

테이프캐스팅을 이용한 전고체 전해질 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 후막 제조

신란희^a · 손삼익^b · 류성수^a · 김형태^a · 한윤수^{a,†}

한국세라믹기술원 이천분원 엔지니어링세라믹센터^a, 현대기아자동차 환경에너지연구팀^b

Fabrication of Solid State Electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ thick Film by Tape Casting

Ran-Hee Shin^a, Samick Son^b, Sung-Soo Ryu^a, Hyung-Tae Kim^a, and Yoon-Soo Han^{a,†}

^aEngineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology(Icheon), Gyeonggi-do 17303, Korea

^bEnvironment & Energy Research Team, Automotive Research & Development Division,
Hyundai Motor Group, Gyeonggi-do 16082, Korea

(Received September 13, 2016; Revised October 19, 2016; Accepted October 21, 2016)

Abstract A thick film of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) solid-state electrolyte is fabricated using the tape casting process and is compared to a bulk specimen in terms of the density, microstructure, and ion conductivity. The final thickness of LLZO film after sintering is 240 μm which is stacked up with four sheets of LLZO green films including polymeric binders. The relative density of the LLZO film is 83%, which is almost the same as that of the bulk specimen. The ion conductivity of a LLZO thick film is 2.81×10^{-4} S/cm, which is also similar to that of the bulk specimen, 2.54×10^{-4} S/cm. However, the microstructure shows a large difference in the grain size between the thick film and the bulk specimen. Although the grain boundary area is different between the thick film and the bulk specimen, the fact that both the ion conductivities are very similar means that no secondary phase exists at the grain boundary, which is thought to originate from nonstoichiometry or contamination.

Keywords: tape casting, solid state electrolyte, LLZO, garnet, sintering

1. 서 론

리튬이온 이차전지는 미래 개인 운송 수단 중 가장 가능성이 높은 전기자동차의 전기 에너지 저장원으로 가장 유망하다고 알려져 왔으며, 최근 10여 년 동안 전 세계적으로 많은 연구가 수행되어 왔다. 현재 널리 사용되는 리튬이온 이차전지는 상온에서 높은 이온전도도를 확보하기 위해 사용하는 액상 전해질로 인해, 낮은 화학적 안정성과 누액의 가능성으로 인해 발화 위험성이 존재한다. 하지만, 최근에 액상 전해질의 단점을 개선한 고체 전해질은 높은 안정성 및 에너지 밀도가 구현되어 많은 연구자들의 주목을 받고 있다. 고체 전해질 중에서도 특히 가넷 구조의 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (이하 LLZO)는 상온에서 10^{-4} S/cm 정도의 비교적 높은 이온전도도를 가지며, 리튬 금속에 대한 탁월한 화학적 안정성으로 인해 2007년 Murugan에 의해 발표된

이후로 최근 10년간 많은 보고가 있어왔다[1]. 하지만, 대부분의 연구는 이온전도도를 향상시키기 위한, 새로운 dopant 첨가[2-12], 줄겔법을 통한 분말 제조[13-18], 새로운 소결공정 개발[19-25]에 초점이 맞춰져 있을 뿐, 고용량, 고속충전 등 실제 응용 분야에서 중요한 얇은 후막형태로의 제조 및 이에 대한 물성을 보고한 경우는 없었다. 고체 전해질의 두께는 이온저항과 반비례 관계를 가지고 있고, 에너지 밀도와 비례 관계에 있어, 고체 전해질의 두께가 얇을수록 전지 특성에 유리하나, 기존의 방법으로는 대면적의 전해질을 1 mm 이하로 얇게 제조하기 어려워 산업적인 응용이 제한되어 왔다.

