

고에너지 전고체 전해질을 위한 나노스케일 이종구조 계면 특성

황성원^{*†}

^{*†}상명대학교 시스템반도체공학과

Nanoscale Characterization of a Heterostructure Interface Properties for High-Energy All-Solid-State Electrolytes

Sung Won Hwang^{*†}

^{*†}Department of System Semiconductor Engineering, Sangmyung University

ABSTRACT

Recently, the use of stable lithium nanostructures as substrates and electrodes for secondary batteries can be a fundamental alternative to the development of next-generation system semiconductor devices. However, lithium structures pose safety concerns by severely limiting battery life due to the growth of Li dendrites during rapid charge/discharge cycles. Also, enabling long cyclability of high-voltage oxide cathodes is a persistent challenge for all-solid-state batteries, largely because of their poor interfacial stabilities against oxide solid electrolytes. For the development of next-generation system semiconductor devices, solid electrolyte nanostructures, which are used in high-density micro-energy storage devices and avoid the instability of liquid electrolytes, can be promising alternatives for next-generation batteries. Nevertheless, poor lithium ion conductivity and structural defects at room temperature have been pointed out as limitations. In this study, a low-dimensional Graphene Oxide (GO) structure was applied to demonstrate stable operation characteristics based on Li⁺ ion conductivity and excellent electrochemical performance. The low-dimensional structure of GO-based solid electrolytes can provide an important strategy for stable scalable solid-state power system semiconductor applications at room temperature. The device using uncoated bare NCA delivers a low capacity of 89 mA h g⁻¹, while the cell using GO-coated NCA delivers a high capacity of 158 mA h g⁻¹ and a low polarization. A full Li GO-based device was fabricated to demonstrate the practicality of the modified Li structure using the Li-GO heterointerface. This study promises that the low-dimensional structure of Li-GO can be an effective approach for the stabilization of solid-state power system semiconductor architectures.

Key Words : Solid-State, Lithium Batteries, Electrolyte, Graphene Oxide

1. 서 론

최근 차세대 이차전지로 급부상한 전고체전지 (All-Solid-State Batteries, ASSB)는 액체 전해질 기반의 이차전지

에 비해 폭발과 에너지밀도 등에서 장점 때문에 많은 관심을 끌고있다. 이는 향상된 안전성, 전해질 누출 부재, 금속 리튬 양극 사용으로 인한 향상된 에너지 밀도 특성이 포함된다. Li⁺ 이온전도도가 높은 다양한 산화물 및 황화물 고체 전해질이 수년에 걸쳐 보고되었고, 특히 황화물 기반 복합전해질 구조는 높은 이온 전도도, 안전한 실

[†]E-mail: sungwon@smu.ac.kr

은 합성 및 접촉저항 관점에서 전극과의 친밀한 접촉을 허용하는 유리한 기계적 특성을 갖기 때문에 더 실용적인 것으로 간주되었다 [1-3]. 반면 기존 황화물 기반 전도체의 전기화학적 성능은 주로 전극과 황화물 고체전해질 사이의 심각한 이종계면 문제의 결과로 인해 여전히 기존 액체 전해질과 비교할 수 없는 낮은 이온전도도 특성을 나타내었다 [4-6]. 더욱이, 황화물 고체전해질의 좁은 전기화학적 안정성은 충전 중에 분자 분해를 유도하여 저항성이 높은 Solid Electrolyte Interphase (SEI)를 형성하는 것으로 알려졌다 [7-9]. 이러한 현상은 선행연구 문헌에 보고되었지만, 이종계면에서 안정적인 이온이동 공간 및 화학적 구조를 제공할 수 없기 때문으로 알려져 있다 [10,11]. 이와 같이 이종 계면에서의 복합적인 분자간 반응의 결합 효과, 전기화학적 분해 및 그에 따른 계면 보호 구조는 아직까지 고성능의 안정적인 계면구조 연구가 필수적이다 [12-16].

