Ceramist
Vol. 21, No. 4, pp. 349~365, 2018.

https://doi.org/10.31613/ceramist.2018.21.4.04

Research progress of oxide solid electrolytes for next-generation Li-ion batteries

Byoungwoo Kang†, Heetaek Park, Seungjun Woo, Minseok Kang, Abin Kim

Pohang University of Science and Technology

차세대 리튬이차전지를 위한 산화물 고체전해질의 연구동향

강병우†, 박희택, 우승준, 강민석, 김아빈
포항공과대학교

(Received November 23, 2018; Accepted December 17, 2018)

Abstracts

Since the electrification of vehicles has been extended, solid–state batteries have been attracting a lot of interest because of their superior safety. Especially, polymer, sulfide, and oxide based materials are being studied as solid electrolytes, and each type of materials has advantaged and disadvantages over others. Oxide electrolytes has higher chemical and electrochemical stability compared to the other types of electrolytes. However, ionic conductivity isn't high enough as much as that of organic liquid electrolytes. Also, there are many difficulties of fabricating solid–state batteries with oxide based electrolytes because they require a sintering process at very high temperature (above ~800 ℃). Herein, we review recent studies of solid–state batteries with oxide based electrolytes about the ionic conductivity, interfacial reactions with Li metal, and preparation of solid–state cell.

Keywords: *Oxide solid electrolytes, Ionic conductivity, Li metal interface*

1. 서론

1991년 일본 Sony사에 의해서 $LiCoO_2$ 양극, 흑연 음극, 그리고 유기계 액체전해질 기반의 리튬이온전지가 상용화된 후에, 다른 전지기술에 비해서 고에너지, 고출력 특성을 구현할 수 있어 현재 대부분의 모바일 기기에 적용되어 널리 사용되고 있다. 최근에는 소형 디바이스를 넘어 전기자동차와 신재생에너지를 위한 에너지 저장장치(Energy Storage System)와 같은 중대형 에너지 저장 분야로 적용 범위가 확장되고 있다. 전기자동차 시장이 급격히 성장함에 따라 2018년 약 220억 달러에서 2025년 약 1,180억 달러로 성장할 것으로 전망되고 있

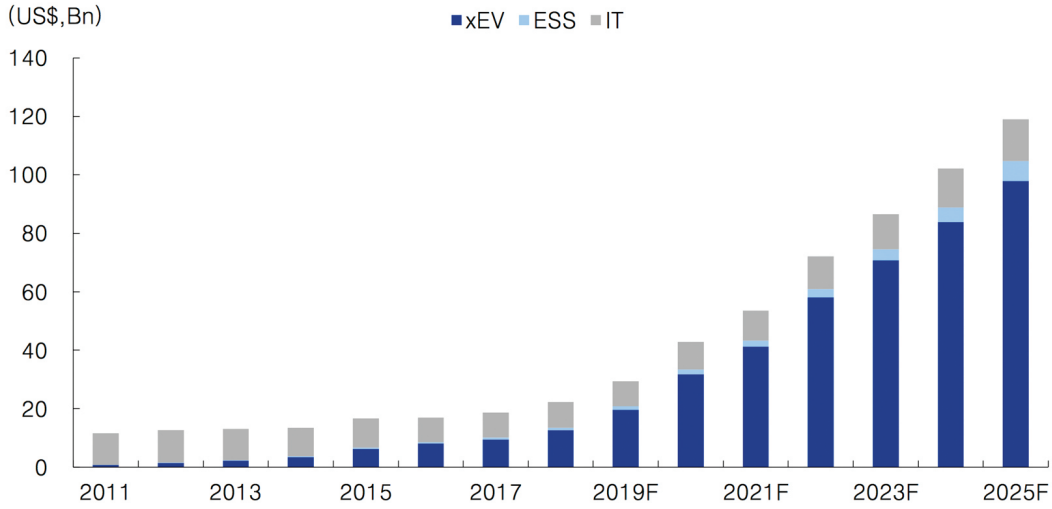

Fig. 1. 리튬이온전지 시장의 향후 성장전망 (출처: SNE리서치/IBK증권)

다. (Fig. 1) 중대형 에너지 저장장치의 구현을 위해서 현재보다 에너지 밀도, 가격, 안전성 등의 성능이 획기적으로 향상된 리튬이온전지의 개발이 필수적이다. 특히, 전지의 안전성을 향상시키기 위해서 인화성 용매를 사용하는 액체전해질을 고체전해질로 대체한 전고체 리튬이온전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

전고체 리튬이온전지의 고체전해질은 고분자와 세라믹 전해질을 사용하는 경우로 나뉘며, 세라믹 전해질은 황화물계와 산화물계에 대한 연구가 주로 이루어지고 있다. 본 논문에서는 세라믹 고체전해질 중 산화물계 전해질에 대한 내용을 소개하고자 한다. 전고체 리튬이온전지가 전기화학 성능에 직접적인 영향을 끼치는 활물질이 아닌 전해질을 액체에서 고체(세라믹)로 대체한 시스템이지만 차세대 전지로 여겨지는 이유는 다음과 같다. 첫째, 유기계 액체전해질에서 적용하지 못했던 새로운 활물질을 통해 고에너지 밀도를 구현할 가능성이 높다. 산화물계 고체전해질의 전위창은 5 V 이상으로 유기계 액체 전해질 (<4.5 V) 보다 넓으며, 따라서 고전압을 갖는 새로운 양극물질을 적용할 수 있다. 또한 고체전해질의 높은 탄성계수 (Young's modulus)와 이동수 (transference number) 때문에 리튬 수지상(dendrite)이 이론적으로 억제될 수 있어 흑연 음극을 고용량인 리튬 금속으로 대체할 수 있다.[1] 둘째, 패키징에 의한 에너지밀도 증가이다. 중대형 전지를 위해 셀을 패키징할 때, 액체전해질은 각각 셀을 모두 밀봉한 뒤 모듈과 팩으로 조립해야 하지만, 고체전해질은 적층만으로 여러 개의 셀을 조립한 뒤 밀봉할 수 있다. 이러한 이유로 셀의 성능 향상 없이도 전지의 부피가 1/5로 감소하여 부피당 에너지 밀도를 향상시킬 수 있을 것으로 예측되고 있다.[2] 셋째, 안전성의 향상이다. 가연성의 유기계 액체전해질을 포함한 상태로 전지의 크기가 확장되면, 전지 폭발사고로 인한 발화의 규모 역시 커지면서 안전성이 중요한 요소로 떠오르게 되었다. 유기계 액체전해질을 비가연성의 무기계 고체전해질로 대체하면 이러한 문제를 해결할 수 있다.[3]

황화물계 고체전해질 중 대표적인 물질인 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS)의 경우 이온전도도가 10^{-2} S/cm 이상으로 액체전해질만큼 우수한 이온전도도를 보이며, 냉간 압축(cold pressing)만으로 소결이 가능해 벌크형 전고체 전지 제작이 가능하다.[4] 도요타 (Toyata)사에서는 2010년 $LiCoO_2$ 양극, 황화물 고체전해질, 흑연 음극의 prototype 셀을 발표한 이후 상용화를 목표로 연구 개발을 진행 중이다. 하지만, 황화물계 고체전해질은 공기 중 산소와 수분과 반응하여 치명적인 독성 물질인 황화수소(H_2S)를 만들 수 있고 산화물계인 양극 활물질과 접촉 시 부반응을 일으키기 때문에 밀봉과 계면 처리를 위한 공정비용이 높아질 수 있다. 또한, 황화물 전해질은 리튬 금속과 반

응하기 때문에 음극으로써 고용량 리튬 금속을 사용할 수 없어 사용 가능한 에너지를 감소시킬 수 있다.[4)]

산화물계 고체전해질은 여러 물질에 대한 화학적 안정성은 우수하지만, 황화물계 전해질에 비해 이온전도도가 낮고 고온 소결 처리가 필요하여 벌크형 전지 제작에 대한 연구가 아직 부족하고 상온에서 전지의 성능이 낮은 문제점이 있다. 하지만 산화물계 전해질을 이용한 전지는 이론적인 관점에서 황화물계 전해질 기반 전지보다 월등한 성능을 구현할 수 있기 때문에 본 논문에서는 산화물 고체 전해질의 종류와, 해당 소재에서 이루어지는 이온전도도 향상 연구, 리튬 금속과 전해질과의 계면저항 감소 연구 및 산화물 기반 전고체전지의 구현 현황에 대해서 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 가넷 형 (Garnet-type) 고체전해질

2007년, Muruganet 그룹에 의해 처음 보고된 가넷 형의 대표적 고체전해질인 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO)는 높은 이온전도도(10^{-3}~10^{-4} S/cm)로 주목받고 있다.[5)] LLZO는 팔면체(octahedron)의 ZrO_6와 십이면체(dodecahedron)의 LaO_8이 연결되어 뼈대가 되는 구조를 형성하고 있으며, Li 이온과 Li 공공(vacancy)이 사면체(tetrahedron)와 팔면체의 침입형의(interstitial) 자리에 위치한다. 사면체 24d 자리에 위치하고 있는 Li_1와 팔면체 96d 자리에 위치하고 있는 Li_2로 분류 할 수 있고, 24d → 96h → 24d로 Li 이온의 전도채널이 형성된다. (Fig. 2)[6)] LLZO는 높은 이온전도도 뿐만 아니라 Li 금속과 고온에서도 높은 안정성을 가지기 때문에 실제 전고체전지의 전해질로서 가능성이 높다고 보고되고 있다.[7)] 하지만, LLZO는 공기 중에서 CO_2와 반응하여 표면에 절연체인 Li_2CO_3를 형성하고, 물과 반응하기 때문에 공기 중에서 다루기가 쉽지 않다. Li_2CO_3와 같은 표면 반응물이 Li 금속과의 계면에서 높은 저항을 야기할 수 있다.[8)] 이러한 문제점들을 극복하기 위한 연구들을 활발히 진행되고 있다.

