



LATP 내 비정상 입자성장이 이온 전도도에 미치는 영향

최형익^{a,b} · 한윤수^{b*}

^a고려대학교 신소재공학과, ^b한국세라믹기술원 세라믹종합솔루션센터

Effect of Abnormal Grain Growth on Ionic Conductivity in LATP

Hyungik Choi^{a,b} and Yoonsoo Han^{b*}

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea

^bCeramic Total Solution Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Republic of Korea

(Received December 13, 2023; Revised January 16, 2024; Accepted January 16, 2024)

Abstract This study investigates the effect of the microstructure of $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP), a solid electrolyte, on its ionic conductivity. Solid electrolytes, a key component in electrochemical energy storage devices such as batteries, differ from traditional liquid electrolytes by utilizing solid-state ionic conductors. LATP, characterized by its NASICON structure, facilitates rapid lithium-ion movement and exhibits relatively high ionic conductivity, chemical stability, and good electrochemical compatibility. In this study, the microstructure and ionic conductivity of LATP specimens sintered at 850, 900, and 950°C for various sintering times are analyzed. The results indicate that the changes in the microstructure due to sintering temperature and time significantly affect ionic conductivity. Notably, the specimens sintered at 900°C for 30 min exhibit high ionic conductivity. This study presents a method to optimize the ionic conductivity of LATP. Additionally, it underscores the need for a deeper understanding of the Li-ion diffusion mechanism and quantitative microstructure analysis.

Keywords: LATP, Spark Plasma Sintering, Abnormal grain growth, Ionic conductivity

1. Introduction

고체전해질은 전기화학적 에너지 저장 장치인 배터리의 핵심 구성 요소 중 하나로, 전통적인 액체 전해질과 달리 고체 상태의 이온 전도체를 말하며, 주로 고분자, 세라믹, 또는 복합 재료가 사용된다. 고체전해질은 Li 이온 등의 이온을 고체상태의 전해질을 통해 이동시키는 역할을 하며, 전극 간의 이온 전달을 가능하게 한다.

고체전해질의 장점은 안전성, 에너지 밀도 및 내구성의 향상에 있다. 고체전해질은 기본적으로 불연성이며, 액체 전해질이 갖는 누출 위험이나 화학적 불안정성을 완벽히 해결할 수 있다[1]. 또한, 분리막이 필요 없는 설계로 인해 전체 배터리의 크기와 무게를 줄일 수 있으며, 이는 높은 에너지 밀도를 가능하게 한다. 이러한 특성으로 인해 고체

전해질은 전고체 배터리(All Solid State Battery, ASSB)의 핵심 구성 요소이다.

고체전해질의 성능은 이온 전도도에 크게 의존하는데, 이는 전해질의 물리적 및 화학적 구조, 미세구조, 그리고 제조 과정에 의해 결정된다. 이온 전도도가 높은 전해질은 배터리의 성능을 크게 향상시킬 수 있기 때문에 전해질의 물성, 특히 이온 전도도에 영향을 미치는 요인을 이해하는 것은 전고체전해질의 개발과 배터리 기술의 발전에 중요하다.

세라믹 기반 전고체 전해질 중에서도 특히 중요한 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP)는 NASICON 구조를 가지며, 이 구조는 리튬 이온의 빠른 이동을 가능하게 한다[2, 3]. LATP의 이온 전도도는 산화물 기반의 다른 고체전해질에 비해 상대적으로 높고, 화학적 안정성과 좋은 전기화학적

- 최형익: 학생연구원, 한윤수: 책임연구원

*Corresponding Author: Yoonsoo Han, TEL: +82-10-7266-1629, FAX: +82-31-645-1492, E-mail: corundum69@kicet.re.kr

호환성을 가지고 있어, 다양한 전극 재료와의 결합에 용이하다[4]. LATP 전도도가 높은 이유는 P 중심 사면체(tetrahedron)와 Ti⁴⁺ 중심 팔면체(octahedron)로 구성된 결정 구조에 기인한다[5]. 이러한 장점은 LATP를 전고체 배터리, 특히 안전성과 에너지 밀도가 중요한 응용 분야의 연구자들에게 많은 주목을 받고 있다. 또한, 다른 산화물 기반 전고체 전해질인 LLZO(Li₇La₃Zr₂O₁₂)와 비교해 보면, LATP는 상대적으로 낮은 소결 온도와 짧은 소결 시간을 필요로 하는데, 이는 제조 과정을 단순화시키고, 생산 비용을 낮추는 장점으로 작용한다.