본 연구에서는 산화그래핀 기반 Li^+ 이온 제어 구조를 사용하여 이종 복합 전해질 구조에 대한 패시베이션층을 형성하였다. 이종계면에 존재하는 결합과 고체 전해질 사이의 기공으로 인해 입자 간의 접촉이 원활하지 않기 때문에 리튬 이온이 이동하는 유효 접촉 면적이 작아 지는 이슈를 해결하기 위해 저차원 결합저감 구조를 사용하여 리튬 이온이 원활하게 이동할 수 있도록 전극과 고체 복합 전해질 사이의 유효 접촉면적을 최대화하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 은 Li_2S (99.9%, Aldrich), P_2S_5 (99.8%, Aldrich) 및 LiCl (99%, Aldrich)의 화학양론적 혼합물을 800 rpm에서 22시간 동안 볼밀링하여 합성하였다 [17]. $\text{Li}_0.5\text{In}$ 합금은 화학 양론적 양의 리튬 분말 (FMC) 과 인듐 분말 (Alfa Aesar, 99.6%)을 5분 동안 볼텍스 믹서에서 혼합하여 준비하였다. 용액 기반 방법을 사용하여 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) 입자에 산화그래핀 (Graphene Oxide, GO) 과 LiNbO_3 (LNO) 를 코팅하였다 [18]. lithium ethoxide (Aldrich, 99.8%) 및 niobium ethoxide (Aldrich, 99%) 및 ethanol (Aldrich, 99.8%)를 용해 시킨 후, NCA 분말을 용액에 첨가하여 120분 동안 교반하였다. rotator vapor 사용하여 ethanol을 증발시켜 건조 분말을 수집하고 [19], 470°C 에서 2시간 동안 열처리하여 산화그래핀과 LNO 코팅된 NCA를 합성하였다. 글로브 박스 내부로 옮기기 전에 진공 하에 120°C 에서 12시간이상 건조하였다 [20]. LPSCl/ activated carbon composite (6.5:3.5 wt%) 는 500 rpm에서 40분간 볼밀법으로 Ar 분위기에서 제조하였다. 초기 상태 및 하전된 (bare NCA 및 산화그래핀과 LNO 코팅된)

NCA 둘 다 막자사발을 사용하여 LPSCl과 적어도 20분 동안 수동으로 혼합하였다. NCA와 LPSCl의 비율은 10:15 (w/w) 이었다. 4.3 V로 충전된 샘플은 글러브 박스 내부에서 코인 셀을 분해하여 확보하였고, 350 MPa의 압력으로 압축된 150 mg의 재료로 구성된 구조는 전도성 첨가제나 바인더 없이 전극으로 사용되었다.

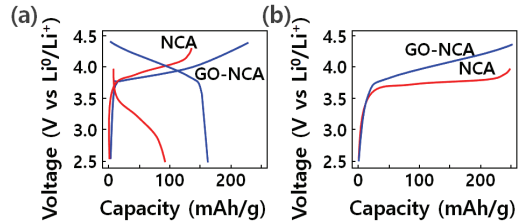


Fig. 1. Comparisons between bare and GO-coated NCA. (a) Voltage profile of the first cycle and (b) overpotential curves after the first charge cycle.

모든 고체 전해질 전구체 및 양극재, 음극재 기본 재료 합성과 셀 제조 및 테스트는 공기 반응성을 억제하기 위해서 Ar 충전 글러브 박스 내에서 수행되었다.

2.2 소자 특성 분석 및 측정

HRTEM (High-resolution Transmission Microscopy) (FEI Tecnai F30 S-Twin)을 사용하여 산화그래핀 복합전해질 내 이종계면 결합구조에 대해 형태학적 및 나노 구조 분석을 각각 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig 1 (a)는 음극에 산화그래핀 코팅이 있거나 없는 ASSB의 전압 프로파일을 나타내었다. 코팅되지 않은 bare NCA를 사용하는 셀은 89 mAh g^{-1} 의 낮은 용량을 제공하는 반면, 산화그래핀 코팅 NCA를 사용하는 셀은 158 mAh g^{-1} 의 고용량과 기존 액체 셀에 가까운 낮은 분극 특성을 나타내었다. Fig 1 (b)는 산화그래핀 코팅된 NCA는 코팅되지 않은 것보다 훨씬 더 나은 속도 성능을 나타내었다. bare NCA의 낮은 용량과 높은 분극화는 전극과 전해질 계면에서 기생 반응에 의해 야기되었을 가능성이 높으며, 이는 계면 저항을 증가시키고 반응 동역학을 감소시키는 것으로 알려져 있다[21,22].

