

KRISS/TR--2023-042

고체전지 설계와 제조를 위한  
고체 전해질-리튬음극 적합성 평가  
측정가이드

Measurement guide for Compatibility Evaluation of Solid  
Electrolyte and Li-Metal for Design and Fabrication of Solid  
State Batteries

2023. 11.

한국표준과학연구원

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 번호	일 시	개정사유	작 성 자	
			소 속	성 명
0	2023.11.04	최초 제정	한 국 표 준 과 학 연 구 원	백승욱 박혁준 김화정
최종 제·개정 심의위원			한 국 표 준 과 학 연 구 원 한 국 표 준 과 학 연 구 원 (주) 이 노 시 엠 한 국 세 라 믹 기 술 원 경 북 대 학 교	백승욱 박혁준 윤성만 이석희 최상일

※ 심의위원 명단은 '가나다' 순서임.

## 목 차

1. 요약문 .....	1
2. 적용범위 .....	2
3. 인용규격 및 참고문헌 .....	2
4. 용어의 정의 .....	3
5. 사용 장비 및 성능 .....	5
6. 측정 평가 및 절차 .....	6
7. 고체전해질-리튬음극 적합성 평가 결과처리 .....	14

# 고체전지 설계와 제조를 위한 고체전해질-리튬음극 적합성 평가 측정가이드

## Measurement guide for Compatibility Evaluation of Solid Electrolyte and Li-Metal for Design and Fabrication of Solid State Batteries

### 1. 요약문

#### 1.1 서문

이 측정가이드는 고체전지 설계와 제조를 위해 고체전해질-리튬음극 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)  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO), 나시콘형 (NASICON-type)  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP), 리시콘형 (LISICON-type)  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{O}_{12}$  (LGPO), 페로브스카이트형 (Perovskite-type)  $\text{Li}_3\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$  (LLTO) 등의 산화물계 고체전해질과  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS), 아지로드ایت  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (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 공기 안정성이 극도로 낮아 유독성 물질을 발생되는 단점이 있다. 반면, 산화물계 고체전해질은 고체전지에서 가장 높은 이론용량 (3860 mAh/g)을 제공하는 리튬금속을 음극으로 사용할 수 있는 것으로 리튬 음극과의 우수한 화학적 전기화학적 안정성과 공기안정성을 가진다는 장점이 있다. 하지만 리튬음극으로 인한 높은 계면 저항과 리튬 덴드라이트 성장으로 인한 단락으로 인해 고용량의 고체전지가 구현된 바가 없고 규정된 리튬음극과의 적합성 평가 방법이 없다는 문제점을 가지고 있다. 따라서 차세대 고체전지 개발을 목적으로 한 전지 컴포넌트 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 리튬음극의 적합성 평가에 대한 체계적인 이해와 구체적인 측정법에 대해 기술하고자 한다.

## 1.2 개요

본 측정가이드에서는 고체전지 제조를 위한 고체전해질과 리튬음극과의 적합성 평가를 소개한다. 고체전지용 고체전해질과 리튬음극의 적합성 평가 기준으로 젓음각, 임계전류밀도를 제시한다. 고체전해질과 리튬 계면에서의 덴드라이트 성장, 계면 저항 그리고 성능 측정을 위한 적합한 측정법을 적용하는 것이 중요하다. 이에 고체전해질, 리튬음극의 소재평가 방법과 리튬 대칭셀 제작 방법, 물성, 전기화학적 성능 평가 측정법에 대해 기술한다.

## 2. 적용범위

이 측정가이드는 고체전지용 고체전해질의 리튬음극과의 적합성 평가 측정시험에 적용한다. 고체전해질-리튬음극 적합성 평가는 고체전해질 소재 및 측정 준비 과정의 이력이 측정값에 영향을 줄 수 있어, 각 고체전해질의 기본 물성 평가 방법과 소결체 제조 과정, 고체전해질-리튬음극 적합성 평가 셀 조립 과정 그리고 분석 절차 방법과 해석으로 나누어 상세 기술하였다. 또한 제조된 적합성 평가용 셀의 저항 및 임계전류밀도를 측정하는 고체전해질-리튬음극 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 SPS-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
- 3.5 “Kinetic versus Thermodynamic stability of LLZO in Contact with Lithium Metal”, Chem.Mater. 2020, 32, 10207-10215

## 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 액체 전해질과 분리막, 양극과 음극으로 이루어진 전지를 의미한다.

#### 4.1.2 고체전지 (Solid state battery)

고체전지는 기존의 이차전지와는 달리 고체 전해질이 사용되며 고체인 양극 소재와 음극 소재를 사용함으로써 전지의 구성요소 모두 고체로 이루어진 전지이다.

