

질화 처리된 LATP 고체 전해질의 알칼라인 용액 내에서의 내화학 특성 개선 연구

성지영^{1,2} · 이종원¹ · 임원빈³ · 김성수^{2,*} · 정규남^{1,*}

¹한국에너지기술연구원 에너지효율연구본부, ²충남대학교 에너지과학기술대학원, ³전남대학교 신소재공학부

(2015년 3월 12일 접수 : 2015년 3월 31일 수정 : 2015년 3월 31일 채택)

Nitrided LATP Solid Electrolyte for Enhanced Chemical Stability in Alkaline Media

Ji Young Seong^{1,2}, Jong-Won Lee¹, Won Bin Im³, Sung-Soo Kim^{2,*}, and Kyu-Nam Jung^{1,*}

¹Energy Efficiency Research Division, Korea Institute of Energy Research (KIER)

²Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University

³School of Materials Science and Engineering, Chonnam National University

(Received March 12, 2015 : Revised March 31, 2015 : Accepted March 31, 2015)

초 록

본 연구에서는 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질($\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, LATP)의 알칼라인 용액 내에서의 화학적 안정성을 증가시키기 위하여, 고체 전해질 표면을 질화 공정 처리를 통해 개질하였다. LATP 고체 전해질의 화학적 안정성 및 전기화학 특성과 관련된 고체 전해질 표면 형상 및 구조 특성 등을 X-선 회절법, X-선 광전자 분광법, 주사 전자 현미경 및 임피던스 측정을 통하여 분석하였다. 질화 처리된 LATP 시료를 30일간 알칼라인 용액에 담지하여, 표면 처리하지 않은 시료와 비교시 향상된 화학적 안정성을 나타냈으며, 이를 하이브리드 리튬-공기 전지에 적용하여 비교시 개선된 충방전 분극 및 효율 특성을 보였다. 이러한 결과를 바탕으로 질화 처리 공정을 통한 표면 개질은 알칼라인 용액 내에서의 세라믹 고체 전해질의 화학적 안정성을 증가시키는데 효과적으로 도움이 될 것으로 판단된다.

Abstract : In the present work, to increase the chemical stability of the lithium-ion-conducting ceramic electrolyte ($\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, LATP) in the strong alkaline solution, the surface of LATP was modified by the nitridation process. The surface and structural properties of nitride LATP solid electrolyte were characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectrometer and scanning electron microscopy and ac-impedance spectroscopy, which were correlated to the chemical stability and electrochemical performance of LATP. The nitrided LATP immersed in the alkaline solution for 30 days exhibits the enhanced chemical stability than the pristine LATP. Moreover, a rechargeable hybrid Li-air battery constructed with the nitrided LATP solid electrolyte shows considerably reduced discharge-charge voltage gaps (enhanced the round-trip efficiency) in comparison to the cell constructed with pristine LATP, which indicate that the surface nitridation process can be the efficient way to improve the chemical stability of solid electrolyte in alkaline media.

Keywords : Li^+ -conducting solid electrolyte, Nitridation process, Hybrid Li-air battery, Chemical stability in alkaline solution

*E-mail: mitamire@kier.re.kr, kimss@cnu.ac.kr

1. 서 론

최근 주요 국가들은 경제 성장과 온실가스 감축이라는 두 가지 큰 목표를 위해 특성에 맞는 에너지·기후변화 대응 분야의 신성장동력 창출에 주력하고 있으며, 현재 직면하고 있는 에너지 문제 해결을 위해 에너지의 효율적 이용을 위한 에너지저장 기술 개발이 활발히 진행 중이다. 현재의 리튬이온전지 기술보다 더 고에너지밀도이고 친환경적, 경제적 그리고 높은 안정성을 가지는 차세대 리튬전지 기술로, 최근 대기 중의 산소를 활물질로 사용하는 리튬-공기 전지(Lithium-air battery) 기술 개발에 대한 관심과 노력이 높아지고 있다.¹⁻⁴⁾