비정상 입자 성장(Abnormal Grain Growth, AGG)은 재료 과학에서 중요한 현상 중 하나로, 일부 입자들이 다른 입자들에 비해 과도하게 커지는 현상을 의미한다. 이는 특히 세라믹과 고 용점 금속 소재의 소결 과정에서 주로 관찰되며, 물질의 미세구조에 큰 영향을 미친다. AGG는 재료의 기계적, 전기적, 그리고 열적 성질에 부정적인 영향을 줄 수 있으며, 특히 산화물 기반 고체전해질에서 이온 전도도에 큰 영향을 줄 수 있다[6]. AGG는 일반적으로 소결 온도, 소결 시간, 화학적 조성, 그리고 초기 분말 입자 크기 등의 요인에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 한편, AGG를 억제하기 위해 다양한 접근 방법이 시도되었다. 예를 들어, 세라믹에서는 입자 크기 분포의 최적화, 첨가제의 사용, 그리고 열처리 조건의 조절을 통해 AGG를 줄이는 연구가 진행되었으며, 첨가제의 사용은 세라믹의 소결 과정에서 AGG를 억제하는 데 매우 효과적인 방법으로 알려져 있다.

본 연구에서는 LATP 고체전해질 소결 시편의 미세구조에서 관찰되는 AGG가 고체 전해질의 이온전도도에 어떤 영향을 주는지 확인하였다. Li 이온 휘발에 의한 조성변화와 기공에 의한 영향을 최소화하기 위해서, Spark Plasma Sintering(SPS)를 이용해, 저온 소결 및 가압 치밀화를 진행했으며, 소결 조건을 달리하여 여러가지 미세구조를 가진 시편을 제조하였다[7, 8]. 얻어진 시편은 미세구조 관찰과 함께 이온전도도 측정을 통해, LATP 고체전해질의 미세구조와 이온전도도 사이의 관계를 확인하였다.

2. Experimental Procedures

본 연구에서 사용되는 LATP(Lithium Aluminum Titanium Phosphate, Sigma Aldrich, USA)는 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ 조성을 가진다. LATP 시편의 이온전도도 측정을 위한 시편 제작 과정은 그림 1에 정리하였다. 먼저 시편 제작을 위해 LATP 분말 2g을 직경 20 mm의 원통형 흑연 몰드에 넣은 뒤 방전 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering, SPS, FCT group, Germany) 장비의 상하 펀치에 고정하였다.

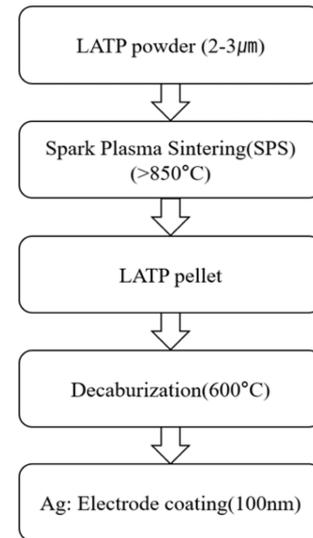


Fig. 1. Flow chart of specimen preparation process.

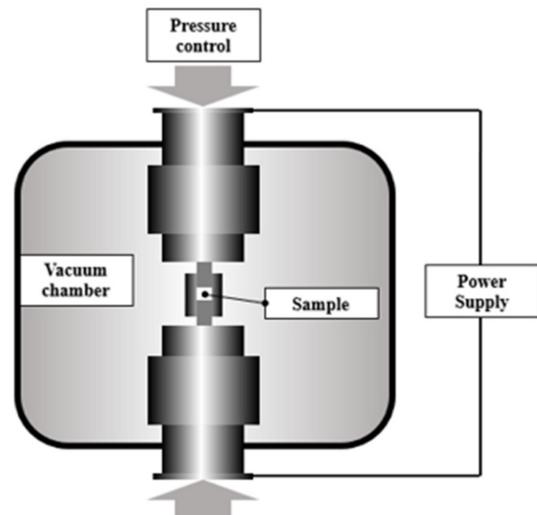


Fig. 2. Schematic of the spark plasma sintering process.

그림 2는 SPS장비 챔버 내 프레스 구조에 대한 그림이다. SPS장비 상하부 펀치 사이에 몰드를 고정한 후 850°C, 900°C, 950°C에서 30 MPa 가압 소결을 진행하였다. 소결 분위기는 진공(< 0.5 torr)이었으며, 승온 속도는 100°C/min으로 소결 시간은 온도별로 각각 15분, 30분, 60분으로 진행하여 총 9종의 시편을 제작하였다. 기존 열간 가압 소결(Hot press sintering) 방식과 SPS의 중요한 차이점 중 하나는 승온 속도이다. SPS의 경우 100°C/min 이상으로 빠른 승온이 가능하기 때문에 입자성장이 일어나기 전에, 높은 치밀화가 가능하다[9]. 또한 소결 후 챔버 내부 강제 냉각이 진행되어 잠열에 의한 미세구조 변화나 원하지 않은 Li 휘발을 최소화할 수 있다. 소결 공정 중 카본 침투로 인해 오염된 시편은 상압 전기로(Han tech, Korea)에서 600°C, 5분 유지하여, 시편에 침투된 카본을 제거하였다.

소결된 시편의 파단면을 관찰하기 위해, 전계 방사형 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM, Jeol, Japan)을 사용하였으며, 얻어진 파단면 이미지를 통해 입자 크기 및 AGG 발생 여부를 관찰하였다.

