

Li₂O Co-Sputtering을 통한 비정질 LLZO 고체 전해질의 전기화학 특성 평가

박준섭 · 김종현 · 김현석[†]
충남대학교 신소재공학과

Evaluation of Electrochemical Properties of Amorphous LLZO Solid Electrolyte Through Li₂O Co-Sputtering

Jun-Seob Park, Jong-Heon Kim, and Hyun-Suk Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University,
Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received September 27, 2021 : Revised October 14, 2021 : Accepted October 14, 2021)

Abstract As the size of market for electric vehicles and energy storage systems grows, the demand for lithium-ion batteries (LIBs) is increasing. Currently, commercial LIBs are fabricated with liquid electrolytes, which have some safety issues such as low chemical stability, which can cause ignition of fire. As a substitute for liquid electrolytes, solid electrolytes are now being extensively studied. However, solid electrolytes have disadvantages of low ionic conductivity and high resistance at interface between electrode and electrolyte. In this study, Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO), one of the best ion conducting materials among oxide based solid electrolytes, is fabricated through RF-sputtering and various electrochemical properties are analyzed. Moreover, the electrochemical properties of LLZO are found to significantly improve with co-sputtered Li₂O. An all-solid thin film battery is fabricated by introducing a thin film solid electrolyte and an Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) cathode; resulting electrochemical properties are also analyzed. The LLZO/Li₂O (60W) sample shows a very good performance in ionic conductivity of 7.3×10^{-8} S/cm, with improvement in c-rate and stable cycle performance.

Key words all-solid-state thin-film lithium-ion battery, Li₇La₃Zr₂O₁₂, Li₄Ti₅O₁₂, Li₂O, co-sputtering.

1. 서 론

오늘날 휴대용 전자기기의 사용이 증가하면서 에너지 저장 기술의 발전이 요구되고 있다.¹⁾ 이러한 요구를 충족하고자 이차 전지가 개발되고 있으며, 특히 리튬이온 배터리는 중량이 작고, 부피당 에너지 밀도가 높은 장점을 가지고 있다.²⁻⁵⁾ 현재 리튬이온배터리는 대부분 유기 용매인 액체 전해질을 사용하여 제작되게 된다. 그러나 액체 전해질을 이용하여 제작하게 되면 충격 및 파손에 의한 누액이 발생할 수 있으며, 누액으로 인한 발화 및 폭발 위험성을 가지고 있다.⁶⁻⁹⁾ 또한 액체 전해질을 사용할 경우 형태 및 크기에 제한에 의해 점차 소

형화 되는 차세대 전자기기에 적용에 제한된다.

앞선 문제점들을 해결할 수 있는 방법 중 한가지로 모든 구조가 고체로 되어있으며 박막 형태로 제작된 전고체 박막 배터리(all-solid-state thin-film battery) 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁰⁾ 전고체 박막 배터리는 액체 전해질의 누액에 따른 폭발 위험성에 대한 문제점을 해결할 수 있을 뿐만 아니라 크기와 형태에 대한 제한을 받지 않아 소형화 및 직접화가 가능하다는 장점을 가지고 있다. 그러나 고체전해질의 경우 액체전해질에 비해 낮은 이온전도도 및 계면 저항 특성 때문에 낮은 전기화학 특성을 나타내는 문제점들을 가지고 있다.^{11,12)}

현재 산화물 고체전해질 중에서 Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO)

[†]Corresponding author

E-Mail : khs3297@cnu.ac.kr (H.-S. Kim, Chungnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