리튬-공기 전지는 사용하는 전해질에 따라 크게 구분이 가능하며, 유기계 전해질을 사용하는 리튬-공기 전지는 전지 구조가 간단하고, 고에너지밀도화가 가능한 장점을 지니고 있다. 다만, 주요 반응 생성물인 Li_2O_2 가 유기계 전해질에 용해가 되지 않고, 방전이 진행됨에 따라 공기극에 쌓여 기공을 막는 문제로 방전 용량이 저하되고, 효율 및 수명 특성이 열화되는 문제점이 있다. 수계 전해질을 사용하는 리튬-공기 전지 시스템의 경우 전지 구조가 복잡하고, 에너지밀도가 유기계 전해질 시스템보다 낮은 단점을 지나, 반응 생성물인 LiOH 는 수계 전해질에 용해가 되어 공기극 기공이 막히는 문제가 발생하지 않아, 높은 가역성 및 수명을 갖는 특징을 지닌다.^{3,4)}

수계 전해질 기반 리튬-공기 전지의 경우, 리튬 음극과 수계 전해질간 직접적인 접촉을 막기 위해, 일반적으로 고체전해질 및 유기계 전해질을 동시에 사용하는 하이브리드 형식의 셀을 구성하여 사용한다. 일본 Yamamoto 교수 연구팀은 OHARA사에서 개발한 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (LATP) 무기 고체전해질을 사용하여 수계 전해질과 리튬 금속간의 직접 접촉을 막은 하이브리드형 리튬-공기 전지 구조를 선보였으며, 이후 많은 연구자들에 의해 유사한 구조의 셀 개발이 이루어졌다.⁵⁻¹¹⁾ 리튬과 직접 접촉시 쉽게 환원되는 LATP 고체전해질 보호를 위해, 고분자, 무기막, 유기 전해액 등을 중간층(interlayer)으로 사용하였으며, 수계 전해질로는 LiOH 기반의 염기성 용액, 초산, 인산염 기반의 산성 용액 및 LiCl 기반의 중성 용액 등이 적용되어 왔다.⁵⁻¹¹⁾

LATP 고체전해질은 일반적으로 강산성 및 강염기성 용액에서의 화학적 안정성이 부족하여, 수계 전해질에 장시간 노출시 부식 등이 일어나, 고체전해질 구조가 파괴되며 리튬 이온 전도특성이 저하되는 것으로 알려져 있다.^{12,13)} 따라서 하이브리드 리튬-공기 전지 기술의 내구성 및 충방전 수명 향상을 위해, 중성의 pH

를 갖으며, 높은 이온 전도성을 갖는 신규 수계 전해질 기술 개발과 함께, 고체전해질 소재의 화학적 안정성을 향상시킬 수 있는 기술 개발이 필요한 상황이다. 본 연구에서는 세라믹 고체전해질의 알칼라인 전해질 내에서의 화학적 안정성을 향상시키기 위해 LATP를 질화 처리하여 표면 개질을 수행하였다. 표면 개질된 LATP 고체전해질을 장시간 알칼라인 용액 내에 담지 후 구조 및 전기화학 특성을 분석하였으며, 하이브리드 리튬-공기 전지 셀에 적용하여 질화 처리된 LATP 고체전해질의 화학적 안정성 향상 여부를 확인하였다.

2. 실험

고체전해질은 OHARA사의 상용 LATP 박막($\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, 두께 약 $180\ \mu\text{m}$)을 구매하여 사용하였다. 질화 공정을 통한 고체전해질 표면 개질을 위해 암모니아(NH_3) 기체 분위기 하에서 700°C , 1 시간 열처리를 수행하였다. 편의상 질화 처리를 하지 않은 LATP 시료를 P-LATP, 질화 처리를 한 시료를 N-LATP로 명명하였다. 고체전해질 구조 및 표면 형상은 XRD (X-ray diffraction), XPS (X-ray photoelectron spectrometer), SEM (scanning electron microscopy) 등을 이용하여 분석하였다.

LATP 고체전해질의 이온전도도 측정을 위해, LATP 박막 양면에 스퍼터(sputter)를 통하여 Au를 코팅하여 대칭셀을 제작 후 임피던스(ac-impedance spectroscopy) 측정을 수행하였다. 1 MHz에서 1 Hz 주파수 범위에서 $5\ \text{mV}_{\text{rms}}$ 크기의 교류 전압을 인가하여, 다양한 온도($30^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$)에서 측정하였다.

