# 고체전지 설계와 제조를 위한 고체전해질-양극 적합성 평가 측정가이드

Measurement guide for Compatibility Evaluation of Solid Electrolyte and Cathode for Design and Fabrication of Solid State Batteries

2023. 11.

# 한 국 표 준 과 학 연 구 원

이 측정가이드는 측정·시험 절차가 없는 신제품(기술)에 대한 신뢰성 제고를 위해 개발되었습니다. 현재까지의 축적된 경험과 과학적 사실에 근거해 해당분야 전문가에 의해 작성되었고 새로운 과학적 타당성이 확인될 경우 언제든지 개정될 수 있습니다.

또한, 이 측정가이드에 기술된 내용은 권고사항으로 법적인 구속력을 갖지 않습니다. 제시된 방법은 최신의 규정과 과학적 근거를 바탕으로 기술한 것으로 추후 관련 규정 개정 및 과학의 발전으로 수정될 수 있습니다.

이 측정가이드에 대한 의견이나 문의사항이 있을 경우 한국표준과학연구원 중소기업협력그룹으로 연락주시기 바랍니다.

전화번호: (042)868-5411

# 측정가이드 제·개정 이력

개정	റിചി	개정사유		작성자								
번호	월 시					소		속				성 명
번호 0	2023.11.04	최초 제정	한.	국	표	소 준	과	속 학	연	구	원	성     명       백승욱     박승국       박 승국     감화정
	최종 제·개 <sup>2</sup>	정 심의위원	한 한 (주) 한 경	국 국 국	표 표 저 북	준 준 이	과 과 : : : : : : : : : : : : : : : : : :	학 학 노	연 연 기 학	구 구 ] 술	원 원 엠 원 교	박혁준 백승욱 윤성만 이석희 최상일

※ 심의위원 명단은 '가나다' 순서임.

1.	요약문	1
2.	적용범위	2
3.	인용규격 및 참고문헌	2
4.	용어의 정의	3
5.	사용 장비 및 성능	6
6.	측정 평가 및 절차	7
7.	고체전해질-양극소재 적합성 평가 결과처리	.4

## 고체전지 설계와 제조를 위한 고체전해질-양극 적합성 평가 측정가이드

## Measurement guide for Compatibility Evaluation of Solid Electrolyte and Cathode for Design and Fabrication of Solid State Batteries

#### 1. 요약문

#### 1.1 서문

이 측정가이드는 고체전지 설계와 제조를 위해 고체전해질-양극 적합성 평가방법을 기술한 가이드이다. 이차전지란 전기적으로 재충전이 가능하게 설계된 전지로 전해질, 양극, 음극 및 분리막으로 구성되어 있어 화학에너지를 직접 변환하여 전기적 에너지를 생산하는 장치이다. 기존에 널리 사용되고 있는 리튬이온전지는 가연성의 액체전해질로 구성되어 있어 화재 및 폭발의 위험성이 크다. 반면, 고체전지는 분리막 없이 양극, 전해질, 음극으로 구성되어 있으며, 전해질이 불연성의 고체전해질로 화재의 위험이 적고 에너지밀도가 높다는 장점을 가지고 있어 차세대 미래형 대용량 에너지 저장 장치로 여겨지고 있다. 고체전지에 쓰이는 불연성 고체전해질의 종류는 가넷형 (Garnet-type) Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (LLZO), 나시콘형 (NASICON-type)  $Li_{1.3}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  (LATP), 리시콘형 (LISICON-type) Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (LGPO), 페로브스카이트형 (Perovskite-type) Li<sub>3</sub>La<sub>(2/3-x)</sub>TiO<sub>3</sub> (LLTO) 등의 산화물계 고체전해질과 Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> (LGPS), 아지로다이트 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Cl, Br, I) 와 같은 황화물계 고체전해질 등이 있으며, 앞으로 새로운 초이온전도체로 쓰일 수 있는 고체전해질이 다양하게 개발되고 있다. 현재 주목받고 있는 황화물계 고체전해질은 산화물계 고체전해질에 비해 이온전도도가 높고 연성이 있어 계면 저항이 낮아 전지제조 난이도가 상대적으로 낮지만, 물 분자와의 가수분해 반응으로 인해 대기 안정성이 극도로 낮아 유독성 물질을 발생되는 단점이 있다. 산화물계 고체전해질 중 가넷계 고체전해질의 경우, 리튬 음극과의 우수한 화학적 전기화학적 안정성과 대기 안정성을 가진다는 장점이 있다. 반면, 산화물계 양극 소재와 산화물계 고체전해질 입자 간의 높은 계면 저항으로 인해 고용량의 고체전지가 구현된 바가 없고 규정된 양극 소재와의 적합성 평가 방법이 없다는 문제점을 가지고 있다. 추가로 산화물계 고체전해질의 경우 소결이라는 높은 온도에서 열처리를 통해야만 높은 이온전도도를 나타낸다는 특이점이 있어 열에 안정성이 낮은 양극 소재는 부가상 발생 및 결정구조가 붕괴되는 현상을 가져올 수 있다. 따라서 차세대 고체전지 개발을 목적으로 한 전지 소재 적용 적합성 측정을 통한 고체전지 설계 기술 확보가 시급하다. 특히 산화물계 고체전지에 대한 공정, 소재, 측정, 분석, 시험평가와 관련된 국제표준은 현재 부재하며, 시장 확대에 따라 향후 다수의 시험 규격 및 측정 표준이 요구되는 상황이다. 또한, 완전히 새로운 구조의 초고속 리튬이온전도체 신소재 개발과 이를 위한 공정기술, 고속 정밀 측정분석기술, 소재 데이터베이스 등을 확보할 수 있는 측정서비스를 제공할 수 있는 기관이 거의 전무한 상태이다. 따라서 고체전지 계면 안정성 평가, 공정 및 소재 적합성 측정기술과 시험 규격·표준 부재에 따른 측정기술 및 측정법 정립이 필요하다. 이에 본 측정가이드 제정을 통해 고체전지에서 고체전해질과 양극 소재의 적합성 평가에 대한 체계적인 이해와 구체적인 측정법에 대해 기술하고자 한다.

