

하소 온도가 전고체 전지 전해질의 이온전도도에 미치는 영향

홍유탉¹⁾ · 임지민¹⁾ · 백기상¹⁾ · 김찬규¹⁾ · 백승욱²⁾ · 김정현³⁾*

Effect of Calcination Temperature on Ionic Conductivity of All-solid State Battery Electrolytes

Yu Taek Hong¹⁾ · Ji Min Im¹⁾ · Ki Sang Baek¹⁾ · Chan Gyu Kim¹⁾ · Seung Wook Baek²⁾ · Jung Hyun Kim³⁾*

Received 15 February 2024 Revised 18 March 2024 Accepted 20 March 2024 Published online 19 April 2024

ABSTRACT In this study, the electrochemical properties of garnet-structured all-solid-state battery electrolytes ($\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$, hereafter LLZTO) were assessed by altering the calcination temperature, while maintaining a consistent sintering duration. Among the various heat treatment conditions employed for sample fabrication, the '700_1100' condition, denoting a calcination temperature of 700°C and a sintering temperature of 1100°C, resulted in the most exceptional ionic conductivity of 4.89×10^{-4} S/cm and a relative density of 88.72% for the LLZTO material. This is attributed to the low calcination temperature of 700°C, leading to reduced grain size and enhanced cohesiveness, thus resulting in a higher sintered density. In addition, a microstructure similar to the typical sintering characteristics observed in Spark Plasma Sintering (SPS) methods was identified in the SEM analysis results under the '700_1100' condition. Consequently, the '700_1100' heat treatment condition was deemed to optimal choice for enhancing ionic conductivity.

Key words LLZTO($\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$), Calcination temperature(하소 온도), Sintering temperature(소결 온도), Particle size(입자 크기), Ionic conductivity(이온전도도)

1. 서론

환경 문제가 지속되면서 이차 전지와 같은 대체 에너지 개발이 강조되고 있다. 이차전지, 즉 재사용 가능한 전지의 대표적 예로는 납축전지, Ni-Cd 전지, Ni-MH 전지, 리튬이온 전지 등이 있다.^[1] 특히 리튬 이온전지는 다른 이차

전지보다 2~3배 높은 4.1 V의 기전력을 가져^[2] 휴대전화, MP3 등의 소형 정보통신기기에 사용되며 전기자동차의 에너지원으로도 주목받고 있다.^[3,4]

리튬이온 전지는 양극재, 음극재, 전해질 및 분리막으로 구성되어 있다. 전해질은 리튬이온의 원활한 이동을 위해 가연성 유기 액체나 고분자를 사용하며 전극과 접촉하지 않도록 분리막이 필요하다. 하지만 분리막은 전지를 복잡하게 만들고 반복된 충·방전 과정에서 덴드라이트(Dendrite, 수지상 결정) 형성으로 인한 배터리의 성능 저하와 단락 및 과충전으로 화재나 폭발 위험 등 안전 문제의 원인으로 알려져 있다.^[5]

따라서 리튬이온 전지의 안전성 문제를 극복하기 위해 모두 고체로 이루어진 전고체 전지(ASSBs, All-Solid-

1) Master, Department of Advanced materials Science and Engineering, Hanbat National University

2) Ph.D, Interdisciplinary Materials Measurement Institute, Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS)

3) Professor, Department of Advanced materials Science and Engineering, Hanbat National University

*Corresponding author: jhkim2011@hanbat.ac.kr

Tel: +82-42-821-1239

Fax: +82-42-821-1592

State-Batteries)가 주목받고 있다. 전고체 전지는 분리막이 불필요해 단순하고 안정적인 구조를 가지며 전극복합체의 형태로 제작해 전지 크기를 줄일 수 있다는 장점이 있다.^[6] 하지만 고체 전해질에는 여전히 문제점이 존재한다. 첫째로 고체 전해질(10^{-3} S/cm)은 유기 액체 전해질(10^{-2} S/cm)에 비해 이온전도도가 1/10 수준으로 낮아 성능에 제약이 있다. 이는 이온이 격자 내의 결함을 통해 이동하기 때문이다. 둘째로 고체 상태의 Li 금속과 고체 전해질 간 접촉 문제로 인해 Wettability가 감소하고 이에 따라 계면 저항성이 증가하며 우수한 접촉 계면을 형성하기 어렵다. 마지막으로 전극복합체 내부에서 활물질과 고체 전해질의 균일한 분포를 유지해야 하는 구조적 문제가 있다.^[7]

이러한 문제에도 불구하고, 산화물계 전고체 전지는 다른 전고체 전지에 비해 대기에서의 안정성이 우수하며 친환경적이다. 또한 전기화학적 안정성이 뛰어나며, 10^{-3} S/cm ~ 10^{-6} S/cm의 비교적 높은 리튬 이온전도도를 가지지만^[8,9] 액체 전해질에 비해 이온전도도가 낮다는 문제를 극복하기 위해 상온(25°C)에서 이온전도도가 액체 전해질의 특성에 근접하는 물질 개발이 필요하다.

가넷 구조(Garnet-type)^[10]는 산화물계 전고체 전지의 대표적인 고체 전해질로 다른 산화물계 고체 전해질에 비해 상대적으로 높은 이온전도도를 가지며, Li 금속과 고온에서도 높은 안정성을 유지한다. 이로 인해 가넷 구조는 실제 전고체 전지의 전해질로서 유망한 재료로 알려져 있다.^[11] 특히 가넷 구조를 갖는 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)의 경우 10^{-4} S/cm 정도의 비교적 높은 이온전도도를 가지고 있어 Li 금속에 대한 우수한 안정성을 가지고 있다.^[12] 이러한 장점으로 인해 최근 가넷 구조 고체 전해질에 대한 개발이 이어지고 있다고 알려져 있다.

또한 LLZO의 Cubic 구조는 높은 이온전도도를 보이지만 실온에서 불안정한 특성을 가져 이를 극복하기 위해 Li 과 Zr 자리에 양이온을 치환하는 연구가 진행되고 있다고 알려져 있다. 본 연구에서는 Ta^{5+} 를 치환하여 실온에서 Cubic 구조를 안정화하고자 하였다.^[13]

가넷 구조 고체 전해질 LLZTO의 미세구조 분석은 일반적으로 최종 소결 온도에 차이를 두어 치밀한 미세구조를 확보하며 이에 따른 이온전도도 및 전기화학 특성 평가를 진행하고 있다. 반면 본 연구팀은 미세구조 특성의 연

구 방법에서 차별성을 두어 다양한 하소 온도 및 일정한 소결 온도에 따른 미세구조의 특성 및 이를 통한 이온전도도의 차이를 증명하였다. 하소 시간은 모두 10시간으로 고정하고 600°C ~ 900°C로 하소 온도를 설정하여 하소를 진행해 실험 결과를 분석하고 소결 조건을 1000°C_12 h과 1100°C_08 h의 두 가지 조건으로 나누어 LLZTO에 대한 최적의 열처리 조건을 확인하고자 한다. 또한 세라믹의 특징인 입자의 크기가 작아질수록 비표면적이 증가하고 높은 소결 밀도를 가진다는 것을 본 연구를 통해 직접 확인하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 파우더 준비

LiOH 기반의 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 파우더 합성을 위한 전구체 물질로 LiOH·H₂O(99.95%, Sigma-Aldrich), La₂O₃(99.9%, Alfa Aesar), ZrO₂(99.99%, TOSOHO), 및 Ta₂O₅(99%, Alfa Aesar)를 사용하였다. 전통적인 고상 합성법(Solid State Reaction, SSR)을 이용해 파우더를 합성하였으며 소수점 넷째 자리에서 반올림해 칭량하여 정밀한 합성을 진행하였다. 또한 열처리 시 리튬이 휘발되는 문제를 해결하기 위해서 20 wt%의 LiOH·H₂O를 추가하였다.