는 높은 이온전도도를 갖는 cubic phase를 갖기 위해서 고온 열처리 공정이 필요하며, 상온에서는 tetragonal phase로 바뀌면서 이온전도도가 떨어지기 때문에 Al, Ga 등의 원소를 도핑하여 상온에서도 cubic phase를 유지하는 연구가 진행되고 있다. 그러나 박막 제조 시 500 °C 이상의 고온 열처리가 필요하며,¹³⁾ 이는 전고체 박막 배터리를 만들 때 계면 사이에 문제를 야기시킨다. 본 연구에서는 sputtering 공정 중에 발생하는 리튬 손실을 보상하기 위해 Li₂O co-sputtering 방법을 사용하여 고온 열처리 공정이 요구되지 않는 비정질 LLZO를 제작하였다.¹⁴⁾ 이 때, Li₂O의 power를 0, 20, 40, 60, 80 W로 변경하며 샘플을 제작하고 이온전도도를 측정했다. 또한, Pt 코팅된 Si 기판 위에 RF-sputtering으로 Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) 양극을 증착하고 위에 LLZO/Li₂O 고체전해질을 적용한 전고체 박막 배터리를 제조하여 다양한 전기화학 특성을 분석했다.

2. 실험방법

전고체 리튬이온배터리를 제작하기 위해 양극(LTO), 고체전해질(LLZO) 그리고 음극(Lithium foil)을 사용했다. Silicon wafer 위에 DC sputtering 공정으로 Pt를 200 nm 증착한 후 RF sputtering 공정으로 LTO를 제작했으며, 이때 Li₄Ti₅O₁₂ target (LTO, TOSHIMA Manufacturing Co., Ltd, 3 In. Target, 99.99%)을 사용하여 0.1 μm 두께로 증착했다. LTO 양극을 증착한 후 co-sputtering 공정으로 LLZO/Li₂O를 제작했고, Li_{6.25}La₃Zr₂Al_{0.25}O₁₂ target (LLZO, TOSHIMA Manufacturing Co., Ltd, 3 In. target, 99.99%)과 Li₂O target (Li₂O, TOSHIMA Manufacturing Co., Ltd, 3 In. Target, 99.99%)을 사용하여 0.5 μm 두께로 증착했다. 자세한 실험 조건은 표 1에 나타났다. RF co-sputtering 방법으로 증착된 LLZO/Li₂O는 Li₂O의 RF power를 20, 40, 60, 80 W로 변경시키면서 증착하고 전기화학 특성을 평가하였다.

표면의 형상을 보기 위해 scanning electron microscopy (SEM; Hitachi, S4800)으로 확인했고, 박막의 표면거칠기를 관찰하기 위해 atomic force microscopy (AFM; Nikon, Edipse Ti-U) 분석을 진행했다. RF co-sputtering 방법으로 제작한 박막의 결정 구조는 X-ray diffraction (XRD; Rigaku, Ultima iv) 분석으로 진행하였고, Cu Kα 방사선(Rigaku, D/MAX-2500)을 사용하는 기존의 X선 회절로 분석했고 이때 측정 범위는 10~80° 사이에서, 회절각은 2θ로 분석했다. 전기화학적 특성을 평가하기 위해 글러브 박스(H₂O < 1 ppm, O₂ < 0.1 ppm)에서 2032 coin cell로 조립했다. 제작된 coin cell을 1~3 V (vs Li/Li⁺) 범위에서 Cycle performance, C-rate 등 다양한

전기화학 분석을 진행하였다. 또한 이온전도도를 비교하기 위해 Pt/LLZO/Pt 계층 구조로 제작하여 electrochemical impedance spectroscopy (EIS; Ivium, Ivium-n-stat) 분석을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 다양한 Li₂O power 조건에 따른 LLZO 고체전해질 박막들에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸다. 모든 샘플에서 (111), (200) 상이 확인되었으며, 각각의 피크들은 기판에서 나타나는 Pt와 Si에 의해 나타나는 피크들과 연관된다. 따라서, co-sputtering을 통해서 제작된 LLZO와 LLZO/Li₂O 박막들은 기판 분석 결과와 동일하게 나타나며, 결과적으로 모든 고체전해질 샘플은 비정질 형태를 나타내며 Li₂O co-sputtering에 의해서 고체전해질 박막의 상 변화가 나타나지 않는 것을 알 수 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾

다음으로, Fig. 2는 Li₂O co-sputtering 유·무에 따른 표면 형상에 차이를 비교하기 위해 AFM 및 SEM 분석 결과에 대해서 나타낸다. Fig. 2(a), (d)는 LLZO 및 LLZO/Li₂O 샘플들에 대한 AFM 분석 결과이며 고체전해질 박막의 표면 거칠기 root mean square (RMS) 값 차이는 각각 0.4, 0.5 nm로 두 샘플 모두 부드러운 표면 특성을 나타낸다. 이러한 결과는 Fig. 2(b), (e)의 SEM 표면 이미지에서도 동일하게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 SEM 단면 이미지를 통해 각각의 고체전해질 두께가 약 500 nm로 제작되었음을 나타낸다[Fig. 2(c), (f)].

추가적으로, Li₂O의 다양한 power에 따른 LLZO/Li₂O 고체전해질 박막의 이온전도도 변화에 대해서 전기화학 임피던스 분광법을 통해 분석하였다. Fig. 3(a)는 각각의 조건에 따른 Nyquist plots을 보여주며, Pt/LLZO/Pt 형

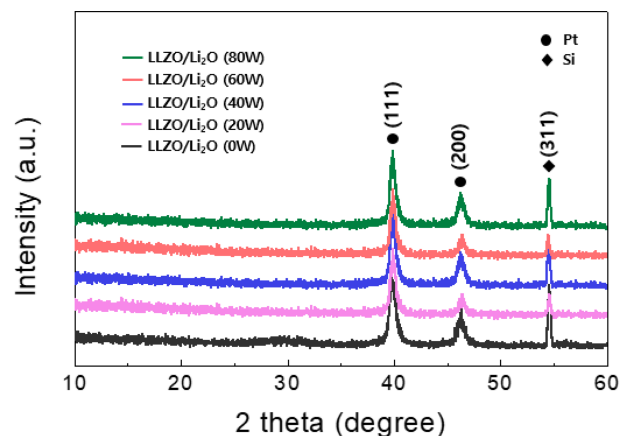


Fig. 1. XRD patterns of LLZO/Li₂O 0, 20, 40, 60, 80 W samples.