본 연구에서는 높은 에너지밀도를 가지며, 이온저항이 낮은 이온전지를 제작하기 위해, 테이프캐스팅 공정을 통해 두께가 300 μm 이하의 LLZO 고체전해질을 제조하였다. 제조된 후막형 LLZO 고체전해질은 벌크형 시편과 미세구

*Corresponding Author: Yoon-Soo Han, TEL: +82-31-645-1457, FAX: +82-31-645-1492, E-mail: corundum69@kicet.re.kr

조 및 이온전도도 특성 측면에서 비교하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 분말(99.9%)은 독일의 Schott사에서 구입하여 사용하였다. 테잎캐스팅용 슬러리를 제조하기 위해 용매로는 에탄올과 톨루엔을 각각 50 vol% 혼합하여 사용하였으며 유기 바인더는 PVB($(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2)_n$, BMSZ, >97%, SEKISUI Chemical Co., LTD, 일본), 가소제는 DOP($\text{C}_8\text{H}_4(\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$, Dioctyl phthalate, 99%, SAMCHUN Chemical, 한국), 분산제는 copolymer 계열(DISPERBYK®-111, Altana사, 독일)을 사용하였다.

그린시트 제조를 위한 전체 공정을 그림 1에 나타내었다. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 분말은 표면에 생성된 Li_2CO_3 상을 제거하기 위해서 700°C 에서 4시간 하소하였다. 하소 처리된 분말은 표 1에 따라 바인더와 용매를 혼합하여 24시간동안 불밀하였고, 4시간 aging을 거친 후 최종 슬러리를 얻었다. 테잎캐스팅은 댄 높이 $300\ \mu\text{m}$ 로 셋팅된 닥터블레이드에 슬러리를 붓고, $2.0\ \text{m/min}$ 의 속도로 PET 기판 필름

Table 1. Composition of the suspension for tape casting (wt%)

LLZ powder	solvent	binder (PVB)	plasticizer (DOP)	dispersant
46	47.8	3.7	1.9	0.5

을 이동시켜 진행하였으며, 최종적으로 $80\ \mu\text{m}$ 의 두께의 그린시트를 얻었다. 그린시트의 밀도는 치수측정법으로 구하였다. 적층기(stacking machine)의 테이블 온도를 40°C 로 하고 그린 시트를 4장 겹친 후 5초 동안 $40\ \text{MPa}$ 의 압력을 주어, $320\ \mu\text{m}$ 두께의 적층시트를 제조하였다. 적층시트를 더욱 밀착시켜 성형밀도를 높이기 위해 WIP(warm isostatic press) 장비로 70°C , $20\ \text{MPa}$ 의 조건에서 10분간 압착하였고, 압착이 끝난 기판은 $50\times 50\ \text{mm}^2$ 의 크기로 절단하였다. 그린시트의 소결은 박스형 전기로에서 진행하였다. Li 휘발을 최소화하기 위해, 고순도 알루미늄 도가니에 넣은 시편에 동일 조성의 분위기 분말을 덮고 알루미늄 두께를 덮었다. 소결은 5°C/mm 의 속도로 상온부터 1150°C 까지 승온하였고, 1150°C 에서 10시간 유지하였으며, 이후 전기로 내부에서 자연 냉각하였다. 벌크형 시편은 상용 분말을 후막형 시편 제조 방법과 동일한 방법으로 하소처리 하였고, 하소처리가 끝난 분말을 지름이 $10\ \text{mm}$ 인 몰드에 넣고 $100\ \text{MPa}$ 의 일축 압력을 가해 두께가 $1.3\ \text{mm}$ 인 성형체를 만들었다. 제조된 시편은 앞에서 설명한 것 같이 동일 조성의 분위기 분말을 덮고, 동일한 소결 조건으로 열처리하였다. 시편의 미세구조는 SEM(JSM-6071F, Jeol, Japan)을 이용해 확인하였다. 과단면을 관찰함과 동시에 이미지 분석을 위해 미세연마를 진행하였다. 후막 시편의 경우 얇고, 약간의 휘어짐이 있으며, 강도가 낮기 때문에 정확한 치수측정이나 아르키메데스법에 의한 정확한 상대밀도 측정이 어려워, 시편에 레진(EpoFix Resin, Struers, 덴마크)을 침투시켜 강도가 높은 시편을 만들고, 이를 미세 연마한 후 미세구조 사진을 얻고, 이를 상용 소프트웨어(Adobe Photoshop)로 이미지 분석하여 상대 밀도를 얻었다.

