

2020 4·inT 공학콘서트 과제보고서

주관학과	신소재에너지전공																					
팀 명	2EM2																					
팀 원	박은별, 정지운, 김근영, 곽재영																					
지도교수	심재현																					
작품(주제)명	계면제어를 통한 리튬 이차전지용 고체전해질의 이온전도도 향상																					
개발동기 및 목적, 필요성	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 리튬 이차전지는 다른 전지와 비교하여 고에너지, 고출력 특성을 구현할 수 있어 현재 대부분의 소형 모바일 기기뿐만 아니라 전기차, 에너지저장장치(ESS)까지 광범위하게 사용됨. ◆ 액체전해질을 고체전해질로 대체한 전고체 전지(All-Solid-State Battery)는 기존 액체전해질을 사용할 때 발생하는 리튬 이차전지의 안전성 문제 확보뿐만 아니라 고에너지밀도, 고출력, 긴 수명특성 등 성능 개선을 이뤄낼 수 있어 각광받고 있는 차세대 이차전지임. ◆ 고체전해질 종류는 아래 표와 같이 분류됨. 산화물계 고체전해질은 계면(grain-boundary) 및 입자(grain) 내 결함으로 인해 황화물계에 비해 낮은 수준의 이온전도도 특성을 가짐. 																					
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">종류</th> <th rowspan="2">유기계 고체전해질 (dry polymer)</th> <th colspan="2">무기계 고체전해질</th> </tr> <tr> <th>황화물계</th> <th>산화물계</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2" style="text-align: center; vertical-align: middle;">특 징</td> <td style="text-align: center;">장 점</td> <td>- 전극 계면과 밀착성 우수</td> <td>- 낮은 계면 저항 - 높은 이온전도도 ($10^{-3}S/cm$)</td> <td>- 공기 중 높은 안정성 및 내구성</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">단 점</td> <td>- 상온에서 낮은 이온전도도</td> <td>- 공기 중 수분에 취약해 공정이 어려움</td> <td>- 높은 계면 저항으로 인해 상대적으로 낮은 이온전도도 ($10^{-5}S/cm$)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">대표적 인 물질</td> <td>PEO (Oxidized Polyethylene)</td> <td>$Li_7P_3S_{11} \cdot Li_3PS_4$ $Li_{10}GeP_2S_{12} \cdot Li_6PS_5X$</td> <td>$Li_{3-x}PO_{4-y}N_z$ $Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO_4)_3$ $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ $Li_7La_3Zr_2O_{12}$</td> </tr> </tbody> </table>	종류	유기계 고체전해질 (dry polymer)	무기계 고체전해질		황화물계	산화물계	특 징	장 점	- 전극 계면과 밀착성 우수	- 낮은 계면 저항 - 높은 이온전도도 ($10^{-3}S/cm$)	- 공기 중 높은 안정성 및 내구성	단 점	- 상온에서 낮은 이온전도도	- 공기 중 수분에 취약해 공정이 어려움	- 높은 계면 저항으로 인해 상대적으로 낮은 이온전도도 ($10^{-5}S/cm$)	대표적 인 물질	PEO (Oxidized Polyethylene)	$Li_7P_3S_{11} \cdot Li_3PS_4$ $Li_{10}GeP_2S_{12} \cdot Li_6PS_5X$	$Li_{3-x}PO_{4-y}N_z$ $Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO_4)_3$ $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ $Li_7La_3Zr_2O_{12}$	<p>표 1. 고체전해질의 종류</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ 특히, 고온 소결 시 Li이 휘발되어 발생된 grain-boundary defect가 이온전도도를 저하시키는 요인으로 알려져 있음. ◆ 본 연구에서는 소결 시 Li 휘발 문제를 극복하기 위해 LLZO powder 표면에 Li_2CO_3를 코팅함으로써 Li을 보상함과 동시에 이온전도성이 있는 코팅층을 만들어 고체전해질의 이온전도도를 향상시키고자한다. 	
종류	유기계 고체전해질 (dry polymer)			무기계 고체전해질																		
		황화물계	산화물계																			
특 징	장 점	- 전극 계면과 밀착성 우수	- 낮은 계면 저항 - 높은 이온전도도 ($10^{-3}S/cm$)	- 공기 중 높은 안정성 및 내구성																		
	단 점	- 상온에서 낮은 이온전도도	- 공기 중 수분에 취약해 공정이 어려움	- 높은 계면 저항으로 인해 상대적으로 낮은 이온전도도 ($10^{-5}S/cm$)																		
대표적 인 물질	PEO (Oxidized Polyethylene)	$Li_7P_3S_{11} \cdot Li_3PS_4$ $Li_{10}GeP_2S_{12} \cdot Li_6PS_5X$	$Li_{3-x}PO_{4-y}N_z$ $Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO_4)_3$ $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ $Li_7La_3Zr_2O_{12}$																			
과제 해결 방안 및 과정	<p>* gamet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO)</p> <p>- 계면(grain-boundary) 제어 기술 개발</p> <p>: 고온 소결로 인한 LLZO pellet의 Li 휘발로 인해 발생하는 계면 defect를 LLZO powder 표면에 Li_2CO_3 코팅함으로써 개선하여 이온전도도 향상.</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Li_2CO_3-coating 기법을 통해 제조된 pellet은 Li이 보상될 뿐만 아니라 계면 내 코팅층이 형성됨. 																					

