

## 고농도의 수계 전해질을 사용하는 수계 리튬 이온 전지의 기술 개발 동향

유재섭 · 최혜민 · 신혜영\*

충남대학교 에너지과학기술대학원

(2022년 7월 11일 접수, 2022년 7월 18일 수정, 2022년 7월 19일 채택)

### Recent Trends in Technology for Aqueous Lithium-Ion Batteries Using High Concentration Electrolytes

Jaeseop Yoo, Hye Min Choi and Hyeyoung Shin\*

Graduate School of Energy Science and Technology (GEST), Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received 11 July 2022 : Revised 18 July 2022 : Accepted 19 July 2022)

**초록:** 차세대 에너지 저장 시스템으로 주목받고 있는 수계 리튬 이온 전지의 주요 문제점 중 하나는 좁은 전기화학적 창(electrochemical window)으로, 이로 인해 양극과 음극 소재의 사용에 제약이 걸리며 낮은 전기화학적인 성능을 나타내게 된다. 본 논문에서는 수계 리튬 이온 전지의 전기화학적 창을 확장하기 위해 고농도의 수계 전해질을 사용하는 기술에 대한 최근 연구 동향을 소개하고자 한다.

**주제어:** 수계 리튬 이온 전지, 수계 전해질, Water-In-Salt 전해질, 수계 고분자 전해질, 전기화학적 창

**Abstract** One of the main obstacles of an aqueous lithium-ion battery, which have attracted attention as a next-generation energy storage system, is a narrow electrochemical window that limits the selection of cathode-anode pairs and results in low electrochemical performance. Here, we introduce aqueous lithium-ion battery technology that uses high concentration electrolytes to expand the electrochemical window.

**Keywords:** Aqueous lithium-ion battery, Aqueous electrolyte, Water-In-Salt electrolyte, aqueous polymer electrolyte, electrochemical window

## 1. 서 론

높은 에너지 밀도와 우수한 수명 특성 등의 장점을 가지는 리튬 이온 전지(lithium-ion battery, LIB)는 휴대용 전자 기기부터 전기 자동차, 대용량 에너지 저장 시스템(energy storage system, ESS) 등을 포함한 여러 응용 분야에서 널리 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 하지만 비수계(non-aqueous) 전해질을 사용하는 기존 리튬 이온 전지의 경우, 독성이 강하며 가연성이 있는 용매의 사용으로 인한 안정성 문제와 높은 제조 단가, 낮은 쿨롱 효율, 급격한 용량 손실 등이 문제가 되고 있다<sup>2-3)</sup>.

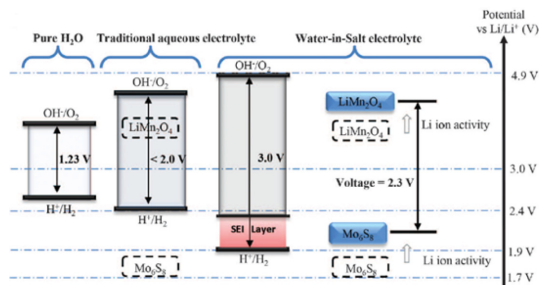
반면, 수계 전해질을 사용하는 수계 리튬 이온 전지(aqueous lithium-ion battery, ALIB)는 물을 전해액 용매로 사용하기에 발화 위험이 없어 안전한 구동이 보장

되며, 수계 전해질의 경우 가격이 상대적으로 저렴하면서 높은 이온 전도성을 가진다는 장점이 있다.<sup>2)</sup> 따라서 수계 리튬 이온 전지는 현재 주로 사용되고 있는 비수계 전해질 기반의 리튬 이온 전지를 대체하면서 기존의 문제점들을, 특히 안정성 측면에서의 문제를 극복할 수 있는 차세대 이차전지로 주목받고 있다. 하지만, 4.3~4.5 V의 넓은 전기화학적 창(electrochemical window, EW)을 가지는 것으로 알려져 있는 상용 리튬 이온 전지에 비해 수계 리튬 이온 전지의 경우 일반적으로 2.0 V 미만의 EW를 가지고 있다<sup>4-6)</sup>. 따라서, 상급 언급한 여러 장점에도 불구하고 수계 리튬 이온 전지의 좁은 EW로 인한 낮은 에너지 밀도 특성은 해결해야 할 주요 과제로 남아있다.