이온전도도는 휴렛팩커드사의 임피던스 분석기(impedance analyzer, 4192A)를 사용하였으며, $10\ \text{Hz}$ 에서 $10\ \text{MHz}$ 영역에 주파수 대역에서 시편의 임피던스의 실수부인 Z' 과 임피던스의 허수부인 Z'' 을 측정하여, Nyquist 플롯을 얻었다. 이온 전도도를 측정하기 위해 소결체 시편의 양면에 Au 코팅을 하여, 지름 $6\ \text{mm}$ 인 원형 전극을 형성하였다.

3. 결과 및 토론

구입한 상용 원료 분말을 입도분석기로 분석한 결과 D_{50} 이 $3.25\ \mu\text{m}$, D_{99} 는 $11.33\ \mu\text{m}$ 이었으며, 제조사에 제공한

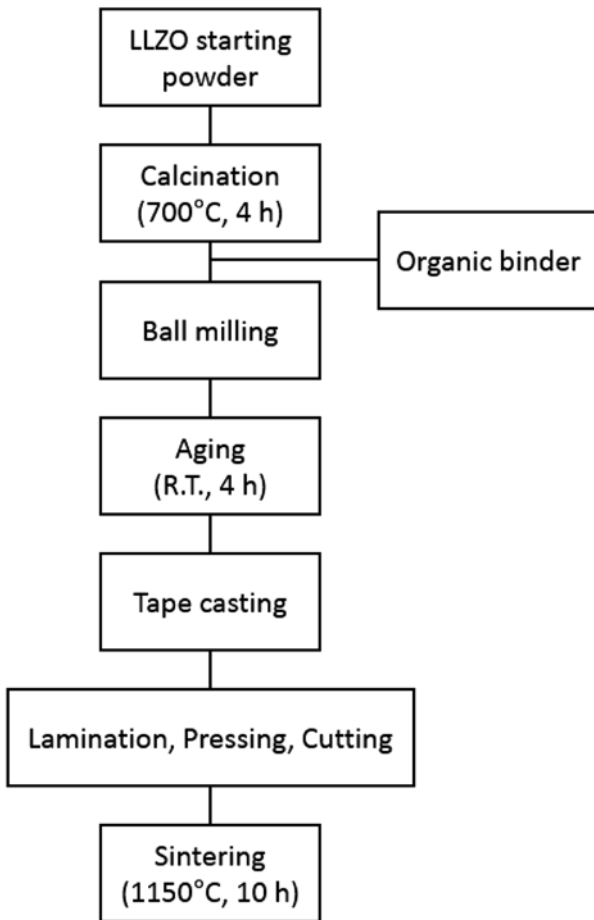


Fig. 1. Flow diagram of experimental procedure.

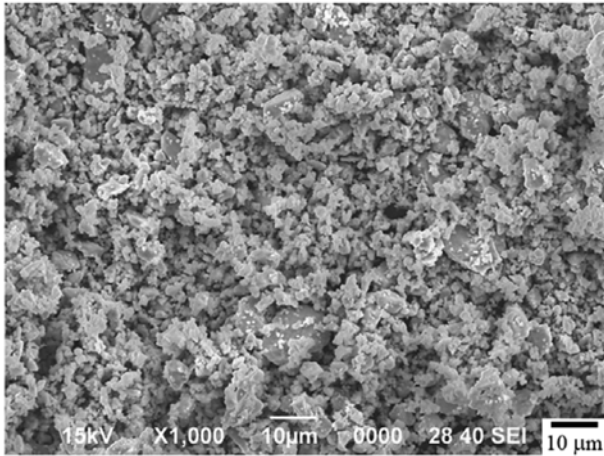


Fig. 2. SEM image of LLZO powder.