하이브리드 리튬-공기 전지는 리튬 음극, 유기계 전해질, LATP 고체전해질, 수계 전해질 및 Pt 전극으로 구성하였다. 하이브리드 셀의 보호 음극(protected anode)은 글로브 박스 내에서 구리 전류 집전체 위에 리튬 포일, EC/DMC (1 M LiPF_6) 용액이 담지된 분리막 (Celgard 3501) 및 LATP 고체전해질을 차례로 적층하고, Al 파워치로 밀봉하여 제작하였고, 수계 전해질과 접촉을 위해 $1\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$ 크기로 창을 만들어 LATP 고체전해질을 노출하였다. 수계 전해질로는 1 M LiNO_3 및 0.5 M LiOH 가 용해된 염기성 (pH 약 11.5) 용액을 사용하여 노출된 LATP 표면과 맞닿게 셀을 구성하였고, Pt 메쉬 전극을 공기극으로 적용하고, 수계 전해질 내로 산소 기체를 퍼지하였다. 하이브리드 리튬-공기 전지 셀의 전기화학 성능은 $0.01\ \text{mA cm}^{-2} \sim 0.5\ \text{mA cm}^{-2}$ 범위의 일정 전류 밀도를 인가하여 충방전 및 분극 특성 평가를 수행하였고, 1 MHz에서 0.1 Hz 주파수 범위에서 임피던스를 측정하여 그 거동을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

질화 처리 공정을 통한 LATP 고체 전해질의 미세 구조 변화를 확인하기 위해, XRD 분석을 수행하였다. Fig. 1은 표면 개질을 수행한 N-LATP 시료와, 표면 개질을 수행하지 않은 P-LATP 고체 전해질 시료 두 경우의 XRD 분석 결과로써, 두 고체 전해질 시료 모두 NASICON 구조의 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS #35-0754)상과 불순물상인 AlPO_4 (JCPDS #31-0028)로 구성된 것을 확인할 수 있었으며, XRD 결과로부터 구한 격자 상수는 $a=b=8.49 \text{ \AA}$, $c=20.80 \text{ \AA}$ 으로 기존 문헌에 보고한 값과 거의 일치함을 확인하였다.⁵⁾ 두 시료의 경우 XRD 패턴상의 큰 차이점은 나타나지 않았다. 저배율 TEM으로 LATP 표면 분석시 수백 나노미터 크기의 $\text{LiAl}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 및 AlPO_4 결정립으로 이루어진 것을 확인하였다.

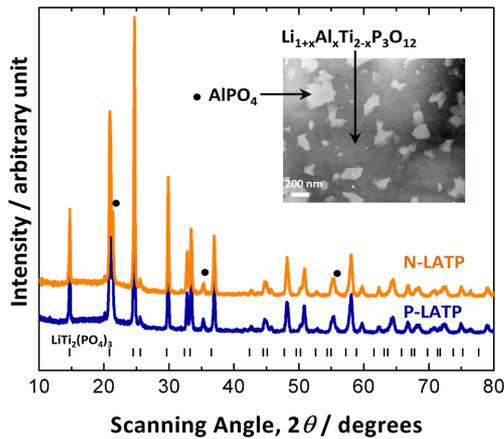


Fig. 1. XRD patterns of the P-LATP and N-LATP solid electrolytes. Low-magnification TEM image of the P-LATP are also shown in the inset.