LLZO는 다른 산화물계 고체전해질과 비교해 상대적

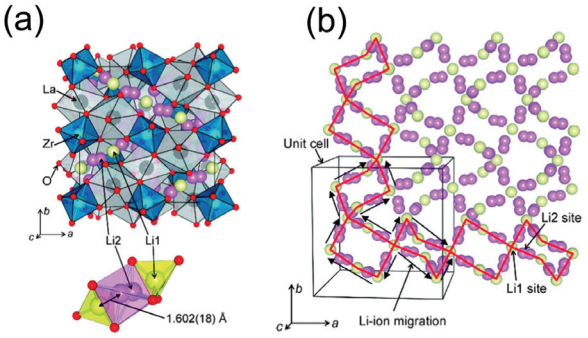

Fig. 2. (a) LLZO의 결정구조와 (b) Li 이온 전도채널[6)]

으로 높은 이온전도도를 가지고 있지만, 유기계 액체전해질에 비할 수 있는 수준으로 이온전도도를 향상시키기 위해 많은 연구가 되고 있다. LLZO의 경우 안정한 상에 따라서 매우 상이한 전도도를 보이게 된다. 정방정계(Tetragonal) 구조를 가지는 전해질은 10^{-6} S/cm의 낮은 전도도를 가지고, 입방정계(Cubic) 구조를 가지는 전해질은 10^{-4} S/cm 이상의 전도도를 가진다. 입방정계의 전해질이 정방정계 전해질보다 100배 이상의 이온전도도를 가지는 이유는 입방정계의 경우 x,y,z 방향으로 균일하게 Li 이온이 이동할 수 있는 반면, 정방정계는 x,y 방향으로만 Li 이온 전도채널을 가지기 때문이다.[9)] 또한, 입방정계 LLZO는 Li 이온이 대칭 자리(symmetry site)에 부분적으로 채워져 정렬(order)이 되지 않은 상태이고, 정방정계의 경우 Li 자리(site)가 모두 비워져 있거나 모두 채워져 정렬된 상태이다. Li 자리가 모두 비워진 경우, Li 이온 간 정전기적 척력(coulomb repulsion)을 완화시키기 때문에 더욱 낮은 에너지를 가진다고 알려져 있다. 따라서 정방정계의 LLZO 전해질이 입방정계보다 안정한 상태가 된다.[10)] 따라서, 전도도가 높은 입방정계를 안정화시키기 위해서 Li 대신 Al(Aluminum), Y(Yttrium), Ga(Gallium), Ta(Tantalum), Nb(Niobium) 등의 원소들의 도핑(doping)을 진행하게 된다. 이러한 도핑을 통해 LLZO 결정구조 내에 Li 공공을 만들면 격자가 무질서하게 되어 입방정계 LLZO가 안정화되는 것으로 알려져 있다.[11,12)] 이러한 원소를 도핑 함으로서 얻을 수 있는 효과는 다음과 같다. (1) 입방정계 상이 정방정계에 비해서 안정화될 수 있다. (2) Li 공공(vacancy)의 형성으로 인해

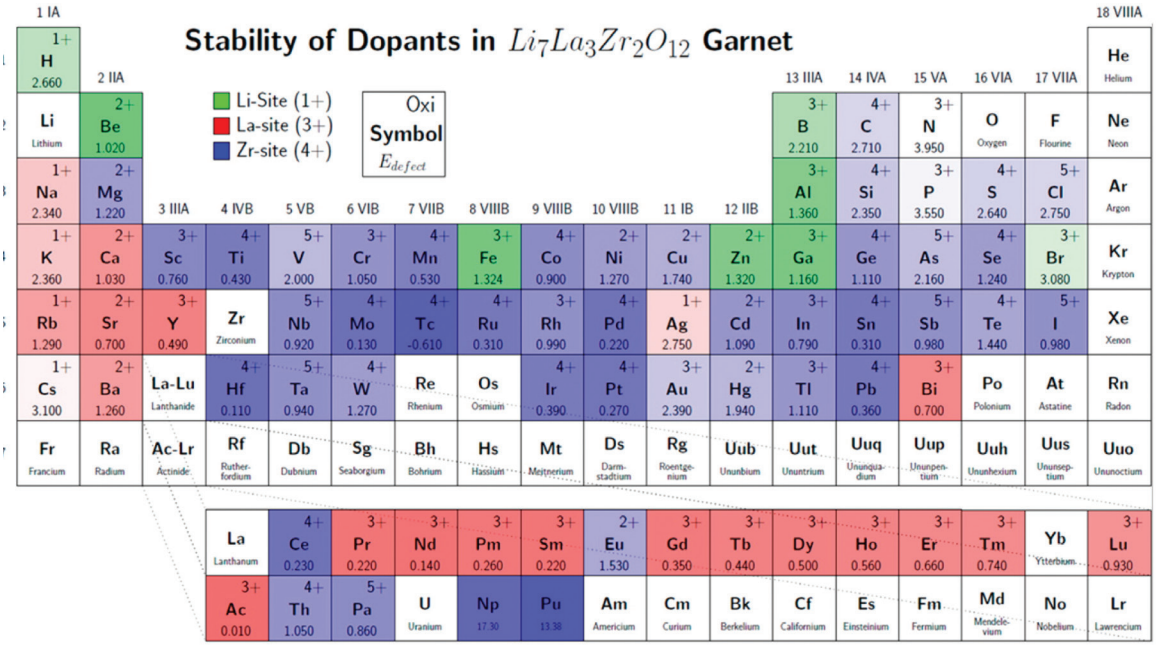

Fig. 3. LLZO에서 도펀트 원소의 선호하는 자리 및 산화수(초록색 : Li 자리, 빨강색: La 자리, 파란색 : Zr 자리를 나타냄. 색상이 어두울 수록 낮은 결함에너지를 가짐)[14]

이온전도도를 향상시킬 수 있다. (3) 기존보다 평균 200 ℃정도 낮은 소결온도를 얻을 수 있다. 최근에는 이온전도도를 더욱 향상시키기 위해 위와 같은 단일이온 도핑뿐만 아니라 다중 이온 도핑을 시행하고 있다. 예를 들어, Li과 La, Zr의 원소 자리에 $Ga^{+3}-Sc^{+3}$ 등의 다중 도핑을 하면 상온에서 10^{-3} S/cm의 높은 이온전도도를 달성할 수 있다고 보고되었다.[13] 가넷 형 고체전해질의 이온전도도를 향상시키기 위해 DFT(density functional theory)를 통해 각 도펀트(dopant)가 선호하는 자리, 도핑 시 산화수 등에 대한 연구가 보고되었다. 이를 토대로 가넷 구조를 추가적으로 개질하는 실험이 가능할 것이다. (Fig. 3)[14]

LLZO로 대표되는 가넷 형 고체전해질은 Li 금속과의 높은 전기화학적 안정성을 보여주지만 Li 금속과의 습윤성(wettability)이 나쁘다는 문제점이 있다. 이는 고체 상태의 Li 금속과 고체전해질 접촉 시에 점접촉(point contact)을 일어나기 때문이다. Li 금속과 LLZO의 물리적 접촉이 좋지 못하면 $10^2 \sim 10^3$ Ω · cm^2의 높은 계면 저항을 가지게 될 뿐만 아니라 계면에서의 전류분포가 불균일하게 된다.[15] 또한, LLZO 표면상의 Li 금속의 계면 저항과 접착 강도가 좋을수록 계면의 저항이 감소하는 경향이 있다.[16] 계면 사이의 좋지 못한 접촉은 Li 수지상(dentrite)의 성장, 높은 분극(polarization) 등의 문제를 야기하여 전고체전지의 구동을 어렵게 만들기 때문에 계면의 저항을 줄이는 것이 매우 중요하다.

그에 따라, 가넷 형 고체전해질과 Li 금속 사이의 계면 반응을 향상시키기 위한 연구들이 진행되고 있다. 주로 LLZO와 Li 금속에 높은 외부 압력을 가하여 물리적으로 접촉을 좋게 하거나, 또는 전해질의 표면에 공기와 반응하여 생긴 Li_2CO_3 오염층을 폴리싱(polishing)이나 열처리를 통해 제거하는 방법이 보고가 되었다. 하지만, 계면의 저항을 감소시키는데 한계가 있을 뿐만 아니라 LLZO 표면에 오염층을 제거하는 것이 쉽지 않다.[8),17)]

계면저항을 감소시키기 위한 방안으로 가넷 형 고체전해질에 PLD (Plasma Laser Deposition), ALD (Atomic Layer Deposition)와 같은 공정들을 이용해 Al_2CO_3, Ge, ZnO 등의 물질을 표면에 코팅하는 연구가 보고 되고 있다.[18-20] 코팅 물질이 LLZO 표면의 형태(morphol-

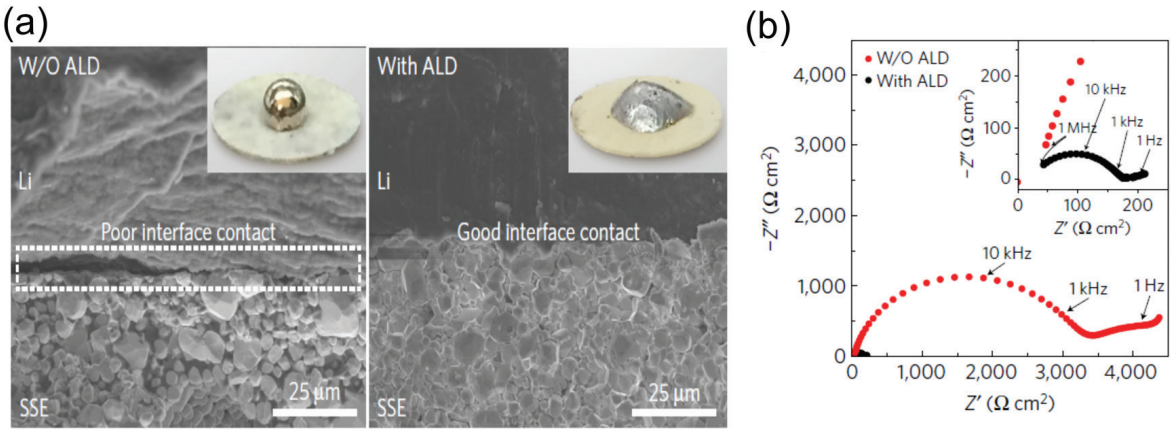

Fig. 4. Al_2CO_3의 코팅 유무에 따른 Li 금속과 LLZO 계면특성 비교: (a) 습윤성, (b) EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 측정을 통한 계면저항[18]

ogy)를 개선시키고, 코팅 물질과 Li 금속이 만드는 새로운 화합물이 Li 금속과 습윤성이 뛰어난 점을 통해 계면의 저항을 감소시키는 것으로 알려져 있다. Al_2CO_3를 ALD 방식으로 코팅한 연구결과에 따르면, Li 금속과 Al_2CO_3가 $Li_2Al_4O_7$와 같은 새로운 화합물을 만들고 이 물질이 Li_2CO_3보다 Li 이온전도도와 습윤성이 우수하기 때문에 계면저항이 감소한다고 보고하고 있다. (Fig. 4)[18]