분말의 D_{50} (= 0.46 μm)규격과는 차이를 보였다. 이를 확인하기 위해 분말을 확대한 이미지를 그림 2에 나타내었다. 입자는 불규칙한 모양을 가지며, 대부분의 표면은 기계적 분쇄에 의한 파쇄면으로 생각된다. 이로부터 작은 확산 계수를 가진 원소를 포함하는 다성분계 산화물 제조에서 있어 균일한 조성을 얻기 위해서, 고온에서 용융 혹은 하소된 원료를 기계적인 분쇄를 통해 미분화한 것으로 추정된다. 이 분말을 ICP를 이용해 조성 분석한 결과, La 함량을 3 mole% 기준으로 했을 때, Li는 7.26 mol%, Zr은 1.3 mol%, Nb는 0.6 mol% 검출되었다. 가넷 구조를 가진 Li계 고체 전해질의 화학식은 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 로 알려져 있으며, 6개의 산소원자로 둘러싸인 Zr 자리에 이온의 크기가 비슷한 Nb가 치환된다고 알려져 있으므로, 조성 분석 결과와는 Li가 7.26 mol%, La가 3 mol%, (Zr+Nb)가 1.9 mol%임을 확인할 수 있었다. Li는 고상소결온도인 1150°C에서

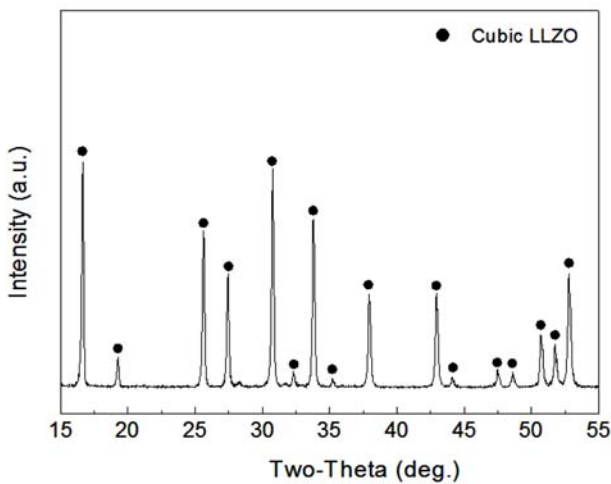


Fig. 3. XRD pattern of as-received LLZO powder.



Fig. 4. (a) Green sheet of LLZO on PET film and (b) stacked plate of LLZO with 320 μm in thickness.

회발성이 크므로, 화학양론적 비를 맞추어 불필요한 pyrochlore 상이 생기지 않도록 Li가 초과 투입된 것으로 예상할 수 있다. 이 분말의 결정 구조를 알기 위해 XRD 분석을 진행했으며, 그림 3에 나타난 것처럼 cubic garnet 구조이며, pyrochlore 등 이차상 피크는 발견되지 않았다. 일반적으로, LLZO는 상온 안정상으로 tetragonal 구조를 가지며, 고온 안정상은 cubic 구조를 가지는 것으로 알려져 있다. cubic 구조를 가지는 고온 안정상은 tetragonal 상에 비해 입계에서의 이온전도도가 높아 이온전지로 선호되는 구조이며, 본 실험에 사용된 분말은 cubic 상으로 분석되었다.

그림 4 (a)는 LLZO 슬러리를 테잎캐스팅법으로 PET 필름에 코팅한 후 건조 공정을 거쳐 제조한 LLZO 그린시트이다. LLZO 그린시트의 표면에는 미세균열이나 함몰 등 건조막 결합이 발견되지 않았다. 그림 4 (b)는 그린시트를 4장 적층하여 두께를 320 μm 인 성형체를 제조한 것이며, 4개의 층 사이에 분리 현상이 발견되지 않아, 소결을 진행하기 전의 성형체 제조 공정에 문제가 없음을 알 수 있다. 그림 5 (a)는 LLZO 적층 성형체를 소결한 시편이다. 시편의 두께가 240 μm 이고, 겉보기 밀도도 약 78%정도이므로 외부 응력에 매우 약한 특성을 보인다. 그림 5 (b)는 시편의 파단면을 확대한 이미지로 4개의 층 사이에 계면이 관찰되지 않아 층간 구분이 어렵고, 시편의 중심부와 표면 부분에 미세구조 차이가 관찰되지 않아 매우 균일한 시편

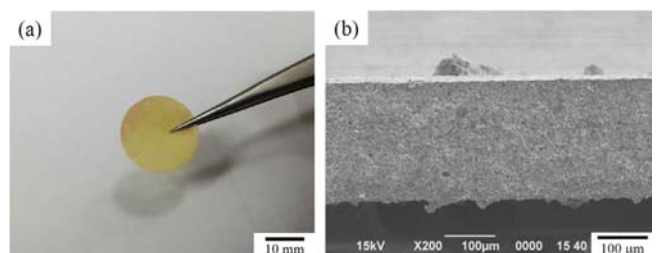


Fig. 5. (a) Optical and (b) fractured surface image of sintered LLZO thick film.

