



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0015134
(43) 공개일자 2019년02월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) H01B 1/06 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01B 1/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0090059
(22) 출원일자 2018년08월01일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020170099079 2017년08월04일 대한민국(KR)

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자
(72) 발명자
김주식
경기도 화성시 동탄반석로 277, 125동 802호 (석우동, 동탄예당마을 우미린제일풍경채)
바딩 마이클 에드워드
미국 14821 뉴욕주 캠펠 5165 워터스 로드 (뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

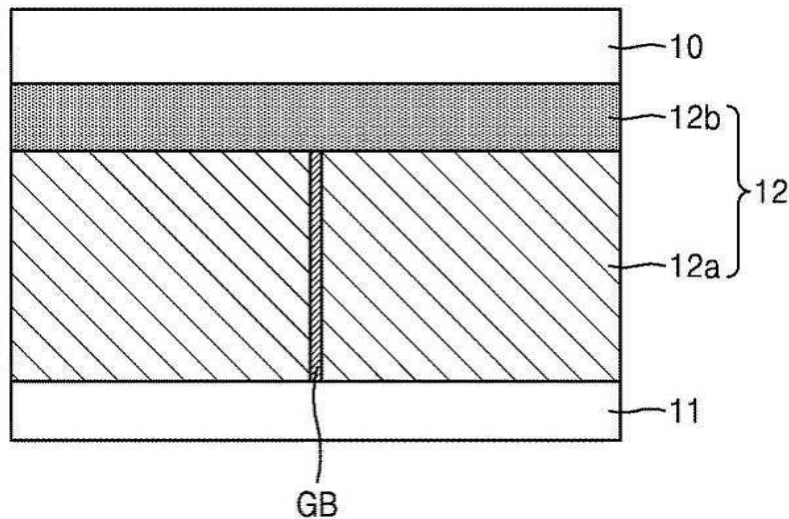
전체 청구항 수 : 총 43 항

(54) 발명의 명칭 고체 전해질, 그 제조방법 및 이를 포함한 리튬전지

(57) 요약

무기 리튬이온 전도체막 및 상기 무기 리튬이온 전도체막의 적어도 일 면에 비정질막(amorphous film)이 배치되며, 상기 비정질막은 무기 리튬이온 전도체막의 적어도 일 면에 레이저를 조사하여 얻어진 조사 생성물(irradiation product)인 고체 전해질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬전지가 제시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

(72) 발명자

김현석

경기도 수원시 영통구 청명북로 33, 438동 1504호
(영통동, 청명마을삼성아파트)

송젠

미국 14870 뉴욕주 페인티드 포스트 3507 콘혹턴
로드

유태환

서울특별시 중구 다산로 32, 22동 303호 (신당동,
남산타운)

명세서

청구범위

청구항 1

무기 리튬이온 전도체막 및 상기 무기 리튬이온 전도체막의 적어도 일 면에 비정질막(amorphous film)이 배치되며,

상기 비정질막은 무기 리튬이온 전도체막의 적어도 일 면에 레이저를 조사하여 얻어진 조사 생성물(irradiation product)인 고체 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비정질막은 표면에 패턴이 배치되며, 표면에 패턴이 배치된 비정질막의 표면적이 표면에 패턴이 배치된 비정질막 하부의 무기 리튬 이온 전도체막의 표면적 대비 200 내지 500%로 증가되는 고체 전해질.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 무기 리튬 이온 전도체막에서 패턴이 배치되지 않은 표면 상부에 세라믹막 및 세라믹 글래스막중에서 선택된 하나 이상의 막을 포함하는 고체 전해질.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 비정질막의 패턴은 복수개의 수직선(a plurality of perpendicular lines), 복수개의 평행선(parallel lines) 또는 그 조합물 중에서 선택된 형태를 갖는 고체 전해질.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 패턴의 면적(area)은 1 cm^2 내지 900 cm^2 이고, 상기 수직선 또는 평행선의 패턴 간격(pattern width)은 10 내지 $30\mu\text{m}$ 인 고체 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 무기 리튬이온 전도체막과 비정질막 사이에 반결정질막이 더 포함되며,

상기 반결정질막은 상기 비정질막의 두께에 비하여 작은 두께를 갖도록 배치된 고체 전해질.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 반결정질막과 비정질막 사이에 결정질막이 더 포함되는 고체 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 무기 리튬 이온 전도체막은 가넷형 화합물, 아리고다이트(Argyrodite)형 화합물, LISICON(lithium super-ion-conductor) 화합물, NASICON(Na super ionic conductor-like) 화합물, 리튬 나이트라이드(Li nitride), 리튬 하이드라이드(Li hydride), 페로브스카이트(Perovskite) 및 리튬 할라이드(lithium halide)로 이루어진 균으

로부터 선택된 하나 이상인 고체 전해질.

청구항 9

제1항에 있어서,

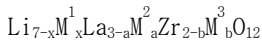
상기 무기 리튬 이온 전도체막은 가넷(Garnet)계 세라믹스 $Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$, $M = Te, Nb$, 또는 Zr), $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0 < x < 2$, $0 \leq y < 3$), $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT) ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$), $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PT), 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트 ($Li_xTi_y(PO_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트 ($Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $Li_{1+x+y}(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), 리튬란탄티타네이트($Li_xLa_yTiO_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬게르마늄티오포스페이트($Li_xGe_yP_zS_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), 리튬나이트라이드(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), $SiS_2(Li_xSi_yS_z$, $0 \leq x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) 계열 글래스, $P_2S_5(Li_xP_yS_z$, $0 \leq x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 계열 글래스, $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ ($0 \leq x \leq 1/6$), $Li_{1+y}Al_yTi_{2-y}(PO_4)_3$ ($0 \leq y \leq 1$) 및 $Li_{1+z}Al_zGe_{2-z}(PO_4)_3$ ($0 \leq z \leq 1$), Li_2O , LiF , $LiOH$, Li_2CO_3 , $LiAlO_2$, $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2$ 계 세라믹스, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, $Li_{10}GeP_2S_{12}$, $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$, Li_3PS_4 , Li_6PS_5Br , Li_6PS_5Cl , Li_7PS_5 , Li_6PS_5I , $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$, $LiTi_2(PO_4)_3$, $LiGe_2(PO_4)_3$, $LiHf_2(PO_4)_3$, $LiZr_2(PO_4)_3$, Li_2NH_2 , $Li_3(NH_2)_2I$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$, $LiNH_2$, $Li_{0.34}La_{0.51}Ti_{0.94}$, $LiSr_2Ti_2NbO_9$, $Li_{0.06}La_{0.66}Ti_{0.93}Al_{0.03}O_3$, $Li_{0.34}Nd_{0.55}TiO_3$, Li_2CdCl_4 , Li_2MgCl_4 , Li_2ZnI_4 , Li_2CdI_4 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 고체 전해질.

청구항 10

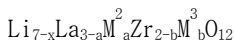
제1항에 있어서

상기 무기 리튬 이온 전도체막이 하기 화학식 1 또는 화학식 1a로 표시되는 화합물인 고체 전해질:

[화학식 1]



[화학식 1a]



화학식 1 중, M^1 은 갈륨(Ga) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

화학식 1 및 1a 중, M^2 은 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 세슘(Ce) 및 바륨(Ba)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

M^3 은 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 니오븀(Nb) 및 탄탈륨(Ta)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

$0 \leq x < 3$, $0 \leq a \leq 3$, $0 \leq b < 2$ 이다.

청구항 11

제10항에 있어서

상기 리튬이온 무기 전도체막의 결정성이 비정질막으로부터 거리가 멀어질수록 점진적으로 증가하는 고체 전해질.

청구항 12

제1항에 있어서

상기 비정질막의 두께가 5nm 내지 5 μ m인 고체 전해질.

청구항 13

제1항에 있어서

상기 고체 전해질의 60℃에서의 이온 전도도가 5×10^{-4} S/cm 이상인 고체 전해질.

청구항 14

제10항에 있어서

상기 고체 전해질은 상기 무기 리튬이온 전도체막과 비정질막 사이에 결정질막이 더 포함되며,

상기 화학식 1 및 1a의 화합물에서 도펀트는 M^1 내지 M^3 중에서 선택된 하나 이상이고, 화학식 1a의 화합물에서 도펀트는 M^2 및 M^3 중에서 선택된 하나 이상이며, 비정질막에서 도펀트의 총함량은 결정질막에서의 도펀트의 총함량에 비하여 작은 고체 전해질.

청구항 15

제10항에 있어서

상기 화학식 1 및 1a의 화합물에서 도펀트는 M^1 내지 M^3 중에서 선택된 하나 이상이고, 화학식 1a의 화합물에서 도펀트는 M^2 및 M^3 중에서 선택된 하나 이상이며, 비정질막에서 도펀트의 함량은 비정질막 100몰%을 기준으로 하여 1몰% 이하인 고체 전해질.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 $Li_7La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$, $Li_{4.9}La_{2.5}Ca_{0.5}Zr_{1.7}Nb_{0.3}O_{12}$, $Li_{4.9}Ga_{0.5+\delta}La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 1.6$), $Li_{6.4}La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$, $Li_7La_3Zr_{1.5}W_{0.5}O_{12}$, $Li_7La_{2.75}Ca_{0.25}Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$, $Li_7La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$, $Li_7La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$, $Li_{6.272}La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$, $Li_{5.39}Ga_{0.5+\delta}La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 1.11$), $Li_{5.39}Ga_{0.5+\delta}La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 1.11$), 또는 그 혼합물에서 선택되는 고체 전해질.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 무기 리튬 이온 전도체막은 결정입계(crystal grain boundary)를 포함하는 결정질막이며, 상기 무기 리튬 이온전도체막과 비정질막의 두께비는 1:0.001 내지 1:0.2 범위를 갖는 고체 전해질.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질의 25℃에서의 이온 전도도는 1×10^{-7} Scm⁻¹ 내지 5×10^{-3} Scm⁻¹인 고체 전해질.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질은 30% 이하의 기공도를 갖는 액체 비투과성 치밀막(dense layer)인 고체 전해질.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질의 두께는 1 내지 300μm인 고체 전해질.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 비정질막이, 상기 무기 리튬이온 전도체막의 일면 상에 이격되어 배치된 복수의 그루브 및 상기 그루브 사이에 배치된 돌출부를 포함하는 고체 전해질.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 그루브의 바닥이 평면 또는 곡률 반경을 가지는 곡면인 고체 전해질.

청구항 23

제21항에 있어서,

상기 그루브가 주기적으로(periodically)으로 배치되는 고체 전해질.

청구항 24

음극;

양극 및

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항의 고체 전해질을 포함하는 리튬전지.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 고체 전해질의 비정질막은 음극에 인접되도록 배치되는 리튬전지.

청구항 26

제24항에 있어서,

상기 고체 전해질의 비정질막은 양극에 인접되도록 배치되는 리튬전지.