이온전도도 측정을 위해 카본이 제거된 LATP 시편은 직경 20 mm, 두께 2 mm 크기로 가공하였고, 시편 양면에 전자 빔 증착기(E-Beam Evaporator, ULTECH, Korea)를 활용하여 Ag 전극을 1 A/sec의 속도로 100 nm 두께를 가지도록 코팅 하였다.

코팅을 완료 후 LATP 시편의 이온전도도 측정을 위한 임피던스 분석을 진행하였다. 교류(AC) 전압 인가가 가능한 전기 테스터기(Solartron 1296A, UK)에 전극이 코팅된 시편 양면을 팁으로 고정하였다. 또한 주파수 측정이 가능한 Impedance analyzer(Solartron SI1260, UK)에 연결한 후, 실온에서 0.1 V의 AC 전압에서 1 Hz에서 10 MHz까지 주파수를 변화시키는 조건으로 진행하였으며, 임피던스 스펙트럼(Nyquist plot)의 결과는 Solartron에서 제공한 "SMART" 소프트웨어를 이용해 얻었다. 이온전도도는 저항(R), 전극 넓이(A), 시편 두께(l)를 측정 후, $\sigma = 1 / (R \times A)$ 식에 대입하여 계산하였다.

3. Results and Discussion

그림 3은 LATP 원료 분말의 SEM 이미지이다. 입자는 파단면을 가진 것으로 보아, 고상합성 후 기계적 미분화한 것으로 추정된다. 분쇄한 분말이므로 입도 분포는 매우 넓은 것으로 생각되며, 입도의 평균 크기는 약 2~3 μm 이다. 저 배율 이미지(Figure 3 (a))를 관찰해 보면, 미 분쇄에 의한 강한 응집체가 가끔 관찰된다. 일반적으로 AGG가 발생하는 조건은 초기 분말의 입자가 작아, 입성장 구동력이 크고, 입계가 원자적으로 평평하여 입계의 이동도가 낮아 대부분의 입자들의 성장이 억제된 경우이다. 본 실험에서 사용한 LATP의 경우 분쇄한 분말이므로 분말 크기에 의

한 소결 구동력은 크지 않아 보이나, 고배율 이미지(Figure 3 (b))를 보면, 분말은 구형의 형상을 가지지 않고, 이방성이 큰 물질의 분말처럼 원자적으로 평평한 면이 관찰된다.

그림 4는 850°C에서 소결한 시편의 파단면 이미지이다. 미세연마와 에칭을 통한 시편 제작으로 미세구조를 확인하는 것이 일반적이나, LATP의 경우 수화반응이 심해 미세연마가 어렵기 때문에, 파단면을 통한 미세구조 관찰을 하였다. 그림 4 (a)는 850°C에서 15분 소결한 시편의 미세구조인데, 아직 입자성장이 크게 일어나지 않았다. 그림 4 (b)는 850°C에서 30분 소결한 시편의 미세구조이며, 15분 소결한 시편의 미세구조와 크게 차이가 나 보이지 않는다. 그림 4 (c)는 850°C에서 60분 소결한 시편의 미세구조이다. 부분적으로 큰 입자가 눈에 띄기는 하나, 전체적인 입자 분포는 정상 입자 분포에 가까우며, 특이한 점을 찾을 수 없다.

그림 5 (a)는 900°C에서 15분 소결한 시편의 파단면 이미지인데, 850°C에서 15분 소결한 시편과 비교해 보면, 입자 크기는 큰 차이가 나지 않으며, 아직 입자성장이 크게 일어나지 않았다. 그림 5 (b)는 900°C에서 30분 소결한 시편의 미세구조이다. 큰 입자들과 작은 입자들이 혼재되어 있으며, AGG가 발생하는 LATP 소결체의 전형적인 미세구조를 보인다. AGG에 의한 거대입자는 파괴 시 입내파괴를 일으키며, 입자 내부로 파단면이 생기기 때문에, 파단면 분석에서도 그 존재가 뚜렷하게 구분된다. 그림 5 (c)는 900°C에서 60분 소결한 시편의 미세 구조이다. 대부분 AGG가 마무리되어 큰 입자만 확인되며, 대부분의 파단면은 입내파괴로 확인된다.

그림 6 (a)는 950°C에서 15분 소결한 시편의 미세구조인데, 850°C나 900°C에서 15분 소결한 시편과 비교해 봐도 입자 크기는 큰 차이가 나지 않는다. 주어진 실험조건에서는 온도에 상관없이 소결 시간이 15분인 경우는 치밀화만 진행되고, 입자성장은 초기 단계라 평균 입자 크기가 크게 차이 나지 않는 것으로 추정된다. 그림 6 (b)는 950°C