#### 1.2 개요

본 측정가이드에서는 고체전지 제조를 위한 고체전해질과 양극 소재와의 적합성 평가를 소개한다. 고체전지용 고체전해질과 양극의 적합성 평가 기준으로 결정구조, 밀도, 전도도를 제시한다. 고체전해질과 양극 소재와의 계면반응, 계면 저항 그리고 성능 측정을 위한 적합한 측정법을 적용하는 것이 중요하다. 이에 고체전해질, 양극 소재의 소재평가 방법과 양극복합체 제작 방법, 물성, 전기화학적 성능 평가 측정법에 대해 기술한다.

2. 적용 범위

이 측정가이드는 고체전지용 고체전해질과 양극 소재의 적합성 평가 측정시험에 적용한다. 적합성 평가용 고체전해질-양극 복합체는 소재 및 측정 준비 과정의 이력이 측정값에 영향을 줄 수 있어, 각 소재의 기본 물성 평가 방법과 양극복합체 제조 과정 그리고 분석 절차 방법과 해석으로 나누어 상세 기술하였다. 또한 양극복합체의 제조 과정에 따른 결정구조, 소결성, 저항 및 전도도를 측정하는 고체전해질-양극 적합성 측정 평가 절차를 수록하고 있다.

#### 3. 인용규격 및 참고문헌

- 3.1 TTAK. KO- 10.0652, "전 고체 2차전지의 고체전해질 이온전도도 측정법", 2013
- 3.2 PS-C KBIA-10104-03-7312, "배터리에너지저장장치용 리튬 이차 전지시스템-성능 및 안전 요구사항", 2018
- 3.3 SPS-KBIA-20100-01-2039, "리튬이온 이차전지용 양극활물질 제1부: 화학적 물리적 특성 시험방법", 2014
- 3.4 TTAK.KO-100508, "로봇구동용 리튬 2차 배터리-제 1부: 일반적인 시험요구사항
   및 성능수준", 2011

#### 4. 용어의 정의

- 4.1 이차전지 소재 용어
- 4.1.1 이차전지 (Secondary battery)

이차전지는 산화·환원반응을 통하여 화학에너지를 전기에너지로 또는 전기에너지를 화학에너지로 변환·저장시키는 장치로 일반적으로 액체전해질과 분리막, 양극과 음극으로 이루어진 전지를 의미한다.

- 4.1.2 고체전지 (Solid state battery)
   고체전지는 기존의 이차전지와는 달리 고체전해질이 사용되며 고체인 양극 소재와
   음극 소재를 사용함으로써 전지의 구성요소 모두 고체로 이루어진 전지이다.
- 4.1.3 고체전해질 (Solid electrolyte)

전극 사이에서 이온을 전도할 수 있는 고체 이온전도체로서, 전자에 대한 전도성은 없으며 단지 이온 전도성만 나타낸다. 고체 상태에서 액체전해질과 이온전도도가 비슷한 재료로 산화물계, 황화물계, 고분자계가 있다.

- ※ 측정에 사용된 고체전해질: 가넷형 LLZO (Ta 도핑 및 Al 도핑된 소재 사용)
- 한국표준과학연구원 합성 소재: Li<sub>6.4</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.4</sub>Ta<sub>0.6</sub>O<sub>12</sub> (Ta-LLZO(KRISS))
- Toshima 제조 상용 소재:

 $Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$  (Ta-LLZO(t)),  $Li_{6.25}La_3Zr_2Al_{0.25}O_{12}$  (Al-LLZO(t))

4.1.4 양극재 (Cathode material)

충방전이 가능한 리튬 이차전지의 양극재로 대표적으로 리튬을 포함한 리튬전이금속 산화물 소재인 LiCoO<sub>2</sub> (LCO), LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO), LiFePO<sub>4</sub> (LFP), LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> (NCM) 그리고 LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>2</sub> (NCA) 가 있다. ※ 측정에 사용된 양극재: 충상형 (Layered) 구조의 상용 양극재 사용 - MTI 제조 상용 소재 : LiCoO<sub>2</sub> (LCO(m)), poly LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> (pNCM(m))

4.1.5 리튬금속 (Li-Metal)

리튬금속은 리튬이차전지에서 음극재료로 사용할 수 있는 물질이다. 액체전해질을 사용한 기존의 이차전지에서는 안전성의 문제로 카본 음극 활물질을 사용하나, 고체전지에서는 음극재료로 리튬금속의 사용이 가능하다.