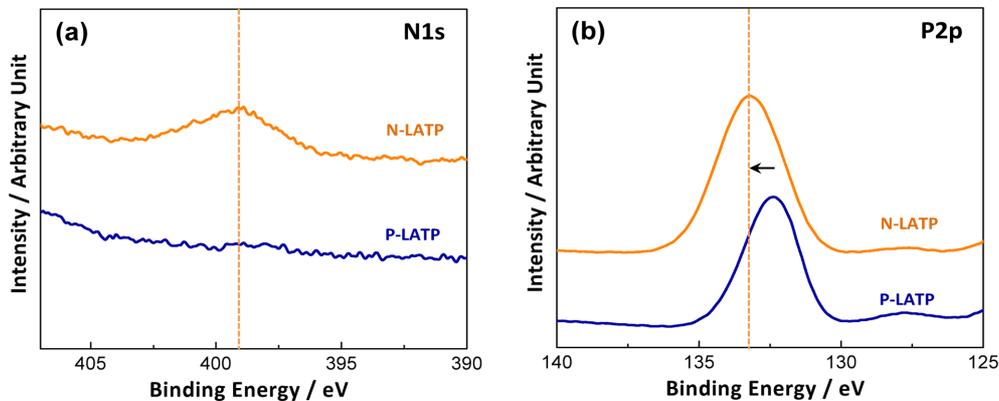


Fig. 2. (a) N1s and (b) P2p XPS spectra of the P-LATP and N-LATP solid electrolytes.

질화 처리를 통한 고체 전해질 표면 구조 분석을 위해 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 P-LATP 및 N-LATP에 대한 N1s 핵심부 준위의 XPS 스펙트럼 결과로, N-LATP 시료의 N1s 피크가 나타나는 것으로 보아, 질화 처리에 의해 고체 전해질 표면에 질소 원자가 존재하는 것을 실험적으로 확인할 수 있었다. P2p 핵심부 준위의 XPS 결과 (Fig. 2(b)) 분석시, 질화 처리에 의해, P-O 결합에 대한 피크가 높은 결합에너지 방향으로 이동하는 현상을 확인할 수 있었으며, 이는 질화 처리로 인해 질소 원자가 부분적으로 인산염(phosphate) 구조의 P-O 결합 중 일부를 치환하는 것으로 판단된다. 이러한 구조 분석 결과로부터 700°C에서의 질화 처리 공정을 수행시 NASICON 구조의 LATP 고체 전해질 내부의 결정구조는 큰 변화가 없으나, 고체 전해질 표면에 소량의 질소가 도핑되어, 표면이 개질된 것으로 판단된다.

표면 개질에 따른 LATP 고체 전해질의 리튬이온전도 특성을 평가하기 위하여, Au/LATP/Au의 대칭 셀 구성 후 온도별로 임피던스 측정을 수행하였다. Fig. 3의 inset에 표시된 Nyquist plot은 P-LATP의 온도별 임피던스 개형을 나타낸 결과로 일반적으로 임피던스는 입계면(grain boundary)을 통한 리튬 이온전도 특성을 나타내는 아크(arc) 성분과 Au/LATP의 비투과 계면에 의해 저주파수 영역에서 직선 형태로 나타나는 커패시터 성분으로 구성된다. 온도가 증가함에 따라, 아크 크기가 줄어드는 것을 알 수 있으며, 이는 온도가 증가함에 따라 고체 전해질 내의 입계면을 통한 리튬 이온 이동이 원활해지는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 P-LATP와 N-LATP 두 시료에 대해 온도와 이온전도도간의 상관관계를 나타낸 결과로, Arrhenius plot 상에서 두 시료 모두 선형 관계를 잘 나타내고 있음을 확인하였다. P-LATP와 N-LATP의 이온전도 특

성에 대한 활성화 에너지(activation energy) 값은 약 38 kJ mol^{-1} , 30 kJ mol^{-1} 로 각각 나타났으며, 30°C 에서의 이온전도도는 $1.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, $1.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 로 측정되었다. 활성화 에너지 및 이온전도도 값은 기존 문헌에 보고된 값과 유사하였다.^{6,14)} 이온전도도 값은 큰 차이가 나지는 않았지만, 표면 개질을 하지 않은 시료 대비 N-LATP의 이온전도도가 소폭 감소하는 것을 확인하였으며, 이는 고체 전해질 표면에 도핑된 질소 원자 등에 의해 고체 전해질의 인산염 격자 구조 등이 일부 변화되어 리튬 이온 전도에 대한 활성화 에너지 값이 높아져 나타나는 현상으로 판단된다.