위와 같이 Li 금속과 LLZO사이의 접촉성을 증가시켜 계면의 저항을 감소시키는 것 이외에도, Li 금속과 LLZO의 계면에서 발생하는 반응 자체에 대한 연구도 이루어지고 있다. 2016년, Miaofang Chi 그룹에서 발표한 Li 금속과 입방정계의 LLZO 사이의 계면반응에 대한 연구에서는, Li 금속과 입방정계의 LLZO가 접촉했을 때 Li 금속에서 Li 이온과 전자가 입방정계 LLZO의 공공으로 이동하면서 정방정계의 LLZO로 변화하는 것으로 보고하고 있다. (Fig. 5)[21] 입방정계 LLZO와 Li 금속 사이의 정방정계 LLZO는 낮은 이온전도도 등의 이유로 높은 계면저항을 유발 할 수 있다. DFT(Density functional theory) 계산을 이용한 또 다른 연구결과에 따르면, 고온 합성 및 소결과정에서 LLZO 입자의 외부에 Li 편석(segregation)이 일어나며, 이는 Li 수지상 성장에 영향을 줄 수 있다고 알려져 있다. 이러한 이해를 토대로 저온의 산화 환경에서 합성을 하면 LLZO 입자의 표면에 Li 편석을 막을 수 있다고 보고되었다.[22]

가넷 형 고체전해질을 이용한 전고체 전지의 구동연구 역시 활발하게 진행되고 있다. 가넷 형 전고체 전지에서 발생하는 문제는 주로 고체전해질과 활물질과의 단순접촉 시 발생하는 높은 계면 저항과[23,24] 충/방전 시 또는 고온 소결 시 두 물질 사이에서 발생하는 부반응 등[25-29]으로 알려져 있다. 이러한 연구들과 더불어, 활물질과 고체전해질 등이 포함된 복합물(composite)에서 발생하는 입자 간 저항을 감소시키는 연구 역시 활발히 진행 중이다. 고체 입자로만 이루어진 복합물 내의 기공(pore)을 제거하고 입자 간 접촉을 증가시키는 것은 전고체 전지를 구동시키기 위한 핵심이라 할 수 있다. 이 문제를 해결하기

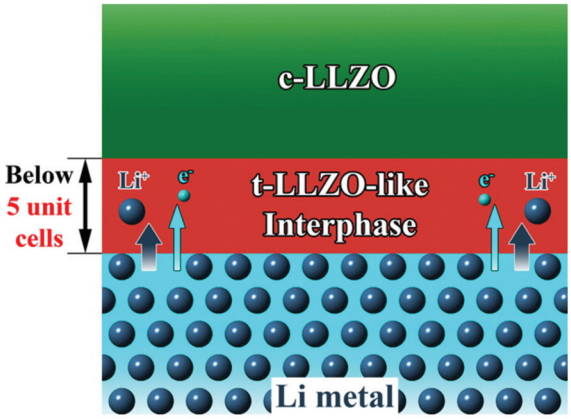

Fig. 5. Li 금속과 입방정계(cubic) $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) 사이의 계면 개략도: Li 편석으로 인해 정방정계(tetragonal) LLZO 형성[21]

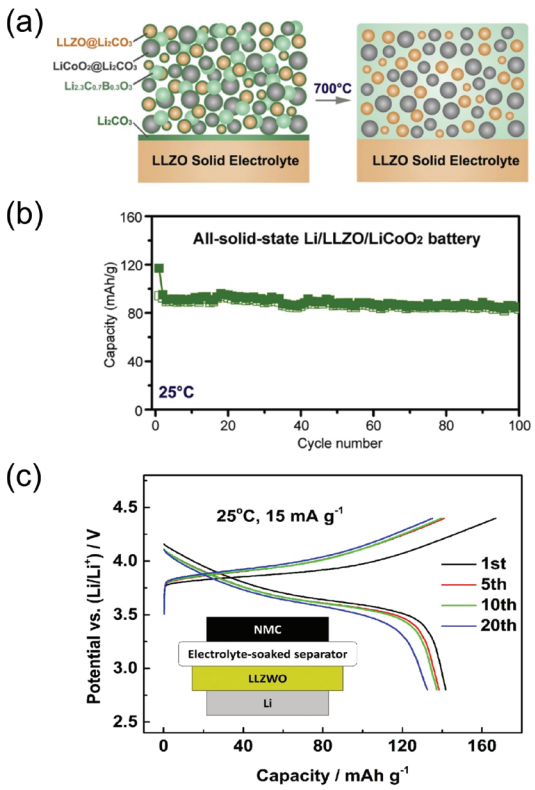

Fig. 6. (a) LCO를 이용한 전고체전지의 개략도와 (b) Li/LLZO/$LiCoO_2$ 전고체 전지의 사이클 특성(15 mA/g rate, 25 ℃) (c) LLZWO/$LiClO_4$ + propylene carbonate 전해질이 흡수된 분리막/NMC의 충방전[31,32]

위해 이온전도도를 갖는 보조재를 첨가하는 연구가 주로 이루어지고 있다.[30-32] 일례로 양극 물질 $LiCoO_2$와 Li_2CO_3가 표면에 석출된 LLZO, 그리고 $Li_{2.3}C_{0.7}B_{0.3}O_3$를 혼합한 후 가열과정을 거쳐서 복합물의 저항을 감소시켜 전고체 전지를 상온에서 구동시킨 연구가 보고되었다. (Fig. 6a, 6b) 이는 $Li_{2.3}C_{0.7}B_{0.3}O_3$가 700 ℃에서 녹아 LLZO 표면에서 형성된 Li_2CO_3와 반응하는 현상을 이용하여 복합물의 소결성이 향상되는 현상을 이용한 것이다.[31] Li/W를 Zr, Li 자리에 도핑을 한 LLZO(LLZWO)/$LiClO_4$ + 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate) 전해질이 흡수된 분리막(seperator)/NMC의 형태를 가지는 전고체 전지도 보고가 되었다. 이는 양극재/전해질의 복합물을 형성하여 두 입자 간 접촉 문제를 개선하기 보다 액체전해질이 흡수된 분리막을 통해 복합물의 저항을 감소시킨 사례이다.(Fig. 6c)[32]

2.2 나시콘 형 (Nasicon-type) 고체전해질

나시콘 (Nasicon) 형 고체전해질은 $Na_{1+x}Zr_2Si_2P_{3-x}O_{12}$ ($0 \le x \le 3$)의 조성의 Na이온 전도성 물질로 1976년, Goodenough 그룹에 의해 처음 보고되었다. 이 구조에서는 팔면체 구조의 ZrO_6와 사면체 구조의 PO_4, SiO_4가 서로 모서리 공유(corner sharing)를 하고 있으며, 이로 인해 Na 이온이 이동할 수 있는 3D 구조의 채널이 형성된다. (Fig. 7)[33] Li 이온 전도성 나시콘 형 고체 전해질은 위의 구조에서 Na 대신 Li 이온이 위치하여 Li 이온 전도채널을 이룬다. Li 이온이 전도되는 나시콘 형 고체 전해질은 처음에 $LiM_2(PO_4)_3$(LMP) (M = Zr, Ti, Ge)조성에서부터 출발하였다.[34] 초기에 연구된 LMP의 Li 이온전도도는 상온에서 약 10^{-6}~10^{-8} S/cm를 가지는데, 액체 전해질의 Li 이온전도도가 상온에서 약 10^{-2} S/cm인 것과 비교하면 매우 낮은 수준을 보였다.[4),34-35] 따라서, LMP의 이온전도도를 적정 수준으로 향상시키기 위한 많은 연구가 진행되었으며, 그 중 가장 대표적인 방법으로 전이금속의 일부를 Al으로 도핑하는 것을 들 수 있다.[36-38] LMP에서 전이금속(M)은 +4의 산화수로 존재하는데, 이 전이금속 자리에 산화수가 +3인 Al을 도핑하면, 전하적으로 중성을 유지하기 위해서 산화수가 +1인 Li을 도핑된 Al의 몰수만큼 더 추가해야한다. Al이 도핑된 LMP의 경우, $Li_{1+x}Al_xM_{2-x}(PO_4)_3$(LAMP) ($0<x<2$, M=Zr, Ti, Ge)의 조성을 가지게 되는데, LAMP의기존의 LMP의 수

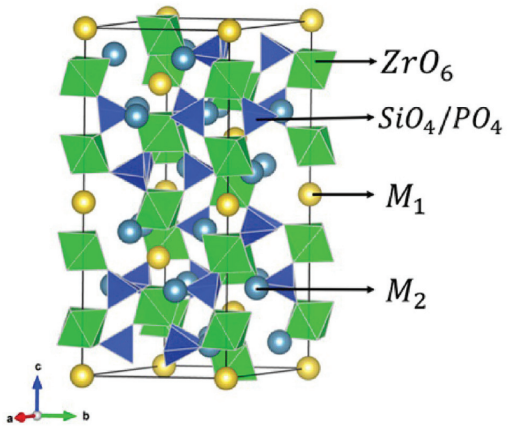

Fig. 7. Nasicon ($Na1_{+x}Zr_2Si_2P_{3-x}O_{12}$, $0 \le x \le 3$)의 결정구조[33]

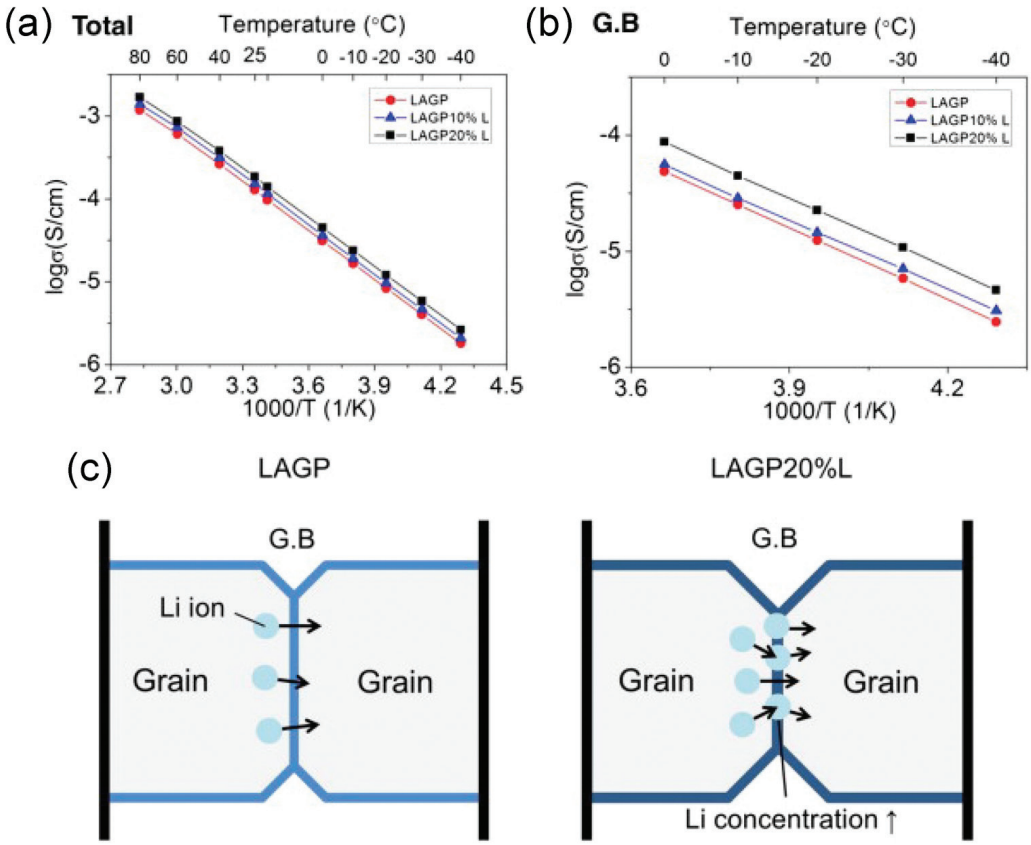

Fig. 8. 과잉 Li 양에 따른 LAGP의 아레니우스 도표: (a) 전체 이온전도도, (b) 입계 이온전도도, (c) LAGP에서 과잉 Li 이온이 입계에 주는 영향[45]