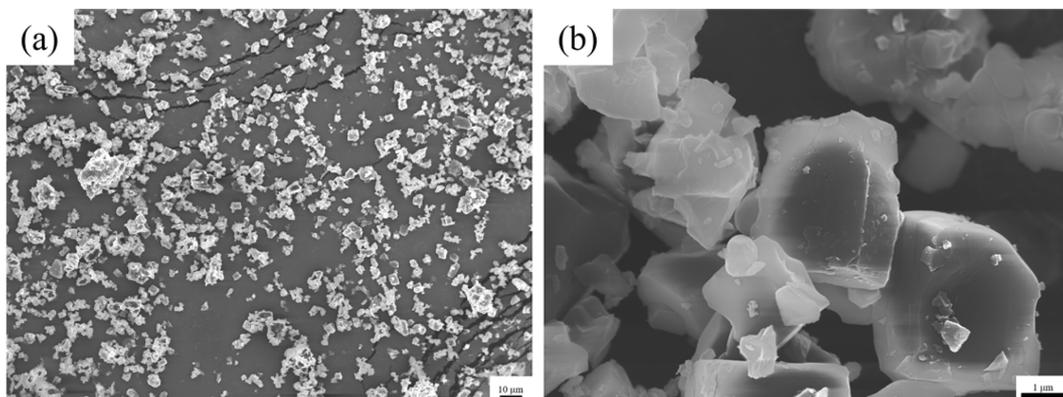


Fig. 3. SEM image of as-received LATP powder. (a) X500 (b) X10,000.

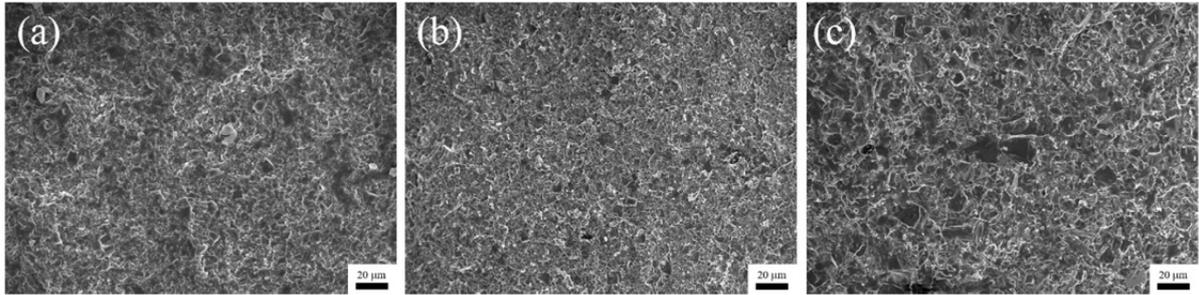


Fig. 4. SEM micrographs of fractured surface of specimen sintered at 850°C for (a) 15 min, (b) 30 min, and (c) 60 min.

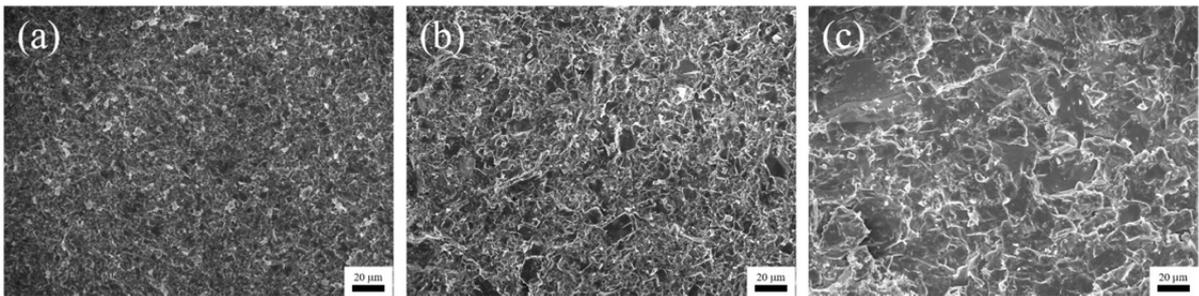


Fig. 5. SEM micrographs of fractured surface of specimen sintered at 900°C for (a) 15 min, (b) 30 min, and (c) 60 min.

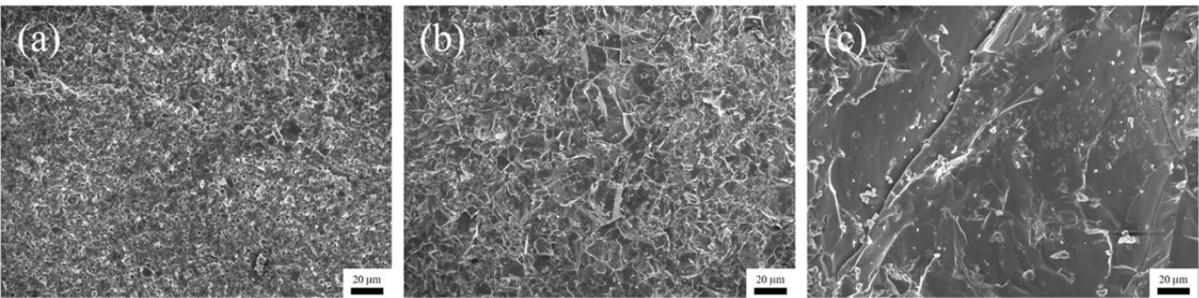


Fig. 6. SEM micrographs of fractured surface of specimen sintered at 950°C for (a) 15 min, (b) 30 min, and (c) 60 min.