4.2 측정 용어

4.2.1 결정구조 (Crystalline structure identification)

X-선 회절분석을 통해 고체시료를 이루고 있는 원자들의 규칙적인 배열에 의해 형성된 격자면들로부터 X-선이 회절된 패턴을 분석하여 시료의 결정구조를 파악할 수 있다. 결정상의 공간군 (Space group)과 단위셀 (Unit cell) 인자를 구함으로써 확인할 수 있다. 이때 JCPDS (Joint committee on powder diffraction standards), ICDD (International center for diffraction data) 가 보유한 분말회절패턴 데이터베이스 표가 유용하게 사용된다. JCPDS 카드는 이미 알려진 물질에 대한 결정상 정보를 모아 놓은 것으로, 그 안에 그 물질의 공간군, 단위격자크기 등의 결정학적 정보와 회절 패턴의 피크 정보들이 수록되어 있다.

4.2.2 밀도 (Density)

단위 부피 당 질량을 나타내는 값으로 단위는 [g/cm<sup>3</sup>] 이다.

4.2.3 이온전도도 (Ion conductivity)

고체전지에서 고체전해질 성능 평가 기준으로는 이온전도도를 제시하고 있다. 이온전도도는 고체 내부에서 이온이 확산하는 정도로 이동 메커니즘과 이동에 필요한 활성화 에너지로 설명되며, 이온전도도의 단위는 [S/cm] 이다.

- 4.2.4 임피던스 (Impedance)
  저항, 코일, 축전기가 직렬 또는 병렬로 연결된 교류회로의 합성 저항. 전극에서의
  의미는 어떠한 화학종이 산화-환원 반응을 일으킬 때 전자 전달을 방해하는
  저항의 크기이다.
- 4.2.5 나이키스트 선도 (Nyquist plot)
  교류전압을 인가하여 나온 응답 특성으로부터 얻어진 임피던스의 복소평면상의
  벡터 다이어그램으로서 Z" (Imaginary reactance, 허수부) 를 y 축에, Z' (Real resistance, 실수부) 를 x 축에 도시하는 방법이다.
- 4.2.6 이온 차단 전극 (Ion blocking electrode)
  전해질 내에서 이온의 거동을 분석하기 위해 외부 도선으로 이온의 이동을 막기 위한 전극이다.
- 4.2.7 충전 (Charge) 외부 회로로부터 전기적 에너지를 공급받아 전지 내부에 화학적 에너지로 변환 또는 저장하는 과정이다.

#### 4.2.8 방전 (Discharge)

전지가 가지고 있는 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 과정이다.

#### 4.2.9 충방전 용량 (Capacity)

충방전 용량이란 주어진 방전 조건 하에서 전지를 완전히 방전시켰을 때 얻을 수 있는 전하량으로서, 전류와 시간의 곱으로 단위는 mAh이다. 전지의 이론용량은 전지의 반응에 참여하는 전극 활물질에 의해 결정된다. 전지나 전극의 용량을 나타낼 때에는 전극의 단위 무게당 용량 (Gravimetric specific capacity) 로 단위는 [Ah/kg, mAh/g] 이나, 단위 부피당 용량 (volumetric specific capacity) 로 단위는 [Ah/l, mAh/cm<sup>2</sup>] 으로 표기된다.

전지의 이론 용량은 (C<sub>T</sub>, Theoretical capacity) 다음 식으로 계산된다.

#### $C_T = xF$

 CT
 : 이론 용량

 x
 : 전지가 완전히 방전되는 동안 반응으로부터 생성되는 전자의 몰수

 F
 : Faraday 상수

일반적으로 전지의 충방전 속도 측정 시에는 충방전율 (Current rate, C-rate)을 자주 사용한다. 충방전율은 정격용량 C<sub>p</sub>을 n시간만에 모두 방출할 때 흐르는 전류로 정의한다. 단위는 무차원 수로 C로 표기한다.

$$C-rate~(C) = \frac{I}{C_p}$$

*I* : 충방전전류 [A]

 C<sub>p</sub>
 : 전지의 용량 [Ah]

예) 1 Ah 정격용량의 전지를 5 A의 전류로 방전하면 방전율은 5 C이다.

## 5. 사용 장비 및 성능

장비명	수량	최저 요구성능				
5.1 폴리싱 장비	1	Speed: ~900 rpm				
(Grinding/polishing machine)	1	Disc diameter: 8 inch				
5.2 유압프레스	1					
(Hydraulic lab press)		Clamping force: 12 ton				
5.3 글러브 박스	3	Atmosphere: Ar				
(Glove box)		Purifity level: <1 ppm O <sub>2,</sub> H <sub>2</sub> O				
5.4 스퍼터 코터	1	Au target				
(Sputter coater)						
5.5 고온 튜브 열처리 로	0	Temperature range: ∼1400 ℃				
(Tube furnace)	3	Atmosphere: O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , air				
5.6 분말 혼합기	1	Capacity: 70 ml x 2				
(Non-bubbling kneader)		Speed: ~2000 rpm				
5.7 유성 볼밀 혼합기	2	C 1. 100 1100				
(Planetary ball mill)	3	Speed. 100 ~ 1100 rpm				
5.8 전자저울 및 밀도계	1	0.0000 ~g, g/cm <sup>3</sup>				
(Density and analytical balances)						
5.9 항온 고온 챔버	3	-20 ~ 100 ℃				
(Constant temperature chamber)						
5.10 고온 박스 열처리 로	1	Temperature range: $-1200\%$				
(Box furnace)	1	remperature range. ~1300 C				
5.11 이차전지 사이클 시스템	0	Voltage range: ±5 V				
(Battery cycler system)	2	Current: max 1 A				
5.12 임피던스 측정기	2	Voltage range: ±10 V ~ ±48 V				
(Impedance analyzer)		Frequency range: 0.00001 Hz~7 MHz				
5.13 X선 회절 분석기	1					
(X-ray diffraction, XRD)	1					
5.14 전계방출형 주사현미경						
(Field emission scanning electron	1					
microscopy, FE-SEM)						