Fig 2 는 코팅된 산화그래핀의 고해상도 투과 전자 현미경 (HR-TEM) 및 XPS 분석결과이다. Fig 2 (a) 는 NCA 음극에 균일한 코팅층을 보여주며 평균 두께는 3.5 nm로 확인되었다. NCA 표면에 1.5 wt% 산화그래핀이 존재하면 계

면 저항을 감소시키는 것으로 알려져 있다 [23]. Fig. 2 (b)는 Nb의 강한 신호는 XPS 스펙트럼에서 확인되었으며, 210.5 eV에서 3d의 피크 위치는 +5 산화 특성을 나타내었다. 전지 성능 및 임피던스 특성은 고전압 NCA 음극의 전기화학적 성능을 개선하기 위한 산화그래핀 코팅의 효과를 검증하였고, 결과를 뒷받침하기 위해 선행 연구 결과를 분석하였다 [24]. 그러나 이러한 개선의 근본적인 이유를 조사하기 위해 이중계면의 전기 화학 반응 요소를 분리하고, 반응 생성물을 벌크 및 표면 민감 특성 결과로 분석하였다.

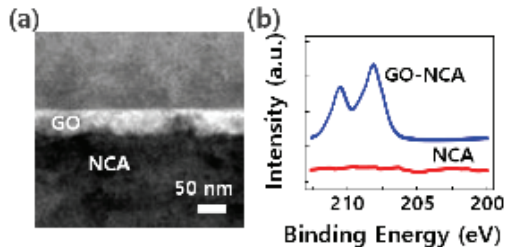


Fig. 2. Comparisons between bare and GO-coated NCA. (a) STEM image and (d) XPS binding energies of Nb 3d regions.

충전된 NCA는 4.2 V로 충전된 복합 전해질 기반의 셀에서 측정하였고, 충전 전후 상태에서 bare NCA 및 산화그래핀 NCA (Figure 3 a) 구조에서 NCA와 LPSCI 사이의 자발적인 화학 반응을 분석하였다. NCA/LPSCI 계면에서 발생하는 이중 화합물의 형성은 Li⁺ 수송을 방해하는 고저항 계면층의 형성을 초래한다. 그러나 산화그래핀 코팅을 사용하면 고 계면저항 이슈를 피할 수 있다. 하전된 산화그래핀-NCA와 LPSCI의 혼합물에서 고저항 계면층의 형성은 발견되지 않았고, 이것은 원래 상태와 충전 상태 모두에서 음극과 복합 전해질 사이의 기생 반응을 방지하는 보호막의 특성을 나타낸다. Fig. 3 (b)는 음극과 복합 전해질 계면에서의 라만 분광 측정을 수행하였다. LPSCI는 436 cm⁻¹에 중심을 둔 1g 대칭 스트레칭 모드 (PS43-)를 나타내는 반면, NCA는 전이 금속과 산소 사이의 진동 모드와 관련된 파수 468, 545 및 1050 cm⁻¹에서 진동 모드를 나타내었다. LPSCI이 순수 또는 하전된 NCA와 혼합되었을 때 새로운 피크는 보이지 않았고, 반응하지 않은 NCA 및 LPSCI 아래 낮은 농도의 계면 구조는 계면 특성 신호를 포함시킬 가능성이 있는 것으로 알려져 있다 [25]. 이들 구조의 신호를 향상시키기 위해 혼합물의 과잉 LPSCI를 에탄올로 씻어내어 287 및 945cm⁻¹에서 각각 Ni3S4 및 Li3PO4에 기인하는 두 개의 새로운 피크를 확인하였다. 그러나 하전된 산화그래핀-NCA/LPSCI 혼합물에서 피크는 나타나지

않았으며, 전극/전해질 계면 반응을 방지하기 위한 산화그래핀 코팅의 효과를 확인할 수 있었다.