에서 30분 소결한 시편의 미세 구조인데, 900°C에서 30분 소결한 시편과 유사한 미세구조를 보이나, 큰 입자들의 빈도수가 더 많이 확인된다. 그림 6 (c)는 950°C에서 60분 소결한 시편의 미세구조인데, 다른 시편의 미세구조와는 다르게 매우 큰 비정상 입자만 확인된다. 입자 내부에도 갇힌 기공들이 많이 관찰되며, 이는 입자성장이 활발하게 일어남에 따라 입계의 빠른 이동에 의한 기공 포획으로 추정된다.

준비된 시편에 대한 이온전도도를 계산하기 위해서 나이퀴스트(Nyquist) 플롯을 실험적으로 얻어 그림 7에 나타내었다. 임피던스 분광법은 명확하게 나이퀴스트 플롯에서 하나의 반원만을 보여주는데 고주파에서의 x축과 플롯의 교차점은 대부분 벌크 저항으로 간주되지만 이 가정은 벌크 및 입계의 공진 주파수가 충분히 다른 경우에만 유효하다[10]. 그렇지 않으면 해당 반원은 겹쳐져 명확하게

분리되지 않는다. 그림 7의 (c)의 고주파에서 반원 피팅이 벗어난 현상을 나타내고 있다. 이는 벌크 및 미세 구조 정도의 공진 주파수가 서로 겹쳐져 있을 수 있기 때문에, 반원 피팅의 고주파 교차점을 순수한 벌크 전도로 해석하는 것은 문제가 될 수 있다. 그러므로, 이온전도도는 나이퀴스트 플롯과 x축 간 저주파에서의 교차점(저항, R)을 통해 결정된다. 또한 이온전도도는 저항 값의 크고 작음만이 아닌 시편 전극 증착 시 전극의 넓이 및 시편의 두께에 영향을 받게 된다.

나이퀴스트 플롯에서 얻어진 저항 값과 각각의 시편에 대해 크기 정보를 통해 이온전도도를 계산하여, 표 1에 정리하였다. 850°C에서 소결한 시편의 경우 소결 시간에 따라 큰 변화를 보이지 않으며, 모두 10^{-5} S/cm 수준의 이온전도도 값을 보인다. 900°C에서 소결한 시편의 경우, 소결 시간에 따라 큰 변화를 보이는데, 소결시간이 15분, 60분

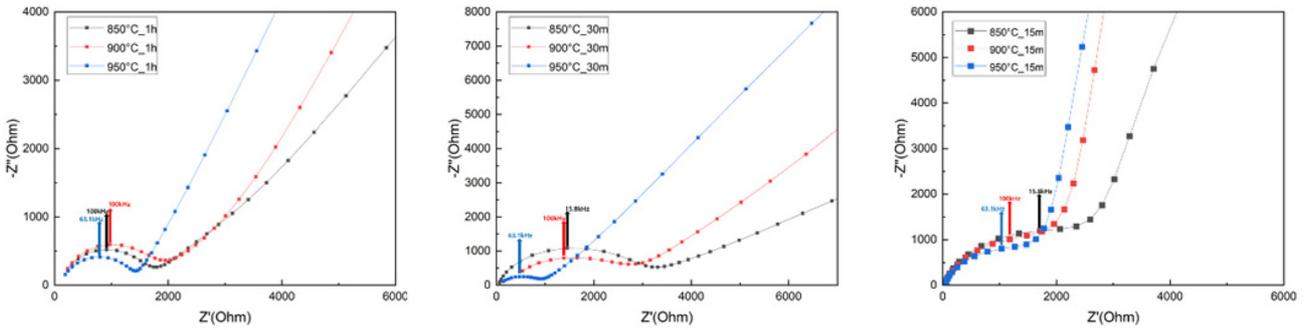


Fig. 7. Nyquist plots for samples sintered for (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min at various temperatures: 850°C, 900°C, 950°C.

Table 1. Ionic conductivity of LATP from 850°C to 950°C

| 소결온도 | 소결시간 | 15min | 30min | 60min |
|-------|------|----------------|----------------|----------------|
| 850°C | | 5.079E-05 S/cm | 3.664E-05 S/cm | 6.294E-05 S/cm |
| 900°C | | 4.976E-05 S/cm | 2.252E-04 S/cm | 6.369E-05 S/cm |
| 950°C | | 6.238E-05 S/cm | 1.177E-04 S/cm | 8.336E-05 S/cm |

