

2020 4·inT 공학콘서트

팀명 : 2EM-2

작 품 주 제 : 계면제어를 통한 리튬 이차전지용 고체 전해질의 이온전도도 향상

지도교수 : 심재현

팀구성원

팀장 : 박은별

팀원 : 정지운, 김근영, 곽재영

“Improving Li-ion Conductivity of Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) Solid-Electrolyte for Li-ion Battery Prepared by Li_2CO_3 -coating method”

개발동기

- All-Solid-State Li ion battery용 전해질인 garnet-type LLZO는 고온 소결 시 Li이 휘발되어 발생된 grain-boundary defect로 인해 이온전도도가 저하된다는 문제점이 존재함
- 기존의 LLZO pellet은 이온전도도가 tetragonal structure에 비해 상대적으로 높은 cubic structure를 만들기 위해서는 1150°C~1230°C의 온도범위에서 소결을 실시해야함 ($\sigma_{\text{cubic}} \approx 10^{-4} \text{ S/cm}$, $\sigma_{\text{tetra}} \approx 10^{-6} \text{ S/cm}$).
- 본 연구는 Li 휘발 문제를 극복 및 코팅층(Li_4CO_4)이 이온전도도 향상에 기여하는지 알아보기 위해 Li_2CO_3 -coating 기법으로 LLZO pellet을 합성함
- 제어된 계면 구조는 X-ray diffraction(XRD) 및 scanning transmission electron microscopy(STEM)를 통해 분석됨
- 이온전도도는 impedance 측정 후, 다음과 같은 식에 의해 계산됨

$$\sigma(\Omega \cdot \text{cm})^{-1} = \frac{1}{(R_b + R_{gb})} \frac{l}{A} \left(\frac{R_b}{R_{gb}} \right) \frac{z}{4}$$

R_b : bulk 저항
 R_{gb} : grain-boundary 저항
 l : 샘플의 두께
 A : 샘플의 면적

과제 기술설명

◆ XRD 결과

| [기존의 LLZO pellet] | [Li_2CO_3 coating LLZO pellet] |
|--|---|
| 소결 온도 1100°C 이상 | : $\text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_4\text{CO}_4$ (코팅층) |
| : $2\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \rightarrow 7\text{Li}_2\text{O} \uparrow + 2\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{La}_2\text{O}_3$ (decomposed) | 소결 온도가 상승하면 코팅층 비율도 증가(Figure 2. (b), (c)) |

◆ 코팅층 EDX 결과

- C, O 외 다른 성분이 검출되지 않음.
- 특히, Oxygen이 main으로 검출됨.

◆ 코팅층 EELS 결과

- Li, C, O 검출 \rightarrow Li, C, O로 이뤄진 화학물임. 즉, 코팅층은 Li_4CO_4 로 이뤄짐.

◆ Ionic conductivity 결과

- 소결 온도가 증가할수록(코팅층 비율 증가할 수록) 이온전도도가 증가함.

기대효과

[garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) grain-boundary defect 개선]

- Li_2CO_3 -coating method는 고온 소결 시 LLZO pellet의 휘발된 Li를 보상해줄 뿐만 아니라, 코팅층(Li_4CO_4) 형성함으로써 grain-boundary defect를 개선함.
- 코팅층(Li_4CO_4)의 비율이 높아질 수록 이온전도도가 향상됨.
- Li_2CO_3 은 LLZO의 melting point를 낮춰주는 작용을 하여 기존 소결 온도 범위에 비해 비교적 낮은 온도범위인 1100°C~1170°C에서 cubic structure를 형성시킬 수 있음.