준을 훨씬 상회하는 10^{-4}~10^{-5} S/cm의 Li 이온전도도를 보인다.[36-38] Al 이외에 Y^{3+}, La^{3+}, Sc^{3+} 등의 산화수가 +3인 원자를 도핑하거나 Sr^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} 등의 산화수가 +2인 원자를 도핑하여 LMP의 이온전도도를 증가시키는 방법이 보고되고 있다. 하지만 이러한 원소들을 도핑한 물질들의 이온전도도는 약 10^{-5} S/cm로 LAMP의 수준보다는 낮은 것으로 알려져 있다.[39-43] 도핑을 통한 전도도 향상의 원인은 Li 이온과 도펀트가 추가되면서 결정구조 내 Li 이온농도와 이동도(mobility)가 향상되기 때문이다. 그러나 LAMP 고체전해질은 여전히 액체전해질에 비하면 낮은 이온전도도를 보이며, 이를 극복하기 위한 연구가 여전히 이루어지고 있다.

LAMP 고체전해질 중 하나인 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$에서 Al 일부를 Ga^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}와 같은 산화수가 3인 원자로 치환하여 LAMP의 전도도를 증가시키는 방법이 제시되고 있다. Ga^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}와 같은 원소들은 Al^{3+}과 다르게 Ti^{4+}에 비해 이온반경이 큰 원자들인데, 이러한 원자들이 도핑 되면, 크기가 큰 전이금속들이 결정구조의 왜곡이 일으키고, 이로 구조 변화에 의해서 이온 전도채널의 크기가 증가하게 되어 Li 이온 전도 시 활성화 에너지가 감소하게 된다. 즉, 이온반경이 큰 원소의 도핑을 통해 Li 이온의 이동도(mobility)가 증가하게 되고, 이에 따라서 이온전도도가 증가한다고 보고되었다.[44]

도핑 이외에도 나시콘 계열 고체전해질의 이온전도도를 향상시키는 다른 방법이 보고되고 있다. 즉, $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$(LAGP) 고체전해질에 화학 양론에 맞지 않는 과량의 Li을 넣어 결정(grain)에서의 이온전도도가 아닌 입계(grain boundary)에서의 전도도를 향상시켜 전체 이온전도도(total conductivity)를 증가시키는 방법이다. (Fig. 8)[45] 일반적으로 LAGP는 상온에서 결정

전도도보다 입계 전도도가 더 낮기 때문에 전체 이온전도도(결정과 입계를 모두 고려한 전도도)는 입계 전도도에 의한 영향을 더 크게 받는데, 과잉 Li으로 인한 LAGP의 입계 전도도 상승은 결국 전체 Li 이온전도도의 상승효과를 가져오게 된다. (Fig. 8a, 8b)[45] 과량 Li 이온의 일부가 LAMP의 입계에 결함으로 존재하게 되고, 입계에서 부족한 Li 이온의 농도를 증가시켜 입계 이온전도도가 상승하는 효과가 나타나게 된다. (Fig. 8c)[45]

나시콘 형 고체전해질의 이온전도도는 다른 구조의 물질들과 비교해 상대적으로 우수한 특성을 보이는 반면, Li 금속에 대한 안정성은 그렇지 않은 것으로 보인다. 예를 들어, $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$(LAGP)는 Li 금속과 접촉 시 기계적, 열적 파손이 일어난다고 보고된 바 있다.(Fig. 9a)[46] LAGP와 Li 금속을 접촉시킨 후, 일정 시간이 지나면 화학 반응이 일어나 LAGP와 Li 금속 계면에서 검은색의 부산물이 성장하게 된다. 이러한 부산물은 Li 금속과 LAGP간의 접촉 시 발생하는 반응에 의해 Ge이 4+에서 3+으로 환원된 형태로 존재한다고 알려져 있다.[46] 이러한 Ge의 혼합 산화수에 의해 계면에서 생성된 부산물은 이온/전자 혼합전도체(mixed ionic/electronic conductor)의 성격의 띄게 되며, 그에 따라 Li 이온이 음극인 Li 금속 표면에서 환원되는 것이 아니라 계면의 부산물 표면에서 새로운 부산물들이 성장할 수 있다. 전기화학 반응을 유도하거나 고온(약 200 ~ 300 ℃)에서 두 물질을 단순 접촉시키면 이러한 부반응이 더욱 가속화되며, 부산물과 LAGP의 부피 차이에 의해서 고체전해질에서 미세한 크랙 (Microcracks)이 발생할 수 있다. 이러한 미세한 크랙이 반복적으로 생성되거나 전파되면서 시간에 따라 서서히 저항이 증가하게 되고 결국에는 고체 전해질을 부서지게 만들 수 있다.[46]

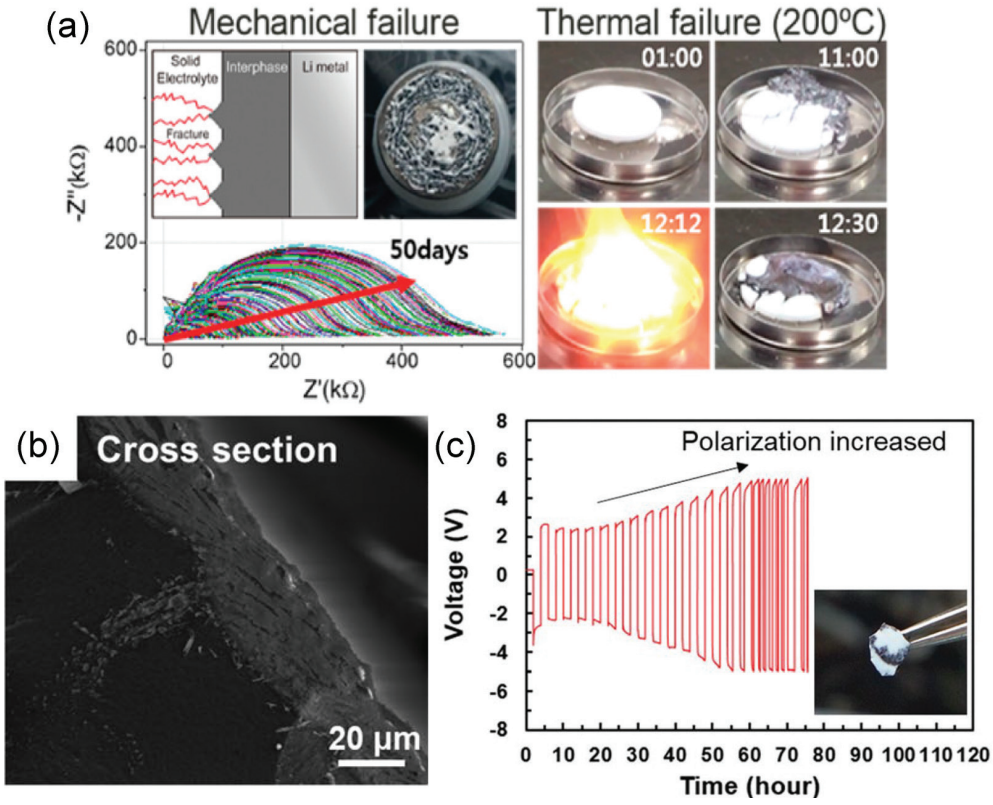

Fig. 9. (a) Li 금속과 LAGP 접촉 시 나타나는 기계적/열적 파손[46], (b) Li 금속과 LATP의 계면에서 형성되는 SEI 층47), (c) Li/LATP/Li의 충·방전에 따른 전압 분극 증가[47]

또한, $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$(LATP)는 Li 금속과 접촉 후 계면에서 전기화학적 반응으로 인해 Li 수지상(dendrite)이 성장하게 된다. Li 수지상이 성장하는 이유는 전지의 충/방전 과정에서 Li이 LATP의 입계를 따라서 성장한다고 추측되고 있다. 그러나 Li 수지상이 성장하다가 결국 멈추게 되는데, 이는 Li이 LATP와 반응하여 LATP의 Ti^{4+}를 환원시켜서 SEI(Solid Electrolyte Interface) 층을 형성하기 때문이다. (Fig. 9b)[47] SEI 층으로 이루어진 상은 전자전도도가 낮아서 Li 수지상의 성장을 막는 역할을 하지만, 이 SEI 층의 두께가 증가하면 계면을 통한 Li 이온전도 역시 어려워지기 때문에 2V 이상의 매우 높은 분극(polarization)이 발생하며, LATP 단독으로 셀을 구성하기 어려워진다. (Fig. 9c)[47]