청구항 27

제24항에 있어서,

상기 음극은 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금을 포함하는 리튬 금속 음극이고, 상기 리튬 금속 음극과 고체 전해질 사이에 배치된 중간층(interlayer)을 더 포함하는 리튬전지.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 중간층의 두께는 1 내지 10 μ m인 리튬전지.

청구항 29

제27항에 있어서,

상기 중간층은 폴리에틸렌옥사이드, 금(Au), 산화알루미늄(Al_2O_3), 리튬 알루미늄네이트(Lithium Aluminate: $LiAlO_2$), 아연(Zn), 실리콘(Si), 리튬 포스페이트(Lithium phosphate) 중에서 선택된 하나 이상인 리튬전지.

청구항 30

제24항에 있어서,

상기 음극은 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금을 포함하는 리튬 금속 음극인 리튬전지.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 리튬 금속 음극은 보호막을 더 포함하는 리튬전지.

청구항 32

제30항에 있어서,

상기 음극이 리튬 금속 음극이고, 상기 리튬 금속 음극과 고체 전해질 사이의 계면저항은 10 내지 500 ohm cm² 인 리튬전지.

청구항 33

무기 리튬이온 전도체막을 형성하는 단계; 및

상기 무기 리튬이온 전도체막에 레이저를 조사하여 무기 리튬이온 전도체막의 적어도 일 면에 비정질막을 배치하는 단계;를 포함하는 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항의 고체 전해질을 제조하는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 34

제33항에 있어서,

상기 레이저의 조사 과정에서 레이저 빔의 파워는 0.5 내지 15W이고, 레이저 파장은 300 내지 3000nm이고, 레이저 빔 사이즈는 10 내지 10000μm인 고체 전해질의 제조방법.

청구항 35

제34항에 있어서,

상기 제2단계에서 레이저가 조사된 후의 무기 리튬이온 전도체막의 표면적이 레이저 조사하기 이전의 무기 리튬이온 전도체막의 표면적 대비 10 내지 1000%로 증가하도록 레이저를 조사하여 무기 리튬이온 전도체막에 패턴을 형성하는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 36

제34항에 있어서,

상기 무기 리튬이온 전도체막을 형성하는 단계가

무기 리튬이온 전도체 분말을 프레스하여 막 형태의 생성물을 제조하는 단계;

상기 막 형태의 생성물을 700 내지 1500℃에서 열처리하는 단계; 를 포함하는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 37

제36항에 있어서,

상기 막 형태의 생성물을 700 내지 1500℃에서 열처리하는 단계 이전에, 막 형태의 된 생성물에 무기 리튬이온 전도체 분말을 공급하는 단계를 더 포함하는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 38

리튬 이온 전도성 가넷층(garnet layer); 및

상기 가넷층의 비정질 리튬탄타지르코늄 산화물(LLZO) 표면을 포함하는 고체 전해질.

청구항 39

제38항에 있어서, 상기 비정질 LLZO 표면에서 탄산리튬에 의하여 직접적으로 커버된 면적이 10% 미만인 고체 전해질.

청구항 40

제38항에 있어서,

상기 가넷층은 결정질 가넷(crystalline garnet)을 포함하는 고체 전해질.

청구항 41

제38항에 있어서,

상기 고체 전해질은 쉬트 타입(sheet type)이며, 상기 비정질 LLZO 표면은 쉬트의 주표면적(major surface)의 90% 이상을 커버하는 고체 전해질.

청구항 42

제38항에 있어서,

상기 가넷층과 비정질 LLZO 사이의 계면은 계면 결정성이 비정질 LLZO 표면으로부터 거리가 멀어질수록 증가되도록 배치되는 고체 전해질.

청구항 43

제42항에 있어서,

상기 결정성 계면에 인접된 비정질 표면의 깊이는 50nm 이상인 고체 전해질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 고체 전해질, 그 제조방법 및 이를 포함한 리튬전지가 제시된다.

배경 기술

[0002] 리튬금속전지에 이용되는 고체 전해질은 이온 전도도가 우수하고 열적으로 안정하면서 전극과 고체 전해질간의 부반응이 억제되어야 한다. 즉 고체 전해질은 전극에 대하여 화학적 및 전기화학적으로 안정된 특성을 갖고 있어야만 한다.

[0003] 상기 고체 전해질로는 리튬탄타지르코늄 산화물계막 등이 알려져 있다. 그런데 이러한 고체 전해질은 리튬 금속 음극과 계면저항이 높아 이온 전도도가 충분치 않고, 리튬금속전지의 고전류 밀도 구동시 리튬탄타지르코늄 산화물계막의 그레인 바운더리(grain boundary)로 리튬 덴드라이트의 침투가 발생되어 이에 대한 개선이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 일 측면에 따라 고체 전해질 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0005] 다른 측면에 따라 상술한 고체 전해질을 포함하는 리튬전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 일측면에 따라 무기 리튬이온 전도체막 및 상기 무기 리튬이온 전도체막의 적어도 일 면에 비정질막(amorphous film)이 배치되며, 상기 비정질막은 무기 리튬이온 전도체막의 적어도 일 면에 레이저를 조사하여 얻어진 조사 생성물(irradiation product)인 고체 전해질이 제공된다.

[0007] 다른 측면에 따라 음극; 양극 및 상술한 고체 전해질을 포함하는 리튬전지가 제공된다.

[0008] 또 다른 측면에 따라 무기 리튬이온 전도체막을 형성하는 단계; 및 상기 무기 리튬이온 전도체막에 레이저를 조사하여 무기 리튬이온 전도체막의 적어도 일 면에 비정질막을 배치하는 단계;를 포함하는 상술한 고체 전해질을 제조하는 고체 전해질의 제조방법이 제공된다.

[0009] 또 다른 측면에 따라 리튬 이온 전도성 가넷층(garnet layer); 및 상기 가넷층의 비정질 리튬탄타지르코늄 산화물(LLZO) 표면을 포함하는 고체 전해질이 제공된다.

발명의 효과

[0010] 일구현예에 따른 고체 전해질은 레이저 표면처리로 활성 면적이 증가하고 고체 전해질의 적어도 일 표면에 비정질막이 형성되어 이를 이용하면 고체 전해질과 리튬 금속 음극의 계면저항이 감소되고 리튬이 고체 전해질로 성장 및 전파되는 것을 효율적으로 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 일구현예에 따른 고체 전해질을 채용한 리튬전지의 구조를 나타낸 것이다.
 도 2a는 일구현예에 따른 고체 전해질의 표면을 개략적으로 나타낸 것이다.
 도 2b 및 도 2c는 일구현예에 따른 전해질의 단면을 개략적으로 나타낸 것이다.
 도 2d 및 도 2e는 일구현예에 따른 전해질의 결정 상태를 나타낸 것이다.
 도 3a 내지 도 3c는 실시예 4에 따라 제조된 고체 전해질에 대한 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다.
 도 4a 내지 도 4c는 실시예 5에 따라 제조된 고체 전해질의 SEM 사진을 나타낸 것이다.
 도 4d는 실시예 7에 따라 제조된 고체 전해질에 대한 SEM 분석을 나타낸 것이다.
 도 5a 내지 도 5c는 실시예 1에 따라 제조된 고체 전해질에 대한 TEM/EDX 분석 결과를 나타낸 것이다.
 도 6a 내지 도 6d는 실시예 4에 따라 제조된 고체 전해질의 투과전자현미경(TEM) 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 7a 및 도 7b는 실시예 15 및 비교예 4에 따라 제조된 리튬대칭셀의 전기화학적 성능 테스트 결과를 나타낸 것이다.
 도 8은 다른 일구현예에 따른 리튬금속전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.
 도 9a 및 도 9b는 각각 실시예 9 및 비교예 3에 따라 제조된 리튬금속전지에서 계면저항 특성을 나타낸 것이다.
 도 10a 및 도 10b는 각각 실시예 9 및 비교예 3에 따라 제조된 리튬금속전지(하이브리드 전해질 셀)에서 용량에 따른 전극 포텐셀 변화 특성을 나타낸 것이다.
 도 11은 실시예 9에 따라 제조된 리튬금속전지에 대한 용량 변화 및 효율 특성을 나타낸 것이다.
 도 12 및 도 13은 비교예 2에 따라 제조된 고체 전해질의 TEM 및 SEM 사진을 각각 나타낸 것이다.
 도 14는 실시예 15에 따라 제조된 리튬금속전지에서 용량에 따른 전극 포텐셀 변화 특성을 나타낸 것이다.
 도 15는 실시예 15에 따라 제조된 리튬금속전지에 대한 용량 변화 및 효율 특성을 나타낸 것이다.
 도 16은 펠렛중 하나의 파단 단면 SEM 이미지(fractured cross-sectional SEM image)를 나타낸 것이다.
 도 17은 열처리된 LLZO 테이프(두께: 60 μ m)의 단면 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 고체 전해질, 그 제조방법 및 상기 고체 전해질을 포함하는 리튬전지에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0013] 무기 리튬이온 전도체막 및 상기 무기 리튬이온 전도체막의 적어도 일 면에 비정질막(patterned amorphous film)이 배치되며, 상기 비정질막은 무기 리튬이온 전도체막의 적어도 일 면에 레이저를 조사하여 얻어진 조사 생성물(irradiation product)인 고체 전해질이 제공된다.

[0014] 상기 비정질막의 표면에는 패턴이 배치될 수 있다. 이와 같이 비정질막의 표면에 패턴이 형성되면 표면에 패턴이 배치된 비정질막의 표면적이 패턴화된 비정질막 하부의 무기 리튬 이온 전도체막의 표면적 대비 200 내지 500%로 증가된다. 이와 같이 고체 전해질의 표면적이 증가하면 고체 전해질과 리튬 금속 음극의 활성 면적이 증가되어 고체 전해질과 리튬 금속 음극의 계면 저항이 줄어들게 된다. 이러한 고체 전해질을 음극 및 양극 중에서 선택된 하나 이상의 전극과 인접되도록 배치하면 고체 전해질과 전극의 계면저항이 감소되는 효과를 얻을 수 있다.

[0015] 리튬전지에 이용되는 고체 전해질로서 리튬탄타지르코늄 산화물계막이 이용된다. 그런데 리튬탄타지르코늄 산화물계막을 고체 전해질로서 이용하면, 리튬 금속 음극과 계면저항이 높아 이온 전도도가 충분치 않고 특히 고전류 밀도 구동시 리튬이 고체 전해질의 그레이너 바운더리로 침투 및 성장됨으로써 리튬전지의 단락(short)이 발생

된다.

