당하는 sub-profile을 관찰할 수 있다. 충방전이 진행되면 PO_x 에 해당하는 신호가 추가로 검출된다. O 1s 분광결과에서는 아지르다이트 기준 샘플에서 Li_2SO_4 와 Li_3PO_4 에 해당하는 신호가 관찰된다. 이는 아지르다이트 소재 자체의 반응성이 높아서 불활성 분위기에 보관하더라도 표면에는 수분 및 산소와 반응하여 불순물이 생성되어 있는 것을 나타낸다. 위 XPS 분석 결과들은 Fig. 4에서 보여준 고체 전해질과 양극의 계면 반응 및 생성물 분석 결과와 잘 맞는 것을 알 수 있다.

산화물계 고체 전해질은 황화물계와 비교했을 때 상대적으로 안정하여 열역학적으로 계산했을 때 산화물계 양극과 계면 화학 반응이 발생하지 않는 결과를 보인다. 하지만 실험적으로는 다른 문제가 있다. 산화물 소재의

낮은 탄성과 낮은 표면 에너지 때문에 산화물 양극 소재와 접촉했을 때 긴밀한 접촉을 만들기 어렵다. 따라서 계면의 접촉을 향상시키기 위해 500 °C 이상의 열처리를 하는 경우가 많은데 이때 화학 반응이 발생한다. K. Kanamura 등은 $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 고체 전해질 소재와 LCO, LMO 및 LiFePO_4 (LFP) 양극과의 열처리 후 계면 생성물에 대해 실험을 통하여 조사하였다 [27]. 먼저 LCO 양극의 경우, 800 °C까지 새로운 물질이 발견되지 않고 안정한 모습을 보였다. 스피넬 구조의 LMO는 600 °C에서 Li_2MnO_3 , La_2O_3 및 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 이 생성되는 것을 XRD를 통하여 알아냈다. 또한 올리빈 구조의 LFP 양극은 400 °C에서 LLZO 고체 전해질과 반응하여 Li_3PO_4 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 및 Fe 생성물을 형성시키는 것이 보고되었다. 결과적으로 LCO 양극이 상대적으로 LLZO 고체 전해질과 높은 계면 안정성을 보이는 것으로 나타났다. G. Ceder 등은 유사한 조성의 LLZO 고체 전해질이 고전압 스피넬 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 양극과 600 °C에서 반응하여 Li_2MnO_3 , La_2O_3 및 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 이 형성됨을 XRD를 사용하여 밝혔다 [28].