이렇게 나시콘 형 고체전해질은 Li 금속과 직접적인 접촉 시 계면에서 화학적/전기화학적 반응이 발생하게 되는데, 최근 이러한 문제점을 억제하기 위해서 나시콘 형 고체전해질과 Li 금속 사이에 완충층(buffer layer)을 삽입하여 직접적인 접촉을 막는 방법이 연구되고 있다.[48-50] 예를 들어, Li 금속과 계면에서 화학적 반응을 하는 나시콘 형 고체전해질인 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$(LAGP)에 약 60nm 두께의 Ge 박막을 코팅하면 Li 금속과의 반응 현상이 억제될 수 있다고 보고되었다.[48] 비정질 상태의 Ge 박막은 산화수가 0인 상태이므로, 맞닿아 있는 Li 금속이 환원시킬 수 있는 Ge가 없기 때문에 LAGP의 Ge^{4+}의 환원이 억제된다.(Fig. 10a)[48] 그 뿐만 아니라, 비정질 상태의 Ge 박막은 Li 금속과 합금을 형성하면서 LAGP에 대한 Li 금속의 습윤성(wettability)이 증가하고, 계면 저항이 감소하는 효과가 나타난다.(Fig. 10b)[48] $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$(LATP)의 경우 Li 금속과 접촉 시 LATP의 Ti^{4+}가 환원되면서 Li 이온의 확산율(diffusivity)이 낮은 SEI층이 형성되어 높은 분극을 만드는 원인이 되는데, 이를 막기 위해서 LATP와 Li 금속 계면에 약 15nm 두께의 Al_2O_3 박막을 ALD(Atomic Layer Deposition) 공정으로 코팅하는 방법이 보고되었다.[49] Al_2O_3 박막은 Li 금속과 LATP간의 물리적인 장벽 역할을 하여 직접적인 접촉을 방지하기 때문에 Li 수지상의 성장을 억제하며 동시에 Li 금속에 의한 LATP의 Ti^{4+} 환원을 억제하는 역할을 한다. 또한 충 · 방전 과정에서 전기화학적 반응으로 Li 금속으로부터 Al_2O_3에 Li이 삽입되는 반응(intercalation, lithiation)이 일어나게 되는데, 이 과정에서 Al_2O_3이

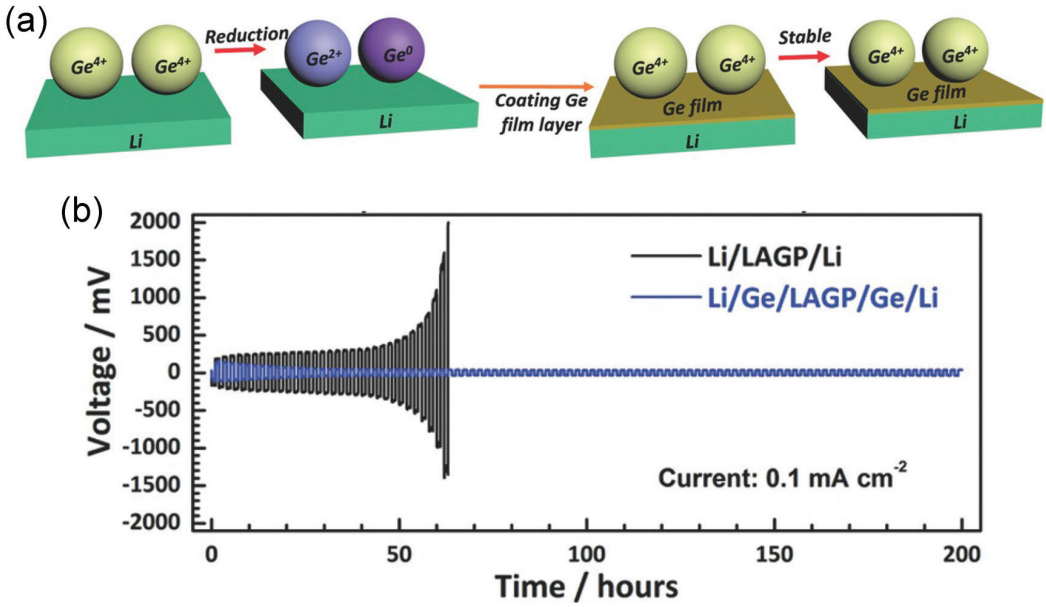

Fig. 10. (a) 충 · 방전 과정에서 Ge 박막 코팅 유무에 따른 Ge^{4+}의 환원 여부, (b) Li 금속과 LAGP 간의 분극차이 비교[48]

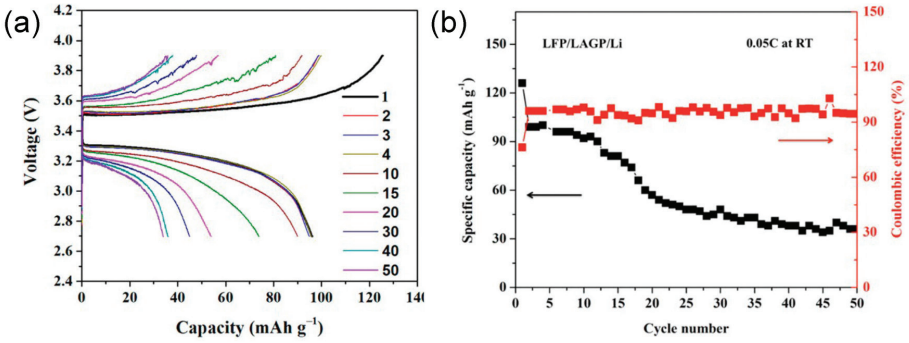

Fig. 11. LFP/LAGP/Li 전고체전지의 방전 용량 및 쿨롱 효율[51]

Li/α-Al_2O_3상으로 바뀌면서 Li 이온에 대한 확산율(diffusivity)이 높아지게 되어 Li 금속과 LATP간의 계면 저항이 감소하는 효과도 나타난다.[49] 또다른 나시콘 형 고체전해질인 $LiZr_2(PO_4)_3$(LZP)는 Li 금속과 사이의 높은 계면 저항을 Au 코팅을 통해 감소시킨 연구도 보고된 바 있다.[50] 이는 Au 박막 코팅을 통해 LZP 표면을 고르게 하여 Li 금속과 LZP 간 접촉을 더욱 균질하게 만들기 때문으로 알려져있다.

나시콘 형 고체전해질을 적용한 전고체전지에 대한 연구는 고분자 전해질과 혼합하여 전지를 제작하는 방식이 주로 보고되고 있다. 이는 양극재와 나시콘 형 고체전해질 혼합물을 고온 소결했을 때 두 물질 사이에 발생하는 부반응을 억제하는 데에 어려움이 있기 때문으로 보인다. 예를 들어 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$(LAGP)를 이용하여 제작한 전고체 전지 연구에 따르면, 양극으로 LFP($LiFePO_4$)와 고분자 전해질의 복합물을 사용하고, 음극으로 Li 금속을 사용하였다. (Fig. 11)[51] 이렇게 제작한 전고체전지에서 산화물 고체전해질은 소재 자체만으로는 고분자 전해질보다 빠른 이온전도경로를 제공할 수 있지만, 양극물질과 접촉특성이 좋지 않고 Li 금속 접촉 시 부반응이 발생하여 전지에서 산화물(나시콘 형) 전해질이 기여하는 역할은 극히 제한적이다.

하지만, 고분자 전해질과 산화물 전해질의 구조를 개선함으로써 산화물 전해질의 역할을 향상시킬 수 있는 가능성이 있다. $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$(LATP)를 사용한 전고체 전지에 대한 연구에 따르면, 고체전해질을 LATP 와 cross-linked poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate (CPMEA)라는 고분자 전해질의 샌드위치 구조로 구성하였는데, 이렇게 제작된 전고체전지는 고분자 전해질을 단독으로 사용했을 때보다 우수한 수명특성을 보였다.(Fig. 12a)[52] 이러한 현상의 원인은 음이온에 의한 고분자 전해질 내 전기장이 세라믹 고체전해질에 의해 절반으로 상쇄되어 Li 수지상 성장을 억제하면서 전기화학 안정성이 향상되었기 때문이라고 보고하고 있다.(Fig. 12b)[52]

2.3 리시콘 형 (LISICON-type) 고체전해질

리시콘 형 고체전해질은 대표적으로 γ-Li_3PO_4의 구조

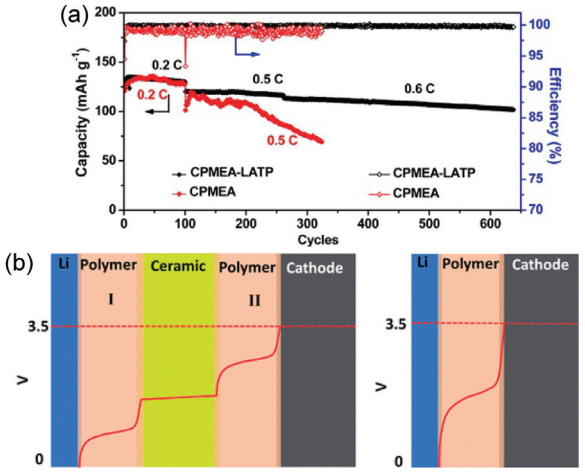

Fig. 12. LFP/CPMEA/LATP/CPMEA/Li 전고체전지(CPMEA-LATP)의 방전 용량 및 쿨롱 효율[52]

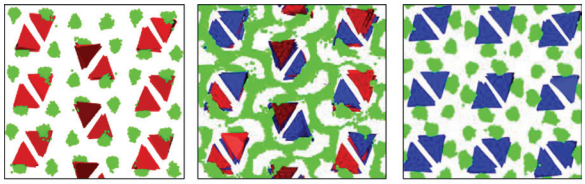

Fig. 13. 분자 동역학(Molecular Dynamics, MD)를 통한 Li_3PO_4, $Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$, Li_4SiO_4의 사면체구조의 음이온 구조와 Li이온(초록)의 변화[53]

가 있으며, P 자리의 양이온은 사면체 자리(tetrahedral site)에 위치하여 XO_4 (X: Al, Si, P, S, Ge, As등)의 폴리음이온을 형성하고 Li 이온은 독립된 사면체 자리(tetrahedral sites)에 위치한다. (Fig. 13)[53] γ-Li_3PO_4는 이온전도도가 매우 낮기 때문에 xLi_3AO_4-(1-x) Li_4BO_4를 (A: P, As, V 등, B: Si, Ge, Ti 등)의 고용체(solid-solution)를 형성하여 이온전도도를 향상시킨다. 예를 들면, Li_3PO_4가 300 ℃에서 ~10^{-8} S/cm이지만 Si가 치환 된 $Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$의 경우 상온에서 $3.6X10^{-6}$ S/cm으로 매우 높은 전도도의 상승을 보인다.[54] 고용체를 형성함으로써, Li의 침입형 자리(interstitial site)에 Li 농도를 향상시키거나 활성화 에너지를 감소시켜 이온전도도가 향상될 수 있다.