- [0016] 이에 본 발명자들은 많은 연구끝에 고체 전해질을 구성하는 무기 리튬이온 전도체막의 적어도 일 면에 비정질막을 배치하여 리튬탄단지르코늄 산화물계막의 그레인 바운더리(grain boundary: GB)로 리튬이 침투 및 성장되는 것이 억제된 고체 전해질을 제공한다. 상기 비정질막은 무기 리튬이온 전도체막의 양 면에 배치될 수 있고, 고체 전해질의 비정질막은 리튬전지 제조시 양극 및 음극중 적어도 하나에 인접되도록 배치된다. 또한 상기 비정질막의 표면에는 패턴을 형성할 수 있다.
- [0017] 상술한 바와 같이 무기 리튬이온 전도체막의 표면에 비정질상이 형성되면 고체 전해질 표면에서의 그레인 바운더리를 제거하는 효과를 얻을 수 있다. 그리고 리튬이 고체 전해질로의 성장 또는 전파(propagation)되는 것이 억제되어 충방전 과정중 리튬에 의한 단락을 방지할 수 있다.
- [0018] 일구현예에 따른 고체 전해질을 이용하면 고체 전해질과 리튬 금속의 계면저항이 감소되어 율속 성능이 개선되면서 리튬에 의한 단락 발생이 억제되어 수명이 개선된 리튬전지를 제조할 수 있다.
- [0019] 상기 비정질막은 무기 리튬이온 전도체막에 레이저를 조사하여 형성할 수 있다. 무기 리튬이온 전도체막에 레이저를 조사하면 무기 리튬이온 전도체막의 표면에 비정질상막이 형성되면서 그 표면이 물리적으로 에칭된다.
- [0020] LLZO 표면은 주위 분위기(ambient atmosphere)에서 불안정해서 표면에 탄산리튬의 저항층(resistive layer)을 형성할 수 있다. 이러한 탄산리튬 저항층은 셀 성능을 저하시킬 수 있다. 그러나 일구현예에 따라 무기 리튬이온 전도체막의 표면을 상술한 바와 같이 물리적으로 에칭하면 탄산리튬 저항층을 제거할 수 있다. 일구현예에 따른 고체 전해질의 무기 리튬이온 전도체막은 그레인 바운더리가 최소한으로 형성될 수 있도록 제조된다.
- [0021] 도 1은 일구현예에 따른 리튬전지용 고체 전해질을 채용한 리튬전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 상기 리튬전지는 예를 들어 리튬 금속 음극을 채용한 리튬 금속 전지일 수 있다.
- [0022] 양극 (11) 상부에 고체 전해질 (12)가 배치되어 있고, 고체 전해질 (12) 상부에 리튬 금속 음극 (10)이 배치되어 있다. 고체 전해질 (12)은 무기 리튬 이온 전도체막 (12a)의 적어도 일 면에 비정질막 (12b)이 리튬 금속 음극 (10)에 인접되게 배치된 구조를 갖는다. 도 1에서는 비정질막 (12b)이 고체 전해질의 일 면에만 형성되어 있지만 고체 전해질의 양 표면에 형성될 수 있다.
- [0023] 고체 전해질의 비정질막 (12b)의 표면에는 도 2a 내지 2c에 나타난 바와 같이 패턴이 형성될 수 있다. 패턴은 비정질막 (12b)의 일부 또는 전체에 형성될 수 있다. 도 1에서 GB는 무기 리튬 이온 전도체막의 그레인 바운더리를 나타낸다.
- [0024] 상기 패턴의 사이즈(size) 및 형상은 특별하게 제한되지는 않고, 고체 전해질의 표면적을 증가시켜 줄 수 있고, 고체 전해질을 채용한 리튬전지의 동작 후 부피팽창을 효과적으로 억제해줄 수 있는 것이라면 모두 다 사용 가능하다. 패턴은 규칙적 또는 불규칙적 형상을 가질 수 있다.
- [0025] 일구현예에 따른 패턴의 형상은 비제한적인 예로서 복수개의 수직선(a plurality of perpendicular lines), 복수개의 평행선(parallel lines) 또는 그 조합물중에서 선택된 형태를 갖는다. 상기 수직선은 예를 들어 메쉬(mesh)형을 들 수 있고, 평행선은 예를 들어 라인(line)형을 들 수 있다.
- [0026] 상기 패턴의 면적(area)은 1 cm^2 내지 900 cm^2 이고, 상기 수직선 또는 평행선의 패턴 간격(pattern width)은 10 내지 $30\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0027] 도 2a에서 참조번호 (a) 및 (b)는 패턴의 사이즈 및 패턴 간격(pattern width)을 각각 나타낸다. 패턴의 사이즈 (a)는 패턴 선폭을 나타내며, 이는 레이저 빔 사이즈에 따라 달라진다. 패턴의 사이즈는 예를 들어 10 내지 10000m 이고, 패턴 간격 (b)은 패턴 주기 또는 패턴 너비(pattern width)를 나타내며, 예를 들어 1 내지 $150\mu\text{m}$, 예를 들어 1 내지 $50\mu\text{m}$, 예를 들어 10 내지 $30\mu\text{m}$ 이다. 상기 패턴 사이즈 및 패턴 간격이 상술한 범위일 때 고체 전해질의 표면적의 증가로 고체 전해질과 양극 및 음극 중에서 선택된 하나 이상의 계면저항이 효과적으로 감소될 수 있고, 고체 전해질의 그레인 바운더리로 리튬 이온이 이동하고 리튬 금속이 성장되는 것을 억제하여 덴드라이트 성장을 효과적으로 막을 수 있다.
- [0028] 패턴의 사이즈 및 패턴 간격은 레이저 빔의 사이즈 등의 영향을 받는다.
- [0029] 도 2b를 참조하여, 패턴은 무기 리튬이온 전도체막 (12a)의 표면에 존재하는 비정질막 (12b) 전체에 형성될 수 있고, 도 2c에 나타난 바와 같이 비정질막 (12b)의 표면에만 국부적으로 형성되는 것이 가능하다.

- [0030] 패턴은 도 2b에 나타난 바와 같이 복수의 선 형상의 그루브 (120)들에 의하여 패턴이 형성될 수 있다. 상기 그루브들은 레이저 공정 조건에 따라 그들의 형성 범위와 깊이가 달라질 수 있다. 상기 그루브들 (120)은 레이저 공정 조건에 따라 그들의 형성 범위와 깊이가 달라질 수 있다. 일구현예에 의하면, 그루브의 깊이 (c)는 0.1 μ m 내지 20 μ m이고, 그루브의 간격 (d)은 1 μ m 내지 200 μ m 이다.
- [0031] 상기 비정질막은, 상기 무기 리튬이온 전도체막의 일면 상에 이격되어 배치된 복수의 그루브 및 상기 그루브 사이에 배치된 돌출부를 포함한다. 상기 그루브의 바닥은 평면 또는 곡률 반경을 가지는 곡면일 수 있다.
- [0032] 상기 그루브는 주기적으로(periodically)으로 배치될 수 있다.
- [0033] 일구현예에 따르면, 비정질막의 표면에 패턴이 배치된 고체 전해질의 표면적이 비정질막의 표면에 패턴이 배치되지 않은 고체 전해질의 표면적 대비 200% 내지 500%, 예를 들어 300% 내지 450%, 예를 들어 350% 내지 400%이다. 다른 일구현예에 의하면 비정질막의 비표면적은 35 cm²/cm³ 내지 1 X 10⁶ cm²/cm³이다. 이러한 표면적 특성을 갖는 고체 전해질을 이용하면 전극과 고체 전해질의 활성면적이 증가하여 유효 성능이 개선된 리튬전지를 제조할 수 있다.
- [0034] 일구현예에 따른 고체 전해질에서 무기 리튬 이온 전도체막의 표면이 배치되지 않은 표면(비패턴화된 표면) 상부에 세라믹막 및 세라믹 글래스막 중에서 선택된 하나 이상의 막을 포함할 수 있다. 여기에서 세라믹막은 결정질막을 나타내며 세라믹 글래스막은 반결정질막을 나타낸다.
- [0035] 본 명세서에서 “반결정질”은 결정질과 비정질의 혼합상을 의미하며, 예를 들어 글래스-세라믹을 포함하는 용어로 해석된다.
- [0036] 상기 고체 전해질에서 비정질막의 그레인 바운더리수가 감소된다.
- [0037] 일구현예에 따른 고체 전해질에서 무기 리튬 이온 전도체막과 비정질막 사이에는 반결정질막이 더 포함될 수 있다. 이러한 반결정질막은 멜트 퀴칭(melt quenching)에 의하여 형성되고 반결정질막은 상기 비정질막의 두께에 비하여 작은 두께를 갖도록 배치된다. 상기 반결정질막과 비정질막 사이에 결정질막이 더 포함될 수 있다. 반결정질막과 비정질막 사이에 결정질막은 무기 리튬 이온 전도체막의 결정질막과 동일하거나 또는 상이한 결정질막일 수 있다. 예를 들어 무기 리튬 이온전도체막은 제1결정질막이고, 상기 반결정질막과 비정질막 사이에 존재하는 결정질막은 제2결정질막일 수 있다.
- [0038] 도 2d 및 도 2e는 각각 일구현예에 따른 고체 전해질의 결정 상태를 나타낸 개략도이다. 도 2d를 참조하여, 고체 전해질은 제1결정질막, 반결정질막 및 비정질막이 순차적으로 배치된 구조체를 갖는다. 도 2e의 고체 전해질은 제1결정질막, 반결정질막, 제2결정질막 및 비정질막이 순차적으로 배치된 구조체를 갖는다. 고체 전해질에서 비정질막, 반결정질막 및 결정질막의 존재는 TEM SAED(Selected Area Electron Diffraction)를 통하여 확인 가능하다. 예를 들어 TEM SAED 분석을 통하여, 고체 전해질의 무기리튬이온 전도체막이 Li₇La₃Zr_{1.7}W_{0.3}O₁₂와 같은 리튬란탄지르코늄 산화물(LLZO)계막인 경우 고체 전해질에서 비정질상의 형성을 확인할 수 있고, 비정질상과 결정질상 사이에 반결정질상이 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 그리고 LLZO막의 결정구조인 가넷 구조를 확인할 수 있다. TEM/SAED를 통하여 결정질막, 비정질막 및 반결정막의 혼합비를 직접적 및 간접적으로 확인 가능하다.
- [0039] 비정질막의 두께는 예를 들어 5nm 내지 5 μ m, 예를 들어 50nm 내지 5 μ m, 또는 50 내지 300nm, 예를 들어 5nm 내지 100nm이고, 반결정질막의 두께는 비정질막의 두께에 비하여 작게 형성되어, 2 nm 내지 3 μ m, 예를 들어 3 nm 내지 2 μ m 또는 3 nm 내지 50nm에서 형성된다.
- [0040] 다른 일구현예에 의하면, 비정질막과 반결정질막은 예를 들어 1:0.2 내지 1:0.8 두께비를 갖도록 형성된다.
- [0041] 또 다른 구현예에 의하면, 예를 들어 비정질막의 두께가 약 200nm인 경우에는 반결정질막의 두께는 예를 들어 100 내지 150nm 범위로 형성된다. 또 다른 일구현예에 의하면, 비정질막의 두께가 2 μ m이면 반결정질막의 두께는 1 μ m 이하이다.
- [0042] 일구현예에 따른 고체 전해질에서 무기 리튬이온 전도체막은 다른 방법에 따라 부가적인 비정질막을 형성한 경우와 비교하여 비정질막으로부터 거리가 멀어질수록 결정성이 점진적으로 증가하는 특성을 갖고 있다. 그리고 이러한 비정질막의 두께는 다른 방법에 따라 부가적인 비정질막을 형성한 경우와 비교하여 얇고 비정질막의 두께는 예를 들어 5 내지 10nm일 수 있다.
- [0043] 또한 일구현예에 따른 고체 전해질은 60 $^{\circ}$ C에서의 이온 전도도가 5 \times 10⁻⁴ S/cm 이상으로 우수하다.