칭량한 파우더는 낱젠 병에 무수 에탄올(Duksan, 99.5% 변성, Isopropyl Alcohol, IPA), 지르코니아 볼(10 mm)과 함께 넣어 200 rpm의 속도로 10시간 동안 습식 방식의 볼 밀링(Ball Milling)을 진행하였다. 이후 무수 에탄올을 증발시키기 위해 78°C의 오븐에서 건조하였다. 무수 에탄올이 증발한 합성 파우더는 알루미늄 도가니에 넣어 Air 분위기에서 600°C, 700°C, 800°C 및 900°C의 하소 온도에서 10시간 동안 하소를 진행하였다. 하소가 완료된 파우더는 마노 유발 후 45 μm 크기의 Mesh(CISA, Spain)를 이용하여 Sieving을 진행하여 파우더(LLZTO)를 완성하였다. 이후의 소결 조건은 치밀한 소결체를 확보하기 위해 Air 분위기에서 1000°C 및 1100°C에서 진행되었으며 2. 3. 이온전도도를 위한 전해질 준비에 구체적으로 설명하였다.

2.2 X-ray Diffraction(XRD) 분석, 미세구조 분석 및 입도 분석

고상 합성법을 이용해 하소 온도별로 제작한 각각의 파우더의 기본적인 특성을 알아보기 위해 X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope(SEM) 및 입도 분석을 진행하였다.

고상 합성법으로 제작한 파우더의 결정 구조 파악을 위해 XRD 분석을 진행하였다. 실험 장비로 X-ray Diffractometer (Rigaku, Japan, SmartLab)를 사용하였고 9 kW, 45 kV, 20 mA의 조건에서 분석을 진행하였다. 또한 분석 조건의 2θ 의 범위를 0°에서 90°까지 분당 5°의 단계로 측정하도록 설정하였다.

고상 합성법으로 제작한 각 파우더의 크기 비교 및 미세 구조 특성 분석을 위해서 SEM(JEOL Ltd, Japan, JSM-IT500) 분석을 진행하였다. 파우더의 미세구조 측정을 위해서 카본테이프를 이용하여 합성한 파우더를 접착시킨 이후 에어펌프를 이용해 카본테이프에 완벽히 붙지 않은 파우더를 털어냈다. 각 파우더는 20.0 kV의 가속전압으로 다양한 배율을 통해서 관찰하였다.

입도 분석의 경우 용매로는 에탄올을 사용하였으며 용매의 분산 특성을 확보하기 위해서 Sonic Bath에 파우더를 1분 정도 교반 후 측정하는 방식을 사용하였다. 실험 장비는 입도분석기(Particle Size Analyser, Malvern Instrument, Mastersizer 3000-Maz6140)를 이용하였다.

2.3 이온전도도를 위한 전해질 준비

샘플은 앞서 제작한 조건(하소 온도 600°C, 700°C, 800°C 및 900°C)을 이용한 파우더를 이용해 제작하였고 각 샘플 당 0.5 g으로 200 MPa의 압력을 2분 동안 가해 제작하였다.

일축성형한 전해질의 소결은 일정한 압력을 가하기 위해 샘플을 알루미늄 Plate에 일렬로 놓고 위에 또 다른 알루미늄 Plate로 압력을 가하는 방식을 사용하였다. 소결 조건은 LLZO의 문헌상 소결 조건을 참고하여 설정하였다. LLZO는 1230°C 이상의 높은 소결 온도와 24시간 이상의 장기간의 유지 시간이 필요하다고 알려져 있다.^[14] 하지만 위 실험에서 제작한 파우더는 Ta을 도핑한 LLZTO이므로 샘플의 소결 온도를 문헌보다 낮은 온도인 1000°C와 1100°C의 두 가지로 설정하였다.

따라서 분석 결과를 토대로 최종적인 소결 조건을 1000°C_12 h과 1100°C_08 h으로 설정하였고 이는 소결 온도의 차이가 미세구조 형성 및 결정립 성장에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단하였기 때문이다. 또한 본 연구에서는 하소 조건을 우선으로 하고 소결 조건의 차이에 따른 이온전도도의 차이를 확인하기 위해서 Air 분위기에서 1000°C, 1100°C의 두 가지 소결 온도로 설정해 분당 3°C로 승온하고 각각 12시간과 8시간 동안 유지를 하여 소결을 진행하였다.

이때, 위 실험에 주요한 영향을 미치는 요소는 온도 조건으로 유지 시간은 샘플명을 표현할 때 고려하지 않았다. 특히 온도 조건은 하소 온도 조건과 소결 온도 조건의 두 가지가 있으므로 ‘하소 온도_소결 온도’의 형태로 샘플명을 표현하였다. 예를 들어 700°C에서 하소 후 1000°C에서 소결을 진행한 샘플은 700_1000으로 표시하였다.

2.4 상대밀도 및 고체 전해질의 미세구조 분석

소결을 진행한 샘플들의 상대밀도(Relative Density)를 알아보기 위해 아르키메데스 법(Archimedes Principle)을 통해 상대밀도를 측정하였다.^[15] 전자저울에 밀도 측정 장비를 연결하여 각 샘플의 상대밀도를 비교 측정하였다.

사용하는 유체로 물을 사용하였고 물의 밀도가 1 g/cm³이므로 샘플의 건조 무게(W₁)에서 샘플의 수중 무게(W₂)를 제외한 것이 부력(잠긴 물체의 부피)이 되기 때문에 이를 토대로 상대밀도 분석을 진행하였다. 추가적으로 샘플 내부에 기공이 존재한다면, 공기에 대한 부력으로 인해 실제 보다 밀도가 낮게 측정될 수 있으므로 정확한 실험을 위해 샘플 내부의 기공을 최소화하기 위해 끓인 물을 이용하여 실험을 진행하였다.

소결을 진행한 샘플들의 미세구조를 알아보기 위해 Scanning Electron Microscope(SEM)을 진행하였다. 제작한 샘플은 비전도성 세라믹의 특성을 보이기 때문에 실험을 진행하기 위해서는 Au 전극 스퍼터링을 이용해 샘플의 두 개의 표면에 10 mA, 40 s의 조건으로 Au 코팅을 진행하여 다양한 배율을 통해서 관찰하였다.