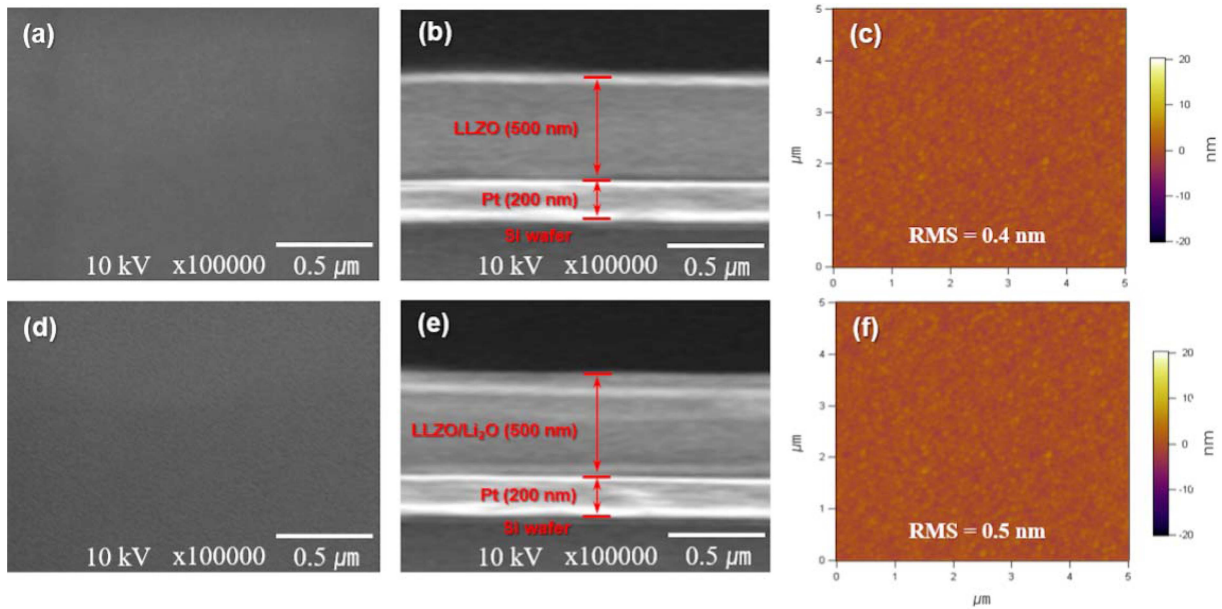


Fig. 2. SEM images of surface (a) LLZO, (d) LLZO/Li₂O, and cross section (b) LLZO, (e) LLZO/Li₂O. AFM images of (c) LLZO and (f) LLZO/Li₂O.

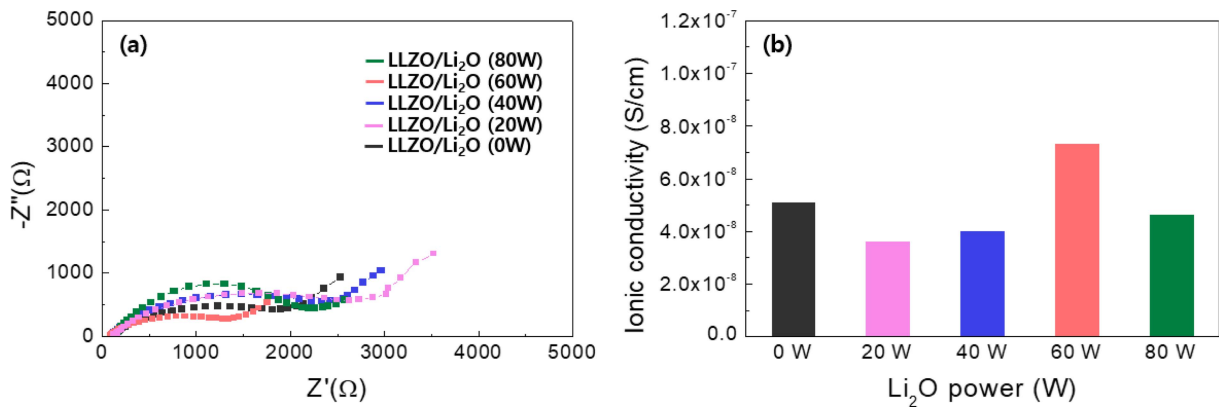


Fig. 3. LLZO and LLZO/Li₂O samples: (a) Characteristic impedance spectrum, (b) Ionic conductivity.

태의 대칭구조 셀을 제작하여 AC 임피던스 분석기를 사용하여 amplitude 5 mV, frequency 1,000 kHz ~ 1 Hz 범위에서 측정했다. 각 샘플에 대한 임피던스 값은 Li₂O power를 0, 20, 40, 60, 80 W로 변경시켰을 때 각각 2000, 2800, 2500, 1400, 2200 Ω 값을 나타내며 Li₂O 60 W 조건에서 가장 낮은 임피던스 값이 나타나는 것을 알 수 있다. 또한, 측정된 임피던스 값을 이용하여 각 샘플에 대한 이온전도도를 계산하였으며 그 결과는 Fig. 3(b)에서 보여준다. 이온전도도는 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$\delta = d/(R \cdot A) \quad (1)$$

식 (1)에서 d 는 박막의 두께 (cm), R 은 박막의 저항

(ohm), A 는 박막의 단면적(cm²)을 나타낸다.^{17,18)} 이온전도도 값은 LLZO/Li₂O (0W)의 경우 5.1×10^{-8} S/cm으로 나타나며, Li₂O power를 20, 40, 60, 80 W로 변경했을 때 각각 3.6×10^{-8} , 4.0×10^{-8} , 7.3×10^{-8} , 4.6×10^{-8} S/cm 값을 나타냈다. 다시 말해서, Li₂O co-sputtering은 20 W 일 때 0 W 보다 낮은 이온전도도를 나타내지만 점차 Li₂O 파워가 증가함에 따라서 점차 증가하는 결과를 나타내며, 60 W 일 때 가장 높은 이온전도도를 나타낸다. 그러나 80 W로 파워가 증가하게 되면 박막내 낮은 이온전도도를 나타내는 Li₂O 함량이 증가함에 따라서 임피던스 값이 증가하게 되고 이온전도도가 감소되는 결과를 나타낸다.^{19,20)} Fig. 4에서는 앞서 제작한 각각의 고체 전해질을 LTO 양극 위에 증착하여 전고체 박막 배터리를 제작하고, 이에 따른 전기화학특성을 나타낸