최근 수계 리튬 이온 전지의 좁은 EW 특성을 개선

\*Corresponding Author: [Tel: +82-10-9337-7355; E-mail: shinhy@cnu.ac.kr]

© 2022 The Korean Battery Society

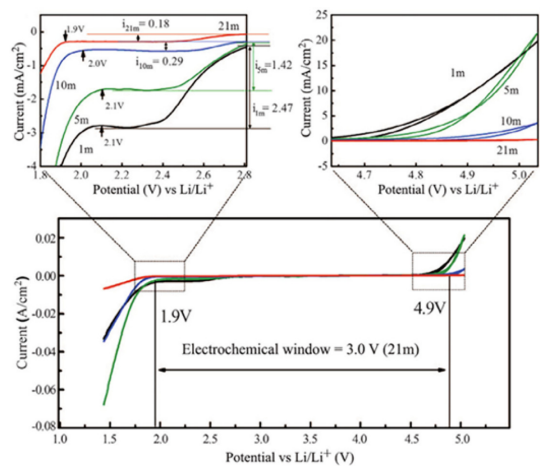


**Fig. 1.** Illustration of the expanded electrochemical window for water-in-salt electrolytes together with the modulated redox couples of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode and  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  anode caused by high salt concentration. Reproduced from Suo et al. Science 350 (2015) 6263<sup>7)</sup>.

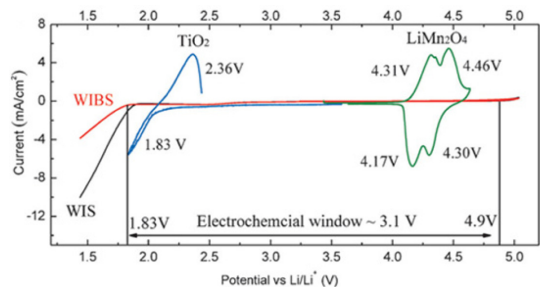
하기 위해 고농도의 수계 전해질을 사용하는 기술들이 제시되었다(Fig. 1). 본 기고에서는 이와 관련된 최근 기술 개발 동향에 대해 소개하고자 한다.

## 2. 수계 리튬 이온 전지 전해질 기술 개발 동향

2015년, Wang 그룹에서 물에 대한 용해도 및 안정성이 높은 전해질인 LiTFSI를 고농도로 사용하여 EW를 확장하는, 고농도의 단성분 수계 전해질(water-in-salt, WIS)을 활용한 수계 리튬 이온 전지 기술을 최초로 제시하였다<sup>7)</sup>. Fig. 2에서 보이는 바와 같이 LiTFSI 농도의 증가에 따라 EW가 확장되면서 우수한 전기화학적 안정성을 나타내는데, 이는 용액 내에 존재하는 TFSI 음이온이 물 보다 우선적으로 환원되어 물의 환원 전위를 낮추기 때문이다. 21 몰랄농도(molality, m)의 LiTFSI를 사용할 경우 EW는 최대 3.0 V(1.9 - 4.9 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )까지 확장될 수 있다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Mo}_6\text{S}_8$  전극으로 구성된 완전지(full cell)의 경우, 4.5 C의 정전류에서 1000 사이클 이후에도 100%에 근접한 쿨롱 효율과 약 68%의 높은 용량 유지 특성을 나타낸다. 다만, 이 전지에서 사용된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Mo}_6\text{S}_8$  전극은 LiTFSI 기반의 고농도의 단성분 수계 전해질로 인해 확장된 전압 영역대를 완전히 다 사용하지 않는다. 이후로 보고된  $\text{LiFePO}_4/\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{TiS}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Mo}_6\text{S}_8$  전극 기반의 완전지도 비슷하게 거동한다<sup>8-10)</sup>. 따라서 수계 리튬 이온 전지의 작동 전압과 에너지 밀도를 추가로 향상시키기 위한 양극 및 음극 소재의 개발이 필요하다.



**Fig. 2.** The electrochemical window of LiTFSI- $\text{H}_2\text{O}$  electrolytes on nonactive electrodes. Measurements were taken at different concentrations (molality) with cyclic voltammetry (CV) on stainless steel working electrodes between -1.8 V and 1.8 V versus  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  at  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , wherein the potential has been converted to  $\text{Li}/\text{Li}^+$  reference for convenience. Reproduced from Suo et al. Science 350 (2015) 6263<sup>7)</sup>.



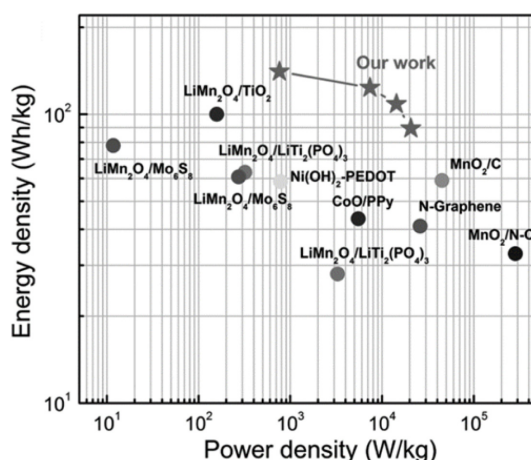
**Fig. 3.** The electrochemical windows of WBS (21 m LiTFSI + 7 m LiOTf) and WIS (21 m LiTFSI) electrolyte as measured on inactive current collector (stainless-steel grid) at scanning rate of  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , which is overlaid with the 1st CV traces collected on active anode ( $\text{C-TiO}_2$ ) and cathode ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) materials at scanning rate of  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  in the same electrolyte. Reproduced from Suo et al. Angew. Chem. Int. Ed. 55 (2016) 7136<sup>11)</sup>.