2.5 전기화학적 특성

소결이 완료된 샘플들은 SiC paper #1,000에서 #4,000을 순차적으로 이용하여 경면 처리하였다. 앞서 언급했듯

이 장면 처리가 완료된 샘플은 비전도성 세라믹의 특성을 보이므로 이온전도도 측정을 위해서 Au 전극 스퍼터링을 이용해 샘플의 두 표면에 20 mA, 120 s의 조건으로 Au를 코팅하였다.

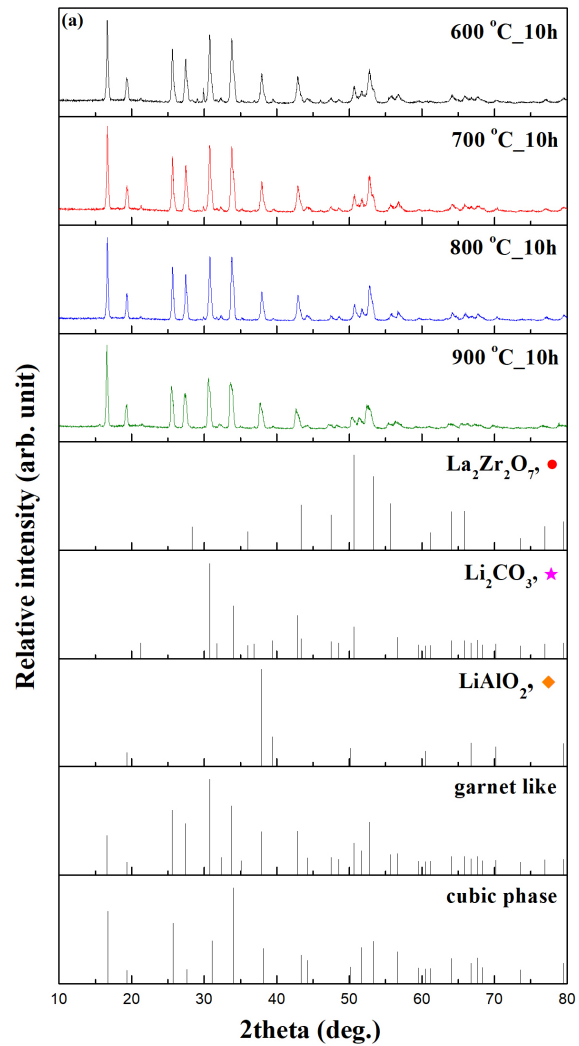
이온전도도 측정 및 전기화학 특성을 측정하기 위해서 Air 분위기에서 0.1 V의 전압과 10 Hz ~ 0.85 MHz의 범위의 주파수를 설정하여 인가하였다. 측정 온도는 25°C, 50°C, 75°C로 순차적으로 25°C씩 승온하여 설정하였고 각 온도에서의 임피던스를 측정하였다. 임피던스 측정으로 얻은 나이퀴스트 선도(Nyquist Plot)는 등가회로 모델링 소프트웨어인 ZView프로그램을 이용해 분석하였다. 확보된 결과를 이용하여 이온전도도를 계산($\sigma = (L/R) \times A$)하였으며 계산 과정에서 σ 는 고체 전해질의 이온전도도, L은 샘플의 높이, R은 고체 전해질의 벌크 저항 그리고 A는 샘플의 표면적을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

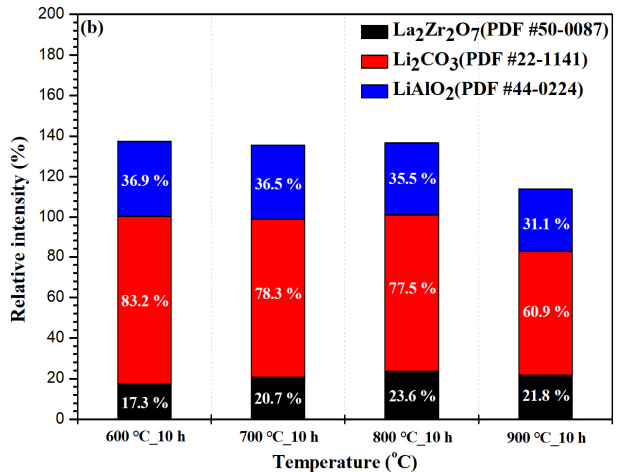
3.1 상 합성 특성

3.1.1 X-ray Diffraction (XRD) 분석

Fig. 1에서 600°C, 700°C, 800°C 및 900°C에서 하소한 구체적인 조성(LLZTO)에 대한 X-ray Diffraction(XRD) 결과를 정리하였다. Fig. 1(a)에서 확인할 수 있듯이 600°C ~ 900°C의 모든 온도에서 하소할 경우 약 28° ~ 30°의 위치에서 Pyrochlore($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ●) 상이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 Li의 휘발로 인해 Cubic 구조의 LLZTO가 아닌 Pyrochlore 상이 형성된 것으로 판단할 수 있다.^[16] 또한 Li_2CO_3 (★)와 LiAlO_2 (◆)는 Cubic 구조의 LLZTO에서 발견되는 XRD 패턴과 중첩되어 있고 합성온도가 상대적으로 낮기 때문에 LLZTO와 혼재된 것으로 판단할 수 있다. 반면 Al_2O_3 는 본 합성에 Raw Powder로 사용된 바 없으나 본 XRD 분석을 통해 LiAlO_2 상으로 확인할 수 있으며 이는 LLZTO 파우더를 합성할 때 사용한 Al_2O_3 도가니와 LLZTO Powder 사이의 반응으로 LiAlO_2 상이 생성된 것으로 판단되었다.^[17] 요약하면 600°C ~ 900°C에서 하소한 결과 LLZTO가 단일상 Cubic 구조와 함께 이차상이 혼재된 것을 알 수 있다.



(a) X-ray diffraction pattern of LLZTO at various calcination temperatures ranging from 600°C to 900°C



(b) Relative intensity of the secondary of the secondary phases in the X-ray diffraction patterns of LLZTO