표면 처리된 LATP 고체 전해질을 적용한 리튬-공기 전지 성능 평가를 위해, Li 금속/유기계 전해질/LATP 고체 전해질/수계 전해질/Pt 전극으로 구성된 하이브리드 리튬-공기 셀을 구성하였다. 이때 유기 전해질은 1 M의 LiPF_6 염이 용해된 EC/DMC를, 수계 전해질로는 0.5 M LiOH와 1.0 M LiNO_3 이 용해된 알칼라인 용액을 사용하였다. 공기극 계면 반응 저항에 대한 영향성을 배제하기 위하여, ORR (oxygen reduction reaction) 및 OER (oxygen evolution reaction) 활성이 뛰어난 Pt 전극을 공기극으로 사용하였다. Fig. 4는 P-LATP 및 N-LATP를 적용하여 구성한 하이브리드 리튬-공기 전지의 충방전 곡선을 나타낸다. 전류밀도 0.5 mA cm^{-2} 를 30분씩 반복적으로 인가하여 충방전을 수행하였으며, 약 2.8 V 및 4.0 V 전압 영역에서 방전 및 충전이 이루어지는 것을 확인하였고, 셀 열화 현상도 나타나지 않고 안정적으로 충방전이 진행됨을 알 수 있었다. 표면 개질을 한 N-LATP와 하지 않은 P-LATP의 충방전 곡선상의 분극 차이는 거의 나타나지 않아, 질화 처리에 따른 고체 전해질 이온전도도 감

소 영향성은 크지 않은 것을 알 수 있었다.

LATP 고체 전해질의 알칼라인 용액 내에서의 장기 안정성을 확인하기 위하여, P-LATP 및 N-LATP 시료를 0.5 M LiOH와 1.0 M LiNO_3 이 용해된 염기성 수용액 내에 담지시켜 보관 후 표면 형상을 SEM으로 분석하였다. Fig. 5는 알칼라인 용액 내에 담지 전 및 일정 기간 담지 후 측정된 고체 전해질 표면 SEM 결과로 담지 시간이 증가할수록 고체 전해질 표면에는 부식으로 인한 공공(void)이 발생되거나 표면 결정립들이 드러나게 되는 것을 확인하였다. 표면 공공 발생 정도 및 표면 부식 정도는 질화 처리된 N-LATP 보다 P-LATP가 심하게 진행된 것을 확인할 수 있었으며, 특히 30일간 담지한 P-LATP의 경우에는 표면 크랙(crack)도 나타나는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 30일간 담지한 P-LATP 및 N-LATP 시료의 XRD 측정 결과를 나타내며, 표면 개질된 N-LATP 시료의 경우 Fig. 1의 결과와 거의 동일한 XRD 패턴을 보여, 알칼라인 수용액에 담지 후에도 결정 구조상으로는 큰 차이점을 나타내지 않았다. 하지만, P-LATP 시료의 경우 일부 XRD 피크가 사라지거나, 피크 너비가 증가하는 등 표면 형상 뿐만 아니라 결정구조의 변형 및 열화 현상이 심각하게 일어난 것을 확인하였다. 또한, P-LATP 시료의 경우 23° 영역에서 LATP 전해질의 알칼라인 전해질하에서의 분해 산물인 Li_3PO_4 상과 관련된 XRD 피크가 관찰되어, 이로부터 N-LATP 대비 P-LATP 시료의 부식 정도 및 열화 현상이 더욱 심하게 일어난 것을 확인하였다.¹²⁾

30일간 담지시켰던 N-LATP 및 P-LATP 고체 전해질을 사용하여 하이브리드 리튬-공기 전지 셀을 구성하여, 전기화학특성을 평가하였다. Fig. 7(a)은 다양한 전류 밀도에 따른 하이브리드 리튬-공기 전지의 충방전 분극 특성을 측정된 결과로 전체 전류밀도 영역

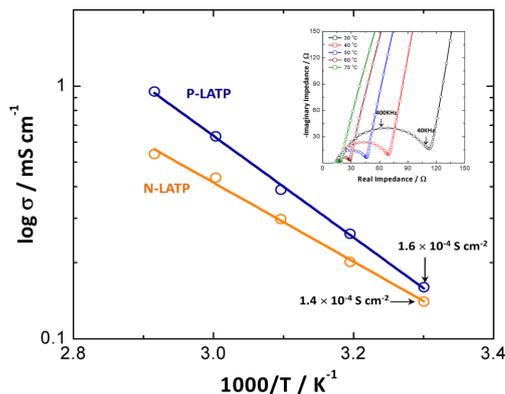


Fig. 3. Temperature dependence of ionic conductivity measured at the P-LATP and N-LATP solid electrolytes. Nyquist plots of ac-impedance spectra measured on the P-LATP at various temperatures are also shown in the inset.