다. Fig. 4(a)는 각 조건에 따른 charge-discharge curves를 나타내며, Li₂O power가 0, 20, 40, 60, 80 W 일 때 각각의 방전 용량은 248, 227, 232, 260, 264 mAh/cm³으로 나타난다. LLZO/Li₂O (0 W) 기준으로 LLZO/Li₂O (20 W)와 LLZO/Li₂O (40 W) 샘플들은 작은 방전 용량이 구현되었으며, LLZO/Li₂O (60 W), LLZO/Li₂O (80 W) 샘플들은 방전 용량이 향상되었고 특히 LLZO/Li₂O (80 W)에서 가장 높은 방전 용량 특성이 구현되었는데 이는 LLZO/Li₂O co-sputtering 공정 중 LTO 전극 표면에 증착되는 Li₂O가 리튬 보상 효과에 의한 일시적인 용량 상승 효과를 발생시킨다. 이러한 효과에 의해서 Li₂O의 power가 증가할수록 점차 향상되는 것을 알 수 있고 LLZO/Li₂O (80 W)에서 높은 용량 특성이 구현되는 것을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 속도에 따른 방전 용량 구현을 확인하기 위해 다양한 current density (0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 0.5 C)에서 율속 특성을 분석하였다. LLZO/Li₂O (80 W) 샘플은 0.1 C에서 비교적 높은 용량을 나타냈지만 current density가 증가할수록 점차 방전 용량이 다른 조건에 비해 크게 감소하는 결과를 보여준다. 또한, LLZO/Li₂O (20 W), LLZO/Li₂O (40 W) 샘플들은 LLZO/Li₂O (0 W) 샘플보다 모든 current density 조건에서 낮은 방전 용량 특성을 보여준다. 그러나 LLZO/Li₂O (60 W) 샘플은 다른 샘플

들에 비해 current density 증가에 따라 용량 감소율이 작게 나타나며 결과적으로 Fig. 3에서 LLZO/Li₂O (60 W) 샘플은 저항이 가장 작고 이온전도도는 가장 높은 것을 확인했고 동일하게 율속 특성도 가장 높은 특성을 보여주었다. Fig. 4(c)는 각각의 샘플들을 1 C (1 C = 598.5 mA)에서 200 cycle 동안 측정된 cycle performance 결과를 나타낸다. LLZO/Li₂O (0 W), LLZO/Li₂O (20 W), LLZO/Li₂O (40 W), LLZO/Li₂O (60 W), LLZO/Li₂O (80 W) 샘플들에 대한 각각의 용량 유지율은 94, 91, 90, 90, 72 %로 대부분의 샘플들은 90 % 이상의 높은 용량 유지율을 나타내는 반면에 LLZO/Li₂O (80 W) 샘플은 가장 많은 리튬이 보상되면서 초기 용량이 가장 높게 나타나지만 Li₂O의 비중이 증가함에 따라서 공기 중 노출에 대한 불안정성에 의하여 cycle 특성이 급격히 저하되는 것으로 판단된다. 즉, Li₂O co-sputtering은 리튬 보상 효과에 따른 전기화학적 특성 향상과 낮은 이온전도성에 의한 리튬 이온의 이동 방해 효과가 상호 보완적으로 작용하는 것을 알 수 있다. 따라서, LLZO/Li₂O (20 W)는 낮은 이온전도성을 가지는 Li₂O 첨가에 의해 LLZO/Li₂O (0 W) 보다 낮은 전기화학 특성을 나타내지만 Li₂O의 파워 증가에 따라서 리튬 보상 효과에 의해 전기화학 특성이 향상된다. 그러나 Li₂O의 파워가 80W 이상으로 증가하게 될 경우 낮은 이온전도성의