그러나 이렇게 상승된 이온전도도는 여전히 다른 구조의 고체 전해질에 비해 낮은 수준이기 때문에 이를 극복하기 위한 다양한 방법이 제시되고 있다. 우선 Li_4SiO_4-Li_3PO_4 계에서 Li_3BO_3의 첨가를 통해 소결성을 향상시켜 $6X10^{-6}$ S/cm의 전도도 상승을 보였다는 연구가 보고된 바 있다.[55] 한편, Li_5AlO_4-Li_4SiO_4-Li_3PO_4의 3개 조성의 고용체를 조성하여 200도에서 $1.1X10^{-3}$ S/cm으로 Li_4SiO_4-Li_3PO_4의 고용체보다 이온전도도를 약 10배 향상시킨 연구도 보고된 바 있다.[56] 해당 연구에서는 이 고용체의 이온전도도가 상승할 수 있었던 이유로 Li 이온농도의 증가, 사면체(tetrahedra)의 회전효과와 함께, "mixed polyanion effect"를 제안하였다. 이 효과에 따라, AlO_4^{5-}, SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}의 사면체가 만드는 Li 이온의 포텐셜 에너지가 각기 다르고, 섞이면서 포텐셜 에너지가 불균일하게 되어 활성화 에너지를 낮출 수 있다고 추측하고 있다. 이러한 효과를 바탕으로 GeO_4^{4-}의 이온이 더 추가된 4개 조성이 포함 된Li_5AlO_4-Li_4SiO_4-Li_4GeO_4-Li_3PO_4 고용체의 경우 MD 결과 상 이온전도도가 상온에서 0.9 mS/cm로 증가될 수 있다고 보고하고 있다. 하지만 아직까지 해당 고용체의 실험결과는 보고된 바 없다. 또다른 접근법으로 산소를 다른 음이온으로 치환하는 방법이 보고되고 있다.[57] 이 연구에서는 $Li_4Si(Ge)O_4$-Li_3PO_4계 고용체에서 O^{2-}대신 Cl^-을 도핑하여 이온전도도가 약 10배 가량 상승할 수 있다는 연구결과를 제시하고 있다. ($Li_{10.42}Si_{1.5}P_{1.5}Cl_{0.08}O_{11.92}$, $1.03X10^{-5}$ S/cm, $Li_{10.42}Ge_{1.5}P_{1.5}Cl_{0.08}O_{11.92}$, $3.7 X 10^{-5}$ S/cm)

리시콘 형 고체전해질은 오랜 연구기간에도 불구하고 여전히 ~10^{-5} S/cm 정도의 낮은 전도도에 머물러 있는 상태이지만, 전고체 제작 시 필수불가결한 요소인 Li 음극과의 안정성이 가넷 형 고체전해질처럼 뛰어나다는 장점이 있다. $Li_{10}GeP_2O_{12}$(LGPO)의 경우 Li 전극기준 -0.5~7 V 영역에서 반응이 없었으며,[58] 이 물질보다 이온전도도가 더 높은 것으로 보고 된 $Li_{10.42}Si(Ge)_{1.5}P_{1.5}Cl_{0.08}O_{11.92}$의 경우 Li 전극 대비 -0.5~9 V의 영역에서 특별한 반응을 보이지 않아 매우 안정한 성능을 보여주었다.[57] 낮은 이온전도도의 한계를 극복하고 Li 음극과의 반응이 없다는 장점을 이용하기 위해서, 리시콘 형 고체전해질은 주로 박막용 전고체전지에 사용되고 있다.[59] 그리고 고체전해질이 Li 음극의 성장을 막을 수 있다는 장점이 있기 때문에, 기존의 액체 전지에서 Li 음극의 코팅제로써 가능성이 보고되고 있다.[60]

2.4 페로브스카이트 형 (perovskite-type) 고체전해질

페로브스카이트 형 고체전해질은 기본적으로 ABO_3의 조성을 가지며, A는 육면체의 모서리에 위치하고 B는 육면체의 중심에 존재하여 BO_6의 팔면체(octahedron)가 모서리 공유를 이룬다.(Fig. 14)[61] 일반적으로 A자리에 알칼리 금속과 알칼리 토금속이 위치하며 B자리에는 전이금속이 존재한다. 대표적인 조성은 $Li_{3x}La_{2/3-x}\square_{1/3-2x}TiO_3$(LLTO, $0<x<0.16$, □:공공)으로 A에 Li^+와 La^{3+} 부분적으로 자리를 차지하고 B에 Ti^{4+}가 위치한다. LLTO 고체전해질은 상온에서의 결정(grain)의 Li 이온

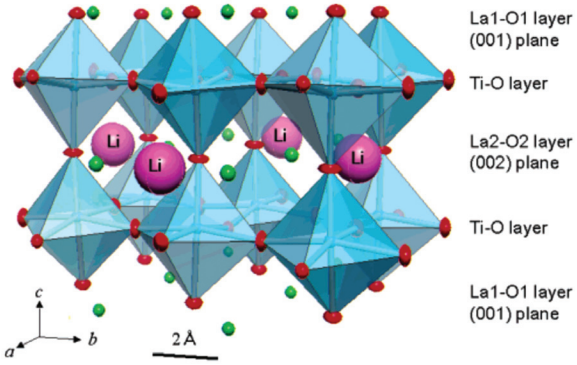

Fig. 14. $Li_{0.16}La_{0.62}TiO_3$의 결정구조[61]

전도도는 ~10^{-3} S/cm[62] 로 산화물 고체전해질 중에서 높은 편에 속하지만, 결정립계(grain boundary)의 ~10^{-5} S/cm 로 이온전도도가 매우 낮기 때문에 LLTO의 전체 이온전도도 역시 ~10^{-5} S/cm의 수준에 그친다.[63]

LLTO 고체전해질의 Li이온전도도를 향상시키기 위해서 도핑을 통해 공공(□)의 양을 조절하거나 ABO_3 구조에서 A와 B자리의 원소를 치환하여 전도도를 향상시킬 수 있다고 보고되고 있다. 예를 들어, La의 Sr로 도핑할 경우 ($La_{0.57-2x/3}Sr_xLi_{0.3}TiO_3$) Li 이온 채널크기, 그리고 A자리 이온 및 공공의 섞임의 배열이 달라지고 이에 따라 이온전도도가 증가한다고 보고되고 있다.[64] 또한, B자리의 이온인 Ti를 Ta로 도핑을 하면 ($LiSr_{1.65}□_{0.35}Ti_{1.3}Ta_{1.7}O_9$), +5가인 Ta^{5+} 이온이 Li-O 결합을 약하게 만들어 Li 이온의 이동도(mobility)가 향상되기 때문에 전체 이온전도도가 상승한다는 연구결과도 역시 보고되고 있다.[65] 다른 방법으로 LLTO 고체전해질의 낮은 결정립계의 이온전도도를 향상시키기 위한 시도 역시 보고되고 있다. 일례로, 결정립계의 이온전도도를 증가시키기 위하여 LLTO의 전구체와 함께 가넷 형 LLZO의 넣어주어 합성을 하는 방법이 보고되었다. 가넷 형 LLZO를 넣을 경우, Zr이 LLTO의 결정립계에 모이게 되고 이것이 소결성을 향상시켜 전체 이온전도도가 1.2X10^{-4} S/cm까지 증가할 수 있다고 보고되고 있다.[66] 또한 나시콘 형 LAGP 고체전해질에서 사용된 방법처럼 과량의 Li을 넣어주어 결정립계에 Li의 농도를 높여 주어 전체 이온전도도를 향상시킬 수 있다는 연구도 보고된 바 있다.[67]

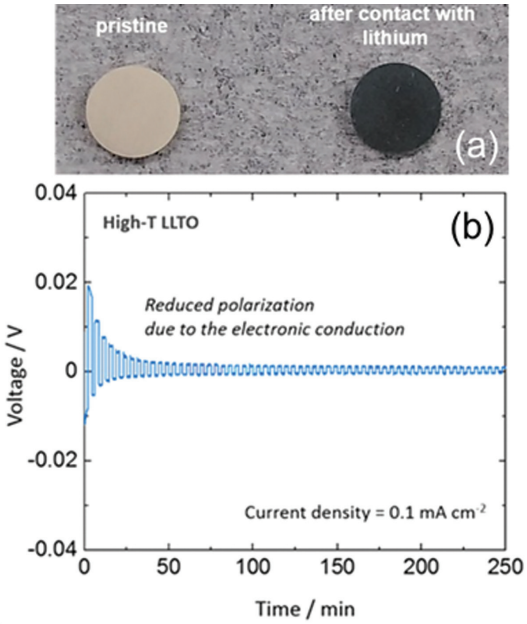

Fig. 15. (a) LLTO의 Li과의 접촉 전후의 변화 (b) Li/LLTO/Li의 구성 배터리에서 사이클 특성[68]

LLTO는 Ti^{4+}의 존재로 인하여 음극인 Li 금속과 접촉 시 Ti^{4+}의 환원 반응이 1.6~1.8 V의 영역에서 일어나게 된다.(Fig. 15a)[68] 뿐만 아니라 단순 접촉만으로도 Ti^{4+}의 환원이 일어나며, Ti^{4+}와 Ti^{3+} 및 Ti^{2+}가 공존하게 되어 전자가 흐를 수 있게 되면서 이온/전자 혼합전도체(mixed ionic/electronic conductor)가 되며, 그에 따라 전해질로서의 기능을 상실한다.[18] 이러한 Li 금속과의 부반응 때문에 LLTO 전해질을 단독으로 사용하는 것은 어렵지만, 기존의 폴리머 분리막보다 높은 이온전도도와 기계적 특성을 지녔기 때문에 Li 금속 음극의 열화 감소와 수지상 성장 억제의 역할을 하는 코팅 층이나 수계 Li-공기 전지의 분리막으로 사용하는 것과 같은 대안이 제시되고 있다.[69,70]

3. 결론

본 논문에서는 현재 개발되고 있는 산화물계 고체전해질의 특성과 전고체 전지 구동에 대해서 살펴보았다. 특히, 전고체 전지의 구동에 필요한 특성인 이온전도도, Li 금속과의 반응에 대해서 중점적으로 확인해 보았다.

Table 1. 구조에 따른 고체전해질 물성 비교

	Conductivity (S/cm)	Potential window (V)	Reactivity with air	Reactivity with Li metal
LLZO (Garnet)	10^{-3}–10^{-4}	〉5	High	No
LATP (Nasicon)	10^{-3}–10^{-4}	〉2.4	Low	Yes
LAGP (Nasicon)	10^{-3}–10^{-4}	〉10	Low	Yes
LGPO (LISICON)	10^{-5}–10^{-6}	〉7	Low	No
LLTO (Perovskite)	10^{-4}–10^{-5}	〉1.8	Low	Yes
$Li_{10}GeP_2S_{12}$ (Sulfide)	10^{-1}–10^{-3}	〉5	High	Yes

(Table. 1) 가넷 형 그리고 나시콘 형 고체전해질은 높은 이온전도도를 보이는 반면, 리시콘 형과 페로브스카이트 형 고체전해질은 낮은 이온전도도를 보인다. 또한 가넷 및 리시콘 형 전해질은 Li 금속에 대해 높은 화학적/전기화학적 안정성을 보이지만 나시콘 및 페로브스카이트 형 전해질은 Li 금속과 부반응이 일어나 전고체 전지를 제작할 때 다른 음극 소재를 선택하거나 완충층(buffer layer)을 사용하는 등의 접근이 필요하다. 각 소재들에 대한 연구결과들을 종합적으로 고려할 때, 현재까지는 산화물계 소재 중 가넷 형 고체전해질이 전고체전지 제작에 가장 적합한 소재로 보인다. 하지만, 황화물계 소재와 비교했을 때 여전히 이온전도도가 낮고, 활물질과 계면 접촉이 잘 되지 않기 때문에, 향후 해당 분야에 대한 추가 연구를 통해 이러한 문제들을 극복해야 할 것이다.