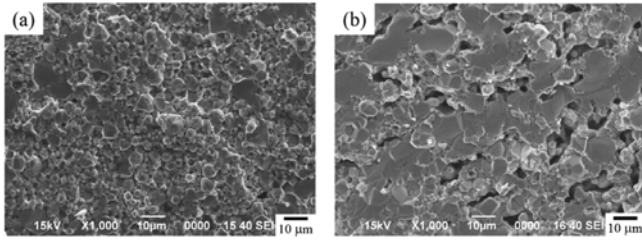


Fig. 6. Micrographs of sintered (a) thick film and (b) bulk specimen.

이 제조되었음을 알 수 있었다.

제조한 LLZO 후막 시편이 벌크형 시편과 어떤 차이가 나는지 확인하기 위해서 두 시편의 성형체를 제조한 후 동일한 환경에 소성하였다. 그림 6 (a)는 후막 시편의 파단면을 보여주며, 그림 6 (b)는 벌크 시편의 파단면을 보여준다. 후막 시편의 경우, 입자의 크기가 초기 분말의 크기와 큰 차이가 나지 않는 것으로 볼 때, 소결온도인 1150°C에서 입자성장속도는 크지 않은 것으로 생각되며, 파단면에서 입자의 크기에 따라 입계와 입내 파괴가 동시에 존재한다. 그림 6 (b)는 벌크 시편의 파단면을 보여주는데, 대부분 파괴는 입내파괴이며, 이는 입자의 크기가 커서 균열 뒤쪽에 입자가교(grain bridging) 역할을 해 일어나는 현상으로 여겨진다. 같은 소결 조건에서 동일한 원료 분말을 사용해서 소성하였지만 두 시편의 입자 크기는 현저히 다른 특이한 현상이다. 그림 7 (a)는 후막 시편의 미세 연마면을 compo 모드(backscattered electron detector)로 찍은 것이며, 그림 7 (b)는 벌크 시편의 미세 연마면을 compo 모드로 찍은 것이다. 이미지에서 밝은 부분이 LLZO 성분이며, 어두운 부분이 기공으로 침투된 레진에 해당한다. 에칭을 하지 않았음에도 불구하고 그림 7 (a)는 명암 차이로 인해 입자의 형상이 보이며, 그림 6 (a)에서 확인할 수 있었듯이 초기 분말 크기와 유사한 크기의 입자로 이루어져 있음을 알 수 있다. 그림 7 (b)는 입자간 부분적인 치밀화가 상당히 이루어져 있으나 거대 기공들이

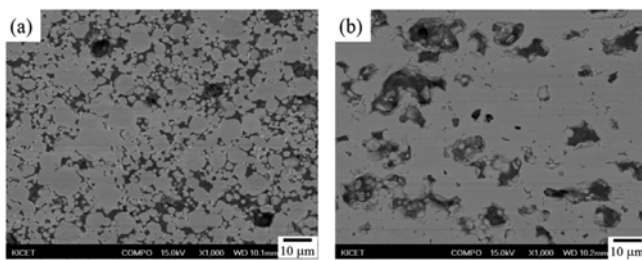


Fig. 7. Micrographs of polished surface of (a) thick film and (b) bulk specimen. Note that the bright area corresponds to LLZO material and the dark area to pore channel which is filled with resin.

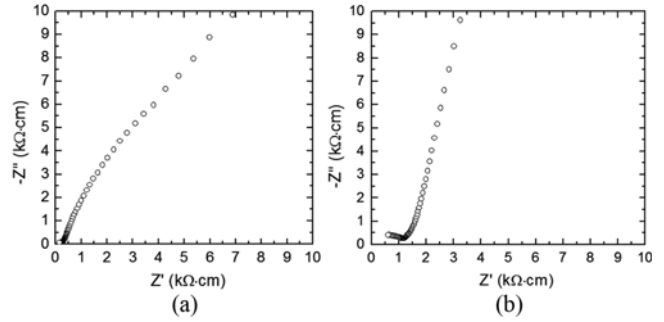


Fig. 8. Nyquist plots of the sintered LLZO (a) thick film and (b) bulk sample with Au electrodes at 25°C in air.