#### 6. 측정 평가 및 절차

6.1 고체전해질-양극재 적합성 평가 방법 고체전해질-양극재의 적합성을 평가할 때 고체전해질, 양극재 각각의 소재에 대한 평가를 진행한 후 고체전해질-양극재의 적합성 평가를 진행한다. 그림 1은 이러한 적합성 평가 절차를 나타낸 모식도이다.



그림 1. 고체전해질-양극재 적합성 평가 측정 절차

6.2 고체전해질 평가

- 6.2.1 고체전해질 상온 결정구조 측정 (XRD Reference data)
  - LLZO계(Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>) 산화물 고체전해질의 경우 가능한 결정구조로는 정방정계 (Tetragonal) 결정구조 및 입방정계 (Cubic) 결정구조가 있는데, 그중에서도 리튬의 무질서도 (Disordering) 가 높은 가넷형 (Garnet) 입방정계 구조가 정방정계에 비해 이온전도도가 약 10 ~ 100배 높은 것으로 알려져 있다. 이에 LLZO계 산화물 고체전해질은 가넷형 입방정계의 구조가 잘 형성되어야 한다. 고체전해질의 결정구조를 분석하기 위하여 CuKa 방사선으로 45 kV, 200 mA, scan range (20) 10 ~ 80°, step interval 0.01°, scan speed 4°/min의 조건으로 X선 회절 (X-ray diffraction, XRD) 시험을 측정한다. 측정 결과를 통해 정방정계 및 입방정계 중 어떠한 결정구조를 가지는지 확인하고, 불순물 피크의 여부를 확인한다.
- 6.2.2 고체전해질 입경 및 형상 측정 (D50, Morphology data)
  소결이 필수적인 산화물계 고체전지의 경우 소재의 평균 입경 및 형상이 고용량의 고체전지 구현에 큰 영향을 미치는 부분이다. 고체전해질 분말의 형상 측정은 전계방출형 주사전자현미경 (Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 으로 관찰한다.
- 6.2.3 고체전해질 이온전도도 측정 (Impedance data)

산화물계 고체전해질의 이온전도도 측정을 위해서는 분말을 펠릿화 (Pelletizing) 공정을 통해 펠릿 (Pellet) 으로 제작하고, 고온 소결 (Sintering) 과정을 통하여 결정 입계가 최소화된 형태로 제작되어야 고체전해질 자체의 이온전도도 측정이 가능하다. 소결된 고체전해질 펠렛은 표면 경면 연마를 위해 P600-, 1200-, 2400, 4000-grit SiC paper로 폴리싱 장비를 이용하여 연마한다. 표면이 경면 연마된 고체전해질 펠렛은 양면에 이온차단전극 (Ion blocking electrode) 으로 금 (Au) 을 400 nm를 스퍼터링 (Sputtering) 법을 이용하여 증착한다. 스퍼터링은 스퍼터 코터 (Sputter coater) 장비를 이용하였으며, 전류 (Current) 10 mA 으로 60초간 진행한다. 양면에 금이 증착된 펠렛은 케이스-고체전해질-가스켓-스페이서-스프링-캡 순서로 CR2032 코인셀로 조립하였다. 조립된 코인셀은 교류 저항 임피던스 측정기 (AC impedance analyzer, SP-300, Bio-logic)를 사용하여 온도 범위를 25 ~ 75 ℃ 에서 1시간 이상 유지한 후, 진폭 (Amplitude) 10mV, 주파수 (Frequency) 3 MHz ~ 500 mHz 범위로 제어하여 극좌표선도인 나이키스트 선도 (Nyquist plot) 를 얻는다. 임피던스 측정법을 이용한 고체전해질의 이온전도도 측정법은 가장 일반적으로 이용되는 방법으로 교류임피던스 측정기로부터 얻어진 나이키스트 선도로부터 구한다. 임피던스 (Z) 는 실수부 (Z') 와 허수부 (Z") 로 나누어질 수 있으며, 이때 실수부 (Z') 를 저항 (Resistance) 이라 하고, 허수부 (Z") 는 리액턴스 (Reactance) 라 하며, 리액턴스는 커패시턴스와 인덕턴스로 이루어진다. 이온차단전국을 양면에 증착한 고체전해질 펠렛으로 조립된 코인셀에 교류 전압 주파수를 인가하게 되면 임피던스 궤적을 그리게 된다. 고체전해질의 임피던스 궤적은 기본적으로 높은 주파수에서 벌크 전해질을 통한 이온 이동으로 인해 나타나는 반원과 낮은 주파수에서 차단 전극에서의 분극으로 인한 허수축과 평행한 선이 뒤따르는 형태로 나타난다. 고체전해질의 총 저항 (Total resistance) 인 벌크 저항은 저주파 영역인 입계 저항 (Grain boundary resistance) 및 고주파 영역에서의 입계 내 저항 (Grain interior resistance) 의 합으로 계산된다. 나이키스트 선도에서는 측정된 임피던스 궤적의 반원이 실수축과 만나는 교점으로부터 총 저항인 벌크 저항 (R<sub>b</sub>) 을 구하고 아래의 수식과 같이 펠렛의 넓이 (A) 와 두께 (t) 로부터 이온전도도 (σ) 를 구한다.