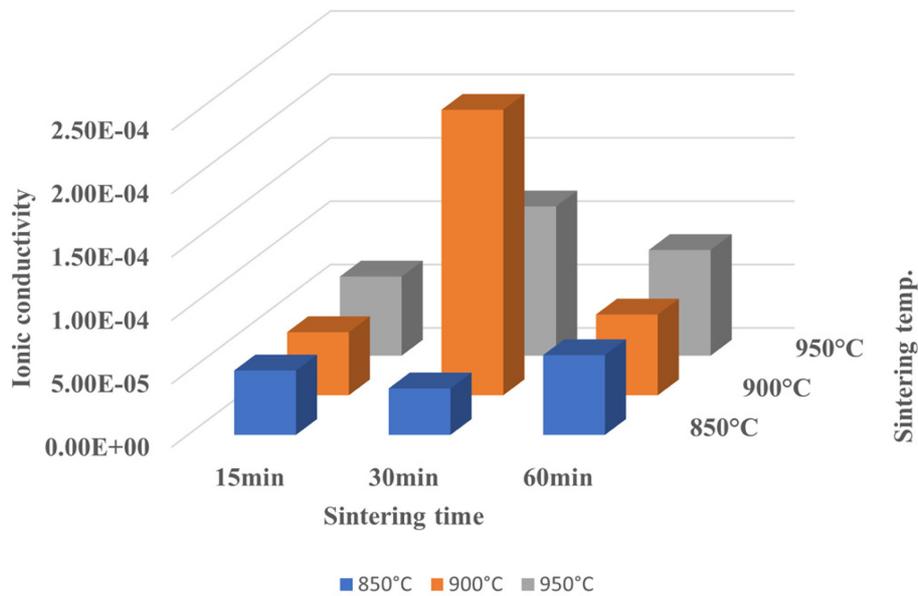


Fig. 8. Ionic conductivity plot showing dependence on sintering temperature and times. Note that the maximum ion conductivity occurs at a sintering temperature of 900°C and the sintering time of 30 mins.

인 경우 10^{-5} S/cm 수준의 이온전도도를 보이는 반면, 소결시간이 30분인 경우는 10^{-4} S/cm 수준의 향상된 이온전도도 값을 보인다. 마지막으로 950°C에서 소결한 시편의 경우도 소결 시간에 따른 이온전도도의 변화는 900°C에서 소결한 시편과 유사하게 소결 시간이 15분, 60분인 경우 10^{-5} S/cm 수준의 이온전도도를 보이고, 소결 시간이 30분인 경우는 10^{-4} S/cm 수준의 향상된 이온전도도 값을 보이나 그 변화량은 급격하지 않다.

직관적으로 경향성을 파악하기 위해서 표 1을 도식화하여 그림 8에 나타내었다. 소결시간이 15분인 경우, 소결온

도가 증가함에 따라 이온전도도는 점진적으로 증가함을 보이며, 소결시간이 60분인 경우에도 유사한 경향을 보인다. 하지만, 소결시간이 30분인 경우, 소결온도가 900°C인 조건에서 급격한 이온전도도 상승이 확인되는데, 이는 그림 4, 5, 6에서 보이는 미세구조 변화와 관련이 있어 보인다.

Zhang에 의한 분자동력학적 계산 결과에 의하면, LATP 결정에서 Li 이온이 상호협력적 이동(cooperative migration) 메커니즘에 의해 확산하며, 이 메커니즘을 통해 가장 원활히 움직일 수 있는 결정학적 방향은 c축이고, 지그재그 형태로 위치한 Li 자리를 공유하면서 이동을 한다[11]. 이는

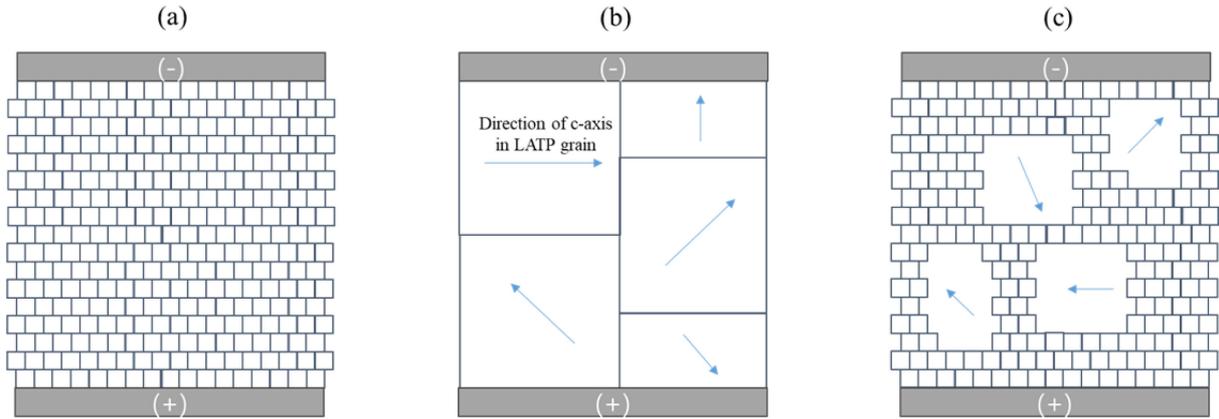


Fig. 9. Schematics of Li migration path in the microstructure with (a) small grains, (b) large grains, and (c) bimodal distributed grains.