관찰된다. 미세구조의 확연한 차이에도 불구하고 이미지 분석 결과 상대밀도는 후막 시편과 벌크 시편의 경우 각각 83%, 82%로 크게 차이가 나지 않았다. 이미지 분석에 의한 상대밀도는 치수측정에 의한 겉보기 밀도보다 약 4%정도 높게 측정되었다. 두 시편의 밀도가 유사함에도 불구하고 입자성장 거동이 확연히 다른 것에 대해서는 알루미늄 도가니로부터 침투해온 Al 성분에 의한 오염이 후막 시편이 더 큰 영향을 주었을 가능성도 존재하며, 베드 분말의 사용으로 인해 그린시트에 존재하는 바인더 고분자가 탈지 온도에서 원활히 제거되지 않아 후막시편 소결 중에 입자 성장에 영향을 주었을 가능성이 있으나, 명확하지는 않으며 향후 추가실험을 통해 규명해 볼 만 하다.

후막 및 벌크 시편에 대한 이온전도도를 알아보기 위해 주파수에 대한 임피던스를 측정된 Nyquist 그래프를 그림 8에 나타내었다. 그림 8 (a)는 후막시편의 주파수에 따른 임피던스 변화이며, 그림 8 (b)는 벌크 시편에 대한 임피던스 변화이다. 실제 이온전도도는 임피던스 곡선이 x축에 접할 때의 임피던스 값을 읽어 시편의 두께 및 전극의 면적을 고려하여 구한다. 상온에서 측정된 이온전도도 값은 후막시편의 경우 2.81×10^{-4} S/cm이었으며, 벌크시편의 경우 2.54×10^{-4} S/cm이었다. 이 값은 문헌에서 알려진 LLZO의 상온 이온전도도 값과 유사하다[2,3,5,7,8,14,16,19,20]. 흥미로운 것은 각기 다른 공정으로 제조한 LLZO 시편이 그림 6과 7에서처럼 확연히 다른 미세구조 차이를 보임에도 불구하고, 유사한 값의 이온전도도를 보인다는 것이다. 그림 8을 자세히 살펴보면, 두 시편 모두 LLZO 입자의 내부 저항 값만 보이며, 여러 문헌에서 보고된 것처럼 LLZO 입계에서의 저항은 보이지 않는다[14,16,17,19,20,23,25]. 이는 가넷 구조를 가진 LLZO에서 Li 이온은 정방형 구조에 존재하는 3차원 채널을 통해 이동하며, 구조적인 특성상 입계에서도 이러한 채널은 비교적 연결이 잘되어 있어, Li 이온의 전도에 큰 저항을 주지 못하기 때문이라고 알려져 있다[25]. 본 연구에서도 미세구조상에서

는 입자의 크기가 달라 입계의 면적이 다르지만 이온전도도의 값은 크게 차이 나지 않는 것을 이러한 기존 연구자의 설명으로 설명 가능하다.

4. 결 론

본 연구에서 테잎캐스팅법으로 두께 $240\ \mu\text{m}$ 의 후막형 LLZO 시편을 제작하였고, 미세구조 및 이온전도도 관점에서 벌크 시편과 비교하였다. 후막 시편의 경우 벌크 시편과 상대밀도 차이는 나지 않았으나, 미세구조 상에서 입자의 크기가 작은 것으로 관찰되었다. 하지만, 후막 및 벌크 시편의 이온전도도는 각각 $2.81 \times 10^{-4}\ \text{S/cm}$ 와 $2.54 \times 10^{-4}\ \text{S/cm}$ 로 유사한 값을 보였는데, 이는 Nyquist 그래프에서 입계에서의 저항 곡선이 관찰되지 않은 것과 관련되어 보이며, 입계에 제 2상이 존재하지 않은 순수한 LLZO의 경우 입자크기 혹은 입계 면적은 전체 Li 이온전도도에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