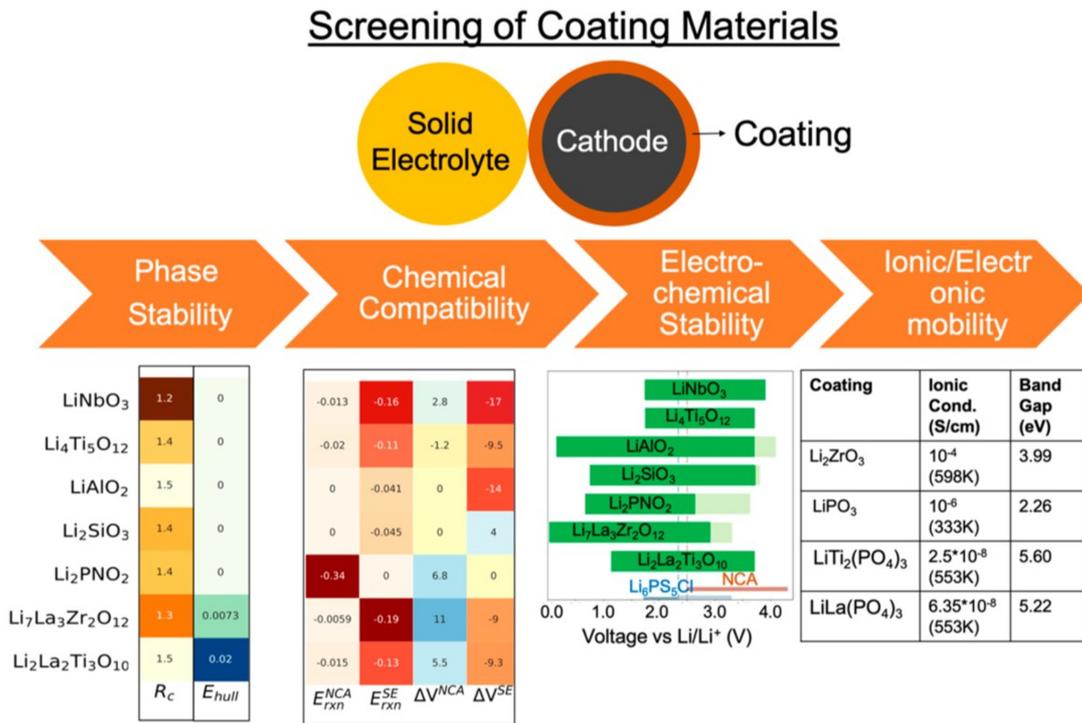


Fig. 6. Necessary criteria for an effective cathode coating for all-solid-state batteries. Reproduced with permission from ref [22]; Copyright 2020 American Chemical Society

2.4 고체 전해질과 양극의 계면 통제 및 전고체 전지 특성 향상을 위한 코팅

앞서 기술한 것처럼 고체 전해질과 양극 사이에는 화학 또는 전기화학 반응에 의해 계면에 다양한 물질이 생성될 수 있으며 이러한 물질들은 고체 전해질을 보호할 수도 있지만 전기전도도가 낮은 경우 계면 저항으로 작용한다. 또한 이러한 계면 생성물의 두께와 모양 등을 통제할 수 없기 때문에 보통 전고체 이차전지의 용량, 율, 수명 특성 등을 저하시키는 경우가 많다. 따라서 양극 표면에 특정한 물질을 코팅하여 계면을 인위적으로 통제한다면 셀의 전기화학 특성을 크게 향상시킬 수 있다. 코팅 물질에 대한 요구사항은 다음과 같다 [22,29].

- (1) 고체 전해질과 양극과의 계면 안정성: 코팅 물질이 열역학적으로 안정하여 고체 전해질과의 계면 및 양극과의 계면에서 분해되지 않고 안정함
- (2) 양극의 작동 전위에서의 전기화학 안정성: 양극의 작동 전위에서 전기화학적으로 분해되지 않고 안정함
- (3) 이온전도도/전자전도도: 리튬이온이 코팅 물질을 통하여 전도가 가능해야 하고, 낮은 전자전도도를 통하여 고체 전해질의 분해를 억제해야 함
- (4) 기계적 특성: 충방전 시 양극의 부피 변화를 완충할 수 있는 탄성력 보유

(5) 균일한 도포: 비교적 일정한 코팅층의 두께와 양극 표면을 균일하게 덮어야 함

(6) 확산 방지층: 고온 열처리가 필요할 때 고체 전해질과 양극 사이의 상호 확산을 방지할 수 있는 역할

Fig. 6은 전고체 이차전지에 사용하기 위한 양극 코팅에 대한 요구사항을 시각적으로 보여준다 [22]. 다양한 특성이 요구되고 있으며, 대표적으로 Y. Meng 등은 NCA 양극 표면에 LiNbO₃ 코팅을 진행하여 계면 부반응을 억제하고 전고체 이차전지의 성능을 크게 향상시킨 결과를 보고하였다 [24]. 이러한 특성을 모두 만족시킬 수 있는 코팅 소재로 삼원계 산화물이 많이 연구되었고, Li₂SiO₃ [30], Li₄Ti₅O₁₂ [31, 32], LiTaO₃ [33], LiAlO₂ [34], Li₂ZrO₃ [35] 등 물질에 대한 효과가 보고되었다. 이외에도 최근에 양극 코팅 관련 많은 연구 결과가 보고되고 있다.