- [0044] 무기 리튬이온 전도체막은 가넷형 화합물, 아리고다이트(Argyrodite)형 화합물, LISICON(lithium super-ion-conductor) 화합물, NASICON(Na super ionic conductor-like) 화합물, 리튬 나이트라이드(Li Nitride), 리튬 하이드라이드(Li Nitride), 페로브스카이트(Perovskite) 및 리튬 할라이드(lithium halide)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 함유하는 막이다.
- [0045] 상기 무기 리튬이온 전도체막은 예를 들어 가넷(Garnet)계 세라믹스 $Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$, M = Te, Nb, 또는 Zr), 도핑된 가넷(Garnet)계 세라믹스 $Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$, M = Te, Nb, 또는 Zr), $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0 < x < 2$, $0 \leq y < 3$), $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT) ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$), $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PT), 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($Li_xTi_y(PO_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트 ($Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $Li_{1+x+y}(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), 리튬란탄티타네이트($Li_xLa_yTiO_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬게르마늄티오포스페이트($Li_xGe_yP_zS_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), 리튬나이트라이드(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), SiS_2 계 글래스($Li_xSi_yS_z$) ($0 \leq x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), P_2S_5 계 글래스 ($Li_xP_yS_z$) ($0 \leq x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$), $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ ($0 < x < 1/6$), $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, $Li_{1+y}Al_yTi_{2-y}(PO_4)_3$ ($0 < y < 1$) 및 $Li_{1+z}Al_zGe_{2-z}(PO_4)_3$ ($0 < z < 1$), Li_2O , LiF , $LiOH$, Li_2CO_3 , $LiAlO_2$, $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2$ 계 세라믹스, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, $Li_{10}GeP_2S_{12}$, $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$, Li_3PS_4 , Li_6PS_5Br , Li_6PS_5Cl , Li_7PS_5 , Li_6PS_5I , $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$, $LiTi_2(PO_4)_3$, $LiGe_2(PO_4)_3$, $LiHf_2(PO_4)_3$, $LiZr_2(PO_4)_3$, Li_2NH_2 , $Li_3(NH_2)_2I$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$, $LiNH_2$, $Li_{0.34}La_{0.51}TiO_{2.94}$, $LiSr_2Ti_2NbO_9$, $Li_{0.06}La_{0.66}Ti_{0.93}Al_{0.03}O_3$, $Li_{0.34}Nd_{0.55}TiO_3$, Li_2CdCl_4 , Li_2MgCl_4 , Li_2ZnI_4 , 및 Li_2CdI_4 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함한다.
- [0046] 상기 무기 리튬이온 전도체막은 예를 들어 하기 화학식 1 또는 화학식 1a로 표시되는 화합물을 포함한다.
- [0047] [화학식 1]
- [0048] $Li_{7-x}M^1_xLa_{3-a}M^2_aZr_{2-b}M^3_bO_{12}$
- [0049] [화학식 1a] $Li_{7-x}La_{3-a}M^2_aZr_{2-b}M^3_bO_{12}$
- [0050] 화학식 1 중, M^1 은 갈륨(Ga) 및 알루미늄 (Al)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,
- [0051] 화학식 1 및 1a 중, M^2 은 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 세슘(Ce) 및 바륨(Ba)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,
- [0052] M^3 은 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 니오븀(Nb) 및 탄탈륨(Ta) 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,
- [0053] $0 \leq x < 3$, $0 \leq a \leq 3$, $0 \leq b < 2$ 이다.
- [0054] 일구현예에 의하면, 화학식 1 및 1a에서 x는 예를 들어 0.01 내지 2.1이다.
- [0055] 다른 일구현예에 의하면, 화학식 1 및 1a에서 x는 0.01 내지 0.99이고, 예를 들어 0.1 내지 0.9, 예를 들어 0.2 내지 0.8이다.
- [0056] 화학식 1에서 a는 0.1 내지 2.8, 예를 들어 0.5 내지 2.75이다. 그리고 화학식 1에서 b는 0.1 내지 1, 예를 들어 0.25 내지 0.5이다.
- [0057] 화학식 1로 표시되는 화합물은 예를 들어 $Li_7La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$, $Li_{4.9}La_{2.5}Ca_{0.5}Zr_{1.7}Nb_{0.3}O_{12}$, $Li_{4.9}Ga_{0.5+\delta}La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 1.6$), $Li_{6.4}La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$, $Li_7La_3Zr_{1.5}W_{0.5}O_{12}$, $Li_7La_{2.75}Ca_{0.25}Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$, $Li_7La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$, $Li_7La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$, $Li_{6.272}La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$, $Li_{5.39}Ga_{0.5+\delta}La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 1.11$), $Li_{5.39}Ga_{0.5+\delta}La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 1.11$) 또는 그 혼합물이 있다.
- [0058] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에서 도펀트는 M^1 내지 M^3 중에서 선택된 하나 이상이고, 상기 화학식 1a로 표시되는 화합물에서 도펀트는 M^2 및 M^3 중에서 선택된 하나 이상이다.
- [0059] 상기 비정질막에서 도펀트의 함량은 열처리만을 통하여 얻은 비정질막에서의 도펀트의 함량 대비 50% 이하, 예

를 들어 30% 이하, 예를 들어 10% 이하로 감소될 수 있다.

- [0060] 일구현예에 의하면, 비정질막에서 도펀트의 총함량은 결정질막에서의 도펀트의 총함량에 비하여 작다. 결정질막에서의 도펀트의 함량과 비정질막에서 도펀트의 함량의 차이는 0.5 원자% 이상, 예를 들어 1.0 원자% 이상, 예를 들어 2.0 내지 3.0원자%이다.
- [0061] 비정질막에서 도펀트의 함량은 30몰% 이하, 예를 들어 5몰% 이하, 예를 들어 0.1몰%이하, 예를 들어 0.05몰%이다.
- [0062] 일구현예에 의하면, 레이저 처리 공정중, 비정질 표면층의 형성을 촉진할 수 있도록 화학 성분을 부가하여 표면 화학(surface chemistry)을 의도적으로 개질할 수 있다. 예를 들어 표면에 보론 산화물을 부가하면 리튬탄산지르코늄 산화물(LLZO) 표면에 비정질막의 형성을 촉진시킬 수 있다.
- [0063] 상기 고체 전해질은 결정질막과 반결정질막 상부에 배치된 비정질막을 포함하며, 상기 화학식 1의 화합물에서 도펀트는 M^1 내지 M^3 중에서 선택된 하나 이상이고, 상기 화학식 1a의 화합물에서 도펀트는 M^2 및 M^3 중에서 선택된 하나 이상이다. 여기에서 비정질막에서 도펀트의 총함량은 결정질막에서의 도펀트의 총함량에 비하여 작다. 그리고 무기 리튬이온 전도체막의 무기 리튬이온 전도체는 화학양론적인 조성을 만족하는 주성분(major component)인 제1상 화합물과 부성분(minor component)인 제2상 화합물의 혼합물을 가질 수 있다. 상기 비정질막에서 도펀트의 함량은 비정질막 100몰%을 기준으로 하여 1몰% 이하이다.
- [0064] 무기 리튬이온 전도체가 상술한 화학식 1의 화합물(제1상)과 화학식 1a의 화합물(제2상)의 혼합물을 함유하는 경우, 제2상의 함량은 제1상과 제2상의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 10 중량부, 예를 들어 0.5 내지 5 중량부이다.
- [0065] 비정질막은 무기 리튬이온 전도체막에 레이저를 조사하여 패터닝하여 얻은 결과물이다. 그리고 비정질막의 두께는 50nm 내지 5 μ m, 예를 들어 10 nm 내지 500nm이다. 그리고 상기 무기 리튬이온전도체막은 결정입계(crystal grain boundary)를 포함하는 결정질막이며, 상기 무기 리튬이온전도체막과 비정질막의 두께비는 1:0.001 내지 1:0.2 범위이고, 예를 들어 1:0.002 내지 1:0.1이고, 예를 들어 1:0.004이다.
- [0066] 일구현예에 따른 무기 리튬이온전도체막은 예를 들어 도핑된 LLZO를 포함한다. 무기 리튬 이온 전도체막에서 LLZO 그레이는 결정질막이며, 결정질막의 결정 입계에서 도핑된 LLZO의 도펀트 함량이 상대적으로 높다.
- [0067] 상기 고체 전해질의 상온(25℃)에서의 이온 전도도는 $1 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ 내지 $5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, 예를 들어 $1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 내지 $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 이다. 그리고 상기 고체 전해질은 30% 이하의 기공도를 갖는 액체 비투과성 치밀막(dense layer)이다. 고체 전해질의 기공도는 예를 들어 25% 이하, 예를 들어 22% 이하, 예를 들어 10% 이하, 예를 들어 5% 이하, 예를 들어 1% 이하, 예를 들어 0.1% 내지 0.5%이다.
- [0068] 기공도는 전체 총면적 대비 기공이 차지하는 면적을 비율로 나타낸다. 기공도는 전자주사현미경 분석, 또는 BET 법 등을 통하여 단면을 관찰하여 구할 수 있다. 기공도는 예를 들어, 고체 전해질 단면을 촬영한 전자주사현미경의 이미지를 이용하여 평가할 수 있다.
- [0069] 고체 전해질의 두께는 1 내지 300 μ m, 예를 들어 2 내지 100 μ m, 예를 들어 30 내지 60 μ m이다.
- [0070] 이하, 일구현예에 따른 리튬전지용 고체 전해질의 제조방법을 살펴보기로 한다.
- [0071] 고체 전해질은 무기 리튬이온 전도체막을 형성하는 제1단계; 및 상기 무기 리튬이온 전도체막에 레이저를 조사하여 무기 리튬이온 전도체막의 적어도 일 면에 비정질막을 배치하는 제2단계;를 포함한다.
- [0072] 상기 제2단계에서 레이저가 조사된 후의 무기 리튬이온 전도체막의 표면적이 레이저 조사하기 이전의 무기 리튬이온 전도체막의 표면적 대비 10% 내지 1000%, 예를 들어 10 내지 500%로 증가하도록 레이저를 조사하여 무기 리튬이온 전도체막에 패턴을 형성할 수 있다.
- [0073] 상기 무기 리튬이온 전도체막을 형성하는 단계는 무기 리튬이온 전도체 분말을 프레스하여 막 형태로 제조하는 단계; 및 상기 막 형태의 생성물을 열처리하는 단계; 를 포함한다. 상기 열처리는 700 내지 1500℃에서 실시할 수 있다.
- [0074] 상술한 조건에 따르면 무기 리튬이온 전도체막을 GB가 최소화된 상태로 제조할 수 있다.
- [0075] 상술한 막 형태로 제조된 생성물에 무기 리튬이온 전도체 분말을 공급하고 나서 열처리하는 단계를 실시할 수

있다. 이와 같이 무기 리튬이온 전도체 분말을 공급하는 단계를 거치면 막 제조과정에서 막을 구성하는 리튬이온 전도체의 조성이 변화되는 것을 억제할 수 있다.