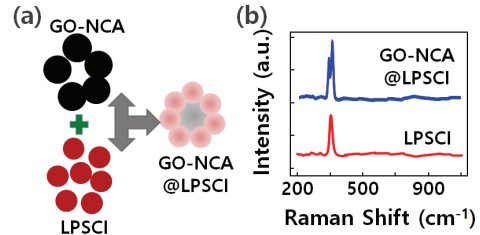


Fig. 3. (a) Schematic of sample mixture preparation used for (b) Raman spectra of each mixture at different states of charge.

Fig. 4 (a)는 이중구조를 갖는 복합 전해질 계면에서의 라만 분광 측정을 수행하였다. NCA/LPSCI의 경우, LPSCI 라만 피크(PS43-)의 약간의 청색 이동은 원래 상태와 충전 상태 모두에서 노출된 NCA와 혼합될 때 감지되었다. 이러한 청색 이동은 황을 산소로 부분적으로 치환한 후 Li₁₀GeP₂S₁₂의 구조에서 나타난다 [26]. NCA 내의 산소와 LPSCI의 반응에서 PS43- 구조체의 결과로 피크 이동이 발생한다고 가정하였고, LPSCI를 산소에 노출시켜 산화한 후, 전극/복합 전해질 이중구조에서 발견된 것과 유사한 피크 이동을 확인하였다. Raman 분석을 통해 NCA 내의 산소가 LPSCI과의 화학 반응에 참여하여 oLPSCI를 형성함을 알 수 있다. Fig. 4 (b)는 이중구조를 갖는 복합 전해질 계면에서의 EIS 측정을 수행하였다. LPSCI (Ti/LPSCI/Ti)의 전도도 측정은 1 MHz ~ 1 Hz의 주파수 범위에 걸쳐 40 mV의 인가된 AC 전위로 수행되었다. 임피던스 측정은 3.58 V (vs. Li₂S/Li⁺)로 충전한 후 수행되었고, 기준 전극에 대해 3.58에서 일정한 전압을 유지하였다. AC 섭동 신호는 12 mV이고, 주파수 범위는 EIS의 경우 10⁻² ~ 10⁶ Hz이다. oLPSCI의 이온 전도도도는 10⁵ S/cm로 측정되었고, LPSCI보다 2배 낮은 것으로 나타났다. 기준 위상(oLPSCI, Ni₃S₄, LiCl 및 Li₃PO₄) 구조에 추가적인 계면 임피던스가 반영되었고, 산화그래핀 코팅을 통해 기존 위상 반응을 방지할 수 있었다. 라만 분광 특성에서는 LPSCI이 산화그래핀-NCA와 혼합되었을 때 청색 이동이 감지되지 않았다.

Fig. 5는 이중 계면구조 복합 전해질을 포함하는 배터리의 사이클링 안정성을 나타내었다. 충전 후 이중 계면 구조에서 새로운 피크가 발견되었고, 이는 LPSCI의 산화적 분해로부터 Li₂S_x 및 P₂S_x 구조에 해당된다. 100번째 사이클 이후에도 계면구조가 크게 변하지 않고, 추가 분해 구조가 거의 발생하지 않음을 나타낸다. 결과적으로 충방전 사이클에서 이전에 관찰된 2.5 ~ 3.4 V 사이의 초기 충전

상태는 사이클이 지속됨에 따라 사라지는 특성을 보였다 (Fig. 5 a). 이러한 이중구조 전해질 분해는 100주기에서 92%의 용량 유지율로 ASSB의 우수한 순환 안정성을 가능하게 하는 것을 알 수 있었다 (Fig.5 b).

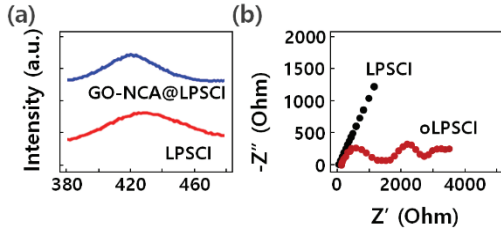


Fig. 4. (a) Raman spectra of the oLPSCI, mixtures of the LPSCI/bare and GO-NCA at both charged and discharged state, (b) EIS comparison between LPSCI and oLPSCI.