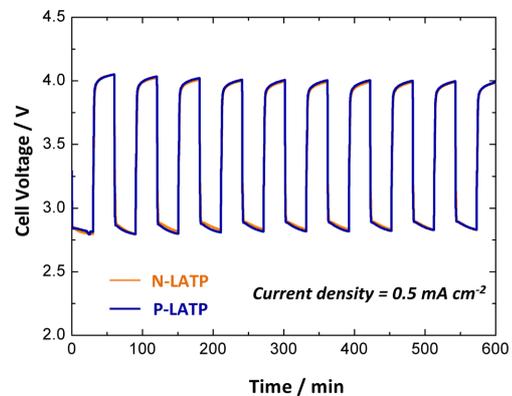


Fig. 4. Cycling performance of the hybrid Li-air batteries assembled with the P-LATP and N-LATP solid electrolytes.

모두에서 N-LATP의 충방전 분극이 P-LATP 대비 작은 것을 확인할 수 있었다. 0.2 mA cm^{-2} 의 전류밀도에서는 P-LATP를 적용한 셀 대비 N-LATP를 적용한 셀의 충방전 분극은 약 0.3 V 줄어들었으며, 이러한 충방전 분극 차이는 LATP 고체 전해질 저항에 의해

기인하는 것으로 판단된다. 즉, 30일간 알칼라인 용액에 담지한 N-LATP가 P-LATP 대비 고체 전해질 저항이 작은 것으로 사료되는데, 이는 알칼라인 용액 내에서 화학적 안정성이 N-LATP가 더 우수하여, 고체 전해질 열화 및 부식 현상이 P-LATP 보다 덜한 이유 때문으로 판단된다. 저항이 큰 분해산물인 Li_3PO_4 XRD 피크가 N-LATP 시료에서 나타나지 않는 결과 (Fig. 6)도 이러한 가정을 뒷받침해준다.

하이브리드 리튬-공기 전지 셀 저항 거동을 분석하기 위해, 임피던스 분석을 수행하였으며, Fig. 7(b)에 그 결과를 나타내었다. 알칼라인 용액에 담지 하지 않은 고체 전해질을 적용한 셀들은 고주파 및 중간 주파수 영역에서 나타나는 2개의 아크 크기가 큰 차이가 나지 않는 결과를 보여 전체 셀 저항 측면에서 N-LATP 및 P-LATP간 차이가 크지 않은 것을 알 수

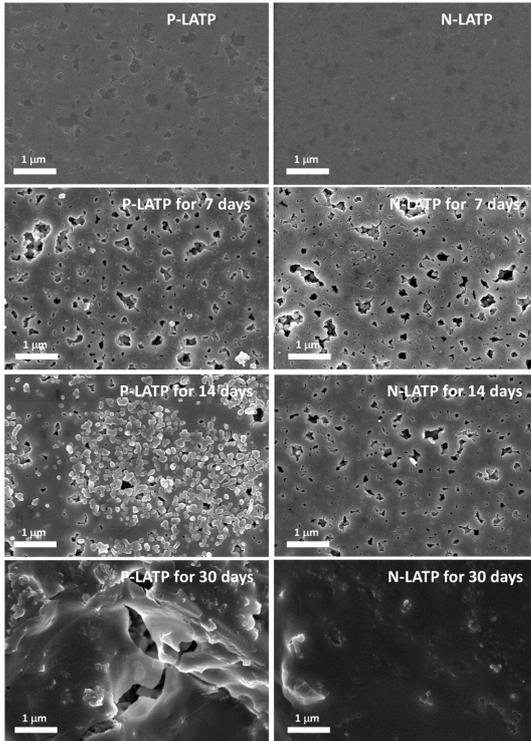


Fig. 5. SEM images of the P-LATP and N-LATP immersed in alkaline solution for various times.