2016년에는 21 m의 LiTFSI 전해질에 7 m의 lithium trifluoromethane sulfonate(LiOTf)를 도입한 고농도의 이성분 수계 전해질(water-in-bisalt, WBS) 기반 수계 리튬 이온 전지가 제안되었다(Fig. 3)<sup>11)</sup>. LiOTf의 첨가를 통해 WBS 전해질 내 염의 농도가 높아짐에 따라 더 조밀하고 보호 기능이 우수한 고체 전해질 계면(solid electrolyte interphase, SEI) 층이 형성되고, 물의

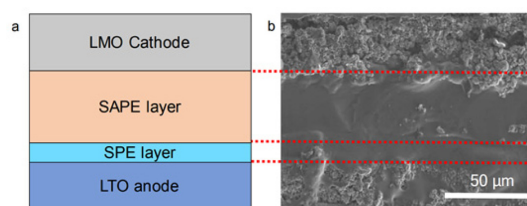
활성도가 감소되어 물의 환원 전위를 1.83 V까지 0.07 V 정도 낮추면서 전해질의 전기화학적 안정성을 약 3.1 V까지 개선시킬 수 있는 것으로 확인된다. 또한,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C-TiO}_2$  전극으로 완전지를 구성할 경우, 2.5 V의 높은 셀 전압, 2.1 V의 평균 방전 전압,  $101 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 의 에너지 밀도 특성과 우수한 사이클 안정성을 보이는 것을 확인했다.

한편, 2017년에는 25 m의 LiTFSI 전해질에 polyvinyl alcohol(PVA)을 도입한 WIS 겔 전해질이 개발되었고, 이 전해질에 양극과 음극 모두  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ 를 사용한 유연하고 웨어러블한 대칭형 수계 리튬 이온 전지가 처음으로 제시되었다.<sup>[12]</sup> 이 전지의 경우 WIS 겔 내 리튬 염의 농도가 높기 때문에 자유로운 물 분자(free water) 수를 감소시키고 음극에서 견고한 고체 전해질 계면을 형성하는 것으로 예상되며, 이로 인해 약 3.2 V의 넓은 EW 및 높은 에너지 밀도와 출력 밀도 특성을 보이는 것으로 확인된다. 완전지의 경우 20 C의 정전류에서 4000 사이클 후에도 초기 용량의 87%가 유지되는 우수한 사이클 성능을 나타내었으며, 이는 사이클 당 0.003% 정도의 매우 작은 용량 감소에 해당한다. 또한, 기존의 수계 리튬 이온 전지에 대해 보고된 값보다 상당히 높은 수준인  $141 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 의 에너지 밀도와  $20,600 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 의 높은 출력 밀도 특성을 얻을 수 있는 것으로 확인되었다(Fig. 4). 앞서 언급한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Mo}_6\text{S}_8$  전극 기반의 WIS 전지<sup>7)</sup>는  $84 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C-TiO}_2$  전극 기반의 WIS 전지<sup>11)</sup>는  $101 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 의 에너지 밀도 특성을 나타낸다.

이외에도, methacrylic 고분자의 네트워크에 WIS 전해질을 경화시킨 새로운 형태의 수계 고체 고분자 전해질(solid-state aqueous polymer electrolyte, SAPE)이 개발되었다<sup>[13]</sup>. 이 전해질의 경우 기존의 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte, SPE)에 비해 더 높은 이온 전도 특성을 보이는 것으로 확인되었다. 본 연구에서는 Fig. 5에서 보이는 바와 같이, SAPE 층과 국소적으로 강한 염기성을 가지는 SPE 층을 음극에 사전 코팅한다. 이와 같은 고분자 프레임 워크와 시스템 내 높은 리튬 염 농도는 물 분자의 안정화에 기여하며, LiF와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 로 구성된 SEI가 형성되고 물의 환원을 억제하게 되면서  $12 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 의 염 농도만으로 EW를 약 3.86 V까지 넓게 확장할 수 있다는 것이 입증되었다. 12 m의 SAPE@SPE 전해질을 사용하여 구성된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  완전지의 경우 0.5 C의 정전류에서 전례없이



**Fig. 4.** Ragone plot of  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  full cell (stars) in comparison with representative reported aqueous lithium-ion batteries and supercapacitors (cycles). All the gravimetric capacities and energy densities are based on the total weight of positive and negative electrodes including the active materials, carbon additives, and binders (electrolyte and cell packaging were not considered). Reproduced from Yang et al. Adv. Mater. 29 (2017) 1701972<sup>[12]</sup>.