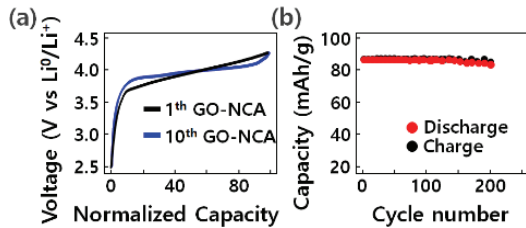


Fig. 5. The charging profile (a) of LPSCI and NCA-LPSCI ASSBs at the 1st and 10th cycle, cycling stability of (b) ASSBs for GO-coated and bare NCA at the rate of C.

4. 결론

본 연구에서는 산화그래핀 보호막에 따른 리튬이온 배터리의 미세 구조와 결합 특성에 의한 구조적/전기적 특성을 확인하였다. 미세구조 분석을 통해 복합 전해질내 산화그래핀 적용에 따른 리튬 표면과 계면에서의 결합 구조가 감소하는 것을 확인하였다. 계면 저감 구조의 복합 전해질 이차 전지는 산소 기반의 변형된 고체전해질 구조화에 안정적 영향을 주었으며, 산화환원 반응에 의한 계면구조의 형성과 관련이 있음을 나타낸다. 결과적으로 이중 계면내 결합 감소 역할을 하는 산화그래핀 복합 전해질 사이의 계면 임피던스가 감소하였고, 이중 미세구조 설계를 통해 고안정성 복합 고체전해질 계면 제어가 가능함을 확인하였다.

참고문헌

1. Everts, E. C., "Lithium Batteries: To the Limits of Lithium", *Nature*, vol. 526, pp. S93-S95, 2015.
2. Dunn, B. Kamath, H. Tarascon, J.-M., "Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices", *Science*, vol. 334, pp. 928-935, 2011.
3. Liang, Z. Zheng, G. Liu, C. Liu, N. Li, W. Yan, K. Yao, H. Hsu, P.-C. Chu, S. Cui, Y., "Polymer Nanofiber-Guided Uniform Lithium Deposition for Battery Electrodes", *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 2910-2916, 2015.
4. Cheng, X. B. Peng, H. J. Huang, J. Q. Wei, F. Zhang, Q., "Dendrite-Free Nanostructured Anode: Entrapment of Lithium in a 3D Fibrous Matrix for Ultra-Stable Lithium-Sulfur Batteries", *Small*, vol. 10, pp. 4257-4263, 2014.
5. A. Manthiram, X. Yu and S. Wang, "Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes," *Nature Reviews Materials*, vol. 2, no. 16103, pp. 1-16, 2017.
6. P. G. Bruce and A. R. West, "The A - C Conductivity of Polycrystalline LISICON, $Li_2 + 2x Zn_1 - x GeO_4$, and a Model for Intergranular Constriction Resistances patterns," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 130, no. 3, pp. 662-663, 1983.
7. A. Emly, E. Kioupakis and A. Van der Ven, "Phase Stability and Transport Mechanisms in Antiperovskite Li_3OCl and Li_3OBr Superionic Conductors," *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 23, pp. 4663-4670, 2013.
8. X. Han, Y. Gong, K. K. Fu, E. D. Wachsman and L. Hu, "Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries," *Nature Materials*, vol. 16, pp. 572-579, 2017.
9. F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, "A large area flexible array sensors using screen printing technology," *Advanced Materials*, vol. 17, no. 7, pp. 918-921, 2005.
10. J. H. Lee, "A Study of Dynamic Properties of Graphene-Nanoribbon Memory", *Journal of Semiconductor & Display Technology*, vol. 13, no.2, pp.53-56, 2014.
11. S.,Jung, Y. S.,Kim, K. H., "Effect of Post-annealing Treatment on Copper Oxide based Heterojunction Solar Cells", *Journal of Semiconductor & Display Technology*, vol. 19, pp.55-59, 2020.
12. Choi, J. Roh, S,Seo, Hwa-II., "A Study on Application of Ag Nano-Dots and Silicon Nitride Film for Improving the Light Trapping in Mono-crystalline Silicon Solar Cell", *Journal of Semiconductor & Display Technology*, vol. 18, pp.12-17, 2019.
13. M. Matsuo, Y. Nakamori, S.-i. Orimo, H. Maekawa and H. Takamura, "Lithium superionic conduction in lithium borohydride accompanied by structural transition," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 22, pp.