#### 4.1.3 고체 전해질 (Solid electrolyte)

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

※ 측정에 사용된 고체 전해질: 가넷형 LLZO (Ta 도핑 및 Al 도핑된 소재 사용)

- 한국표준과학연구원 합성 소재:  $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$  (Ta-LLZO(KRISS))

- Toshiba 제조 상용 소재:

$\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$  (Ta-LLZO(t)),  $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12}$  (Al-LLZO(t))

#### 4.1.4 리튬금속 (Li-Metal)

리튬금속은 리튬이차전지에서 음극재료로 사용할 수 있는 물질이다. 액체 전해질을 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  $[g/cm^3]$  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 나이퀴스트 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.

## 5. 사용 장비 및 성능

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

## 6. 측정 평가 및 절차

### 6.1 고체전해질-리튬음극 적합성 평가 방법

고체전해질-리튬음극 적합성을 평가할 때 고체전해질과 리튬음극 소재에 대한 평가를 진행한 후 고체전해질-리튬음극의 적합성 평가를 진행한다. 그림 1은 이러한 적합성 평가 절차를 나타낸 모식도이다.

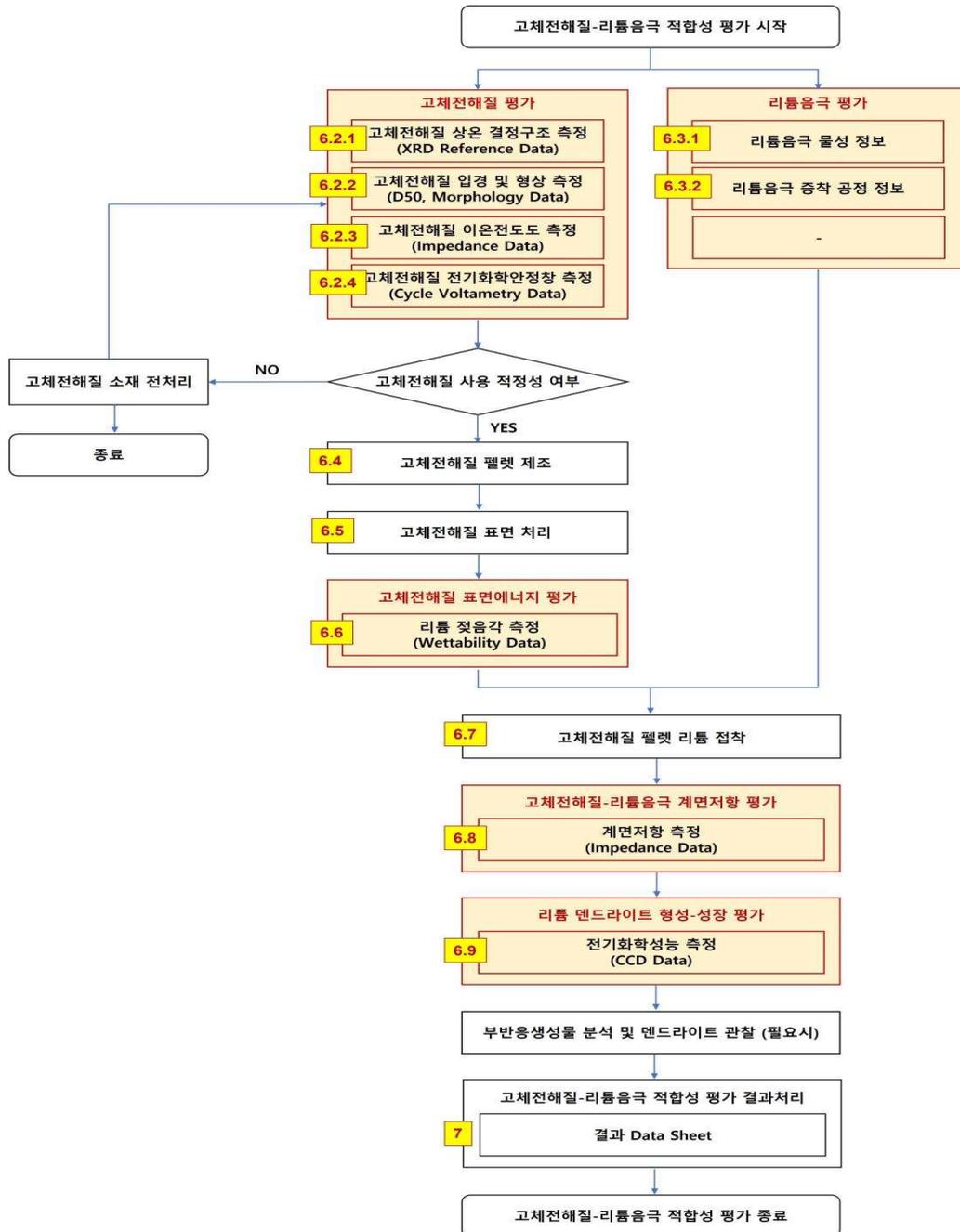


그림 1. 고체전해질-리튬음극 적합성 평가 측정 절차

## 6.2 고체전해질 평가

### 6.2.1 고체전해질 상온 결정구조 측정 (XRD Reference data)

LLZO계( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) 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 CuK $\alpha$  방사선으로 45 kV, 200 mA, scan range ( $2\theta$ ) 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 펠렛화 (Pelletizing) 공정을 통해 펠렛 (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 2032 코인셀로 조립하였다. 조립된 코인셀은 교류 저항 임피던스 측정기 (AC impedance analyzer, SP-300, Bio-logic)를 사용하여 온도 범위를 25 ~ 75 °C 에서 1시간 이상 유지한 후, 진폭 (Amplitude) 10mV, 주파수 (Frequency) 3 MHz ~ 500 mHz 범위로 제어하여 극좌표선도인 나이퀴스트 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. 이온차단전극을 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 ( $R_b$ ) 을 구하고 아래의 수식과 같이 펠렛의 넓이 ( $A$ ) 와 두께 ( $t$ ) 로부터 이온전도도 ( $\sigma$ ) 를 구한다.