- [0076] 다른 일구현예에 의하면 상기 리튬이온 전도체막을 형성하는 단계는 무기
- [0077] 리튬이온 전도체 분말을 700 내지 1500℃에서 핫 프레스(hot press) 공정일 수 있다. 또 다른 일구현예에 의하면, 상기 리튬이온 전도체막을 형성하는 단계는
- [0078] 무기 리튬이온 전도체 분말, 용매, 가소제, 바인더 및 분산제를 함유한 조성물을
- [0079] 테이프 캐스팅(tape casting)하고 이를 25℃ 내지 1200℃에서 열처리하는 공정에
- [0080] 따라 실시할 수 있다.
- [0081] 상기 용매로는 에탄올, 부탄올, 프로필렌글리콜, 또는 그 혼합물을
- [0082] 이용한다. 그리고 상기 가소제로는 디부틸 프탈레이트 등을 이용하며, 바인더로는 폴리비닐부티랄 등을 이용한다. 그리고 분산제로는 폴리카르복실산의 알킬 암모늄염 용액을 이용하며, 상품명 Anti-terra 202(Palmer Holland)으로 입수가 가능하다.
- [0083] 상기 레이저의 조사 과정에서 레이저로는 예를 들어 UV-laser를 이용하며, 레이저 빔의 파워는 0.5 내지 15W, 예를 들어 0.7 내지 1W이고, 상기 레이저 빔 파장은 300~3000nm이고, 상기 레이저 빔 주파수는 100~1000 kHz, 예를 들어 57Hz인 소프트 에칭을 수행한다. 그리고 레이저 빔 사이즈는 10 내지 10000 μ m, 예를 들어 20 내지 50 μ m, 예를 들어 30 μ m이다. 여기에서 용어 “레이저 빔 사이즈”는 레이저 빔 직경을 나타낼 수 있다. 그리고 레이저 펄스 반복률(pulse repetition rate)은 1 내지 100kHz이며, 70kHz이다.
- [0084] 상기 레이저의 조사 단계에서는 가스(Gas) 매질 또는 솔리드-스테이트(Solid-state) 매질을 사용할 수 있다. 상기 가스(Gas) 매질로는 He-Ne, CO₂, Ar, 및 Excimer 레이저 중에서 선택하여 사용하며, 상기 솔리드-스테이트(Solid-state) 매질로는, Nd:YAG, Nd:YVO₄, 및 Ytterbium fiber 중에서 선택하여 사용할 수 있다.
- [0085] 레이저 빔을 사용하며, 레이저 빔의 파장에 따라 다양한 크기의 선폭을 형성할 수 있다. 패턴의 선폭은 일반적으로 레이저 빔으로 직접 패터닝할 수 있는 최소 선폭까지 구현 가능하고, 레이저 장비에 따라서는 최소 선폭은 서브마이크로미터까지, 최대 선폭은 수백 마이크로미터까지 가능하다. 또한 레이저 빔의 출력 에너지를 조절하면 패턴의 형상을 자유롭게 조절할 수 있다. 레이저 빔 사용 시, 빔의 모양을 패턴에 유리하게 조절하기 위하여 광학회절소자나 마스크를 부분적으로 사용하여 패턴을 형성할 수 있다.
- [0086] 상술한 레이저를 조사과정으로 비정질막 표면에 패턴을 형성한 후 별도의 세척 및 에어 블로잉(Air blowing) 공정을 추가 할 수 있다.
- [0087] 고체 전해질이 Li_{6.4}La₃Zr_{1.7}W_{0.3}O₁₂ (이하, LLZO라고 함)로 형성된 경우, 상술한 바와 같이 고체 전해질 표면에 레이저가 인가되면 순간적으로 온도가 높아졌다가 바로 25℃으로 유지된다. 이러한 표면 쿨링(surface quenching) 효과에 의해 비정질막의 표면의 LLZO는 큐빅(cubic) 구조결정상에서 비정질(amorphous)로 결정구조 변화가 일어난다. 패턴의 간격을 레이저 스폿 사이즈(laser spot size) 보다 같거나 작게 하여 고체 전해질 표면 전체가 레이저로 처리되게 할 수 있다. 실제로 레이저로 처리된 LLZO의 단면의 TEM 결과를 보면 표면에 비정질막이 형성됨을 알 수 있다. 이렇게 LLZO의 표면에 형성된 비정질막은 리튬 금속과 반응성이 큰 그레인 바운더리(GB)가 없어 고체 전해질의 Li 전과 및 성장이 억제된다. 고체 전해질의 EDX 분석을 통하여, 무기 고체 전해질의 GB에 주로 존재하는 도펀트의 함량이 레이저 처리된 부분에서 상대적으로 적게 관찰됨을 알 수 있다. 따라서, 이렇게 레이저 조사로 표면 처리된 LLZO막을 리튬전지의 고체 전해질로 적용하면 단락이 없이 장기적인 구동이 가능해진다.
- [0088] 다른 측면에 따라 양극, 음극 및 일구현예에 따른 고체 전해질을 포함하는 리튬전지가 제공된다.
- [0089] 상기 음극은 예를 들어 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금을 포함하는 리튬 금속 음극일 수 있다. 이러한 음극을 채용한 리튬전지는 리튬금속전지이다.
- [0090] 상기 음극은 리튬전지에서 통상적으로 이용 가능한 음극 활물질을 함유할 수 있다.
- [0091] 상기 리튬전지는 전고체전지일 수 있다.
- [0092] 이하, 음극으로서 리튬 금속 음극을 이용한 리튬금속전지에 대하여 설명하기로 한다.

- [0093] 상기 고체 전해질의 비정질막은 리튬 금속 음극 또는 양극에 인접되도록
- [0094] 배치될 수 있다. 일구현예에 따르면 고체 전해질의 비정질막은 예를 들어 음극에 인접되도록 배치될 수 있다. 음극은 리튬 금속 음극일 수 있다.
- [0095] 음극은 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금을 포함하는 리튬 금속 음극이고, 상기 리튬 금속 음극과 고체 전해질 사이에 배치된 중간층(interlayer)을 더 포함할 수 있다. 중간층은 리튬 금속 음극과 고체 전해질 사이의 접착력을 증대하는 역할을 할 수도 있고 음극을 보호하는 역할을 할 수 있다. 중간층의 두께는 1 내지 10 μ m, 예를 들어 1 내지 2 μ m이다.
- [0096] 상기 중간층은 폴리에틸렌옥사이드, 금(Au), 산화알루미늄(Al₂O₃), 리튬 알루미늄에이트(Lithium Aluminate: LiAlO₂), 아연 (Zn), 실리콘(Si), 리튬 포스페이트(Lithium phosphate) 중에서 선택된 하나 이상이다.
- [0097] 일구현예에 따른 리튬금속전지는 리튬 금속 음극의 보호막이 더 포함될 수 있다. 리튬 금속 음극의 보호막은 당해기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하다. 예를 들어 리튬 금속 음극 보호막으로서 폴리(옥시에틸렌 메타크릴레이트)(POEM)막을 사용할 수 있다.
- [0098] 리튬 금속 음극 보호막이 POEM막일 때 중간층으로서 폴리에틸렌옥사이드(PEO)막을 함께 사용하면 고체 전해질과 리튬 금속 음극의 계면저항 감소에서 유리하다.
- [0099] 상기 리튬 금속 음극과 고체 전해질 사이의 계면저항은 10 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 내지 500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 예를 들어 50 내지 100 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이다.
- [0100] 일구현예에 따른 고체 전해질은 하이브리드 전해질의 애노라이트(anolyte)로 활용 가능하다. 하이브리드 전해질은 양극 전해질로서 액체(또는 젤) 전해질을 사용하고, 음극 전해질로서 고체 전해질을 사용하는 이중구조 전해질을 말한다.
- [0101] 도 8은 다른 일구현예에 따른 리튬금속전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.
- [0102] 이를 참조하면 양극 집전체 (24) 상부에 양극 활물질층 (21)이 적층되어 양극이 형성되고 이 양극 상부에는 양 표면에 패턴이 형성된 구조를 갖는 일구현예에 따른 고체 전해질 (22a)이 적층되어 있다. 고체 전해질 (22a) 상부에는 리튬 금속 음극 (20a) 및 구리 집전체 (23)가 적층되어 있다.
- [0103] 고체 전해질 (22a)과 리튬 금속 음극 (20a) 사이에는 중간층 (22b)이 개재되어 있어 이들간의 접촉을 양호하게 유지하게 해준다. 그리고 도 8에 나타난 바와 같이 양극과 고체 전해질 사이에는 이온성 액체 캐소라이트(IL catholyte)가 채워져 있고, 참조번호 (25)는 전지 케이스를 나타낸다.
- [0104] 상기 중간층 (22b)은 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드막이거나 또는 금(Au)막일 수 있다.
- [0105] 상기 이온성 액체 캐소라이트는 예를 들어 이온성 액체, 고분자 이온성 액체, 리튬염 및 유기용매 중에서 선택된 하나 이상을 포함한다.
- [0106] 이온성 액체는 당해기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하다.
- [0107] 상기 IL 캐소라이트에 부가될 수 있는 이온성 액체는 상온(25 $^{\circ}$ C) 이하의 용점을 갖고 있고 이온만으로 구성되는 25 $^{\circ}$ C에서 액체 상태의 염 또는 상온 용융염을 말한다. 이온성 액체는 i) 암모늄계, 피롤리디늄계, 피리디늄계, 피리미디늄계, 이미다졸륨계, 피페리디늄계, 피라졸륨계, 옥사졸륨계, 피리다지늄계, 포스포늄계, 설포늄계, 트리아졸륨계 및 그 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 양이온과, ii) BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, AlCl₄⁻, HSO₄⁻, ClO₄⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, SO₄⁻, CF₃SO₃⁻, (FSO₂)₂N⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻, (C₂F₅SO₂)(CF₃SO₂)N⁻, 및 (CF₃SO₂)₂N⁻ 중에서 선택된 1종 이상의 음이온을 포함하는 화합물 중에서 선택된 하나이다.
- [0108] 이온성 액체는 예를 들어 N-메틸-N-프로필피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 N-부틸-N-메틸피롤리디늄 비스(3-트리플루오로메틸술포닐)이미드, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드 및 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.
- [0109] IL 캐소라이트에 부가될 수 있는 고분자 이온성 액체는 이온성 액체 모노머를 중합하여 얻은 것을 사용하는 것

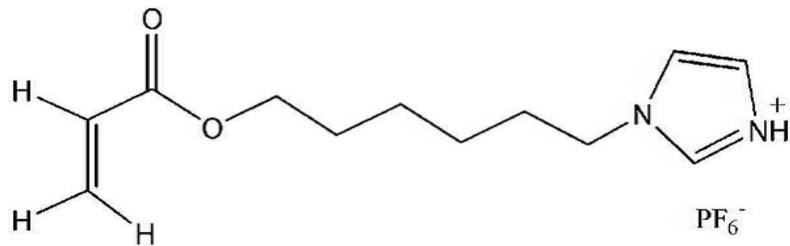
도 가능하고 고분자형으로 얻어진 화합물을 이용할 수 있다. 이러한 고분자 이온성 액체는 유기용매에 대한 용해성이 높고 전해질에 부가하면 이온 전도도를 더 개선할 수 있는 이점이 있다.