3. 요약 및 전망

전고체 이차전지는 발화의 가능성이 높은 액체 전해질 대신 고체 전해질을 도입하여 화재의 가능성을 낮출 수 있다. 또한 고용량/고전위 음극 및 양극 소재를 사용할 수 가능성이 있어서 전지의 에너지밀도를 높일 수 있다. 따라서 현재 학계와 산업계 및 연구계의 큰 주목

을 받고 있다. 본 총설에서는 고체 전해질 소재와 양극과의 계면 반응에 대해 정리하였다. 고체 전해질 소재는 액체 전해질 대비 상대적으로 좁은 전기화학 안정 영역을 가지고 있다. 따라서 양극과 접촉 시 화학 반응이 발생할 가능성이 높고, 특히 충전 시 리튬이 제거된 상태의 양극은 반응성이 높아서 고체 전해질과 반응에 의한 계면층을 형성시킬 수 있다. 황화물의 경우, 양극 활물질과 관계없이 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 와 양극 계면에는 S, Li_2S_n , P_2S_x , LiCl 등이 초기에 형성되고, 충방전 사이클이 많이 진행되면 부반응에 의해 sulfate (SO_4^{2-})와 phosphate (PO_4^{2-}) 등이 형성된다는 결과가 보고되었다. 산화물은 열역학적으로 안정하여 계면 부반응이 비교적 적게 일어나지만 상대적으로 양극과의 느슨한 접촉을 해결하기 위해 열처리가 필요하고 이 때 부반응이 발생하는 경우가 많다. 이러한 계면 형성 물질들은 고체 전해질을 보호할 수도 있지만 계면 저항으로 작용하는 경우가 많고, 또한 이러한 계면 생성물의 두께와 모양 등을 통제할 수 없기 때문에 전고체 이차전지의 전기화학 특성을 저하시키는 경우가 많다. 따라서 양극 표면에 특정한 물질을 코팅하여 계면을 인위적으로 통제하는 연구가 많이 진행이 되었다. 앞으로 이러한 인공 계면 소재를 찾기 위한 추가적인 노력이 필요하며, 신규 고체 전해질을 개발할 때 높은 이온전도도의 소재뿐만 아니라 양극 및 음극과 안정한 계면을 형성할 수 있는 물질 및 조성을 찾는 것이 중요할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2023년도 대한민국 교육부와 한국연구재단의 지원(NRF-2021S1A5A2A03065436)과 2024년도 대한민국 산업통상자원부 및 한국산업기술기획평가원의 연구비 지원(20026752)에 의해 수행된 연구임.