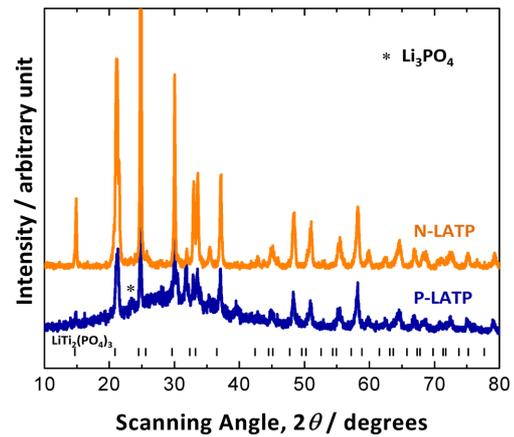


Fig. 6. XRD patterns of the P-LATP and N-LATP immersed in alkaline solution for 30 days.

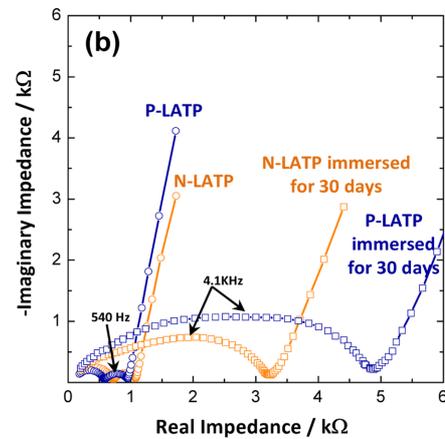
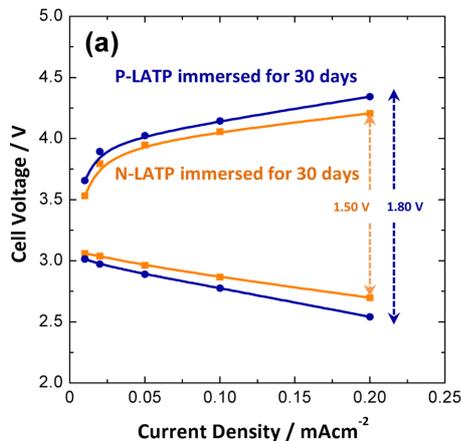


Fig. 7. (a) Polarization curves and (b) Nyquist plots of the ac-impedance spectra measured on the hybrid Li-air batteries assembled with the P-LATP and N-LATP solid electrolytes.

있었다. 30일간 담지한 고체전해질을 셀에 적용한 경우, 담지하지 않은 고체전해질 대비 전제 저항이 약 3~5배로 증가하였으며, Fig. 7(a)의 분극 평가 결과와 동일하게 담지한 시료 중 표면 개질을 한 N-LATP 시료의 셀 저항이 P-LATP 대비 작은 것을 알 수 있었다. 하이브리드 리튬-공기 전지의 경우 리튬 금속, 유기계 액체전해질, LATP 고체전해질, 수계 액체전해질, 공기극 등 다양한 요소로 구성되며, 이로 인해 다양한 전극/전해질 계면, 액체/고체 전해질 계면의 임피던스 요소가 존재하고, 반응 시그널들이 유사한 주파수 영역에서 겹쳐 나타나 등가 회로 등을 활용한 임피던스 분석이 어려웠다. 알칼라인 용액에 담지한 고체전해질의 경우 그렇지 않은 경우에 비해 중간 영역대 주파수에서 나타나는 아크가 급격히 커지고 또한 찌그러지는 형태를 보이는 것으로 보아 해당 주파수 영역대에서 고체전해질과 관련된 계면 반응이 나타나는 것으로 판단된다. 담지시킨 시료 중 표면 개질을 수행한 N-LATP의 셀 저항이 P-LATP 보다 낮은 결과는, 알칼라인 전해질 내에서 N-LATP의 화학적 안정성이 P-LATP 대비 뛰어나 열화 정도가 낮아서이기 때문으로 사료되며, 이러한 결과를 바탕으로 질화 처리 공정이 LATP 고체전해질의 화학적 안정성을 향상시키는데, 효과적이었다고 판단된다.