[0110] 상술한 이온성 액체 모노머를 중합하여 고분자 이온성 액체를 얻는 경우에는 중합 반응이 완료된 결과물을 세척 및 건조과정을 거친 후 음이온 치환 반응을 통하여 유기용매에 대한 용해도를 부여할 수 있는 적절한 음이온을 갖도록 제조된다.

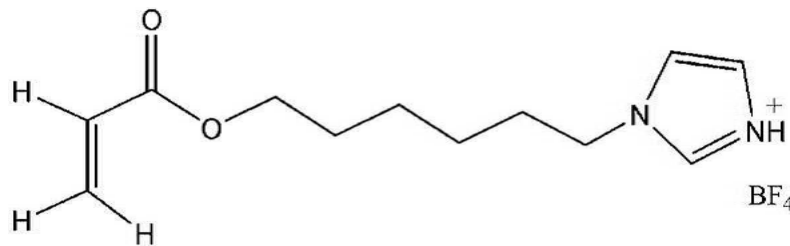
[0111] 일구현예에 의한 고분자 이온성 액체는 i) 암모늄계, 피롤리디늄계, 피리디늄계, 피리미디늄계, 이미다졸륨계, 피페리디늄계, 피라졸륨계, 옥사졸륨계, 피리다지늄계, 포스포늄계, 설펜계, 트리아졸륨계 및 그 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 양이온과, ii) BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , AlCl_4^- , HSO_4^- , ClO_4^- , CH_3SO_3^- , CF_3CO_2^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^- , CF_3SO_3^- , $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$, NO_3^- , Al_2Cl_7^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, $\text{SF}_5\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $\text{SF}_5\text{CHF}_2\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\text{O})_2\text{PO}^-$ 중에서 선택된 하나 이상의 음이온을 포함하는 반복단위를 함유할 수 있다.

[0112] 다른 일구현예에 따르면, 고분자 이온성 액체는 이온성 액체 모노머를 중합하여 제조될 수 있다. 이온성 액체 모노머는 비닐기, 알릴기, 아크릴레이트기, 메타아크릴레이트기 등과 중합가능한 관능기를 가지고 있으면서 암모늄계, 피롤리디늄계, 피리디늄계, 피리미디늄계, 이미다졸륨계, 피페리디늄계, 피라졸륨계, 옥사졸륨계, 피리다지늄계, 포스포늄계, 설펜계, 트리아졸륨계 및 그 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 양이온과 상술한 음이온을 가질 수 있다. 상기 이온성 액체 모노머의 예로는 1-비닐-3-에틸이미다졸리움 브로마이드, 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 화합물이 있다.

[0113] [화학식 2]

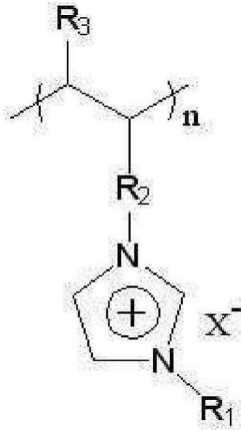


[0114] [화학식 3]



[0116] 상술한 고분자 이온성 액체의 예로는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 또는 화학식 5로 표시되는 화합물이 있다.

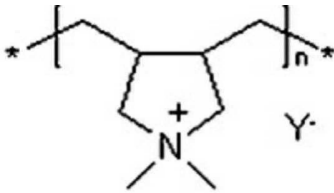
[0118] [화학식 4]



[0119]

[0120] 상기 화학식 4 중, R₁ 및 R₃는 서로 독립적으로 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 알킬닐기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 탄소고리기이다. 상기 화학식 4에서 R₂는 단순히 화학결합을 나타내거나 C1-C3의 알킬렌기, C6-C30의 아릴렌기, C2-C30의 헤테로아릴렌기, 또는 C4-C30의 탄소고리기를 나타내고, X⁻는 이온성 액체의 음이온을 나타내고, n은 500 내지 2800이다.

[0121] [화학식 5]



[0122]

[0123] 상기 화학식 5중 Y⁻는 화학식 4의 X⁻와 동일하게 정의되며, n은 500 내지 2800이다. 화학식 5에서 Y⁻는 예를 들어 비스(트리플루오로메탄술폨)이미드(TFSI), 비스(플루오로메탄술폨)이미드, BF₄, 또는 CF₃SO₃이다.

[0124] 고분자 이온성 액체는 예를 들어 폴리(1-비닐-3-알킬이미다졸리움), 폴리(1-알릴-3-알킬이미다졸리움), 폴리(1-(메타크릴로일옥시-3-알킬이미다졸리움) 중에서 선택된 양이온과, CH₃COO⁻, CF₃COO⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻, C₄F₉SO₃⁻, C₃F₇COO⁻ 및 (CF₃SO₂)(CF₃CO)N⁻ 중에서 선택된 음이온을 포함한다.

[0125] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 폴리디알릴디메틸암모늄 비스(트리플루오로메탄술폨)이미드를 들 수 있다.

[0126] 또 다른 일구현예에 의하면, 고분자 이온성 액체는 저분자량 고분자, 열적으로 안정한 이온성 액체 및 리튬염을 포함할 수 있다. 저분자량 고분자는 에틸렌옥사이드 사슬을 가질 수 있다. 저분자량 고분자는 글라이머일 수 있다. 여기에서 글라이머는 예를 들어 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르(폴리글라이머), 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(테트라글라이머), 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르(트라이글라이머)가 있다.

[0127] 또 다른 측면에 따라 리튬 이온 전도성 가넷층(garnet layer); 상기 가넷층은 비정질 LLZO 표면을 포함하는 고체 전해질이 제공된다. 상기 비정질 LLZO 표면에서 탄산리튬에 의하여 직접적으로 커버된 면적이 10% 미만이며, 상기 가넷층은 결정질 가넷을 포함한다.

[0128] 상기 고체 전해질은 쉬트(sheet) 타입이며, 상기 비정질 LLZO 표면은 쉬트의 주표면적의 90% 이상을 커버할 수 있다. 그리고 상기 가넷층과 비정질 LLZO 사이의 계면(interface)은 계면의 결정성이 비정질 LLZO 표면으로부터 거리가 멀어질수록 증가되도록 배치된다. 결정성 계면에 인접된 비정질 표면의 깊이(depth)는 예를 들어 50nm

이상이다.

- [0129] 일구현예에 따른 고체 전해질을 포함한 리튬전지를 구성하는 각 구성요소 및 이러한 구성요소를 갖는 리튬전지의 제조방법에 대하여 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0130] 양극을 제조하기 위한 양극 활물질로서 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 및 리튬망간산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극 활물질이 사용될 수 있다.
- [0131] 예를 들어, $Li_aA_{1-b}B_bD_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNiG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $LiCoG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMnG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiIO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$ 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0132] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.
- [0133] 상기 양극 활물질은 예를 들어 하기 화학식 6 내지 9로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나가 이용될 수 있다.
- [0134] [화학식 6]
- [0135] $Li_aNi_bCo_cMn_dO_2$
- [0136] 상기 화학식 6 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 이다.
- [0137] [화학식 7]
- [0138] Li_2MnO_3
- [0139] [화학식 8]
- [0140] $LiMO_2$
- [0141] 상기 화학식 8 중, M은 Mn, Fe, Co, 또는 Ni이다.
- [0142] [화학식 9]
- [0143] $Li_aNi_bCo_cAl_dO_2$
- [0144] 상기 화학식 9 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 이고, $0 < b+c+d \leq 1$ 이다.
- [0145] 하기 방법에 따라 양극이 준비된다.
- [0146] 양극 활물질, 결합제 및 용매가 혼합된 양극 활물질 조성물이 준비된다.

- [0147] 양극 활물질 조성물에는 도전제가 더 부가될 수 있다.
- [0148] 상기 양극 활물질 조성물이 금속 집전체상에 직접 코팅 및 건조되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극 활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극이 제조될 수 있다.
- [0149] 상기 바인더는, 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분이다. 이러한 바인더의 비제한적인 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다. 그 함량은 양극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 50 중량부, 예를 들어 2 내지 5 중량부를 사용한다. 바인더의 함량이 상기 범위일 때 집전체에 대한 활물질층의 결합력이 양호하다.
- [0150] 상기 도전제로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0151] 상기 도전제의 함량은 양극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부, 예를 들어 2 내지 5 중량부를 사용한다. 도전제의 함량이 상기 범위일 때 최종적으로 얻어진 전극의 전도도 특성이 우수하다.
- [0152] 상기 용매의 비제한적 예로서, N-메틸피롤리돈 등을 사용한다.
- [0153] 상기 용매의 함량은 양극 활물질 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 2000 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.
- [0154] 상기 양극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬금속전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0155] 음극은 리튬 금속 박막 또는 리튬 금속 합금 박막일 수 있다. 리튬 금속 합금은 리튬과, 리튬과 합금 가능한 금속/준금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬과 합금 가능한 금속/준금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0156] 음극은 리튬전지에서 통상적으로 사용되는 음극 활물질을 포함할 수 있다. 이러한 음극 활물질로는 탄소계 재료, 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘계 합금, 실리콘-탄소계 재료 복합체, 주석, 주석계 합금, 주석-탄소 복합체, 금속 산화물 또는 그 조합을 사용한다.
- [0157] 상기 탄소계 재료는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스, 그래핀, 카본블랙, 풀러렌 수트(fullerene soot), 카본나노튜브, 및 탄소섬유로 동일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0158] 상기 음극 활물질은 Si, SiO_x(0 < x < 2, 예를 들어 0.5 내지 1.5), Sn, SnO₂, 또는 실리콘 함유 금속 합금 및 이들이 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 상기 실리콘 함유 금속 합금은 예를 들어 실리콘과, Al, Sn, Ag, Fe, Bi, Mg, Zn, in, Ge, Pb 및 Ti 중에서 하나 이상을 포함한다.
- [0159] 상기 음극 활물질은 리튬과 합금 가능한 금속/준금속, 이들의 합금 또는 이의 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬과 합금 가능한 금속/준금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님), MnO_x (0 < x ≤ 2) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr,

Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속/준금속의 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물, SnO₂, SiO_x(0<x<2) 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 음극 활물질은 원소 주기율표의 13족 내지 16족 원소로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 음극 활물질은 Si, Ge 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다.