References

1. J. B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chemistry of Materials*, **22**, 587 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1021/cm901452z>
2. M. S. Whittingham, Ultimate Limits to Intercalation Reactions for Lithium Batteries, *Chemical reviews*, **114**, 11414 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1021/cr5003003>
3. G. Assat, J.-M. Tarascon, Fundamental understanding and practical challenges of anionic redox activity in Li-ion batteries, *Nature Energy*, **3**, 373 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0097-0>
4. M. Jiang, D. L. Danilov, R.-A. Eichel, P. H. L. Notten, A Review of Degradation Mechanisms and Recent Achievements for Ni-Rich Cathode-Based Li-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*, **11**, 2103005 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202103005>
5. H. Kim, G. Jeong, Y.-U. Kim, J.-H. Kim, C.-M. Park, H.-J. Sohn, Metallic anodes for next generation secondary batteries, *Chemical Society Reviews*, **42**, 9011 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1039/C3CS60177C>
6. C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn, Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries, *Chemical Society Reviews*, **39**, 3115 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1039/B919877F>
7. P. V. Chombo, Y. Laonual, A review of safety strategies of a Li-ion battery, *Journal of Power Sources*, **478**, 228649 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228649>
8. B. Xu, J. Lee, D. Kwon, L. Kong, M. Pecht, Mitigation strategies for Li-ion battery thermal runaway: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **150**, 111437 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111437>
9. N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, A lithium superionic conductor, *Nature Materials*, **10**, 682 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1038/nmat3066>
10. S. Chen, D. Xie, G. Liu, J. P. Mwizerwa, Q. Zhang, Y. Zhao, X. Xu, X. Yao, Sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Structure, conductivity, stability and application, *Energy Storage Materials*, **14**, 58 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.02.020>
11. L. Fan, S. Wei, S. Li, Q. Li, Y. Lu, Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries, *Advanced Energy Materials*, **8**, 1702657 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201702657>
12. D. H. S. Tan, E. A. Wu, H. Nguyen, Z. Chen, M. A. T. Marple, J.-M. Doux, X. Wang, H. Yang, A. Banerjee, Y. S. Meng, Elucidating Reversible Electrochemical Redox of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ Solid Electrolyte, *ACS Energy Letters*, **4**, 2418 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.9b01693>
13. X. Bai, Y. Duan, W. Zhuang, R. Yang, J. Wang, Research progress in Li-argyrodite-based solid-state electrolytes, *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 25663 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1039/D0TA08472G>
14. Y.-G. Lee, S. Fujiki, C. Jung, N. Suzuki, N. Yashiro, R. Omoda, D.-S. Ko, T. Shiratsuchi, T. Sugimoto, S. Ryu, J. H. Ku, T. Watanabe, Y. Park, Y. Aihara, D. Im, I. T. Han,