참고문헌

1. C. Monroe, and J. Newman, "The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces," *Journal of The Electrochemical Society* **152** [2] A396–A404 (2005).
2. Toyota, https://www.toyota-europe.com/world-of-toyota/environmental-technology/next-generation-secondary-batteries (2012).
3. A. Manthiram, X. Yu, and S. Wang, "Lithium Battery Chemistries Enabled by Solid-State Electrolytes," *Nature Reviews Materials*, **2** [4], 16103 (2017).
4. N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, and A. Mitsui, "A Lithium Superionic Conductor," *Nature materials* **10** [9] 682–686 (2011).
5. R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, "Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$," *Angewandte Chemie International Edition* **46** [41] 7778–7781 (2007).
6. J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto, and J. Akimoto, "Crystal Structure of Fast Lithium-ion-conducting Cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$," *Chemistry letters* **40** [1]: 60–62 (2010).
7. J. Wolfenstine, J. L. Allen, J. Read, and J. Sakamoto, "Chemical Stability of Cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ with Molten Lithium at Elevated Temperature," *Journal of Materials Science* **48** [17] 5846–5851 (2013).
8. A. Sharafi, E. Kazyak, A. L. Davis, S. Yu, T. Thompson, D. J. Siegel, N. P. Dasgupta, and J. Sakamoto, "Surface Chemistry Mechanism of Ultra-Low Interfacial Resistance in the Solid-State Electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$." *Chemistry of Materials* **29** [18] 7961–7968 (2017).
9. F. Chen, J. Li, Z. Huang, Y. Yang, Q. Shen, and L. Zhang. "Origin of the Phase Transition in Lithium Garnets," *The Journal of Physical Chemistry C* **122** [4] 1963–1972 (2018).
10. N. Bernstein, M. D. Johannes, and K. Hoang, "Origin of the Structural Phase Transition in $Li_7La_3Zr_2O_{12}$," *Physical Review Letters* **109** [20] 205702 (2012).
11. T. Thompson, J. Wolfenstine, J. L. Allen, M. Johannes, A. Huq, I. N. David, and J. Sakamoto, "Tetragonal vs. Cubic Phase Stability in Al-free Ta Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO)," *Journal of Materials Chemistry A* **2** [33] 13431–13436 (2014).
12. J. L. Allen, J. Wolfenstine, E. Rangasamy, and J. Sakamoto, "Effect of Substitution (Ta, Al, Ga. on the Conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$." *Journal of Power Sources* **206** 315–319 (2012).
13. L. Buannic, B. Orayech, J. M. L. Del Amo, J. Carrasco, N. A. Katcho, F. Aguesse, W. Manalastas, W. Zhang, J. Kilner, and A. Llordés, "Dual Substitution Strategy to Enhance Li^+ Ionic Conductivity in

$Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte," *Chemistry of Materials* **29** [4] 1769–1778 (2017).
14. L. J. Miara, W. D. Richards, Y. E. Wang, and G. Ceder, "First–Principles Studies on Cation Dopants and Electrolyte|Cathode Interphases for Lithium Garnets," *Chemistry of Materials* **27** [11] 4040–4047 (2015).
15. Q. Liu, Z. Geng, C. Han, Y. Fu, S. Li, Y. He, F. Kang, and B. Li, "Challenges and Perspectives of Garnet Solid Electrolytes for All Solid–state Lithium Batteries," *Journal of Power Sources* **389** 120–13 (2018).
16. M. Wang, and J. Sakamoto, "Correlating the Interface Resistance and Surface Adhesion of the Li Metal–Solid Electrolyte Interface," *Journal of Power Sources* **377** 7–11 (2018).
17. L. Cheng, E. J. Crumlin, W. Chen, R. Qiao, H. Hou, S. F. Lux, V. Zorba, R. Russo, R. Kostecki, Z. Liu, K. Persson, W. Yang, J. Cabana, T. Richardson, G. Chen and M. Doeff, "The Origin of High Electrolyte–Electrode Interfacial Resistances in Lithium Cells Containing Garnet Type Solid Electrolytes," *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** [34] 18294–18300 (2014).
18. X. Han, Y. Gong, K. Fu, X. He, G. T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E. D. Wachsman, and L. Hu, "Negating Interfacial Impedance in Garnet–based Solid–state Li Metal Batteries," *Nature materials* **16** [5] 572 (2017).
19. W. Luo, Y. Gong, Y. Zhu, Y. Li, Y. Yao, Y. Zhang, K. Fu, G. Pastel, C. F. Lin, Y. Mo, and E. D. Wachsman, and L. Hu, "Reducing Interfacial Resistance between Garnet Structured Solid State Electrolyte and Li Metal Anode by a Germanium Layer," *Advanced Materials* **29** [22] 1606042 (2017).
20. C. Yang, L. Zhang, B. Liu, S. Xu, T. Hamann, D. McOwen, J. Dai, W. Luo, Y. Gong, E. D. Wachsman, and L. Hu, "Continuous Plating/stripping Behavior of Solid–state Lithium Metal Anode in a 3D Ion–conductive Framework," *Proceedings of the National Academy of Sciences* **115** [15] 3770–3775 (2018).
21. C. Ma, Y. Cheng, K. Yin, J. Luo, A. Sharafi, J. Sakamoto, J. Li, K. L. More, N. J. Dudney, and M. Chi. "Interfacial Stability of Li Metal – Solid Electrolyte Elucidated via In Situ Electron Microscopy," *Nano letters* **16** [11] 7030–7036 (2016).
22. P. Canepa, J. A. Dawson, G. S. Gautam, J. M. Statham, S. C. Parker, and M. S. Islam. "Particle Morphology and Lithium Segregation to Surfaces of the $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte," *Chemistry of Materials* **30** [9] 3019–3027 (2018).
23. A. C. Luntz, J. Voss, and K. Reuter. "Interfacial Challenges in Solid–state Li Ion Batteries," *Journal of Physical Chemistry Letters* **6** [22] 4599–4604 (2015).
24. A. Aboulaich, R. Bouchet, G. Delaizir, V. Seznec, L. Tortet, M. Morcrette, P. Rozier, J. M. Tarascon, V. Viallet, and M. Dollé. "A New Approach to Develop Safe All Inorganic Monolithic Li Ion Batteries," *Advanced Energy Materials* **1** [2] 179–183 (2011).
25. Y. Zhu, X. He, and Y. Mo, "First Principles Study on Electrochemical and Chemical Stability of Solid Electrolyte–Electrode Interfaces in All–solid–state Li–ion Batteries." *Journal of Materials Chemistry A* **4** [9] 3253–3266 (2016).
26. F. Han, T. Gao, Y. Zhu, K. J. Gaskell, and C. Wang, "A Battery Made from a Single Material." *Advanced Materials* **27** [23] 3473–3483 (2015).
27. K. Park, B. C. Yu, J. W. Jung, Y. Li, W. Zhou, H. Gao, S. Son, and J. B. Goodenough. "Electrochemical Nature of the Cathode Interface for a Solid–state Lithium–ion Battery: Interface Between $LiCoO_2$ and Garnet–$Li_7La_3Zr_2O_{12}$," *Chemistry of Materials* **28** [21] 8051–8059 (2016).
28. T. Kato, T. Hamanak, K. Yamamoto ,T. Hirayam, F. Sagane, M. Motoyama, and Y. Iriyama, "In–situ $Li_7La_3Zr_2O_{12}$/$LiCoO_2$ Interface Modification for Advanced All–solid–state Battery." *Journal of Power Sources* **260** 292–298 (2014).
29. Y. Ren, T. Liu, Y. Shen, Y. Lin, and C. W. Nan, "Chemical Compatibility between Garnet–like Solid State Electrolyte $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$ and Major Commercial Lithium Battery Cathode Materials," *Journal of Materiomics* **2** [3] 256–264 (2016).
30. S. Ohta, J. Seki, Y. Yagi, Y. Kihira, T. Tani, and T. Asaoka, "Co–sinterable Lithium Garnet–type Oxide Electrolyte with Cathode for All–solid–state Lithium Ion Battery," *Journal of Power Sources* **265** 40–44 (2014).
31. F. Han, J. Yue, C. Chen, N. Zhao, X. Fan, Z. Ma, T. Gao, F. Wang, X. Guo, and C. Wang, "Interphase Engineering Enabled All–Ceramic Lithium Battery," *Joule* **2** [3] 497–508 (2018).
32. Y. Li, Z. Wang, Y. Cao, F. Du, C. Chen, Z. Cui, and X. Guo, "W–doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Ceramic Electrolytes for Solid State Li–ion Batteries," *Electrochimica Acta* **180** 37–42 (2015).