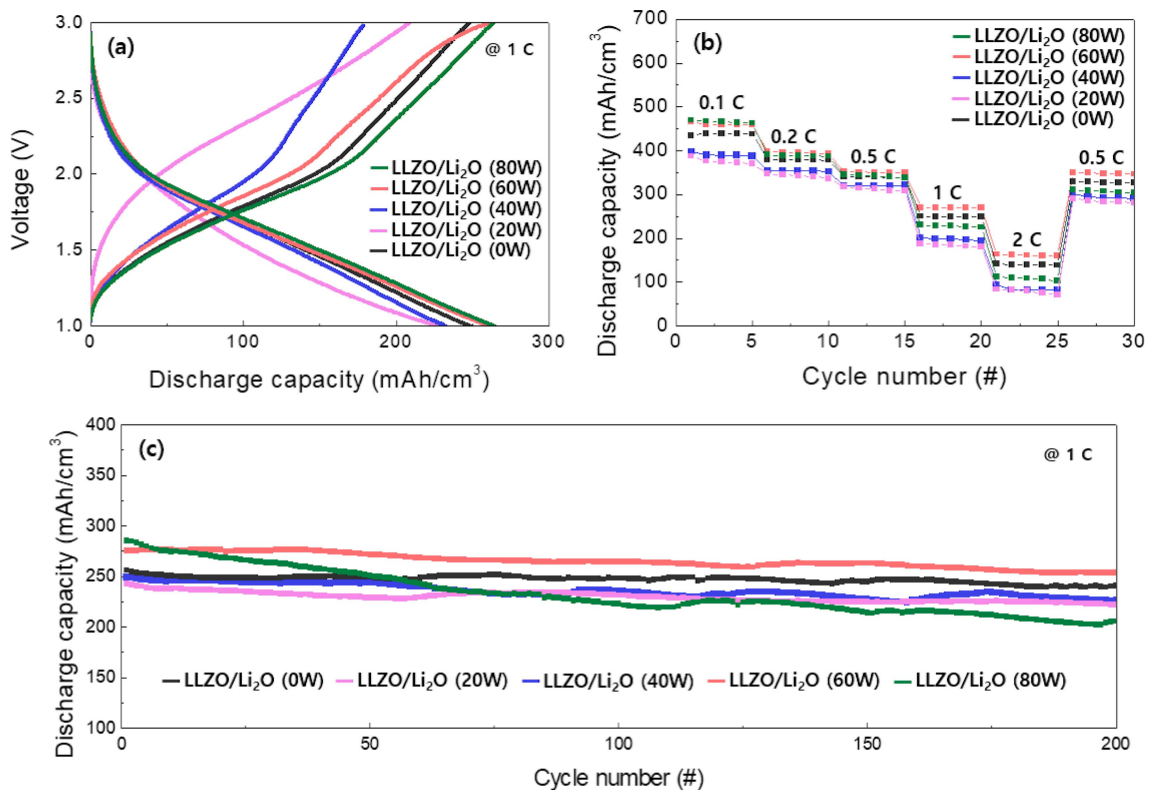


Fig. 4. LLZO and LLZO/Li₂O samples: (a) Initial charge-discharge curves, (b) c-rate, (c) cycle performance.

Table 1. Deposition conditions of thin films for all-solid-state lithium-ion battery.