다결정 LATP에서 각각의 입자를 하나의 단결정으로 가정을 하면, 전극에 의한 전계 방향과 입자의 c축과의 상호관계에 따라 이온전도도가 영향을 받을 수 있다는 의미이다. LATP 소결체의 입자가 작을 경우, 전극 사이에 존재하는 입자의 숫자는 많기 때문에, 입자들의 결정학적 방향이 무작위인 것을 고려하며, Li 이온의 확산속도가 c축방향으로 가장 빠르다는 사실은 큰 의미를 지니지 못한다. 하지만, 소결 중에 일어나는 입자성장에 의해서 입자가 커지는 경우, 전극 사이에 존재하는 입자의 결정학적 방향은 완전한 무작위가 아니며, 이러한 조건이 이온전도도에 영향을 줄 것으로 예상된다. 또한 LATP에서 Li의 확산경로 중에 고려해야 할 것은 입계(grain boundary)이다. 고온에 존재하는 대부분의 다결정 소결체에서 입계 구조의 느슨함에 기인하여, 이중 원자의 빠른 확산 경로로 작용한다. 하지만, 상온에서 전계에 의한 확산의 경우, Zhang이 제안한 모델에 의하면, Li 이온은 상호협력에 의해 완전한 결정구조 내부에서 이동을 하기 때문에, 결정성이 파괴된 입계에서의 이동은 입내에서 보다 원활하지 않다[11].

그림 9는 앞에서 제시한 미세구조를 3가지로 분류한 것이다. 그림 9 (a)는 평균 입경이 작은 미세구조이고, 그림 9 (b)는 AGG가 진행되는 bimodal 분포를 가지는 미세구조이며, 그림 9 (c)는 평균 입경이 큰 미세구조이다. 이러한 미세구조를 가진 시편을 통과하는 Li 이온의 경로를 설명하기 위해, 세 가지 가정을 하였다. 첫번째 가정은 상온에서 Li 이온의 확산계수는 LATP의 결정학적 c축방향이 매우 큰 반면, LATP 입자내에서 결정학적으로 다른 방향의 Li 이온의 확산이나 입계를 따라가는 Li 이온의 확산은 무시할 정도로 작다는 것이다. 두번째 가정은 Li이온이 완벽한 결정구조 내부에서 hopping 메커니즘에 의해 이동하므로 결정성이 파괴된 입자와 입자사이의 계면을 통과하는 것은 높은 활성화 에너지가 필요하기 때문에 Li 이온의 이동에 방해가 된다는 것이다. 세번째 가정은 인접한

입자들이 결정학적 방향성이 일정각도 이내로 유지되어야 Li이온의 이동이 가능하다는 것이다. 세개의 가정을 근거로 제시된 Li 이온의 미세구조내 이동 메커니즘은 다음과 같다. 그림 9 (a)와 같은 미세구조를 통해 시편 하단의 (+) 전극에서 출발한 Li 이온이 상부의 (-)전극에 도달하기 위해서는 수십 개의 입자와 입계를 통과해야 한다. 입자들의 결정학적 방향의 두 전극 사이에 존재하는 전계의 방향에 대해 무작위이므로 Li 이온이 이동 통로가 되는 입자들의 c축 또한 전계에 대해 무작위의 방향성을 가진다. 두 전극 사이에는 많은 수의 입자들이 존재하며, 무작위적으로 인접한 입자의 결정학적 방향의 연관성도 다양하기 때문에 입자들의 결정학적 방향은 이온 전도도에 큰 영향을 주지 못하며, 차라리 Li 이온들이 수직으로 통과해야 할 입계의 숫자가 전체 이온전도도에 더 큰 영향을 준다. 이러한 상황에서는 입자의 크기가 커질수록 시편 전체의 이온전도도는 증가하리라 예측된다.

반면, 입자가 일정 크기 이상으로 커지는 경우가 그림 9 (b)이다. 이 경우는 통과해야 할 입계의 수가 감소하기 때문에 이온전도도가 그림 9 (a)보다 크지만, 인접한 입자의 결정학적 방향이 크게 차이 나면, Li 이온의 이동통로인 c축의 연결이 원활하지 않으므로 이온전도에는 불리하다. 이러한 인접한 입자의 결정학적 부정합에 의한 이온전도는 입자의 크기가 커질수록 불리하다. 한편, 그림 9(c)는 작은 입자와 큰 입자가 혼재되어 있는 이중분포(bimodal distribution)인데, 이 경우는 입자가 커지는 경우에도 큰 입자 주변에 작은 입자들이 존재하기 때문에 그림 9 (b)에서와 같이 인접한 입자 사이의 결정학적 방향 관계가 크게 중요하지 않다. 즉, Li 이온들이 큰 입자 내부의 c축을 따라 이동하다가 인접한 입자로 건너갈 때, 인접한 입자가 큰 입자인 경우, 결정학적 방향성이 맞지 않으면, Li 이온이 입계에서 정체되지만, 인접한 입자가 작은 경우, 여러 가지 대체 경로가 존재하므로, 비록 입계를 건너야 하는

활성화 에너지가 필요하더라도 Li 이온이 입계에서 정체 되지는 않는다.