$$\sigma = \frac{t}{R_b A}$$

- $\sigma$  : 이온전도도
- $t$  : 두께
- $R_b$  : 벌크 저항
- $A$  : 펠렛의 넓이

전해질의 벌크 저항 ( $R_b$ ) 은 측정된 임피던스 트레이스의 반원이 실축 ( $Z'$ ) 과 만나는 교차점에서 구하고, 이온전도도 ( $\sigma$ ) 는 펠렛 면적 ( $A$ ) 과 펠렛에서 구한다.

#### 6.2.4 고체전해질 전기화학안정창 측정 (Cyclic voltammetry data)

고체전해질의 전기화학안정창의 측정은 순환전압주사법 (Cyclic voltammetry)으로 측정한다. 고체전해질 분말의 측정은 불가능하므로 이온전도도 측정과 동일하게 측정용 코인셀을 제작하여 측정한다. 순환전압주사법은 셀의 특정 전압 영역에 대하여 단위 시간당 일정 전압으로 주사하여, 전압 한계에 도달할 경우 주사 방향을 역으로 바꾸어서 계속하여 전압을 주사함으로써 전압변화에 따른 전류를 측정하는 전기화학 분석 방법이다. 전압 주사 방향이 (+)인 경우는 산화 전류로서 산화 반응이 유발되고, (-)인 경우는 환원 반응이 일어난다.

### 6.3 리튬음극 소재 정보 평가

#### 6.3.1 리튬음극 물성 정보

리튬금속은 이온화 경향이 높고, 체심 입방정의 결정구조를 가지며, 원자 반경은 0.76 Å이다. 원자량이 작고 (6.941), 낮은 밀도 (0.534 g/cc)를 가지고 있을 뿐만 아니라, 표준 전극전위가 매우 낮아 ( $-0.34 V_{SHE}$ ) 비용량이 약 3860 mAh/g 으로 매우 높다. 고체전해질-리튬음극 적합성 평가에 사용되는 리튬음극은 0.30 mm 두께의 리튬 호일로 필요한 크기로 절단하여 사용한다.

#### 6.3.2 리튬음극 증착 공정 정보

적합성 측정을 위한 리튬음극 증착은 가열접착 (Thermal deposition), 냉간 등방압 가압법 (cold-isostatic press, CIP) 방식을 이용하여 고체전해질 표면에 접착한다. Thermal deposition, CIP 방식의 경우 수분 및 산소에 반응성이 있는 리튬금속의 특성에 의해 글러브 박스 내부에서 진행된다. 가열접착 (Thermal deposition) 은 리튬금속의 용점인 180.5 °C 이므로 180 °C의 온도에서 용융된 리튬을 고체전해질 표면에 열처리하여 접착하는 방법이다. CIP 는 고체전해질과 리튬금속을 250 MPa 정도의 균일한 압력을 가하여 접착하는 방법이다. 이외에도 고체전해질 표면에 리튬음극 증착은 Sputter deposition, E-beam vapor deposition, E-beam electrochemical deposition 등의 방법이 연구되고 있다.