- [0160] 음극은 상술한 양극 제조과정에서 양극 활물질 대신 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 거의 동일한 방법에 따라 실시하여 얻을 수 있다.
- [0161] 전해질로는 일구현예에 따른 고체 전해질을 사용한다.
- [0162] 상기 고체 전해질의 비정질막은 음극 또는 양극에 인접되도록 배치될 수 있다. 예를 들어 고체 전해질의 비정질막은 예를 들어 음극에 인접되도록 배치될 수 있다.
- [0163] 상기 음극과 고체 전해질 사이에 중간층을 더 배치한다. 중간층은 음극과 고체 전해질 사이의 접착력을 증대하는 역할을 한다. 중간층 이외에 음극 상부에 보호막을 더 포함할 수 있다. 일구현예에 따른 리튬금속전지에서 상술한 고체 전해질 이외에 리튬금속전지에서 통상적으로 사용되는 세퍼레이터 및/또는 리튬염 함유 비수 전해질이 더 사용될 수 있다.
- [0164] 세퍼레이터는 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 세퍼레이터의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 20 μm이다. 이러한 세퍼레이터로는, 예를 들어, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 고분자; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 고체 고분자 전해질이 사용되는 경우에는 고체 고분자 전해질이 세퍼레이터를 겸할 수도 있다.
- [0165] 상기 세퍼레이터의 구체적인 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막을 들 수 있다.
- [0166] 상기 리튬염 함유 비수 전해질은 비수 전해질과 리튬염으로 이루어져 있다.
- [0167] 비수 전해질로는 비수 전해액, 유기 고체 전해질, 또는 무기 고체 전해질 사용된다.
- [0168] 상기 비수 전해액은 유기용매를 포함한다. 이러한 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, 감마부티로락톤, 1,3-디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다. 그리고 상기 리튬염의 예로는 예를 들어, LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, Li(FSO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(단 x 및 y는 자연수), LiCl, LiI 또는 이들의 혼합물이 있다.
- [0169] 그리고 비수계 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사메틸포스포아미드(hexamethyl phosphoramidate), 니트로벤젠유도체, 유헤, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리딘, N, N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있다.
- [0170] 일구현예에 의한 리튬전지는 용량 및 수명 특성이 우수하여 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지팩 또는 전지모듈에 단위전지로도 사용될 수 있다.
- [0171] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric

Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차 전동 공구 전력저장장치 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0172] 이하, 하기 실시예를 들어 보다 상세하게 설명하기로 하되, 하기 실시예로만 한정되는 것을 의미하는 것은 아니다.

[0173] 실시예 1: LLZO막의 제조

[0174] $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{12}$ (W-doped LLZO) 분말을 약 200MPa의 압력으로 일축 압축(uniaxial-pressed)을 실시하여 펠렛 (pellet) 형태로 만들었다. 이어서 상기 펠렛상에 마더 파우더(mother powder)($\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{12}$)로 덮은 후 1200°C에서 4hr 동안 열처리를 실시하였다. 열처리로 얻어진 펠렛의 표면을 폴리싱(polishing)하여 LLZO막(두께: 약 500 μm)을 제조하였다.

[0175] 실시예 2: LLZO막의 제조

[0176] $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{12}$ (W-doped LLZO) 분말을 약 20MPa의 압력, 1150°C에서 2시간 동안 핫 프레스(hot-pressed)를 실시하여 펠렛(pellet) 형태로 만들었다. 이어서 얻어진 펠렛을 350 μm 두께를 갖는 디스크로 와이어-톱-슬라이스(wire-saw-sliced)를 실시하였다. 디스크중의 일부를 폴리싱하여 두께가 150 μm 또는 250 μm 인 디스크를 만들었다. 상기 펠렛을 핵산을 이용한 초음파 세척을 실시하여 유체(fluid)와 먼지를 제거하였다. 최종적으로 상기 펠렛을 레이저를 이용하여 컷하여, 두께가 약 60 μm 인 LLZO막을 제조하였다.

[0177] 도 16은 상기 과정에 따라 핫프레스를 실시하여 얻어진 LLZO 펠렛의 파단 단면 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0178] 실시예 3: LLZO막의 제조

[0179] $\text{Li}_{4.9}\text{Ga}_{0.5+\delta}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 1.6$)막을 후술하는 테이프 캐스팅법에 의하여 제조하였다. $\text{Li}_{4.9}\text{Ga}_{0.5+\delta}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 1.6$) 분말을 하기 표 1에 리스트된 다른 성분들과 혼합하여 테이프 캐스팅 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 박막 상부에 캐스팅한 다음, 건조를 실시하여 필름을 얻었다. 상기 필름을 30% 과량의 리튬을 함유한 $\text{Li}_{4.9}\text{Ga}_{0.5+\delta}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 1.6$) 분말이 들어 있는 Pt 박스에 넣어 LLZO 테이프를 제조하였다. 이렇게 얻어진 테이프를 플랫폼 분말(flat powder bed) 상부에 배치한 후, 더 많은 $\text{Li}_{4.9}\text{Ga}_{0.5+\delta}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 1.6$) 분말을 테이프 상부에 덮었다. 테이프가 담긴 박스를 하기 공정에 따라 열처리하였다.

[0180] 25°C에서 1050°C로 가열, 승온속도 300°C/hr; 1050°C에서 2시간 동안 유지; 및 1050°C에서 25°C로 냉각 (cooling), 냉각속도(cooling rate) 200°C/hr

[0181] 도 17은 소성된(fired) LLZO 테이프 즉 테이프 캐스팅에 의하여 제조된 파단 LLZO막(두께: 약 60 μm)의 단면 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

표 1

성분(Ingredient)	Weight (g)
LLZO garnet powder (0.6 μm)	17
solvent mix: ethanol (77부피%), butanol (19부피%), and propylene glycol (4부피%)	33
디부틸 프탈레이트(Dibutyl phthalate)	1.88
폴리비닐부티랄(Ig, PVB-B79)	2.0
Anti-terra 202 (dispersant)	0.34

[0183] 실시예 3a: LLZO막의 제조

[0184] $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{12}$ (W-doped LLZO) 분말 대신 $\text{Li}_{4.9}\text{La}_{2.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{12}$ (Ca, Nb-doped LLZO) 분말을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 LLZO막을 제조하였다.

[0185] 실시예 3b: LLZO막의 제조

[0186] $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{12}$ (W-doped LLZO) 분말 대신 $\text{Li}_{4.9}\text{Ga}_{0.5+\delta}\text{La}_{2.5}\text{Zr}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 1.6$) (Ga, Nb-doped LLZO) 분말을

사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 LLZO막을 제조하였다.

- [0187] 실시예 3c: LLZO막의 제조
- [0188] $Li_{6.4}La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$ (W-doped LLZO) 분말 대신 $Li_{6.272}La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$ (W-doped LLZO) 분말을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 LLZO막을 제조하였다.
- [0189] 실시예 3d: LLZO막의 제조
- [0190] $Li_{6.4}La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$ (W-doped LLZO) 분말 대신 $Li_{5.39}Ga_{0.5+δ}La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$ ($0 ≤ δ ≤ 1.11$) (Ga,W-doped LLZO) 분말을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 LLZO막을 제조하였다.
- [0191] 실시예 3e: LLZO막의 제조
- [0192] 실시예 1과 비교하여 1140°C에서 2hr 동안 열처리를 실시한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 LLZO막을 얻었다.
- [0193] 실시예 4: 고체 전해질의 제조
- [0194] LLZO막의 두께를 약 350 μ m가 되도록 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하여 LLZO막(두께: 약 350 μ m)을 얻었다. 이 LLZO막에 UV-laser(Nd:YAG laser)를 조사하여 LLZO의 상부 및 하부를 표면 처리하여 상부 및 하부 표면에 패턴 간격이 약 50 μ m이고, 메쉬형 또는 그리드형 패턴을 갖고 면적이 1cm X 1cm인 고체 전해질을 형성하였다.
- [0195] 메쉬형 또는 그리드형 패턴은 약 50 μ m의 레이저 선(center-on-center)의 공간 간격(spacing interval), 약 20 μ m의 레이저 선(edge-to-edge)의 공간 간격(spacing interval), 약 30 μ m의 레이저 사이즈 또는 선 두께를 갖는다.
- [0196] 고체 전해질과 공기중 수분의 표면반응을 최소화하기 위해 레이저 조사를 이용한 표면처리는 드라이 에어(dry-air) 분위기에서 수행하여 고체 전해질을 제조하였다.
- [0197] UV 레이저의 조사 조건은 하기 표 2와 같다.

표 2

공정변수	조건
과장	355nm
레이저 빔 스폿 사이즈	30 μ m
레이저 파워	약 1W
주파수	57Hz
스캔속도	2000mm/s
펄스반복률	70kHz

- [0199] 실시예 4a 및 4b
- [0200] 실시예 1에 따라 얻은 LLZO막 대신 실시예 3a에 따라 얻은 LLZO막 및 실시예 3b에 따라 얻은 LLZO막을 각각 이용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법에 따라 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.
- [0201] 실시예 5: 고체 전해질의 제조
- [0202] 양 표면에 패턴 간격이 약 150 μ m인 메쉬형 패턴이 형성된 고체 전해질을 제조할 수 있도록 레이저 조사 조건이 변화된 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법에 따라 실시하여 고체 전해질을 제조하였다. 메쉬형 패턴은 대응되는 고체 전해질의 상부 및 하부 영역에 형성되었다.
- [0203] 실시예 6: 고체 전해질의 제조
- [0204] 양 표면에 패턴 간격이 약 30 μ m인 메쉬형 패턴이 형성된 고체 전해질을 제조할 수 있도록 레이저 조사 조건이 변화된 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법에 따라 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.
- [0205] 실시예 7: 고체 전해질의 제조
- [0206] 일표면에 패턴 간격이 약 30 μ m인 메쉬형 패턴이 형성된 고체 전해질을 제조할 수 있도록 레이저 조사 조건이 변

화된 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법에 따라 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.

[0207] 실시예 8: 고체 전해질의 제조

[0208] 실시예 1의 LLZO막(두께: 약 350 μ m) 대신 실시예 2의 LLZO막(두께: 약 60 μ m)을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법에 실시하여 상부 및 하부 표면에 패턴 간격이 약 50 μ m이고, 면적이 1cm X 1cm인 메쉬형 패턴이 형성된 고체 전해질을 형성하였다.