이렇게 3가지 가정을 근거로 한 Li 이온 이동 메커니즘은 본 연구에서 제조된 시편의 미세구조와 이온전도도 경향을 설명하는데 도움이 된다. 그림 4의 850°C에서 소결된 시편이 미세구조는 소결 시간과 관계없이 그림 9(a)의 미세구조와 유사하며, 소결 시간에 따라 입자 성장이 크지 않기 때문에 이온전도도도 크게 변하지 않으며, Li 이온의 이동 경로에 많은 입계가 존재하기 때문에 제조된 시편 중에 가장 낮은 이온전도도를 보인다. 그림 5 (a)와 그림 6(a)의 900°C와 950°C에서 15분 소결한 시편은 850°C에서 소결된 시편과 동일하게 입자성장이 크지 않아, 낮은 이온전도도를 보인다. 그림 5(c)와 그림 6(c)는 그림 9 (b)의 미세구조와 유사한 모습을 보이는데, 입자의 크기가 커서 Li 이온의 전도도가 급격하게 증가할 것 같지만, 앞에서 설명한 인접한 입자의 결정학적 방향의 부정합에 의해 급격한 증가가 관찰되지 않는다. 이와는 대조적으로, 그림 5(b)와 그림 6(b)는 그림 9 (c)와 유사한 이중분포를 보이는데, 이 경우 큰 입자에 인접한 입자들이 여러 개의 작은 입자들로 이루어져 있어, Li⁺ 이온 이동의 우회 경로가 존재하므로 가장 높은 이온전도도를 보일 것으로 예상되며, 이는 실험적인 측정치와 일치한다.

다만, 이러한 주장은 정성적인 것이며, 보다 명확한 결론을 위해서는 입자 내부의 c축 방향의 Li이온 확산계수, 입계를 따라가는 경로의 Li이온 확산계수, 입계를 통과하는 Li 이온의 활성화 에너지를 고려하고, 여러가지 미세구조에 기반으로 시뮬레이션을 통한 검증이 필요하다. 또한, 수화반응에 의한 미세 단면 이미지를 얻는데 어려움이 있어, 입자의 크기 분포를 정량화 할 수 없는 파단면 분석을 했기 때문에 이 부분에도 추가적인 노력이 필요하다. 마지막으로 소결 중에 발생할 수 있는 Li 휘발에 의한 조성의 변화 등도 이온전도도에 영향을 줄 수 있지만, 본 연구에서는 이에 대한 언급은 하지 않았다.

4. Conclusion

본 연구에서는 LATP 소결체의 비정상 입자성장(AGG) 거동이 이온전도도에 미치는 영향을 조사하였다. 소결 온도와 시간에 따라서 LATP의 미세구조가 달라지며, 이는 이온전도도에 중요한 영향을 미치는 것으로 보이는 데, 특

히, 이중분포를 가진 900°C에서 30분 동안 소결한 시편이 다른 조건들과 비교하여 뛰어난 이온전도도를 보였다. 또한, Li 이온의 확산 메커니즘은 입자 크기, 입자의 크기 분포, 인접한 입자들의 결정학적 정합성 등에 의해 영향을 받는 것으로 추정되며, 이런 관점에서 큰 입자는 이온전도도에 부정적인 영향을 줄 수 있음이 예상된다. 명확한 결론을 위해, 이온전도도에 영향을 미치는 요소들에 대한 추가적인 정량적 분석이 필요한데, 특히 입자 내부와 입계를 따라 이동하는 Li 이온의 확산계수와 Li가 입계를 통과하는데 필요한 활성화 에너지에 대한 더 깊은 조사가 필요하다고 생각된다. 수화 반응으로 인한 미세구조 분석의 어려움과 Li 휘발에 의한 조성 변화를 고려하지 않은 점은 본 연구에서 미진한 부분이며, 이러한 요소들도 이온전도도에 영향을 미칠 수 있다고 생각된다.

Acknowledgement

이 연구는 2023년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(RS-2023-00243593).

References

- [1] Q. Ma, Q. Xu, C.-L. Tsai, F. Tietz and O. Guillon: *J. Am. Ceram. Soc.*, **99** (2016) 410.
- [2] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi: *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 1023.
- [3] P. Knauth: *Solid State Ionics*, **180** (2009) 911.
- [4] R. DeWees and H. Wang: *ChemSusChem*, **12** (2019) 3713.
- [5] G. Y. Adachi, N. Imanaka and H. Aono: *Adv. Mater.*, **8** (1996) 127.
- [6] T. Hupfer, E. C. Bucharsky, K. G. Schell and A. Senyshyn, M. Monchak, M. J. Hoffmann and H. Ehrenberg: *Solid State Ionics*, **288** (2016) 235.
- [7] K. Yamazaki, S. H. Risbud, H. Aoyama and K. Shoda: *J. Mater. Process. Technol.*, **56** (1996) 955.
- [8] M. Omori: *Mater. Sci. Eng.*, A287 (2000) 183.
- [9] Z. A. Munir, U. A. Tamburini and M. Ohyanagi: *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 763.
- [10] E. C. Bucharsky, K. G. Schell, A. Hintennach and M. J. Hoffmann: *Solid State Ionics*, **274** (2015) 77.
- [11] B. Zhang, Z. Lin, H. Dong, L.-W. Wang and F. Pan: *J. Mater. Chem. A*, **8** (2020) 342.