### 6.4 고체전해질 펠렛 제조

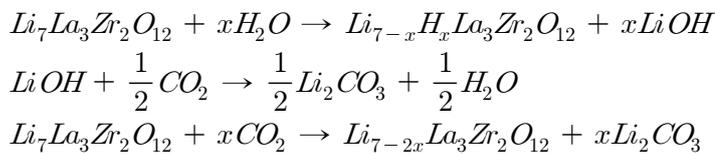
고체전해질과 리튬음극의 적합성 측정을 위해 그림 2과 같은 펠렛화 (Pelletizing) 공정을 통해 펠렛을 제작한다. 고체전해질 분말은 금형 (Mold) 에 0.5 g을 넣어 유압 프레스에 3 ton 가압하여 펠렛 형태로 제작한다. 고체전해질-리튬음극의 고온에서의 전기화학적 평가 및 리튬 덴드라이트 형성 평가를 위해 펠렛을 소결 (Sintering) 을 통해 적합성 측정용 복합체 펠렛이 제작된다. 소결 과정은 알루미늄이나 도가니에 다량의 고체전해질로 구성된 모분말 (Mother powder) 사이에 펠렛을 넣어 튜브 열처리 로 혹은 박스 열처리 로에서 열처리한다. 소결 시 분위기에 따른 영향을 평가하기 위해 고순도 산소 ( $O_2$ , 99.995%) 혹은 synthetic air ( $N_2:O_2=80:20$ ) 를 0.3 L/min으로 주입하면서 열처리하며, 1100 °C 10시간 열처리를 진행하였으며, 그림 2에 고체전해질 펠렛 제조과정과 제조된 고체전해질 펠렛을 나타내었다.



그림 2. 고체전해질 제조과정과 제조된 Ta-LLZO(KRISS) 펠렛

### 6.5 고체전해질 표면 처리

본 측정 가이드에 사용된 고체전해질은 가넷형 산화물계 LLZO로 대기 중의 수분 및 이산화탄소와 접촉 시 펠렛 표면에서의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 형성되는 문제점을 가지고 있다. 표면에 형성되는 낮은 리튬 이온전도도의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  층 ( $10^{-8}$  S/cm) 으로 인하여 리튬금속과의 젖음성이 저하되고, 이에 고체전해질-리튬금속과의 접촉 불량으로 인한 계면 저항 증가, 전기화학적 성능 저하를 가져온다. LLZO가 수분 및 이산화탄소와 접촉하여  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 형성되는 과정은 아래의 식과 같다.



이러한 고체전해질의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  제거 및 계면 저항 감소를 위해 표면 처리가 진행되어야 한다. 기본적인 표면 처리로 모분말 제거 및 표면 경면 연마를 위해 P600-, 1200-, 2400, 4000-grit SiC paper로 폴리싱 장비를 이용하여 고체전해질 표면을 연마하였다.

리튬 계면 안정성 향상을 위한 표면 처리로는 산처리, 리튬 친수성 물질 (Au, Al, Ag, Si 등) 증착 등의 방법이 있다. 고체전해질 산처리는 경면 연마된 고체전해질 펠렛을 1 M (mol. %) 의 HCl이 포함된 증류수에 넣고 5분간 진행된다. 산처리로 인한  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  제거는 아래의 식과 같다.



본 측정 가이드에서의 리튬 친수성 물질 증착은 표면이 경면 연마된 고체전해질 펠렛은 양면에 금 (Au) 을 20 nm를 스퍼터링 (Sputtering) 법을 이용하여 증착하였다. 스퍼터링은 스퍼터 코터 장비를 이용하였으며, 전류 (Current) 10 mA

으로 10초간 진행한다.

### 6.6 고체전해질 표면에너지 평가

리튬음극과 고체전해질의 리튬 접촉각 측정 (Wettability data) 은 수분에 폭발성 및 산소로 인한 리튬금속의 산화 현상이 발생할 수 있으므로 글러브 박스 내에서 진행한다. 리튬의 융점은 180.5 °C 이므로 글러브 박스 내의 핫플레이트를 이용하여 리튬금속을 용융하여 접촉각 측정을 진행한다. 리튬금속을 200 °C에서 용융시킨 후 실린더를 이용하여 리튬 용탕을 고체전해질 표면에 소량 주입한다. 젖음각 측정 시 리튬금속의 냉각을 억제하기 위해 실린더 및 리튬 금속을 용융한 용탕을 담아놓은 비커는 핫플레이트 위에 계속 유지하도록 한다. 고체전해질 표면에 리튬을 주입하면 그림 3와 같이 되며, 고체전해질 표면이 리튬금속과 젖음성이 높을수록 그림 3(우)와 같이 퍼진 형상을 나타낸다.