Fig. 1. XRD analysis of LLZTO

XRD 내 이차상의 개수와 농도를 시각화하기 위해 측정된 XRD 결과에서 확인할 수 있는 이차상의 Relative Intensity를 계산하여 이차상의 비율을 Fig. 1(b)에서 정량화하였다. 본 분석 방법에서 사용된 Relative Intensity는 LLZTO의 Main peak인 $2\theta = 16.8^\circ$ 를 100%의 비율로 설정한 후 Fig. 1(a)에서 발견된 이차상들의 Main Peak 비율을 표현한 것이다.^[18] Fig. 1(b)에서 하소 온도가 증가하면서 이차상의 양이 감소하고 특히 900°C에서 급격하게 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이차상의 비율은 Li_2CO_3 , LiAlO_2 , 및 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 순으로 큰 비율을 차지하는 것을 확인할 수 있다. 이차상의 비율은 Li_2CO_3 , LiAlO_2 , 및 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 순으로 큰 비율을 차지하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 1(b)를 통해 LLZTO의 하소 과정 중 상합성 특성을 다음과 같이 정리할 수 있다. 가장 낮은 하소 온도인 600°C에서는 Li_2CO_3 , LiAlO_2 , 및 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 이차상 중 Li_2CO_3 와 LiAlO_2 의 비율이 가장 높은 특성을 발견하였다. 700°C에서는 600°C보다 Li_2CO_3 와 LiAlO_2 의 이차상의 비율이 감소한 것을 확인할 수 있다. 특히 800°C의 경우 Li_2CO_3 와 LiAlO_2 의 비율이 감소하는 경향을 보이나 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 비율이 23.6%로 네 가지 조건 중 가장 많이 존재하는 것을 알 수 있다. 900°C에서는 다른 온도 조건들에 비해 이차상이 차지하는 비율이 가장 적은 것을 확인할 수 있다. 따라서 Fig. 1(a) 및 (b)를 통해 하소 온도가 증가할수록 이차상의 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 특히 800°C의 경우 Fig. 1(a)에서 확인 가능하듯이 800°C의 XRD의 Intensity가 가장 크고 이로 인해 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 비율이 최대를 보인 이후 900°C에서 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 비율을 비롯해 모든 이차상의 비율이 감소한 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로 Fig. 1(b)에 나타난 하소 온도에 따른 이차상의 비율 변화를 통해 Cubic 구조를 보이는 단일상의 LLZTO의 합성 경향성을 파악할 수 있다. 즉 이차상의 비율과 Relative Intensity가 가장 낮은 900°C_10 h이 최적의 하소 조건이라고 할 수 있다.

3.1.2 미세구조 분석

600°C에서 900°C로 하소 온도에 차이에 따른 파우더의 미세구조를 정리한 결과는 Fig. 2에 제시하였다. 600°C에서 900°C로 하소 온도가 상승함에 따라 파우더의 미세 입

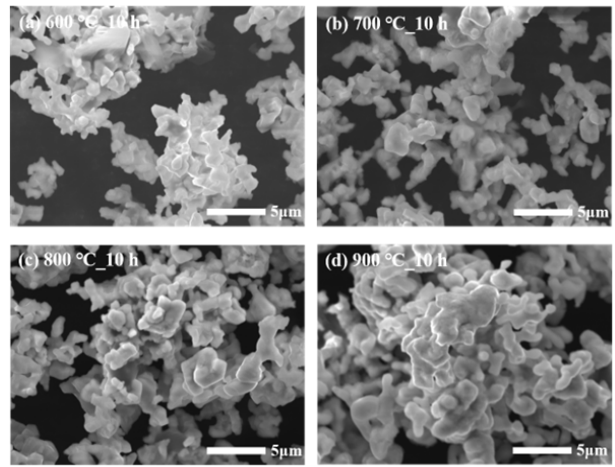


Fig. 2. SEM analysis of LLZTO powder at calcination temperatures ranging from 600°C to 900°C: (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C

자가 뭉쳐지는 미세구조 특성을 확인할 수 있다. 따라서, 600°C의 온도 조건에서 노출된 LLZTO 파우더가 상대적으로 가장 작은 크기의 파우더임을 알 수 있다. 이러한 결과는 세라믹의 소결 특성인 온도가 증가할수록 입자의 크기는 증가한다는 특성을 통해 입자의 크기가 작을수록 비표면적이 증가한다는 것을 보여준다.^[19] 또한 600°C에서부터 900°C까지의 파우더들은 모두 하소 온도와 상관없이 유사한 형태의 미세구조 특성을 확인할 수 있다.

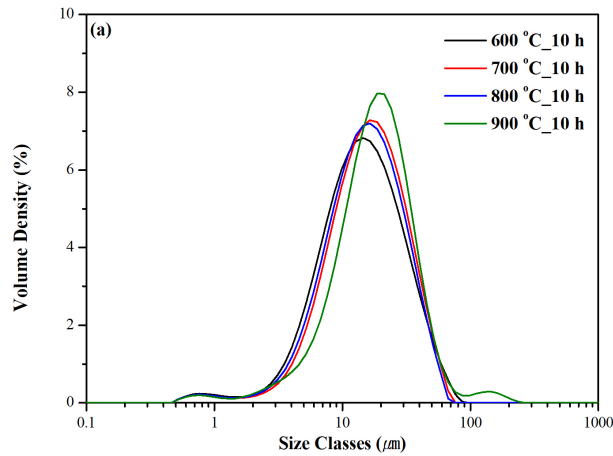
3.1.3 X-ray Diffraction(XRD) 분석

고상 합성법으로 제작한 파우더 입자의 정확한 크기 분석을 위해서 진행된 입도 분석 결과는 Fig. 3(a)와 (b)에 정리하였다. 600°C에서 하소된 파우더는 0.523 ~ 86.4 µm의 입자 분산 특성을 가지고 Volume Density가 최대 6.82%로 가장 낮은 Volume Density를 보이는 것을 알 수 있다. 700°C에서 하소된 파우더는 0.523 ~ 76.0 µm의 입자 분산 특성을 가지고 최대 7.28%의 Volume Density를 보였으며 900°C에서 하소된 파우더는 0.523 ~ 240 µm의 입자 분산 특성을 가지고 Volume Density가 최대 7.97%로 다른 조성 중 가장 높은 Volume Density를 보였으며 800°C에서의 결과와는 달리 다시 증가하는 경향을 보였다. 800°C에서 하소된 파우더는 0.523 ~ 66.9 µm의 입자 분산 특성을 가지고 최대 7.20%로 600°C를 제외한 조성 중 가장 낮은 Volume Density를 보였다. 특히, 800°C의 경우 700°C

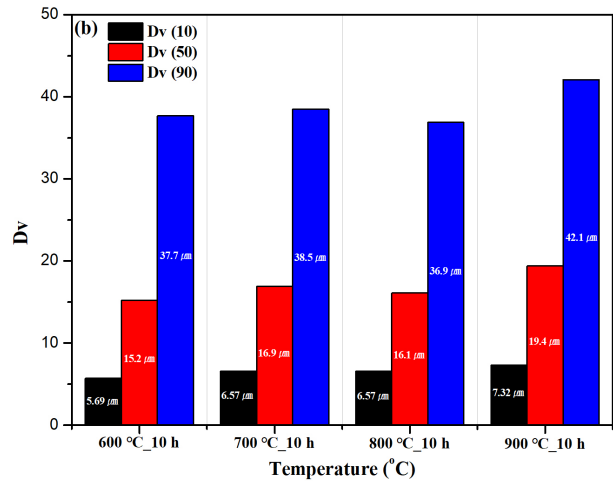
보다 높은 하소 온도임에도 불구하고 Fig. 3(a)에서 확인할 수 있듯이 Volume Density가 700°C에 비해 감소하였다. 또한 Fig. 3(b)에서 800°C_10 h은 700°C과 비교한 결과 동일한 Dv(10)을 보였으며 Dv(50)과 Dv(90)에서는 오히려 감소하는 경향을 보였다.