- ✓ 형성된 코팅층을 XRD 및 STEM을 통해 분석한 결과, Li_4CO_4 로 이루어진 화합물임을 밝혀냄.
- ✓ 계면 구조 변화에 따른 이온전도도를 확인하기 위해 impedance 측정을 실시하였고, 식 (1)에 의해 계산되어짐.

$$\sigma (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} = \frac{1}{(R_b + R_{gb})} \frac{t}{A} \dots \text{식 (1)}$$

R_b : 고체전해질의 bulk 저항
 R_{gb} : 고체전해질의 grain boundary 저항
 t : 샘플의 두께
 A : 샘플의 면적

* garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)

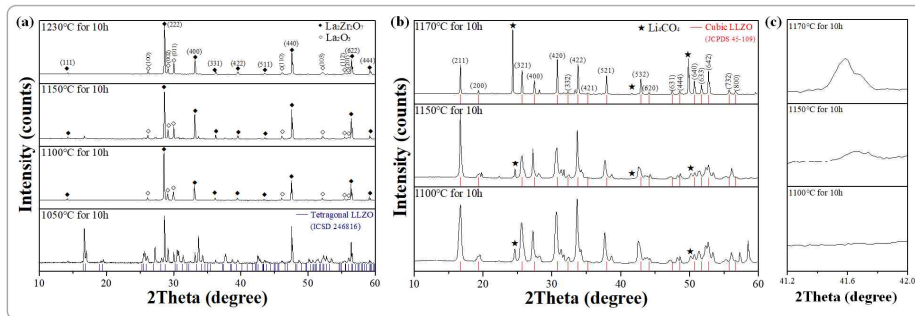


그림 1. (a) LLZO pellet XRD pattern, (b) Li_2CO_3 -coating LLZO pellet XRD pattern, (c) 2theta 범위 $41.2^\circ \sim 42^\circ$ 의 Li_4CO_4 peak를 확대한 XRD pattern.

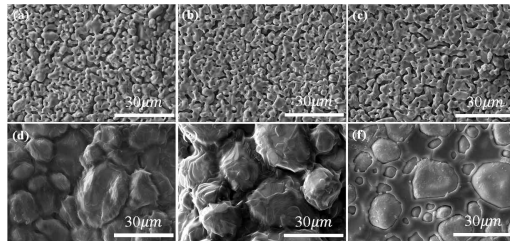


그림 2. (a-c) LLZO pellet, (d-f) Li_2CO_3 -coating LLZO pellet SEM image (a,d) 1100°C, (b,e) 1150°C (c,f) 1170°C.

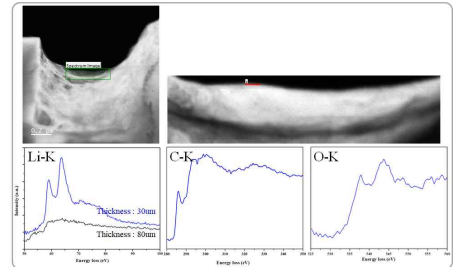


그림 3. 코팅층 EELS(electron energy loss spectroscopy) 결과.

출품과제의
기술

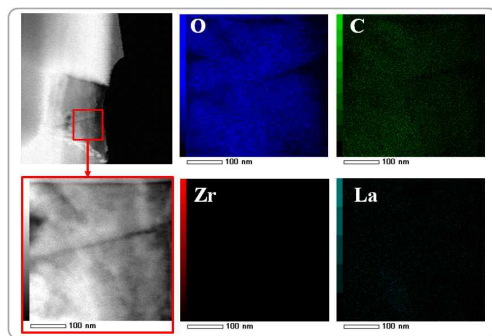


그림 4. 코팅층 Low mag. EDX(energy dispersive X-ray spectrometry) 결과.