그림 3. 고체전해질 펠릿 리튬 젖음각 측정

### 6.7 고체전해질 펠릿 리튬 접착

리튬 음극 증착은 가열접착 방식을 이용하여 증착하며, 리튬금속은 수분에 폭발성이 있으므로 글러브 박스 내에서 진행한다. 표면처리된 고체전해질 펠릿에 리튬호일을 원형으로 컷팅한 후 양면에 접착시킨 후, 핫플레이트 위에서 180 °C 10분 가열하여 접착한다. 리튬 접착 및 고체전해질-리튬 대칭셀 제조 과정은 그림 4에 나타내었다.



그림 4. 리튬 음극 적합성 평가를 위한 리튬 대칭셀 조립 과정

### 6.8 고체전해질-리튬음극 계면 저항 평가

고체전해질과 리튬음극의 계면 저항 평가 및 전기화학특성 평가를 위해 리튬 대칭셀을 조립한다. 리튬 대칭셀은 양면에 리튬이 증착된 펠렛을 그림 4와 같이 케이스-리튬금속-고체전해질-리튬금속-가스켓-스페이서-스프링-캡 순서로 2032 코인셀로 조립한다. 조립된 리튬 대칭셀은 교류 저항 임피던스 측정기 (AC impedance analyzer, SP-300, Bio-logic)를 사용하여 원하는 온도 범위로 1시간 이상 유지한 후, 진폭 (Amplitude) 10mV, 주파수 (Frequency) 3 MHz ~ 500 mHz 범위로 제어하여 극좌표선도인 나이퀴스트 선도 (Nyquist plot) 를 얻는다. 고체전해질과 리튬금속과의 계면 저항은 측정된 임피던스 트레이스의 반원이 실축 ( $Z'$ ) 과 만나는 교차점에서 구한다.

### 6.9 리튬 덴드라이트 형성-성장 평가

리튬 덴드라이트 형성-성장 특성은 전기화학 측정으로 평가된다. 기본적으로 리튬 대칭셀을 이용하여 측정되며, 일정한 시간 동안 단계적으로 전류밀도를 증가하는 시간 제어 (Time control) 임계전류밀도 시험 방식과 장시간의 사이클링 동안 리튬과 고체전해질의 안정성을 측정하는 장시간 시험 (Long cycling) 등이 있다.

고체전지에서 셀 고장 없이 리튬 사이클링을 최대로 견딜 수 있는 전류밀도는 임계전류밀도 (Critical current density, CCD)로 정의한다. 리튬 덴드라이트 형성-성장은 고체전해질 계면과 리튬금속과의 임계전류밀도와 관련이 있으며, 낮은 임계전류밀도를 나타낼 때 리튬 덴드라이트 성장이 더 쉽게 형성된다. 임계전류밀도 시험의 경우 모든 사이클에서 동일한 시간 (10분, 30분, 1시간 등)으로 설정되고 전류밀도는 고정된 단계에서 0.05, 0.1 mA/cm<sup>2</sup> 와 같이 증가하는 시험법이다. 따라서 각 단계에서 용량이 점차 증가하며 분극이 증가되어 단락이 발생하는 단계까지 증가한다. 이 시험방법은 견딜 수 있는 전류밀도를 측정할 수 있으며, 리튬음극과 고체전해질의 적합성을 검증하기 위한 가장 일반적인 시험이다.

## 7. 고체전해질-리튬음극 적합성 평가 결과처리

### 7.1 고체전해질 소재 결정구조 분석 (XRD)

그림 4는 고체전해질 분말의 XRD 측정 결과이다. 그림 5를 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.