**Fig. 5.** (a) Schematic structure of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SAPE layer/SPE layer}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  cell. (b) Cross-section scanning electron microscope (SEM) image of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  full cell with 12 m SAPE and PEO-LiTFSI-KOH SPE layer ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode ( $\sim 35 \mu\text{m}$ ); SAPE layer ( $\sim 42 \mu\text{m}$ ); SPE layer ( $\sim 8 \mu\text{m}$ );  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode ( $\sim 28 \mu\text{m}$ )). Reproduced from Zhang et al. Energy Environ. Sci. 13 (2020) 2878<sup>[13]</sup>.

높은  $151 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 의 에너지 밀도와 높은 초기 쿨롱 효율(90.50%) 및 평균 쿨롱 효율(99.95%) 특성을 나타낸다.

### 3. 결 론

본 기술해설 논문에서는 고농도의 수계 전해질을 사용하는 수계 리튬 이온 전지에 대한 최근 연구 동향을 살펴보았다. 일련의 연구를 통해 고농도의 수계 전해질을 활용하여 전기화학적 성능을 개선하는 방식의 효용성이 입증되었으며, 실제로 기존 수계 리튬 이온 전

지에 비해 에너지 밀도, 사이클 안정성 등이 크게 개선된 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 수계 리튬 이온 전지의 성능은 여전히 기존 비수계 전해질 기반의 리튬 이온 전지에 비해 낮은 편이며, 상용화에 못 미치는 기술 수준을 보여주고 있다. 이외에도 다량의 전해질 사용으로 인한 제조 단가 상승, 전극의 불안정성 등과 같은 해결해야 할 과제가 남아 있는 상황이다. 본 논문에서 다룬 연구 결과들이 수계 리튬 이온 전지의 향후 연구 개발에 크게 도움이 될 수 있기를 바란다.

### 감사의 글

본 연구는 국방과학연구소의 지원을 받아 수행되었습니다(UI2200191D).

### References

- (1) Z. Yang, J. Zhang, M. C. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon and J. Liu: Chem. Rev., 111 (2011) 3577.
- (2) J. -Y. Luo, W. -J. Cui, P. He and Y. -Y. Xia: Nat. Chem., 2 (2010) 760.
- (3) X. Fan, L. Chen, O. Borodin, X. Ji, J. Chen, S. Hou, T. Deng, J. Zheng, C. Yang, S. -C. Liou, K. Amine, K. Xu, and C. Wang: Nat. Nanotechnol., 13 (2018) 715.
- (4) H. Kim, J. Hong, K. -Y. Park, H. Kim, S. -W. Kim and K. Kang: Chem. Rev. 114 (2014) 11788.
- (5) W. Li, J. R. Dahn and D. S. Wainwright: Science 264 (1994) 1115.
- (6) Y. G. Wang, J. Yi, Y. Y. Xia, Adv. Energy Mater. 2 (2012) 830.
- (7) L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang and K. Xu: Science 350 (2015) 6263.
- (8) L. Suo, F. Han, X. Fan, H. Liu, K. Xu and C. Wang: J. Mater. Chem. A, 4 (2016) 6639.
- (9) W. Sun, L. Suo, F. Wang, N. Eidson, C. Yang, F. Han, Z. Ma, T. Gao, M. Zhu and C. Wang: Electrochem. Commun, 82 (2017) 71.
- (10) F. Wang, L. Suo, Y. Liang, C. Yang, F. Han, T. Gao, W. Sun and C. Wang: Adv. Energy Mater. 7 (2017) 1600922.
- (11) L. Suo, O. Borodin, W. Sun, X. Fan, C. Yang, F. Wang, T. Gao, Z. Ma, M. Schroeder, A. Cresce, S. M. Russell, M. Armand, A. Angell, K. Xu and C. Wang: Angew. Chem. Int. Ed. 55 (2016) 7136.
- (12) C. Yang, X. Ji, X. Fan, T. Gao, L. Suo, F. Wang, W. Sun, J. Chen, L. Chen, F. Han, L. Miao, K. Xu, K. Gerasopoulos and C. Wang: Adv. Mater. 29 (2017) 1701972.
- (13) J. Zhang, C. Cui, P.-F. Wang, Q. Li, L. Chen, F. Han, T. Jin, S. Liu, H. Choudhary, S. R. Raghavan, N. Eidson, A. Cresce, L. Ma, J. Uddin, D. Addison, C. Yang and C. Wang: Energy Environ. Sci. 13 (2020) 2878.