References

- [1] R. Murugan, V. Thangadurai and W. Weppner: *Angew Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 7778.
- [2] R. Murugan, S. Ramakumar and N. Janani: *Electrochem. Commun.* **13** (2011) 1373.
- [3] S. Kumazaki, Y. Iriyama, K. Kim, R. Murugan, K. Tanabe, K. Yamamoto, T. Hirayama and Z. Ogumi: *Electrochem. Commun.* **13** (2011) 509.
- [4] M. Huang, A. Dumon and C. Nan: *Electrochem. Commun.* **21** (2012) 62.
- [5] A. Dumon, M. Huang, Y. Shen and C. Nan: *Solid State Ionics*, **243** (2013) 36.
- [6] C. Deviannapoorani, L. Dhivya, S. Ramakumar and R. Murugan: *J. Power Sources*, **240** (2013) 18.
- [7] S. Toda, K. Ishiguro, Y. Shimonishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto and N. Imanishi: *Solid State Ionics*, **233** (2013) 102.
- [8] R. Chen, M. Huang, W. Huang, Y. Shen, Y. Lin and C. Nan: *Solid State Ionics*, **265** (2014) 7.
- [9] J. Ahn, S. Park, J. Lee, Y. Park and J. Lee: *J. Power Sources*, **254** (2014) 287.
- [10] M. Huang, M. Shoji, Y. Shen, C. Nan, H. Munakata and K. Kamamura: *J. Power Sources*, **261** (2014) 206.
- [11] W. Gu, M. Ezbiri, R. Rao, M. Avdeev and S. Adams: *Solid State Ionics*, **274** (2015) 100.
- [12] A. Hubaud, S. Schroeder, B. Ingram, J. Okasinski and J. Vaughey: *J. Alloys Compd.* **644** (2015) 804.
- [13] I. Kokal, M. Somer, P. Notten and H. Hintzen: *Solid State Ionics*, **185** (2011) 42.
- [14] Y. Shimonishi, A. Tada, T. Zhang, A. Hirano, N. Imanishi, O. Yamamoto and Y. Taketa: *Solid State Ionics*, **183** (2011) 48.
- [15] R. Takano, K. Tadanaga, A. Hayashi and M. Tatsumisago: *Solid State Ionics*, **255** (2014) 104.
- [16] M. Kotobuki and M. Koishi: *Ceram. Int.* **40** (2014) 5043.
- [17] N. Rosenkiewitz, J. Schuhmacher, M. Bockmeyer and J. Deubener: *J. Power Sources*, **278** (2015) 104.
- [18] K. Tadanaga, H. Egawa, A. Hayashi, M. Tatsumisago, J. Mosa, M. Aparicio, and A. Duran: *J. Power Sources*, **273** (2015) 844.
- [19] M. Huang, T. Liu, Y. Deng, H. Geng, Y. Shen, Y. Lin and C. Nan: *Solid State Ionics*, **204** (2011) 41.
- [20] M. Kotobuki, K. Kanamura, Y. Sato and T. Yoshida: *J. Power Sources*, **196** (2011) 7750.
- [21] M. Kotobuki, K. Kanamura, Y. Sato, K. Yamamoto and T. Yoshida: *J. Power Sources*, **199** (2012) 346.
- [22] S. Ohta, J. Seki, Y. Yagi, Y. Kihira, T. Tani and T. Asaoka: *J. Power Sources*, **265** (2014) 40.
- [23] Y. Zhang, F. Chen, R. Tu, Q. Shen and L. Zhang: *J. Power Sources*, **268** (2014) 960.
- [24] S. Baek, J. Lee, T. Kim, M. Song and Y. Park: *J. Power Sources*, **249** (2014) 197.
- [25] J. Lee, T. Kim, S. Baek, Y. Aihara, Y. Park, Y. Kim and S. Doo: *Solid State Ionics*, **258** (2014) 13.
- [25] C. Cao, Z. Li, X. Wang, X. Zhao and W. Han: *Frontiers in Energy Research*, **2** (2014) 1.