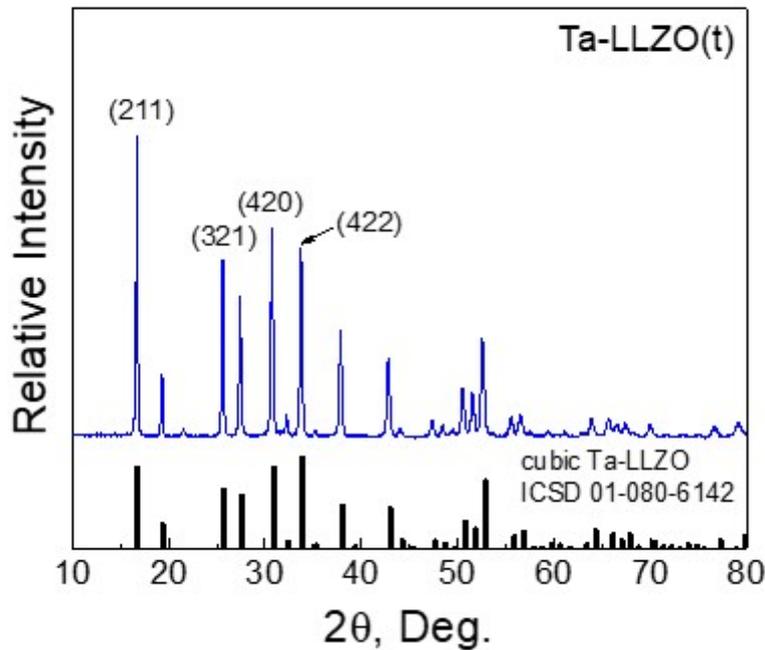


그림 5. 가넷형 산화물계 고체전해질 (Ta-LLZO(t)) 상온 결정 구조 XRD 측정 결과

### 7.2 고체전해질 입경, 형상 분석 (SEM)

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

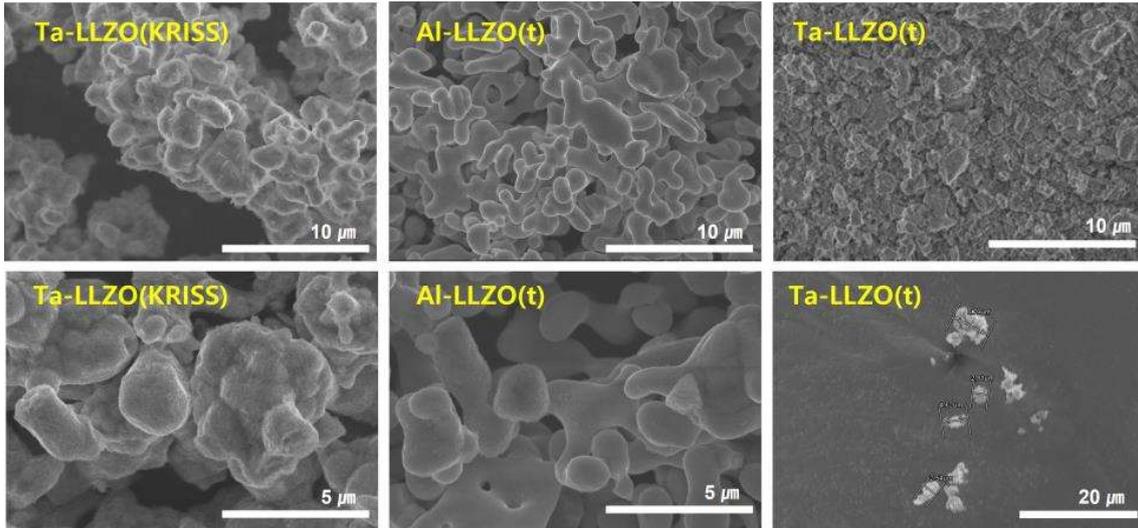


그림 6. 고체 전해질 (LLZO계) 입경 및 형상이 관찰된 FE-SEM 측정 결과

### 7.3 전도도-저항, 성능 및 물성 분석 (Impedance, CCD data)

#### 7.3.1 고체 전해질 이온전도도 분석

그림 7은 Ta-LLZO(KRISS) 고체 전해질의 온도에 따라 임피던스 측정된 결과인 나이키스트 선도이며, 저항값을 통해 이온전도도를 측정된 값을 표 2에 나타내었다. 측정 온도가 25, 50, 75 °C로 증가함에 따라 저항값이 감소되며, 이온전도도가  $4.21 \times 10^{-4}$  S/cm,  $1.36 \times 10^{-3}$  S/cm,  $2.84 \times 10^{-3}$  S/cm로 증가되는 것을 평가할 수 있다.