$$\sigma = \frac{t}{R_b A}$$
  
 $\sigma$  : 이온전도도  
 $t$  : 두께  
 $R_b$  : 벌크 저항  
 $A$  : 펠렛의 넓이

전해질의 벌크 저항 (R<sub>b</sub>) 은 측정된 임피던스 트레이스의 반원이 실축 (Z') 과 만나는 교차점에서 구하고, 이온전도도 (o) 는 펠렛 면적 (A) 과 펠렛에서 구한다.

6.3 양극재 평가

- 6.3.1 양극재 상온 결정구조 측정 (XRD data)
  - 적합성 평가에 사용될 양극재의 결정구조 특성은 XRD 분석되었고, 고체전해질과 동일한 측정 조건으로 XRD 측정을 실시한다. 측정 결과를 통해 결정구조를 확인하고, 불순물 피크 유무를 확인한다.
- 6.3.2 양극재 입경 및 형상 측정 (D50, Morphology data)

양극재 입경과 형상 또한 고체전해질과 마찬가지로 소결성과 용량 발현에 큰 영향을 미치는 부분이다. 양극재의 형상 측정 역시 고체전해질과 마찬가지로

FE-SEM으로 분석한다.

6.3.3 양극재 용량 측정 (Capacity data)

양극재의 용량 및 C-rate 측정을 위하여 리튬이온전지로 제작하여 평가한다. 양극 극판은 80:10:10 중량비율로 양극재, 도전재 (super-P), 바인더 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 를 N-methyl-2-purrolidone (NMP) 유기용매에 분산시켜 제조된 슬러리를 닥터블레이드 방법으로 알루미늄 호일에 코팅하여 제작한다. 코팅된 양극극판은 80 ℃ 에서 4시간 건조 후 120 ℃에서 12시간 진공건조하여 사용한다. 제작된 양극 극판과 1.0 M의 LiPF6/EC-DMC (vol% 1:1) 유기용매 전해질 및 금속 리튬호일을 음극으로 사용하여 CR2032 코인셀로 조립한다. 양극극판과 음극의 단락 방지를 위하여 폴리프로필렌 (polypropylene) 분리막을 사용한다. 양극극판은 케이스-양극극판-분리막-가스켓-리튬금속 호일-스페이서-스프링-캡 순서로 2032 코인셀로 조립한다. 리튬금속은 수분과 반응하여 폭발 및 산화되므로, 이를 방지하기 위해 코인셀의 제작은 모두 아르곤 분위기의 글러브 박스 (산소 (O<sub>2</sub>), 수분 (H<sub>2</sub>O) 농도 : ≤0.5 ppm) 안에서 진행한다. 양극재의 충방전 특성과 같은 전기화학적 측정은 충방전기기를 사용하여 25 ℃ 에서 측정한다. 양극 소재별로 평균 전위는 아래의 표 1에 표시하였으며, 각 양극재에 적합한 충방전 전위로 충방전 특성 및 사이클 특성을 평가한다.

아그ㅅ게	이론용량	가역용량	평균전위	구조	
0 J 江 小I	[mAh/g]	[mAh/g]	(V vs. Li/Li <sup>+</sup> )		
LiCoO <sub>2</sub> (LCO)	274	150	3.9	Layered	
LiN <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	979	154	2.7	Louarad	
(NCM111)	210	154	5.7	Layered	
$LiN_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$	276	160	37	Lavered	
(NCM622)	210	100	0.1	Layered	
$LiN_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$	275	200	37	Lavered	
(NCM811)	210	200	0.1	Layered	
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (LMO)	148	100	4.0	Spinel	
LiFePO <sub>4</sub> (LFP)	170	150	3.4	Olivine	

표 1. 양극재에 따른 용량, 평균전위 및 구조

#### 6.4 고체전해질 고온 상안정성 평가

고온에서의 소결이 필수적인 산화물계 고체전해질 및 고체전지의 경우 고온에서의 상안정성 평가가 필수적이므로 고체전해질의 고온에서 결정구조를 측정한다. 고체전해질 분말을 박스 열처리 로에 넣고 400 ~ 1200 ℃의 각 온도에서 1시간 동안 열처리 후 냉각한다. 각 온도별로 열처리가 진행된 고체전해질의 결정구조를 분석하기 위하여 동일한 측정 조건으로 XRD 측정을 실시한다. 측정 결과를 통해 결정구조를 가지는지 확인하고, 불순물 피크가 있는지 확인한다.