800°C에서 입자의 크기가 감소하는 이유를 알아보기 위해 Thermogravimetric Analysis(TGA) 결과를 활용해 분석하였다. 그림 4의 구간을 4개의 구간 (① 구간: 0°C ~ 400°C, ② 구간: 400°C ~ 700°C, ③ 구간: 700°C ~ 900°C, ④ 구간: 900°C ~ 최종 온도 구간)으로 분리하여 열적 특성을 분석하였다. ① 구간의 경우 RT ~ 100°C의 감소 구간과 100°C ~ 400°C의 감소 구간으로 RT(Room

Temperature) ~ 100°C는 최대 6.2%의 무게 감소를 확인할 수 있다. 이는 LLZTO에 포함된 H₂O의 증발로 인해 감소하는 것으로 판단할 수 있다.^[17] 또한 100°C ~ 400°C에서는 최대 7.5%까지 무게가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 급격한 무게 감소는 수산화물의 분해 및 Li 휘발이 시작되는 온도 구간으로 판단할 수 있다.^[20] ② 구간에서는 초기 온도에서 무게가 감소한 이후 무게 감소 형상이 발견되지 않고 있다. ③ 구간인 700°C ~ 800°C에서는 최대 16.9%의 큰 무게 손실이 나타나는 것을 알 수 있으며 이는 LLZTO 격자 내부에서 Li의 급격한 휘발이 일어나 입자의 분해가 발생하게 되어 격자 내부가 불안정해지는 상태와 함께 La₂Zr₂O₇(Pyrochlore 상)이 LLZTO 격자 주변에서 LLZTO 격자 내부로 확산하면서, 이 과정에서 LLZTO의 격자가 정방정계(Tetragonal)에서 입방정계(Cubic)로 변환되는 과정에 의한 현상으로 판단된다. 이로 인해 Fig. 3에서 확인된 바와 같이 800°C의 구간에서 Dv(50)과 Dv(90)가 감소하는 특성과 관련이 있는 것을 알 수 있다.^[21,22] 또한 Fig. 4의 결과를 Fig. 1에 정리된 XRD 결과를 통해 해석할 경우 La₂Zr₂O₇은 Li 휘발로 인해 발생하며 하소 온도가 증가하면서 이차상의 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 800°C의 La₂Zr₂O₇상의 Relative Intensity가 가장 크고 800°C에서 무게가 감소하는 것을 확인할 수 있다. ④ 구간은 LLZTO가 La₂Zr₂O₇과 반응해 안정한 Cubic 상이 되면서 900°C의 온도 구간에서 최종적으로 무게 감소가



(a) Particle size distributions of LLZTO at various calcination temperatures ranging from 600°C to 900°C



(b) Dv (10), Dv (50), Dv (90) of various calcination temperatures ranging from 600°C to 900°C

Fig. 3. Particle size distributions (PSDs) of LLZTO powders

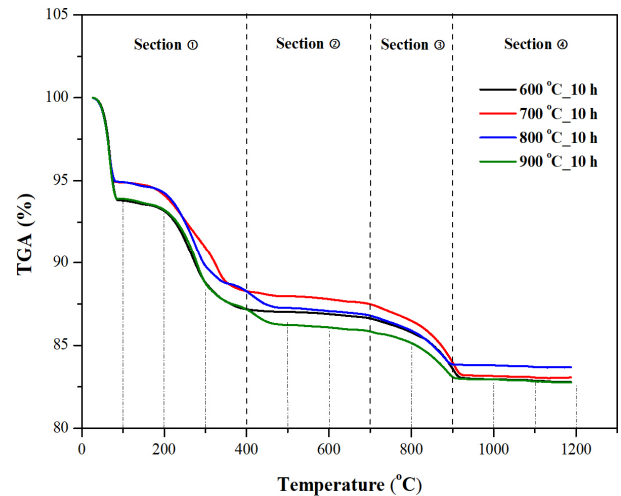


Fig. 4. TGA analysis of LLZTO powders at various calcination temperatures ranging from 600°C to 900°C

종료된 것을 알 수 있다.

또한 무게 감소율을 확인한 결과 800°C_10 h, 700°C_10 h, 600°C_10 h, 900°C_10 h 순으로 무게 감소가 적은 것을 알 수 있다. 즉, 무게 감소가 가장 적었던 800°C_10 h 파우더가 가장 치밀한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었고 이는 입도가 감소하며 밀도가 증가한 것으로 판단을 확인할 수 있다.^[23]

하소 이후의 소결 온도 및 소결 유지 시간을 확인하기 위해 진행한 XRD 결과인 Fig. 5를 통해 1000°C_12 h의 소결 조건에서는 La₂Zr₂O₇ 상이 1000°C_08 h이나 1000°C_10 h에 비해 상대적으로 많이 존재하는 것을 알 수 있다.

반면 1100°C에서는 유지 시간과 상관없이 모두 동일한 위치에서 La₂Zr₂O₇ 상이 존재하고 있다. 또한 비교적 저온인 1000°C에 비해 결정립이 빠르게 성장할 뿐만 아니라 Li 휘발에 의해서 발생하는 La₂Zr₂O₇의 성장을 최소화할 수 있는 조건인 1100°C_08 h을 소결 조건으로 결정하였다.

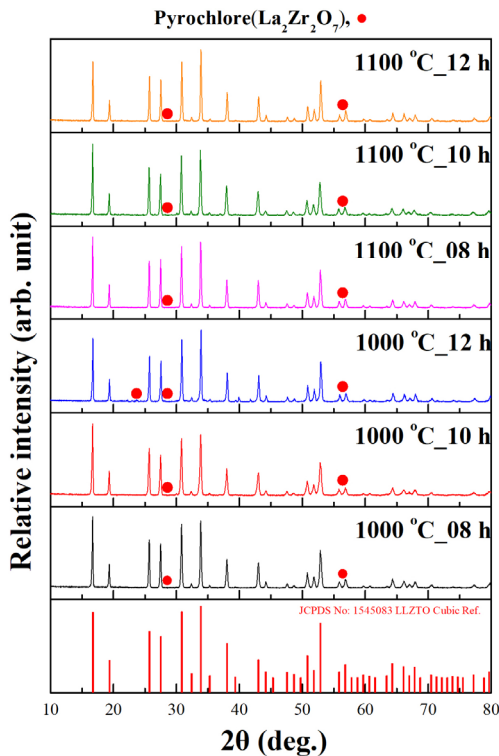


Fig. 5. XRD analysis of LLZTO: X-ray diffraction pattern of LLZTO at various sintering temperatures ranging from 1000°C to 1100°C and holding time ranging from 08 h to 12 h

3.2 소결 전해질의 상대밀도 및 미세구조 분석

3.2.1 소결 전해질의 상대밀도

600°C, 700°C, 800°C, 및 900°C에서 하소한 LLZTO를 1000°C 및 1100°C에서 소결 진행을 한 이후의 상대밀도 측정 결과는 Fig. 6에 정리하였다. 참고로 본 연구에서는 하소 온도 조건과 소결 온도 조건의 두 가지 열처리 조건에 따라 샘플명을 ‘하소 온도_소결 온도’의 형태로 표현하였다.