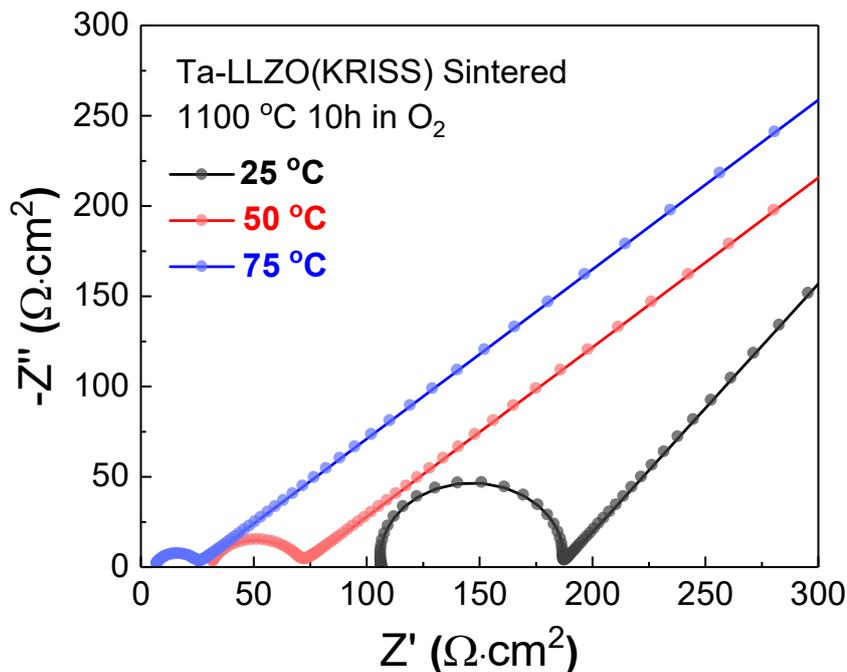


그림 7. 임피던스 측정을 통한 Ta-LLZO(KRISS) 고체 전해질의 온도에 따른 나이키스트 선도

표 2. Ta-LLZO(KRISS) 고체 전해질의 온도에 따른 이온전도도 측정 결과

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

### 7.3.2 고체 전해질-리튬음극 계면저항 분석

Ta-LLZO(KRISS) 고체 전해질 표면처리에 따른 저항 측정 결과는 그림 8에 나타내었으며, 표면처리를 하지 않은 고체 전해질에 비해 산처리를 진행하였을 때 계면 저항이 감소하며, 금 증착을 하였을 때 가장 낮은 저항을 보이는 것을 확인할 수 있다.