- 224103-224106, 2007.
14. W. Liu, S. W. Lee, D. Lin, A. D. Sendek and Y. Cui, "Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires," *Nature Energy*, vol. 2, no. 17035, pp. 1–7, 2017.
 15. Xu, L. Gutbrod, S. R. Ma, Y. Petrossians, A. Liu, Y. Webb, R. C. Fan, J. A. Yang, Z. Xu, R.; Whalen, J. J., "Materials and Fractal Designs for 3D Multifunctional Integumentary Membranes with Capabilities in Cardiac Electrotherapy", *Adv. Mater.*, vol. 27, pp. 1731-1737, 2015.
 16. Zhang, Y. Qian, J. Xu, W. Russell, S. M. Chen, X. Nasybulin, E. Bhattacharya, P. Engelhard, M. H. Mei, D. Cao, R., "Dendrite-Free Lithium Deposition with Self-Aligned Nanorod Structure", *Nano Lett.*, vol. 14, pp. 6889-6896, 2014.
 17. Huang, C. Xiao, J. Shao, Y. Zheng, J. Bennett, W. D. Lu, D. Saraf, L. V.; Engelhard, M. Ji, L. Zhang, J. Li, X. Graff, G. L. Liu, J., "Manipulating Surface Reactions in Lithium-Sulphur Batteries Using Hybrid Anode Structures," *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 3015, 2014.
 18. P. Hartmann, T. Leichtweiss, M. R. Busche, P. Adelhelm and J. Janek, "Degradation of NASICON-Type Materials in Contact with Lithium Metal: Formation of Mixed Conducting Interphases (MCI) on Solid Electrolytes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 41, pp. 21064–21074, 2013.
 19. J. A. Lewis, F. J. Q. Cortes, M. G. Boebinger, M. Chi and M. T. McDowell, "Interphase Morphology between a Solid-State Electrolyte and Lithium Controls Cell Failure" *ACS Energy Letter*, vol. 4, no. 2, pp. 591-599, 2019.
 20. Yang, C. P. Yin, Y. X. Zhang, S. F. Li, N. W. Guo, Y. G., "Accommodating Lithium into 3D Current Collectors with a Submicron Skeleton Towards Long-Life Lithium Metal Anodes," *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 8058, 2015.
 21. Ji, X. Liu, D.-Y. Prendiville, D. G. Zhang, Y. Liu, X. Stucky, G. D., "Spatially Heterogeneous Carbon-Fiber Papers as Surface Dendrite-Free Current Collectors for Lithium Deposition," *Nano Today*, vol. 7, pp. 10-20, 2012.
 22. Choudhury, S.; Mangal, R.; Agrawal, A.; Archer, L. A., "A Highly Reversible Room-Temperature Lithium Metal Battery Based on Crosslinked Hairy Nanoparticles," *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 10101, 2015.
 23. Barghamadi, M. Best, A. S. Bhatt, A. I. Hollenkamp, A. F. Mahon, P. J. Musameh, M. R  ther, T., "Effect of LiNO₃ Additive and Pyrrolidinium Ionic Liquid on the Solid Electrolyte Interphase in the Lithium-Sulfur Battery," *J. Power Sources*, vol. 295, pp. 212-220, 2015.
 24. I. A. Shkrob, T. W. Marin, Y. Zhu and D. P. Abraham, "Why Bis(fluorosulfonyl)imide Is a Magic Anion for Electrochemistry" *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 34, pp. 19661–19671, 2014.
 25. S. Xiong, K. Xie, E. Blomberg, P. Jacobsson and A. Matic, "Analysis of the solid electrolyte interphase formed with an ionic liquid electrolyte for lithium-sulfur batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 252, pp. 150-155, 2014.
 26. Wang, J. He, Y. S. Yang, J., "Sulfur-Based Composite Cathode Materials for High-Energy Rechargeable Lithium Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 27, pp. 569-575, 2015.

접수일: 2023년 2월 18일, 심사일: 2023년 3월 7일,
 게재확정일: 2023년 3월 20일