1000°C에서 소결된 샘플의 상대밀도는 77.58%(600_1000), 90.43%(700_1000), 84.80%(800_1000), 및 87.72%(900_1000)로 확인되었으며 이 중 700_1000에서 가장 높은 상대밀도를 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 1100°C에서 소결될 경우 상대밀도는 64.12%(600_1100), 88.72%(700_1100), 81.38%(800_1100), 및 93.11%(900_1100)의 특성을 확인하였으며, 이 중 900_1100에서 가장 높은 상대밀도를 보이는 것을 알 수 있다. 하지만 700_1100의 경우 상대밀도가 88.72%를 보이고 충분히 치밀한 구조로 보인다. 따라서 700_1000, 700_1100 및 900_1100 모두 치밀한 구조라고 할 수 있다.

이를 통해 1000°C 및 1100°C에서 소결될 경우 상대밀도의 최적 조건은 하소 온도에 따라서 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 즉 샘플들의 상대밀도는 하소 온도의 변화에 따라 차이를 보이고 있고, 1000°C에서 소결할 경우 700°C에서 하소한 경우(700_1000)인 반면 1100°C에서 소결할 경우

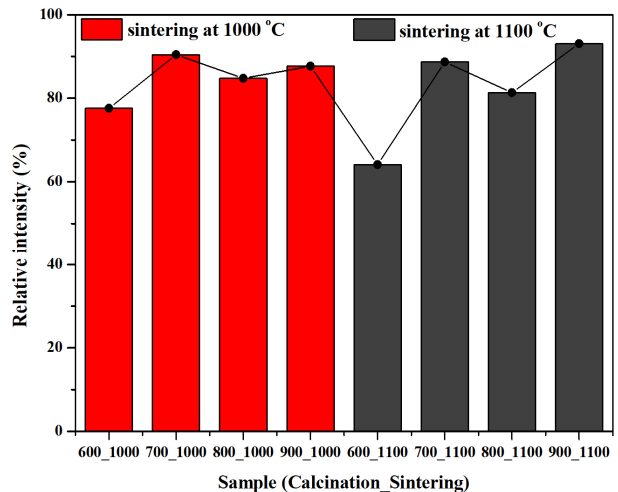


Fig. 6. Relative density results measured under various heat-treatment conditions

에는 700°C 및 900°C의 조건(700_1100 및 900_1100)에서 높은 상대밀도를 확보할 수 있는 것을 알 수 있다.

3.2.2 소결 전해질의 미세구조 분석

각 샘플을 1000°C와 1100°C에서 소결 처리한 이후, 표면과 단면을 SEM으로 관찰하여 소결된 샘플들의 미세구조를 분석하였다. 1000°C와 1100°C에서 소결된 샘플들의 미세구조를 정리한 Fig. 7과 Fig. 8을 통해 하소 온도가 증가함에 따라 미세구조의 변화를 확인할 수 있다.

우선 표면에서의 미세구조 변화를 확인하기 위해 Fig. 7(a) ~ (d)와 Fig. 7(e) ~ (h)을 비교하였다. Fig. 7(a)와 (b)의 경우 1000°C의 동일한 소결 온도 조건에서 하소 온도 차이로 인해 Grain의 크기는 다르지만(Fig. 7(a): 9.182 μm , Fig. 7(b): 14.540 μm) 두 조건 모두 LLZTO의 Grain 및 Grain Boundary 형태를 확인할 수 있는 유사한 미세구

조 특성을 확인할 수 있다.

반면 Fig. 7(e)는 Fig. 7(a)와 비교했을 때 Grain의 크기가 더 큰 것(Fig. 7(e): 14.099 μm)을 확인할 수 있었으며 특히 Fig. 7(f)에서 Grain의 경계가 서로 연결되는 미세구조 특성을 보인다. 이는 LLZTO를 소결하는 다양한 방법의 하나인 SPS(Spark Plasma Sintering)에서 발견할 수 있는 전형적인 소결 특성과 유사한 미세구조를 가지고 있다고 할 수 있다.^[24]

또한 하소 온도 800°C와 900°C의 경우에는 두 소결 온도 모두에서 Grain의 크기가 커지고(Fig. 7(c): 15.080 μm , Fig. 7(d): 20.023 μm , Fig. 7(g): 17.194 μm , 및 Fig. 7(h): 18.084 μm), 700_1100에서의 미세구조와 다른 미세구조를 확인할 수 있다.

하소 온도/소결 온도에 따른 단면 미세구조 특징에서 Fig. 8(a) ~ (d)과 Fig. 8(e) ~ (h)을 통해 미세구조 변화를

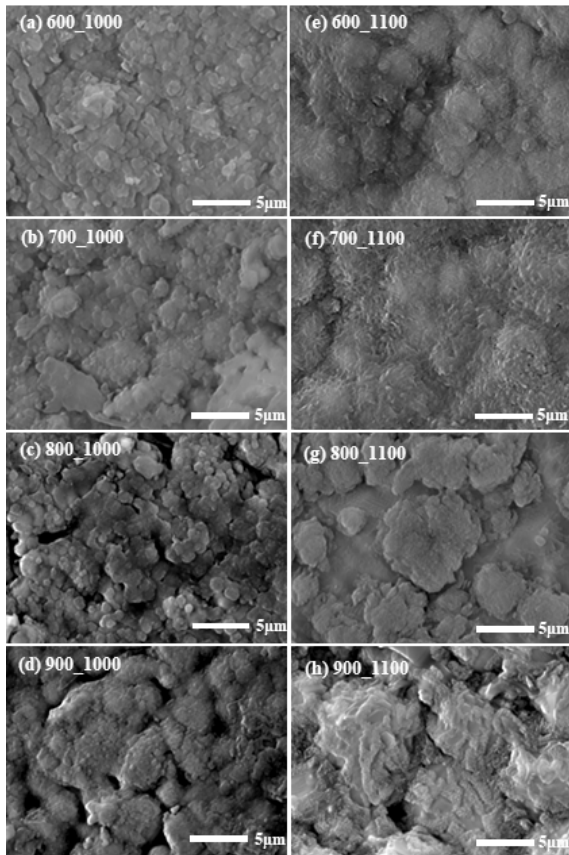


Fig. 7. Surface SEM analysis of LLZTO Pellet under sintering temperature 1000°C and 1100°C: (a) ~ (d) Surface observation at 1000°C, (e) ~ (h) Surface observation at 1100°C