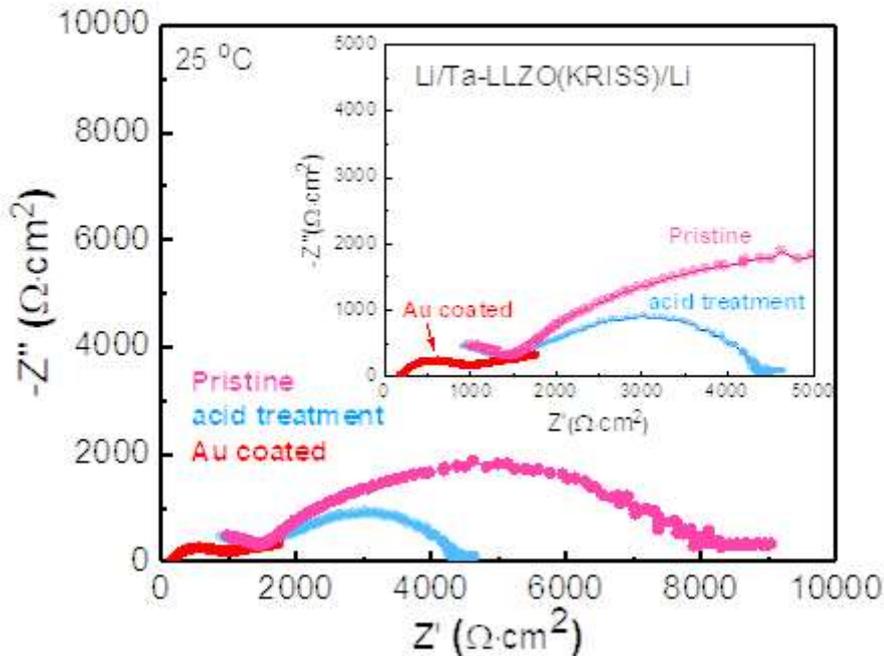


그림 8. 고체 전해질 표면처리에 따른 리튬 대칭셀의 계면 저항 측정

### 7.3.3 고체 전해질-리튬음극 전기화학성능 분석

그림 9은 리튬 대칭셀의 시간 제어 임계전류밀도 시험 결과를 나타낸 것으로 전류밀도가  $0.4 \text{ mA/cm}^2$  으로 증가했을 때, 리튬 대칭셀은 급격한 전압 강하를 보이며 이는 리튬 덴드라이트에 의한 단락을 의미한다. 그림 10와 같이 장시간의 리튬 거동을 보기 위한 수명측정 시험에서는  $0.05 \text{ mA/cm}^2$  및  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  전류밀도에서 장시간 사이클링의 경우 안정성 측정을 위한 일반적인 시험방법으로 장시간 동안 계면에서의 리튬 증착이 이루어지는 것을 평가한다.

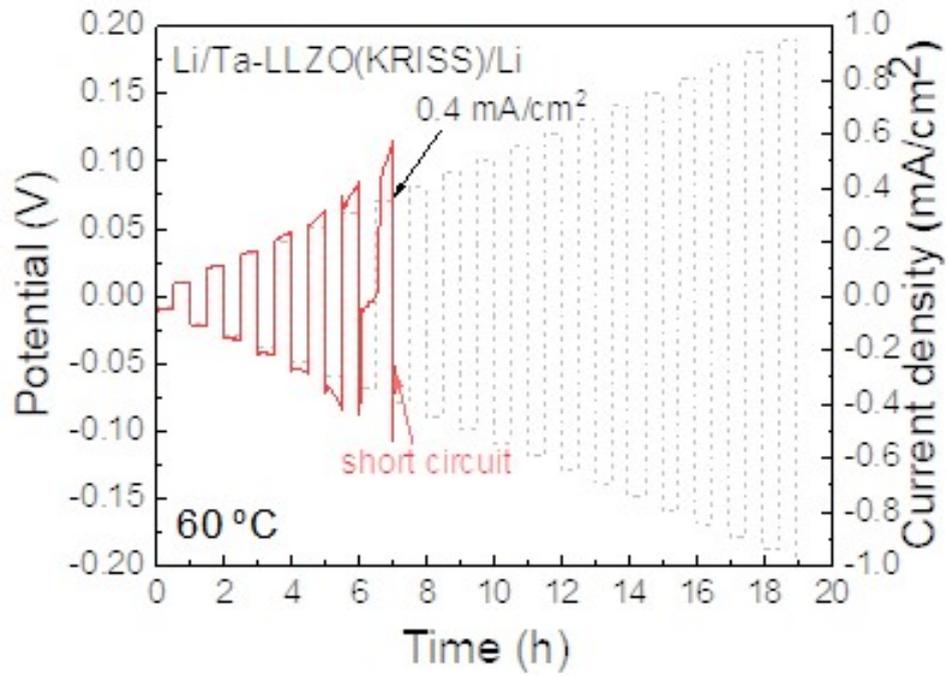


그림 9. 리튬 대칭셀의 시간 제어 임계전류밀도 시험 측정

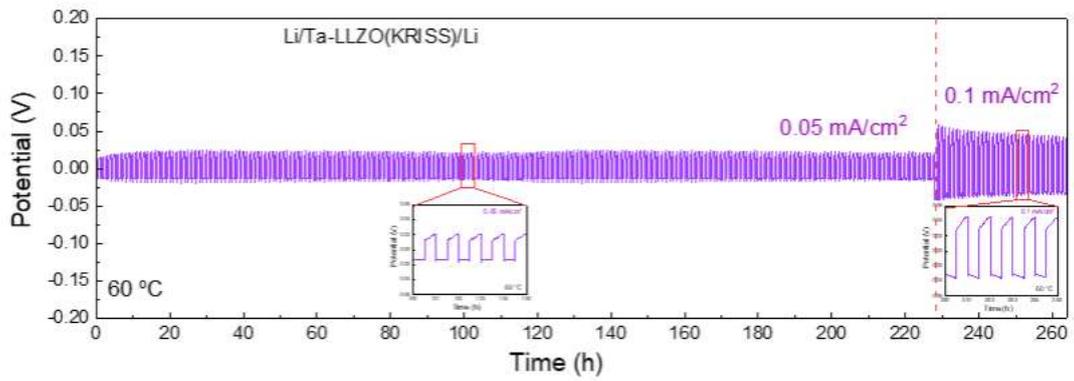


그림 10. 리튬 대칭셀의 장시간 수명측정 시험 측정

## 주 의

1. 이 보고서는 한국표준과학연구원에서 시행한 주요사업의 연구 보고서입니다.
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.