Parameters	Experimental Conditions			
Target	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	Li ₂ O	Pt
Substrate Temp.	RT			
W.P. (mTorr)	5	5	5	3
T-S distance (cm)	8			
Power (W)	80 (RF)	80 (RF)	0 ~ 80 (RF)	20 (DC)
Gas flow (sccm)	30 (Ar)	30 (Ar)	30 (Ar)	10 (Ar)

Li₂O에 의해 전기화학 특성이 오히려 감소하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

LLZO를 Li₂O와 co-sputtering을 통해서 고이온전도성 박막 고체전해질을 제작하였다. AFM으로 분석한 결과 RMS가 1 nm 이하의 부드러운 박막이 제조되었다. 박막 고체전해질의 최적의 조건을 찾기 위해 Li₂O의 파워에 따라서 박막을 제작하였고, LLZO/Li₂O (60W) 조건은 7.3×10^{-8} S/cm로 가장 높은 이온전도도를 나타냈다. 최적화된 LLZO/Li₂O (60 W) 고체전해질을 이용하여 LTO/LLZO/Li 구조로 전고체 박막 전지를 제작하였으며, 전기화학 특성은 1 C에서 260 mAh/cm³의 높은 초기 방전 용량과 200 cycle 후 90%의 용량 유지율 및 가장 높은 율속 특성을 나타냈다. 본 연구 결과를 통해 LLZO를 Li₂O와 co-sputtering 방법으로 제작한 샘플이 전기화학 특성을 향상시키는 것을 확인했으며 이 고체전해질을 사용하여 크기 및 형태에 제한을 받지 않는 고성능 박막 배터리를 개발하는데 사용될 것으로 기대된다.

Acknowledgement

This research was supported by Chungnam National University.

References

1. M. S. Dresselhaus and I. L. Thomas, *Nature*, **414**, 332 (2001).
2. J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001).
3. M. Armand and J. M. Tarascon, *Nature*, **451**, 652

(2008).

4. Y. Nishi, *J. Power Sources*, **100**, 101 (2001).
5. J. Schnell, T. Gunther, T. Knoche, C. Vieider, L. Kohler, A. Just, M. Keller, S. Passerini and G. Reinhart, *J. Power Sources*, **382**, 160 (2018).
6. P. G. Balakrishnan, R. Ramesh and T. P. Kumar, *J. Power Sources*, **155**, 401 (2006).
7. W. Li, J. R. Dahn and D. S. Wainwright, *Science*, **264**, 5162 (1994).
8. K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, M. Murayama and R. Kanno, *Solid State Ionics*, **158**, 269 (2003).
9. S. Ohta, T. Kobayashi, J. Seki and T. Asaoka, *J. Power Sources*, **202**, 332 (2012).
10. F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. O. Lai and L. Lu, *J. Power Sources*, **389**, 198 (2018).
11. L. Li, S. Liu, Y. Gong, D. P. Wilkinson and J. Zhang, *Nano Energy*, **33**, 363 (2017).
12. M. Duclot and J. L. Souquet, *J. Power Sources*, **97**, 610 (2001)
13. R. Murugan, V. Thangadurai and W. Weppner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 7778 (2007).
14. C. F. Xiao, J. H. Kim, D. Choi, Y. C. Park, J. H. Kim, J. Park, Y. J. Kim and H. S. Kim, *J. Alloys Compd.*, **801**, 550 (2019).
15. M. A. Salih, A. Caglar, A. Kivrak and H. Kivrak, *Nanoscience Nanotechnology*, **4**, 132 (2017).
16. F. Sen, Y. Karatas, M. Gulcan and M. Zahmakiran, *RSC Adv.*, **4**, 1526 (2014).
17. H. Kim and N. Cho, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 408 (2012).
18. I. Seo and S. W. Martin, *Inorg. Chem.*, **50**, 2143 (2011).
19. C. A. Geiger, E. Alekseev, B. Lazic, M. Fisch, T. Armbruster, R. Langner, M. Fechtelkord, N. Kim, T. Pettke and W. Weppner, *Inorg. Chem.*, **50**, 1089 (2011).
20. S. Lorger, R. Usiskin and J. Maier, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, 2215 (2019).
21. D. J. Kalita, S. H. Lee, K. S. Lee, D. H. Ko and Y. S. Yoon, *Solid State Ionics*, **229**, 14 (2012).

<저자소개>

박준섭

충남대학교 학생

김종현

충남대학교 학생

김현석

충남대학교 교수