표면 개질이 LATP 고체전해질의 화학적 안정성을 향상시키는 명확한 메커니즘 분석을 위해서는 향후 추가적인 연구가 필요한 실정이다. 다만, 기존 연구 결과에 따르면, 인산염의 P-O-P 결합은 쉽게 가수 분해가 되어 수용성 용액 내에서의 화학적 안정성이 떨어진다고 알려져 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 이를 개선시키기 위해 Fe 등의 금속 이온을 첨가하여, P-O-P 결합을 P-O-M(metal) 결합으로 치환시, 인산염 구조 붕괴 및 가수 분해 반응을 늦출 수 있다고 보고하였다.¹⁵⁾ 이러한 선행 연구 결과들을 바탕으로 유추시, 본 연구에서는 금속 이온 대신 질화 처리를 통해 표면에 질소 원자가 도입되어 인산염 구조내 P-O-N 결합을 생성하고, 이러한 질소와 산소 결합이 인산염 구조의 가수 분해 반응을 억제시켜 알칼라인 용액 내에서의 내화학 특성을 개선하였을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬 이온 전도성 LATP 고체전해질의 알칼라인 용액에서의 화학적 안정성을 증가시키기 위해, 질화 처리를 통한 고체전해질 표면 개질을 수행하였고, 이를 하이브리드 리튬-공기 전지에 적용하여 알칼라인 전해액에서의 화학적 안정성 및 전기화학 특

성을 평가하였다. 결과적으로, 질화 처리 공정을 수행한 LATP를 장시간 알칼라인 용액에 담지 후 표면 및 구조 분석시, 표면 개질을 하지 않은 LATP 경우보다 내화학 특성이 뛰어난 것을 확인할 수 있었으며, 리튬-공기 셀의 충방전 분극 및 임피던스 특성도 개선됨을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통해서, 질화 처리 공정을 통한 표면 개질 방법은 LATP 고체전해질 뿐만 아니라 리튬 전도성을 지닌 다양한 세라믹 고체전해질의 표면 특성 및 소재의 화학적 안정성 향상에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 국가과학기술연구회 융합연구사업(창의형 14-2-KITECH)의 지원으로 수행되었음

References

1. M. Armand and J.-M. Tarascon, *Nature*, **451**, 652 (2008).
2. V. Neburchilov, H. Wang, J. J. Martin and W. Qu, *J. Power Sources*, **195**, 1271 (2010).
3. G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, and W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2193 (2010).
4. F. Cheng and J. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 2172 (2012).
5. J. Fu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1901 (1997).
6. N. Imanishi, S. Hasegawa, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **185**, 1392 (2008).
7. T. Zhang, N. Imanishi, S. Hasegawa, A. Hirano, J. Xie, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Sammes, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, A132 (2009).
8. T. Zhang, N. Imanishi, Y. Shimonishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Sammes, *Chem. Commun.*, **46**, 1661 (2010).
9. Y. Wang and H. Zhou, *J. Power Sources*, **195**, 358 (2010).
10. P. He, Y. Wang, and H. Zhou, *Electrochem. Commun.*, **12**, 1686 (2010).
11. L. Li, X. Zhao, and A. Manthiram, *Electrochem. Commun.*, **14**, 78 (2012).
12. S. Hasegawa, N. Imanishi, T. Zhang, J. Xie, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **189**, 371 (2009).
13. Y. Shimonishi, T. Zhang, P. Johnson, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto and N. Sammes, *J. Power Sources*, **195**, 6187 (2010).
14. J. S. Thokchom and B. Kumar, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A331 (2007).
15. B. Kumar and S. Lin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 226 (1991).
16. F. Ding, W. Xu, Y. Shao, X. Chen, Z. Wang, F. Gao, X. Liu, and J.-G. Zhang, *J. Power Sources*, **214**, 292 (2012).