#### 6.5 양극재 고온 상안정성 평가

고온에서의 소결이 필수적인 산화물계 고체전지의 경우 고온에서의 상안정성 평가가 필수적이므로 양극재의 고온에서 결정구조를 측정한다. 고온에서의 상안정성을 평가하기 위해 양극재 분말을 튜브형 열처리 로에 넣고 고순도 산소 (O<sub>2</sub>, 99.995%) 가스를 0.3 L/min으로 주입하면서 열처리하며, 600, 900 ℃ 각각 1시간씩 열처리를 진행한다. 각 온도별로 열처리가 진행된 양극재의 결정구조를 분석하기 위하여 동일한 측정 조건으로 XRD 측정을 실시한다. 측정 결과를 통해 열처리 온도에 따른 결정구조를 확인하고, 불순물 피크의 유무 확인한다.

#### 6.6 고체전해질-양극재 복합체 제조 (분말복합체 또는 펠렛)

고체전해질과 양극재의 적합성 측정을 위해 그림 2과 같은 펠렛 형태의 복합체를 펠렛화 (Pelletizing) 공정을 통해 제작한다. 고체전해질-양극재 복합체는 고체전해질 분말과 양극재 분말로 구성되며, 복합체에서 고체전해질 분말은 50 wt.% 비율로 믹서기 (Mixer) 를 이용하여 혼합 (Mixing) 한다. 혼합된 분말은 금형 (Mold) 에 0.5 g을 넣어 유압 프레스에 3 ton 가압하여 펠렛 형태로 제작한다. 고체전해질-양극재의 고온에서의 결정구조, 소결성 및 전도도 등의 물성 평가를 위해 펠렛을 소결 (Sintering) 을 통해 고온에서의 적합성 측정용 복합체 펠렛이 제작된다. 소결 과정은 알루미나 도가니에 다량의 고체전해질로 구성된 모분말 (Mother powder) 사이에 펠렛을 넣어 튜브 열처리 로에서 열처리한다. 소결 시 분위기에 따른 영향을 평가하기 위해 고순도 산소 (O<sub>2</sub>, 99.995%), synthetic air (N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=80:20), 고순도 질소 (N<sub>2</sub>, 99.995%) 가스를 0.3 L/min으로 주입하면서 열처리하며, 600 ~ 1100 ℃ 각각 1시간씩 열처리를 진행한다. 또한, 대기 분위기에서의 영향도 평가하기 위해 박스 열처리 로에서도 동일한 조건으로 복합체의 소결을 진행한다. 복합체의 제조과정은 그림 2에 나타내었다. 소결된 복합체는 모분말 제거 및 표면 경면 연마를 위해 P600-, 1200-, 2400, 4000-grit SiC paper로 폴리싱 장비를 이용하여 연마한다. Ta-LLZO(t) 고체전해질과 LCO(m) 양극재를 혼합한 복합체는 그림 3에 나타내었으며, 열적안정성 평가를 위해

각 온도별로 시험편을 제작하였다.



그림 2. 고체전해질-양극재 복합체 제조 과정



그림 3. 제조된 고체전해질-양극재 (Ta-LLZO(t)-LCO(m)) 복합체

6.7 고체전해질-양극재 부반응 및 상안정화 여부 평가

- 고체전해질과 양극재의 상온-고온 결정구조 측정을 통해 부반응 및 상안정화 여부를 평가한다. 이를 위해 고체전해질-양극재 복합체를 고온에서 열처리한다. 제조된 고체전해질-양극재 복합체의 결정구조는 CuKa 방사선으로 45 kV, 200 mA, scan range (20) 10 ~ 80°, step interval 0.01°, scan speed 4°/min의 조건으로 XRD 측정을 실시한다. 측정 결과를 통해 정방정계 및 입방정계 중 어떠한 결정구조를 가지는지 확인하고, 불순물 피크의 유무를 확인한다.
- 6.8 고체전해질-양극재 소결성 수준 평가

고체전해질-양극재 복합체의 소결성 수준을 평가하기 위해 밀도 측정 및 파단면 미세조직 관찰을 진행한다. 밀도 측정은 아르키메데스 원리를 이용한 밀도계를 사용하여 측정하며, 상대밀도는 Ta이 도핑된 LLZO의 이론밀도인 5.5 g/cm<sup>3</sup>와 LCO의 이론밀도인 5.05 g/cm<sup>3</sup>을 기준으로 100 %으로 계산된 밀도로 한다.

#### 6.9 고체전해질-양극재 전도도-저항 물성 평가

복합체의 면적비저항 (Area specific resistance, ASR) 측정을 위해 코인셀로 제조하여 임피던스를 측정한다. 표면이 경면연마된 고체전해질-양극재 복합체 펠렛은 양면에 이온차단전극으로 금을 400 nm를 스퍼터링법을 이용하여 증착하고, 스퍼터링은 전류 (Current) 10 mA 으로 60초간 진행한다. 양면에 금이 증착된 펠렛은 케이스-복합체-가스켓-스페이서-스프링-캡 순서로 CR2032 코인셀로 조립한다. 조립된 코인셀은 교류 저항 임피던스 측정기 (AC impedance analyzer, SP-300, Bio-logic)를 사용하여 온도 범위를 25 ℃에서 진폭 (Amplitude) 10mV, 주파수 (Frequency) 3 MHz ~ 500 mHz 범위로 제어하여 극좌표선도인 나이키스트 선도 (Nyquist plot) 를 얻는다.