33. M. Samiee, B. Radhakrishnan, Z. Rice, Z. Deng, Y. S. Meng, S. P. Ong, and J. Luo, "Divalent-doped $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ Natrium Superionic Conductor: Improving the Ionic Conductivity via Simultaneously Optimizing the Phase and Chemistry of the Primary and Secondary Phases," *Journal of Power Sources* **347** 229-237 (2017).
34. J. Kuwano, N. Sato, M. Kato, and K. Takano, "Ionic Conductivity of $LiM_2(PO_4)_3$ (M=Ti, Zr, Hf. and Related Compositions,", *Solid State Ionics* **70-71** 332-336 (1994).
35. C. Delmas, A. Nadiri, and J. L. Soubeyroux, "The Nasicon-type Titanium Phosphates $ATi_2(PO_4)_3$ (A=Li, Na. as Electrode Materials,", *Solid State ionics* **28-30** 419-423 (1988).
36. Y. Zhang, K. Chen, Y. Shen, Y. Lin, and C. W. Nan., "Enhanced Lithium-ion Conductivity in a $LiZr_2(PO_4)_3$ Solid Electrolyte by Al doping,", *Ceramics International* **43** S598-S602 (2017).
37. H. Yamamoto, M. Tabuchi, T. Takeuchi, H. Kageyama, and O. Nakamura, "Ionic Conductivity Enhancement in $LiGe_2(PO_4)_3$ Solid Electrolyte,", *Journal of Power Sources* **68** [2] 397-401 (1997).
38. K. Arbi, J. M. Rojo, and J. Sanz, "Lithium Mobility in Titanium Based Nasicon $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ and $LiTi_{2-x}Zr_x(PO_4)_3$ Materials Followed by NMR and Impedance Spectroscopy," *Journal of the European Ceramic Society* **27** [13] 4215-4218 (2007).
39. H. Xu. S. Wang, H. Wilson, F. Zhao., and A. Manthiram, "Y-Doped NASICON-type $LiZr_2(PO_4)_3$ Solid Electrolytes for Lithium-Metal Batteries," *Chemistry of Materials* **29** [17] 7206-7212 (2017).
40. V. Ramar, S. Kumar, S. R. Sivakkumar, and P. Balaya, "NASICON-type La^{3+} Substituted $LiZr_2(PO_4)_3$ with Improved Ionic Conductivity as Solid Electrolyte," *Electrochimica Acta* **271** 120-126 (2018).
41. Y. Saito, K. Ado, T. Asai, H. Kageyama, and O. Nakamura, "Grain-boundary Ionic Conductivity in Nominal $Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (M = Sc^{3+} or Y^{3+}. and Their Zirconium Analogues," *Journal of Materials Science Letters* **11** [12] 888-890 (1992).
42. S. Kumar and P. Balaya, "Improved Ionic Conductivity in NASICON-type Sr^{2+} Doped $LiZr_2(PO_4)_3$," *Solid State Ionics* **296**, 1-6 (2016).
43. Y. Noda, K. Nakano, M. Otake, R. Kobayashi, M. Kotobuki, L. Lu, and M. Nakayama, "Research Update: Ca Doping Effect on the Li-ion Conductivity in NASICON-type Solid Electrolyte $LiZr_2(PO_4)_3$: A First-principles Molecular Dynamics Study," *APL Materials* **6** [6] 060702 (2018).
44. D. H. Kothari, and D. K. Kanchan, "Effect of Doping of Trivalent Cations Ga^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+} in $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP. System on Li^+ Ion Conductivity," *Physica B: Condensed Matter*, **501**, 90-94 (2016).
45. H. Chung, and B. Kang, "Increase in Grain Boundary Ionic Conductivity of $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ by Adding Excess Lithium," *Solid State Ionics* **263**, 125-130 (2014).
46. H. Chung, and B. Kang, "Mechanical and Thermal Failure Induced by Contact between a $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ Solid Electrolyte and Li Metal in an All Solid-State Li Cell," *Chemistry of Materials* **29** [20] 8611-8619 (2017).
47. B. Wu, S. Wang, J. Lochala, D. Desrochers, B. Liu, W. Zhang, J. Yang, and J. Xiao, "The Role of the Solid Electrolyte Interphase Layer in Preventing Li Dendrite Growth in solid-state Batteries," *Energy & Environmental Science* **11** [7] 1803-1810 (2018).
48. Y. Liu, C. Li, B. Li, H. Song, Z. Cheng, M. Chen, P. He, and H. Zhou, "Germanium Thin Film Protected Lithium Aluminum Germanium Phosphate for Solid-State Li Batteries," *Advanced Energy Materials* **8** [16] 1702374 (2018).
49. Y. Liu, Q. Sun, Y. Zhao, B. Wang, P. Kaghazchi, K. R. Adair, R. Li, C. Zhang, J. Liu, L. Y. Kuo, Y. Hu, T. K. Sham, L. Zhang, R. Yang, S. Lu, X. Song, and X. Sun, "Stabilizing the Interface of NASICON Solid Electrolyte against Li Metal with Atomic Layer Deposition," *ACS Applied Materials & Interfaces* **10** [37] 31240-31248 (2018).
50. H. E. Shinawi, A. Regoutz, D. J. Payne, E. J. Cussen, and S. A. Corr, "NASICON $LiM_2(PO_4)_3$ Electrolyte (M=Zr. and Electrode (M=Ti. Materials for All solid-state Li-ion batteries with High Total Conductivity and Low Interfacial Resistance," *Journal of Materials Chemistry A* **6** [13] 5296-5303 (2018).
51. Y. Meesala, C. Y. Chen, A. Jena, Y. K. Liao, S. F. Hu, H. Chang, and R. S. Liu, "All-Solid-State Li-Ion Battery Using $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ As Electrolyte Without Polymer Interfacial Adhesion," *The Journal of Physical Chemistry C* **122** [26] 14383-14389 (2018).
52. W. Zhou, S. Wang, Y. Li, S. Xin, A. manthiram, and J. B. Goodenough, "Plating a Dendrite-Free Lithium Anode with a Polymer/Ceramic/Polymer Sandwich Electrolyte," *Journal of the American Chemical Society* **138** [30] 9385-9388 (2016).

53. Y. Deng, C. Eames, J. N. Chotard, F. Lalère, V. Seznec, S. Emge, O. Pecher, C. P. Grey, C. Masquelier, and M. S. Islam, "Structural and Mechanistic Insights into Fast Lithium–Ion Conduction in Li_4SiO_4–Li_3PO_4 Solid Electrolytes," *Journal of the American Chemical Society* **137** [28] 9136–9145 (2015).
54. A. Khorassani, G. Izquierdo and A. R. west, "The Solid Electrolyte System, Li_3PO_4–Li_4SiO_4," *Materials Research Bulletin* **16** [12] 1561–1567 (1981).
55. D. Wang, G. Zhong, Y. Li, Z. Gong, M. J. McDonald, J. X. Mi, R. Fu, Z. Shi, and Y. Yang, "Enhanced Ionic Conductivity of $Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$ with Addition of Lithium Borate," *Solid State Ionics* **283** 109–114 (2015).
56. Y. Deng, C. Eames, B. Fleutot, R. David, J. N. Chotard, E. Suard, C. Masquelier, and M. S. Islam, "Enhancing the Lithium Ion Conductivity in Lithium Superionic Conductor (LISICON. Solid Electrolytes through a Mixed Polyanion Effect," *ACS Applied Materials & Interfaces* **9** [8] 7050–7058 (2017).
57. S. Song, J. Lu, F. Zheng, H. M. Duong and L. Lu "A Facile Strategy to Achieve High Conduction and Excellent Chemical Stability of Lithium Solid Electrolytes," *RSC Advances* **5** [9] 6588–6594 (2015).
58. S. Song, Z. Dong, F. Deng and N. Hu, "Lithium superionic conductors $Li_{10}MP_2O_{12}$ (M=Ge, Si)," *Functional Materials Letters* **11** [2] 1850039 (2018).
59. J. F. Whitacre and W.C. West, "Crystalline Li_3PO_4/Li_4SiO_4 Solid Solutions as an Electrolyte for Film Batteries Using Sputtered Cathode Layers," *Solid State Ionics* **175** [1–4] 251–255 (2004).
60. L. Wang, Q. Wang, W. Jia, S. Chen, P. Gao, and J. Li, "Li Metal Coated with Amorphous Li_3PO_4 via Magnetron Sputtering for Stable and Long–cycle Life Lithium Metal Batteries," *Journal of Power Sources* **342** 175–182 (2017).
61. M. Yashima, M. Itoh, Y. Inaguma and Y..Morii, "Crystal Structure and Diffusion Path in the Fast Lithium–ion Conductor $La_{0.62}Li_{0.16}TiO_3$," *Journal of the American Chemical Society* **127** [10] 3491–3495 (2005).
62. Y. Inaguma, C. Liquan, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, and M. Wakihara, "High Ionic Conductivity in Lithium Lanthanum Titanate," *Solid State Communication* **86** [10] 689–693 (1993).
63. C. W. Ban, and G. M. Choi "The Effect of Sintering on the Grain Boundary Conductivity of Lithium Lanthanum Titanates," *Solid State Ionics* **140** [3–4] 285–292 (2001).
64. G. X. Wang, P. Yao, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, and H. K. Liu, "Structure Characteristics and Lithium Ionic Conductivity of $La_{(0.57-2x/3)}Sr_xLi_{0.3}TiO_3$ Perovskites," *Journal of Material Science* **35** [17] 4289–4291 (2000).
65. V. Thangadurai, A. K. Shukla, and J. Gopalakrishnan, "$LiSr_{1.650.35}B_{1.3}B'_{1.7}O_9$ (B = Ti, Zr; B' = Nb, Ta): New Lithium Ion Conductors Based on the Perovskite Structure," *Chemistry of Materials* **11** [3] 835–839 (1999).
66. K. Chen, M. Huang, Y. Shen, Y. Lin, and C. W. Nan, "Improving Ionic Conductivity of $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$ Ceramics by Introducing $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Sol into the Precursor Powder," *Solid State Ionics* **235** 8–13 (2013).
67. W. J. Kwon, H. Kim, K. N. Jung, W. Cho, S. H. Kim, J. W. Lee, and M. S. Park. "Enhanced Li^+ Conduction in Perovskite $Li_{3x}La_{2/3-x\square 1/3-2x}TiO_3$ Solid–electrolytes via Microstructural Engineering," *Journal of Materials Chemistry A* **5** [13] 6257–6262. (2017).
68. C. Hua, X. Fang, Z. Wang, and L. Chen, "Lithium Storage in Perovskite Lithium Lanthanum Titanate," *Electrochemistry Communications* **32** 5–8 (2013).
69. J. Yan, X. Liu, B. Li, J. Yu and B. Ding, "Mixed Ionic and Electronic Conductor for Li–Metal Anode Protection," *Advanced Materials* **30** [31] 1705105 (2018).
70. Y. Inaguma and M. Nakashima, "A Rechargeable Lithium–Air Battery Using a Lithium Ion–Conducting Lanthanum Lithium Titanate Ceramics as an Electrolyte Separator," *Journal of Power Sources* **228** 250–255 (2013).

강병우

- 2003–2009 메사추세츠 공과대학교 재료공학과 박사
- 2009–2011 메사추세츠 공과대학교 재료공학과 박사후 연구원
- 2011–2015 포항공과대학교 신소재공학과 조교수
- 2015–현재 포항공과대학교 신소재공학과 부교수

박희택

- 2009–2013 포항공과대학교 신소재공학과 학사
- 2013–현재 포항공과대학교 신소재공학과 석 · 박사

우승준

- 2011–2017 인하대학교 신소재공학과 학사
- 2017–현재 포항공과대학교 신소재공학과 석 · 박사

강민석

- 2013–2017 포항공과대학교 신소재공학과 학사
- 2017–현재 포항공과대학교 신소재공학과 석 · 박사

김아빈

- 2014–2018 부산대학교 재료공학부 학사
- 2018–현재 포항공과대학교 신소재공학과 석 · 박사