- High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver-carbon composite anodes, *Nature Energy*, **5**, 299 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0575-z>
15. C. Yu, F. Zhao, J. Luo, L. Zhang, X. Sun, Recent development of lithium argyrodite solid-state electrolytes for solid-state batteries: Synthesis, structure, stability and dynamics, *Nano Energy*, **83**, 105858 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105858>
 16. L. Zhou, N. Minafra, W. G. Zeier, L. F. Nazar, Innovative Approaches to Li-Argyrodite Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries, *Accounts of Chemical Research*, **54**, 2717 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00874>
 17. Y.-J. Jang, H. Seo, Y.-S. Lee, S. Kang, W. Cho, Y. W. Cho, J.-H. Kim, Lithium Superionic Conduction in BH₄-Substituted Thiophosphate Solid Electrolytes, *Advanced Science*, **10**, 2204942 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1002/advs.202204942>
 18. J.-H. Kim, Interfacial Reaction between Li Metal and Solid Electrolyte in All-Solid-State Batteries, *Corrosion Science and Technology*, **22**, 287 (2023). Doi: <https://doi.org/10.14773/CST.2023.22.4.287>
 19. Y. Ren, T. Danner, A. Moy, M. Finsterbusch, T. Hamann, J. Dippell, T. Fuchs, M. Müller, R. Hoft, A. Weber, L. A. Curtiss, P. Zapol, M. Klenk, A. T. Ngo, P. Barai, B. C. Wood, R. Shi, L. F. Wan, T. W. Heo, M. Engels, J. Nanda, F. H. Richter, A. Latz, V. Srinivasan, J. Janek, J. Sakamoto, E. D. Wachsman, D. Fattakhova-Rohlfing, Oxide-Based Solid-State Batteries: A Perspective on Composite Cathode Architecture, *Advanced Energy Materials*, **13**, 2201939 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202201939>
 20. A. Tarif, C.-J. Park, Effect of Al and Nb Doping on the Electrochemical Characteristics of Garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂ Solid Electrolytes, *Corrosion Science and Technology*, **22**, 408 (2023). Doi: <https://doi.org/10.14773/CST.2023.22.6.408>
 21. Y. Zhu, X. He, Y. Mo, Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 23685 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07517>
 22. A. Banerjee, X. Wang, C. Fang, E. A. Wu, Y. S. Meng, Interfaces and Interphases in All-Solid-State Batteries with Inorganic Solid Electrolytes, *Chemical reviews*, **120**, 6878 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00101>
 23. R. Koerver, F. Walther, I. Aygün, J. Sann, C. Dietrich, W. G. Zeier, J. Janek, Redox-active cathode interphases in solid-state batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 22750 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1039/C7TA07641J>
 24. A. Banerjee, H. Tang, X. Wang, J.-H. Cheng, H. Nguyen, M. Zhang, D. H. S. Tan, T. A. Wynn, E. A. Wu, J.-M. Doux, T. Wu, L. Ma, G. E. Sterbinsky, M. S. D'Souza, S. P. Ong, Y. S. Meng, Revealing Nanoscale Solid-Solid Interfacial Phenomena for Long-Life and High-Energy All-Solid-State Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 43138 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13955>
 25. J. Auvergniot, A. Cassel, J.-B. Ledeuil, V. Viallet, V. Seznec, R. Dedryvère, Interface Stability of Argyrodite Li₆PS₅Cl toward LiCoO₂, LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, and LiMn₂O₄ in Bulk All-Solid-State Batteries, *Chemistry of Materials*, **29**, 3883 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04990>
 26. F. Walther, R. Koerver, T. Fuchs, S. Ohno, J. Sann, M. Rohnke, W. G. Zeier, J. Janek, Visualization of the Interfacial Decomposition of Composite Cathodes in Argyrodite-Based All-Solid-State Batteries Using Time-of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry, *Chemistry of Materials*, **31**, 3745 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00770>
 27. J. Wakasugi, H. Munakata, K. Kanamura, Thermal Stability of Various Cathode Materials against Li_{6.25}Al_{0.25}La₃Zr₂O₁₂ Electrolyte, *Electrochemistry*, **85**, 77 (2017). Doi: <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.85.77>
 28. L. Miara, A. Windmüller, C.-L. Tsai, W. D. Richards, Q. Ma, S. Uhlenbruck, O. Guillon, G. Ceder, About the Compatibility between High Voltage Spinel Cathode Materials and Solid Oxide Electrolytes as a Function of Temperature, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 26842 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09059>
 29. K. J. Kim, M. Balaish, M. Wadaguchi, L. Kong, J. L. M. Rupp, Solid-State Li-Metal Batteries: Challenges and Horizons of Oxide and Sulfide Solid Electrolytes and Their Interfaces, *Advanced Energy Materials*, **11**, 2002689 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202002689>
 30. A. Sakuda, H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, All-solid-state lithium secondary batteries with oxide-coated LiCoO₂ electrode and Li₂S-P₂S₅ electrolyte, *Journal of Power Sources*, **189**, 527 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.129>
 31. N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, Enhancement of the High-Rate Capability of

- Solid-State Lithium Batteries by Nanoscale Interfacial Modification, *Advanced Materials*, **18**, 2226 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200502604>
32. Y. Seino, T. Ota, K. Takada, High rate capabilities of all-solid-state lithium secondary batteries using $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ and a sulfide-based solid electrolyte, *Journal of Power Sources*, **196**, 6488 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.03.090>
33. J. S. Lee, Y. J. Park, Comparison of LiTaO_3 and LiNbO_3 Surface Layers Prepared by Post- and Precursor-Based Coating Methods for Ni-Rich Cathodes of All-Solid-State Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 38333 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c10294>
34. K. Okada, N. Machida, M. Naito, T. Shigematsu, S. Ito, S. Fujiki, M. Nakano, Y. Aihara, Preparation and electrochemical properties of LiAlO_2 -coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for all-solid-state batteries, *Solid State Ionics*, **255**, 120 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.12.019>
35. Y.-J. Kim, R. Rajagopal, S. Kang, K.-S. Ryu, Novel dry deposition of LiNbO_3 or Li_2ZrO_3 on $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ for high performance all-solid-state lithium batteries, *Chemical Engineering Journal*, **386**, 123975 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123975>