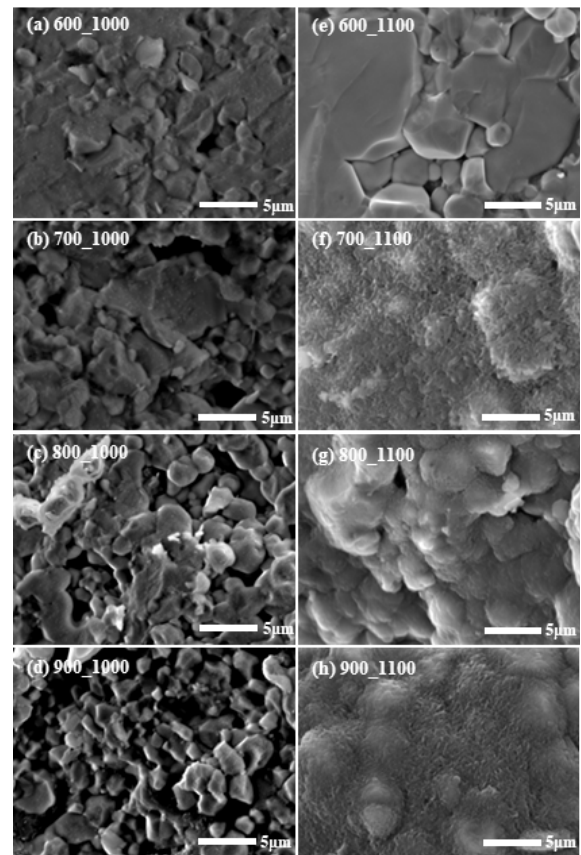


Fig. 8. Cross-sectional SEM analysis of LLZTO Pellet under sintering temperature 1000°C and 1100°C: (a) ~ (d) Cross-sectional observation at 1000°C, and (e) ~ (h) Cross-sectional observation at 1100°C

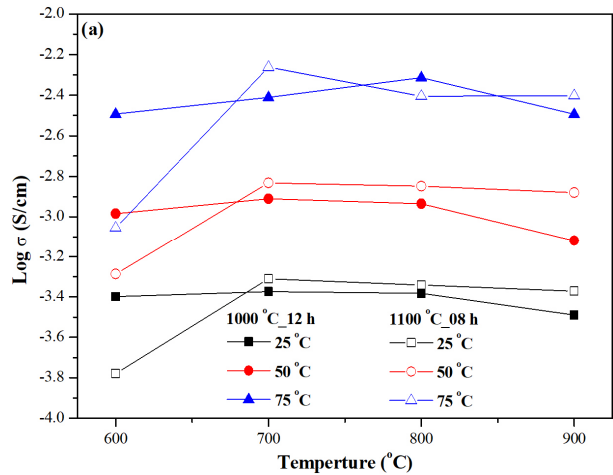
확인하였다. Fig. 8(a) ~ (d)에서는 내부의 기공이 증가하는 경향성을 보였다. 반면 Fig. 8(e) ~ (h)의 경우 1000°C에서 소결한 Fig. 8(a) ~ (d)에 비해 내부의 기공이 채워지며 치밀도가 증가하는 특성을 발견할 수 있다. 따라서 두 그림을 비교한 결과 소결 온도 1100°C의 경우에서 더 우수한 소결 밀도를 보인다.

하소 온도에 따른 미세구조 특성을 확인한 결과, 최적의 조건은 700°C로 판단할 수 있다. 즉 첫 번째 열처리 과정인 하소 과정(600°C ~ 900°C)은 두 번째 열처리 과정인 소결 과정에 비해 비교적 저온이지만, 하소 온도가 올라갈수록 Grain들이 뭉쳐지는 듯한 형상으로 Grain의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었고 특히 Fig. 7과 Fig. 8을 전체적으로 비교했을 때 소결 온도가 높은 Fig. 7(e) ~ (h) 및 Fig. 8(e) ~ (h)(1100°C에서 소결된 샘플들의 미세구조)에서 발견할 수 있는 Grain의 크기가 1000°C에 비해 더 큰 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 700_1100이 최적의 온도 조건임을 알 수 있다.

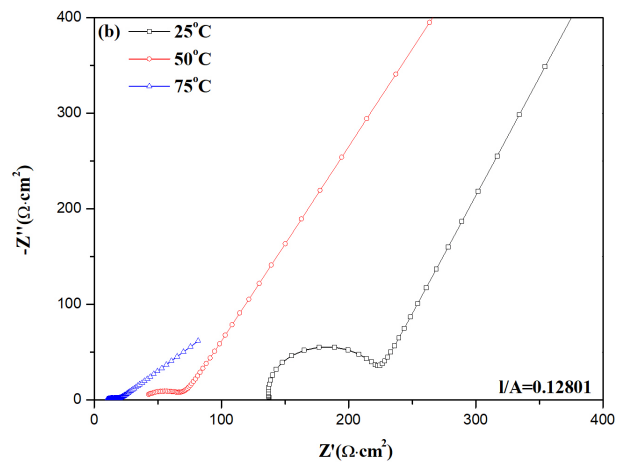
3.3 전기화학적 특성

각 열처리 조건에 따라 이온전도도를 측정한 결과를 Fig. 9(a)에 나타내었다. 측정 온도 25°C에서 600_1000부터 900_1000까지의 범위에서 각각 3.99×10^{-4} S/cm, 4.22×10^{-4} S/cm, 4.15×10^{-4} S/cm 및 3.24×10^{-4} S/cm의 이온전도도를 확인할 수 있다. 특히 75°C에서 이온전도도를 측정하였을 때는 앞선 25°C와 50°C에서의 측정과 달리 800°C 샘플의 이온전도도가 큰 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 1000°C에서 소결할 때 700_1000의 조건에서 가장 높은 이온전도도 특성이 나온 것을 확인할 수 있다.

반면 소결 온도 1100°C에서는 600_1100부터 900_1100 조건의 이온전도도는 순서대로 1.67×10^{-4} S/cm, 4.89×10^{-4} S/cm 및 4.55×10^{-4} S/cm, 4.25×10^{-4} S/cm의 이온전도도 값을 보인다. 이에 따라 소결 온도 1100°C에서도 소결 온도 1000°C와 동일하게 하소 온도 700°C에서 가장 우수한 이온전도도 값을 확인할 수 있다. Fig. 9(b)(700_1100의 임피던스 결과)에 따르면 25°C, 50°C, 75°C의 세 측정 온도에서 $262 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $87 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $23.43 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 저항 값을 확인할 수 있다. 이를 통해 700_1100의 조건에서 지속해서 우수한 이온전도도 특성을 확인할 수 있다.



(a) Ionic conductivity characteristics of LLZTO pellets at various calcination and sintering temperature



(b) Impedance plot of 700_1100 at temperatures of 25°C, 50°C, and 75°C

Fig. 9. Impedance measurement of LLZTO

이 결과를 토대로, 최적의 하소 온도 조건은 700°C로 결론지을 수 있다. 또한 소결 조건의 경우 1000°C보다는 1100°C의 경우에서 상대적으로 높은 이온전도도 값을 확인할 수 있다. 특히 1100°C의 경우 600_1100을 제외하고 모두 4.0×10^{-4} S/cm 이상의 이온전도도 값을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 가넷 구조의 전고체 전지 전해질의 하소 온도 변화에 따른 이온전도도의 특성을 확인하였다. 또한 다양한 조건으로 실험을 진행하여 LLZTO 기반 고체 전해

질의 최적 열처리 조건을 확인하였다.