#### 7. 고체전해질-양극재 적합성 평가 결과처리

7.1 소재 결정구조 분석 (XRD)

7.1.1 고체전해질 상온 결정구조 분석

그림 4는 고체전해질 분말의 XRD 측정 결과이다. 그림 4를 보면 Cubic 결정구조인 Ta으로 도핑된 LLZO(Ta-LLZO(t))의 JCPDS card (ICSD 01-080-6142)의 메인 피크인 16.8°, 25.7° 30.9°와 33.9° 위치에서 (211), (321), (420) 및 (422) 피크와 일치하며, 이차상 및 불순물 피크는 확인되지 않는다. 따라서 측정된 고체전해질은 가넷형 산화물이며, 순수한 입방정계 결정구조를 가지는 것으로 평가할 수 있다.



그림 4. 가넷형 산화물계 고체전해질 (Ta-LLZO(t)) 상온 결정 구조 XRD 측정 결과

7.1.2 양극재 상온 결정구조 분석

그림 5는 층상형 LiCoO<sub>2</sub> (LCO) 양극재의 XRD 측정 결과이다. 그림 5를 보면 R3m 공간그룹인 LCO의 JCPDS card (ICSD 01-50-0653) 의 메인 피크인 19.96°와 45.26° 위치에서 (003) 와 (104) 피크와 일치하며, 이차상 및 불순물 피크는 확인되지 않는다. 따라서 측정된 LCO 양극재는 전형적인 R3m 공간그룹인 Trigonal 결정구조를 가지는 것으로 평가할 수 있다.



그림 5. 층상형 양극재 (LCO(m)) 상온 결정 구조 XRD 측정 결과

7.1.3 고체전해질 고온 결정구조 분석

그림 6은 고온에서 열처리된 고체전해질 분말의 XRD 측정 결과이다. 그림 6을 보면 400 ~ 1100 ℃ 에서 열처리된 고체전해질은 Cubic 결정구조인 Ta-LLZO(t)의 JCPDS card (ICSD 01-080-6142) 와 일치하며, 이차상 및 불순물 피크는 확인되지 않는다. 하지만 1200 ℃ 에서 열처리된 XRD 측정 결과에서는 Tetragonal 피크 및 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 이차상이 생성되었다. 따라서 측정된 고체전해질은 1100 ℃ 이하의 온도에서는 순수한 입방정계 결정구조를 가지지만, 1200 ℃ 이상의 온도에서는 불안정하여 결정구조가 붕괴되며, 이차상이 생성되는 것으로 평가할 수 있다.



그림 6. 가넷형 산화물계 고체전해질 (Al-LLZO(t)) 고온 결정 구조 XRD 측정 결과

7.1.4 양극재 고온 결정구조 분석

그림 7은 고온에서 열처리된 pNCM622(m) 양극재 분말의 XRD 측정 결과이다. 그림 7을 보면 600, 900 ℃ 에서 열처리된 양극재는 NCM의 메인 피크인 19.96°와 45.26° 위치에서 (003) 와 (104) 피크의 감소없이 유지되며, 이차상 및 불순물 피크는 확인되지 않는다. 따라서 900 ℃ 이상의 열처리온도에서는 구조적 안정성을 가지는 것으로 평가할 수 있다.



그림 7. 양극재 (pNCM622(m)) 의 고온 결정 구조 XRD 측정 결과

7.1.5 고체전해질-양극재 상온-고온 결정구조 분석

산소 분위기에서 각 온도별로 열처리된 Ta-LLZO(t):LCO(m) 고체전해질-양극재 복합체의 XRD 측정 결과는 그림 8에 나타내었다. 그림 8을 보면 상온에서 800 ℃까지 열처리된 Ta-LLZO(t):LCO(m) 복합체의 경우 Cubic 결정구조인 Ta-LLZO(t)의 JCPDS card (ICSD 01-080-6142)와 R3m 공간그룹인 LCO의 JCPDS card (ICSD 01-50-0653)의 메인 피크와 일치함을 나타내며, 이차상 및 불순물 피크는 확인되지 않았다. 하지만 900 ℃ 이상의 온도에서 열처리된 XRD 측정 결과에서는 LCO의 메인피크인 19.96° 위치의 (003) 피크가 감소되었으며, 온도가 증가될수록 피크강도가 감소되었다. 따라서 측정된 고체전해질-양극재 Ta-LLZO(t):LCO(m) 복합체는 800 ℃ 이하의 온도에서는 고체전해질 및 양극재의 결정구조의 붕괴가 나타나지 않지만, 900 ℃ 이상의 온도에서는 불안정하여 양극재의 결정성이 감소되는 것으로 평가할 수 있다.



그림 8. 고체전해질-양극재 (Ta-LLZO(t):LCO(m)) 복합체의 고온 결정 구조 XRD 측정 결과

7.2 소재 입경, 형상 및 가시화 수준 분석 (SEM, 밀도)7.2.1 고체전해질 입경 및 형상 분석

고체전해질의 입경을 관찰하고 그 결과를 그림 9에 나타내었다. Ta-LLZO(KRISS) 고체전해질의 경우 그림 9(좌)와 같이 평균 입경이 3 ~ 5 µm 을 가지며, 구형의 입자 형상이 나타내며, 그림 9(중)의 Al-LLZO(t) 고체전해질은 3 ~ 5 µm 으로 원형 및 늘어진 형상을 나타내며 그리고 그림 6(우)의 Ta-LLZO(t) 고체전해질은 ~1 µm 이내의 각진 형상을 나타낸다.