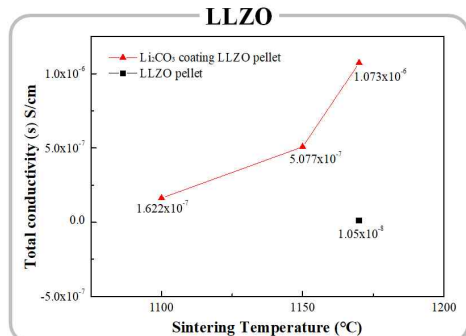


그림 5. 소결 온도에 따른 LLZO의 이온전도도 (at RT)

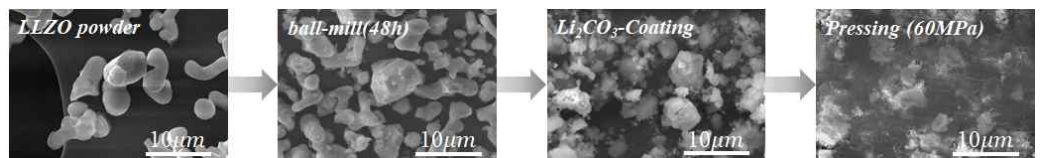
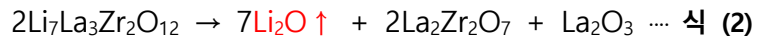


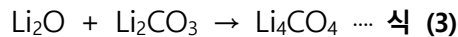
그림 6. Li_2CO_3 -coating 기법을 이용한 LLZO pellet 제조 과정

- 계면(grain-boundary) 제어 기술 개발

선행연구에서 LLZO X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD) 결과 소결 온도 1100°C 이상에의 pellet 표면은 리튬이 완전히 휘발된 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 La_2O_3 peak로 이루어진 것을 확인했다.(그림 1. (a)) 따라서 본 연구는 이러한 리튬 손실을 보상하기 위해 LLZO powder 표면에 Li_2CO_3 코팅 후 60MPa의 압력으로 press하여 pellet 형태로 만든 후, air분위기에서 각각 소결 온도 1100, 1150, 1170°C에서 10시간 소결을 진행하였다.(그림 6) Li_2CO_3 -coating 기법을 통해 제조된 pellet은 Li이 보상될 뿐만 아니라 계면 내 코팅층이 형성됨을 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD) 결과를 통해 확인했다.(그림 1) 또한 이러한 코팅층은 Li_4CO_4 로 이루어져있음을 알 수 있었고, 소결 온도가 증가함에 따라 코팅층의 생성이 증가함을 확인할 수 있었다.(그림 1. (b), (c)) 또한 코팅층이 Li_4CO_4 로 이루어지게 되는 이유에 대해서는, 기존의 LLZO pellet 결과 소결온도 1100°C 이상에서는 다음과 같이 분해가 된다.(그림 1. (a), 식 (2))



따라서 Li_2CO_3 -coating LLZO pellet에서 생성된 코팅층은 다음과 같이 LLZO에서 분해된 Li_2O 와 코팅물질 Li_2CO_3 가 만나 Li_4CO_4 로 이뤄진 코팅층이 생성되는 것으로 판단된다.(식 (3))



또한 SEM image에서도 Li_2CO_3 -coating을 하지 않은 pellet은 빈공간이 많고 소결이 이뤄지지 않았고, Li_2CO_3 -coating 기법을 통해 제조된 pellet은 코팅층이 생성되어 빈공간이 존재하지 않음을 확인할 수 있었고, 소결 온도가 상승함에 따라 코팅층의 영역이 많이 관찰되었다.(그림 2) 추가적으로 코팅층을 EDX 및 EELS로 분석한 결과 Li, C, O로 이루어진 화합물임을 확인하였다.(그림 3, 4) 코팅층이 형성된 각각의 pellet의 이온전도도를 알아보기 위해 impedance 측정을 실시하였다. 그 결과, 소결 온도가 높아질수록 pellet의 이온전도도가 향상됨을 확인하였다. 기존의 코팅층이 없는 LLZO pellet (at 1170°C for 10h)의 이온전도도는 상온에서 1.05×10^{-8} S/cm인 반면, 코팅층이 형성된 pellet의 이온전도도는 전반적으로 향상되었음을 알 수 있었다.(그림 5)

기대효과

- ◆ **grain 내부 defect 개선** : LLZO pellet Li 휘발 문제를 Li_2CO_3 을 표면에 코팅함으로써 계면 defect를 개선 및 코팅층 형성을 통해 LLZO pellet의 이온전도도 향상
- ◆ **에너지 신산업 효과적 촉진** : 본 연구개발을 통해 기존 액체 전해질을 사용하는 리튬 이차전지의 안전성 문제를 확보할 뿐만 아니라 이온전도 특성을 향상시켜 차세대 고성능 이차전지 발전에 기여함으로써 전기차 및 ESS 등 에너지 신산업 분야에 적극 활용 가능할 것임.