샘플들의 상대밀도를 측정한 결과 상대밀도는 하소 온도에 따라 변화를 보였고, 700_1000과 900_1100의 경우에 가장 높은 상대밀도를 나타내었다. 추가적으로 700_1100의 경우 8가지의 조건 중 세 번째로 높은 상대밀도(88.72%)를 보였으므로 충분히 사용할 수 있다고 판단되었다. 또한 SEM 분석을 통해 700_1100의 경우 LLZTO의 전형적인 SPS 형태와 유사한 미세구조를 확인할 수 있다. 따라서 소결 온도에 따른 미세구조 특성을 확인한 결과, 소결 온도 1100°C의 경우에서 더 우수한 소결 밀도를 보인다고 판단되었고 700_1100이 최적의 열처리 조건임을 알 수 있다.

입자의 크기가 작을수록 소결 밀도가 증가하는 경향성을 고려하여 상온(25°C)에서 측정 시 '700°C_10 h'의 조건에서 가장 우수한 이온전도도를 확인할 수 있다. 또한 전기화학적 특성 실험을 통해 확인한 결과 1000°C_12 h의 소결 조건은 우수한 이온전도도를 보였지만, 1100°C_08 h의 소결 조건에서 소결을 진행한 LLZTO가 더 우수한 이온전도도를 가지는 것을 확인하였다.

최종적으로 '700_1100'이 LLZTO가 전기화학적 관점에서 최고의 성능을 보일 수 있는 최적의 열처리 조건으로 판단되었다.

References

- [1] Lee, J., and Kim, W.B., 2014, "Research trend of electrode materials for lithium rechargeable batteries", *J. Powder Mater.*, **21**(6), 473-479.
- [2] Mezei, F., 2011, "Basics concepts", *Neutrons in Soft Matter*, John Wiley & Sons, New Jersey, 1-28.
- [3] Kim, Y., Park, J., Hwang, Y., and Jung, C., 2022, "Review on effective skills to inhibit dendrite growth for stable lithium metal electrode", *Journal of the Korean Electrochemical Society*, **25**(2), 51-68.
- [4] Yun, S., Kim, Y., Moon, H., Im, H., and Kwon, P., 2019, "Study on utilizing electric vehicles for the variability of renewable energy", *New. Renew. Energy*, **15**(2), 74-80.
- [5] Kang, J., and Jeong, S., 2013, "Effects of co-solvent on dendritic lithium growth reaction", *Transactions of the Korean hydrogen and new energy society*, **24**(2), 172-178.
- [6] Jung, K.N., Shin, H.S., Park, M.S., and Lee, J.W., 2019, "Solid-State lithium batteries: bipolar design, fabrication, and electrochemistry", *ChemElectroChem*, **6**(15), 3842-3859.
- [7] Hayashi, A., Sakuda, A., and Tatsumisago, M., 2016, "Development of sulfide solid electrolytes and interface formation processes for bulk-type all-solid-state Li and Na batteries", *Front. Energy Res.*, **4**.
- [8] Lacivita, V., Arthrit, N., and Ceder, G., 2018, "Structural and compositional factors that control the Li-Ion conductivity in LiPON electrolytes", *Chem. Mater.*, **30**(20), 7077-7090.
- [9] Stramare, S., Thangadurai, V., and Weppner, W., 2003, "Lithium lanthanum titanates: A review", *Chem. Mater.*, **15**(21), 3974-3990.
- [10] Zhao, Q., Stalin, S., Zhao, C.Z., and Archer, L.A., 2020, "Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries", *Nature Reviews Materials*, **5**(3), 229-252.
- [11] Wolfenstine, J., Allen, J.L., Read, J., and Sakamoto, J., 2013, "Chemical stability of cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with molten lithium at elevated temperature", *J. Mater. Sci.*, **48**, 5846-5851.
- [12] Murugan, R., Ramakumar, S., and Janani, N., 2011, "High conductive yttrium doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cubic lithium garnet", *Electrochemistry Communications*, **13**(12), 1373-1375.
- [13] Huang, J., Liang, F., Hou, M., Zhang, Y., Chen, K., and Xue, D., 2020, "Garnet-type solid-state electrolytes and interfaces in all-solid-state lithium batteries: progress and perspective", *Appl. Mater. Today*, **20**, 100750.
- [14] Li, J., Liu, Z., Ma, W., Dong, H., Zhang, K., and Wang, R., 2019, "Low-temperature synthesis of cubic phase $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ via sol-gel and ball milling induced phase transition", *Journal of Power Sources*, **412**, 189-196.
- [15] Hughes, S.W., 2006, "Measuring liquid density using Archimedes' principle", *Phys. Educ.*, **41**(5), 445.
- [16] Shin, R.H., Son, S.I., Lee, S.M., Han, Y.S., Kim, Y.D., and Ryu, S.S., 2016, "Effect of Li_3BO_3 additive on densification and ion conductivity of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes of all-solid-state lithium-ion batteries", *J.*

- Korean Ceram. Soc., **53**(6), 712-718.
- [17] Liu, K., Ma, J.T., and Wang, C.A., 2014, "Excess lithium salt functions more than compensating for lithium loss when synthesizing $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{O}_{12}$ in alumina crucible", *Journal of Power Sources*, **260**, 109-114.
- [18] Gao, X., Ran, H., Zhou, Q., Sekine, T., Liu, J., Chen, Y., and Chen, P., 2022, "Formation of novel bimetal oxide $\text{In}_2\text{V}_2\text{O}_7$ through a shock compression method", *ACS omega*, **7**(31), 27602-27608.
- [19] Kim, J.S., Kwon, B.W., and Park, J.S., 2005, "Synthesis of nanocrystalline ceria powders for SOFC electrolyte", *Proc. 17th Workshop and Fall Conference*, 656-659.
- [20] Kim, K.W., Yang, S.H., Kim, M.Y., Lee, M.S., Lim, J., Chang, D.R., and Kim, H.S., 2016, "Cubic phase behavior and lithium ion conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ prepared by co-precipitation synthesis for all-solid batteries", *J. Ind. Eng. Chem.*, **36**, 279-283.
- [21] Yoon, S.A., Oh, N.R., Yoo, A.R., Lee, H.G., and Lee, H.C., 2017, "Preparation and characterization of ta-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{12}$ garnet solid electrolyte by sol-gel processing", *J. Korean Ceram. Soc.*, **54**(4), 278-284.
- [22] Park, J.I., Lee, J.S., and Choi, T.W., 1996, "Fine powder synthesis and its sintering characteristics of CaO-stabilized ZrO by coprecipitation method", *J. Korean Ceram. Soc.*, **33**(5), 563-571.
- [23] Jung, S.H., and Choi, S.C., 2012, "Effects of particle size and oxygen contents on ZrB_2 powder for densification", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.*, **22**(5), 247-253.
- [24] Dong, Z., Xu, C., Wu, Y., Tang, W., Song, S., Yao, J., Huang, Z., Wen, Z., Lu, L., and Hu, N., 2019, "Dual substitution and spark plasma sintering to improve ionic conductivity of garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ", *Nanomaterials*, **9**(5), 721.