그림 9. 고체전해질 (LLZO계) 입경 및 형상이 관찰된 FE-SEM 측정 결과

#### 7.2.2 양극재 입경 및 형상 분석

그림 10은 양극재의 입경 및 형상을 측정하고 나타낸 결과이다. 그림 10은 LCO(m) 형상을 관찰한 결과로 평균 입경이 11.9 µm 이며, 구형의 입자 형상을 나타낸다.



그림 10. 양극재 (LCO(m)) 입경 및 형상이 관찰된 FE-SEM 측정 결과

7.2.3 고체전해질-양극재 복합체 형상 및 정량 수준 분석

그림 11에서는 소결된 Ta-LLZO(t):LCO(m) 고체전해질-양극재 복합체의 소결 온도와 가스 분위기에 따른 밀도를 나타내었다. 소결 시 가스 분위기에 관계 없이 1000 ℃ 이상에서 소결 시 측정된 밀도가 급격히 증가되는 것을 확인할 수 있으며, 산소 분위기에서 1100 ℃ 1시간 소결 시 절대밀도가 증가된 것을 확인할 수가 있다. 질소 분위기에서 측정된 밀도가 더 증가된 결과를 나타내고 있다. 따라서 전해질과 양극 소재의 입자 간 치밀화를 위해서는 1000 ℃ 이상의 온도가 필요한 것을 알 수 있으며, 소결성의 관점에서만 보았을 때는 질소 분위기 소결이 더 밀도가 증가된 것으로 평가될 수 있다.



그림 11. 고체전해질-양극재 (Ta-LLZO(t):LCO(m)) 복합체의 고온 열처리 후 밀도 측정 결과

복합체의 파단면 관찰은 FE-SEM으로 측정하였고 1100 ℃에서 한 시간 다양한 가스 분위기에서 제조된 Ta-LLZO(t):LCO(m) 고체전해질-양극재 복합체를 관찰한 결과를 그림 12에 나타내었다. 그림 12에서 보면 산소 및 질소 분위기에서는 기공이 적으나, 고순도 공기 가스에서는 기공이 상대적으로 더 증가된 형상을 관찰할 수 있으며 산소 분위기에서는 고체전해질 결정립이 성장되어 소결된 양상을 보이나, 질소 분위기에서는 결정립이 성장되지 않고 소결된 양상을 보이고 있다.



그림 12. 고체전해질-양극재 (Ta-LLZO(t):LCO(m)) 복합체의 FE-SEM 파단면 측정 결과

7.3 전도도-저항, 성능 및 물성 분석 (Impedance, Capacity)7.3.1 고체전해질 이온전도도 분석

그림 13는 Ta-LLZO(KRISS) 고체전해질의 온도에 따라 임피던스 측정된 결과인 나이키스트 선도이며, 저항값을 통해 이온전도도를 측정한 값을 표 2에 나타내었다. 측정 온도가 25, 50, 75 ℃로 증가함에 따라 저항값이 감소되며, 이온전도도가 4.21 x 10<sup>-4</sup> S/cm, 1.36 x 10<sup>-3</sup> S/cm, 2.84 x 10<sup>-3</sup> S/cm로 증가되는 것을 평가할 수 있다.



그림 13. 임피던스 측정을 통한 고체전해질의 온도에 따른 나이키스트 선도

표 2. 고체전해질의 온도에 따른 이온전도도 측정 결과

Ionic conductivity [S/cm]						
25 °C	50 °C	75 °C				
$4.21 \times 10^{-4}$	$1.36 \times 10^{-3}$	$2.84 \text{ x } 10^{-3}$				

7.3.2 양극재 성능 분석

LCO(m) 양극재의 충방전 특성의 경우 0.1 C (기준용량 1C = 150 mAh/g) 에서 3.0 V - 4.3 V의 전압범위에서 측정하였으며, 그림 14에 평가 결과를 나타내었다. LCO(m) 양극 전극을 이용한 리튬이온 이차전지는 초기 충전용량이 163.2 mAh/g, 방전용량이 151.7 mAh/g, 그리고 효율이 93.0 %으로 평가되었다.



그림 14. 양극재 (LCO(m)) 용량 측정 결과

7.3.3 고체전해질-양극재 복합체 전도도-저항 분석

그림 15는 1100 ℃ 1시간 산소, 고순도 공기, 질소, 대기 분위기에서 각각 열처리된 Ta-LLZO(t):LCO(m) 고체전해질-양극재 복합체를 임피던스 측정을 통해 얻어진 나이키스트 선도이다. 그림 15를 보면 복합체의 저항은 산소 < 고순도 공기 < 대기 < 질소 분위기 순으로 증가하는 것을 평가할 수 있다.



그림 15. 고체전해질-양극재 (Ta-LLZO(t):LCO(m)) 복합체의 임피던스 측정 결과

### 주 의

- 1. 이 보고서는 한국표준과학연구원에서 시행한 주요사업의 연구 보고서 입니다.
- 2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 한국표준과학연구원에서 시행한 주요사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
- 3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개 하여서는 안 됩니다.