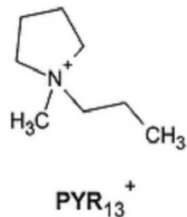
[0209] 실시예 9: 리튬금속전지의 제조

[0210] 먼저 양극을 하기 과정에 따라 제작하였다.

[0211] LiCo₂(LCO), 도전제(Super-P; Timcal Ltd.), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride: PVdF) 및 N-메틸피롤리돈을 혼합하여 양극 활물질층 형성용 조성물을 얻었다. 양극 활물질층 형성용 조성물에서 LCO, 도전제 및 PVdF의 혼합 중량비는 97:1.5:1.5이었고 N-메틸피롤리돈의 함량은 LCO 97g일 때 약 137g을 사용하였다.

[0212] 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 알루미늄 호일(두께: 약 15 μ m) 상부에 코팅하고 25 $^{\circ}$ C에서 건조한 다음, 건조된 결과물을 진공, 약 110 $^{\circ}$ C에서 건조시켜 양극을 제조하였다.

[0213] 상기 과정에 따라 얻은 양극은 이온성 액체인 N-메틸-N-프로필피롤리디움 비스(플루오로술포닐)이미드(N-methyl- N-propyl pyrrolidinium bis(fluorosulfonyl) imide: PYR₁₃FSI)(PYR₁₃⁺ cation의 구조는 후술하는 바와 같음)에 함침한 다음, 이 양극 상부에 금(Au)막을 약 1.5 μ m 두께로 적층하고, 그 상부에 상기 실시예 4에 따라 제조된 고체 전해질과 리튬 금속 음극(두께: 약 20 μ m) 및 집전체(구리 호일)를 적층하여 도 8에 나타난 적층 구조를 갖는 리튬금속전지를 제조하였다.



[0214] 상기 양극과 리튬 금속 음극 사이에는 액체 전해질을 부가하여 리튬금속전지를 제조하였다. 액체 전해질로는 2:8 부피비의 1,2-디메톡시에탄(DME) 및 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르(1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether: TTE)의 혼합 용매에 1.0M LiN(SO₂F)₂(이하, LiFSI)가 용해된 전해액을 이용하였다.

[0216] 실시예 10 내지 13: 리튬금속전지의 제조

[0217] 실시예 4의 고체 전해질 대신 실시예 5 내지 8의 고체 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 9와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬금속전지를 제조하였다.

[0218] 실시예 14: 리튬대칭셀의 제조

[0219] 실시예 5의 고체 전해질의 양면에 Au를 스퍼터링하여 Au막을 형성하였다. 이어서 상기 Au막 상부에 리튬 금속 음극을 적층하고 이를 약 200 $^{\circ}$ C로 열처리하고 이 온도에서 20분 동안 유지하여 용융(molten) Li이 LLZO 고체 전해질에 접촉되도록 하여 리튬대칭셀을 제조하였다. 용융 Li의 표면 반응물 형성을 최소화할 수 있도록 아르곤 가스 분위기의 글러브 박스에서 수행하였다.

[0220] 실시예 15: 리튬금속전지의 제조

[0221] Au층 대신 폴리에틸렌막을 적층한 것을 제외하고는, 실시예 9와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬금속전지를 제조하였다.

[0222] 비교예 1: 고체 전해질의 제조

[0223] 실시예 1에 따라 제조된 Li_{6.4}La₃Zr_{1.7}W_{0.3}O₁₂을 와이어-톱-슬라이스(wire-saw-sliced)를 실시하여 두께 500 μ m를 갖는 디스크를 제조하였다. 그리고 나서 이 디스크의 양 표면에 스퍼터링법을 이용해 Li₇La₃Zr₂O₁₂ 어모퍼스 산화물

막(평균 두께 0.5 μ m)을 성막해, 고체 전해질 구조체를 얻었다.

- [0224] 이 고체 전해질 구조체를 2매의 스테인리스판으로 사이에 두어, 임피던스 애널라이저에게 접속하고, 교류 임피던스를 측정했다. 그 결과, 고체 전해질의 리튬 이온 전도도는 1×10^{-6} S/cm였다.
- [0225] 비교예 1에 따라 실시하면, 비정질 LLZO상이 고체 전해질의 내부에도 존재해 리튬 이온전도를 방해하여 실시예 4의 경우와 비교하여 낮은 이온전도도를 나타냈다. .
- [0226] 비교예 2: 고체 전해질의 제조
- [0227] 전구체 LiOH·H₂O, Al₂O₃, GeO₂ 및 NH₄H₂PO₄은 3g의 세라믹 재료를 제조하기 위한 화학양론적 조건하에서 칭량 및 혼합되었다. 그 다음으로, 그 혼합물은 백금 도가니에 삽입되고 2시간 동안 500℃에서 열처리를 실시하였다. 그 후에, 획득된 분말은, 게이트 볼의 존재하에서 볼 밀에서 1시간 동안 건식 파쇄되었다. 다음으로, 분말은 백금 도가니에서 2시간 동안 900℃로 열처리된 다음, 전과 같은 조건하에서 다시 파쇄되어 LAGP(lithium aluminum germanium phosphate) 분말을 얻었다. 상기 LAGP(lithium aluminum germanium phosphate) 분말 1g을 몰드에 삽입되고 4톤의 압력하에서 일축 프레스를 실시하여 펠릿을 얻고 이 펠릿을 950℃에서 2시간 동안 열처리하여 85%의 치밀도 및 700 μ m의 두께를 갖는 LAGP막을 형성하였다.
- [0228] 상기 과정을 반복적으로 실시하여 3개의 LAGP(lithium aluminum germanium phosphate)막을 얻고, 상기 3개의 LAGP막의 이온 전도도를 각각 3가지 조건(레이저 빔 조사전, 레이저 빔 조사 후 또는
- [0229] 비교예 2에 따라 제조된 막의 상태에 대한 TEM 및 SEM 분석을 실시하였고, 그 결과를 도 12 및 도 13에 나타내었다.
- [0230] 이를 참조하면, 비교예 2와 같이 결정질 LLZO 입자 또는 전구체로 막을 제조한 후 고온 열처리(1000℃ 이상) 없이 레이저로만 녹여서 최종 고체전해질막을 제조하면 치밀한 비정질막을 제조하기가 어렵다. 결정질 LLZO 입자를 톨루엔/에탄올 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하고 이 슬러리를 테이프 캐스팅하였다. 테이프 캐스팅된 결과물에 레이저를 조사하면 기공도가 22% 이하인 치밀한 막을 제조할 수 없었다 그리고 입자간 결합력이 약해 레이저 인가시 녹기 전에 입자간 결합이 분해되었고 액체 비투과성 비정질 LLZO막을 제조 할 수 없었다. 따라서, hybrid 구조 전해질 셀에 적용하기가 곤란하여 또한, 평가예 8에 나타난 바와 같이 상기 고체 전해질은 10^{-6} S/cm 미만의 매우 낮은 이온전도도도를 나타냈다.
- [0231] 비교예 3: 리튬금속전지의 제조
- [0232] 실시예 4에 따라 제조된 고체 전해질 대신 비교예 1에 따라 제조된 고체 전해질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 9와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬금속전지를 제조하였다.
- [0233] 비교예 4-5: 리튬대칭셀의 제조
- [0234] 실시예 5에 따라 제조된 고체 전해질 대신 비교예 1 및 2에 따라 제조된 고체 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬대칭셀을 제조하였다.
- [0235] 평가예 1. 전자주사현미경
- [0236] 1) 실시예 4 및 5
- [0237] 실시예 4 및 5에 따라 제조된 고체 전해질에 대한 SEM 분석을 실시하였다.
- [0238] 주사전자현미경(SEM)은 Hitachi사의 SU-8030를 이용하였다. 실시예 4에 따라 제조된 고체 전해질의 SEM 사진은 도 3a 내지 도 3c에 나타내었고, 실시예 5에 따라 제조된 고체 전해질의 SEM 사진을 도 4a 내지 도 4c에 나타내었다.
- [0239] 이를 참조하면, LLZO 고체 전해질의 레이저 조사로 표면처리함에 따라 표면적이 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 이러한 LLZO 고체 전해질은 리튬 금속 음극과 접촉시 활성 면적이 증가함을 알 수 있었다.
- [0240] 2) 실시예 7
- [0241] 실시예 7에 따라 제조된 고체 전해질에 대한 SEM 분석을 실시예 4 및 5와 동일한 조건에서 실시하였다. SEM 분석 결과를 도 4d에 나타내었다.
- [0242] 도 4d를 참조하여, 고체 전해질 표면이 불규칙적인 표면 형상을 관찰할 수 있었다.

- [0243] 평가예 2: EDAX/TEM 분석
- [0244] 실시예 4에 따라 제조된 고체 전해질에 대한 TEM/EDX 분석을 실시하였다. 실시예 1에 따라 얻은 고체 전해질의 EDS Spot 1 및 EDS Spot 2(도 5a 참조)에서 비정질막의 EDAX/TEM 분석을 각각 도 5b 및 도 5c에 나타내었다.
- [0245] 이를 참조하여, 실시예 4의 고체 전해질은 비정질상에서 도펀트인 텅스텐의 함량이 약 1 atomic% 이하로 감소되었다. 이와 같은 고체 전해질을 이용하면 리튬금속전지의 내구성이 증가된다.
- [0246] 평가예 3: TEM 분석
- [0247] 1) 실시예 4
- [0248] 실시예 4에 따라 제조된 고체 전해질의 상태를 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분석하였다. 상기 TEM 분석시 분석기로서 FEI 사의 Titan cubed 60-300을 이용하였고 분석 결과는 도 6a 내지 6d에 나타난 바와 같다.
- [0249] 도 6b 내지 도 6d는 도 6a의 A1, A2 및 A3 영역을 발췌하여 확대하여 나타난 것이다. 도 6a에 나타난 바와 같이 고체 전해질의 표면에는 비정질막이 형성되고 그 내부에는 가넷 구조의 결정질상막이 배치되고(도 6c) 비정질막과 결정질상 막사이에는 반결정질상막이 존재(도 6b)하는 것을 알 수 있었다.
- [0250] 평가예 4: 전기화학적 성능
- [0251] 실시예 14 및 비교예 4에 따라 제조된 리튬대칭셀을 정전류 방법으로 1시간씩 Li deposition/stripping 테스트 수행하였고. 전류밀도를 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 부터 $1.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 까지 단계적으로 (stepwise) 증가시키며 전기화학적 성능을 테스트하였다. 이 테스트 결과를 도 7a 및 도 7b에 나타내었다.
- [0252] 이를 참조하여, 비교예 4(unpatterned-LLZO)의 경우 $0.6\text{ mA}/\text{cm}^2$ 에서 shortage 신호 관찰되었다. 반면, 실시예 14(laser-patterned LLZO)의 경우 쇼트(short)에 대하여 보다 안정적이며, $1.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 까지 단락(shortage) 없이 진행된다는 것을 알 수 있었다.
- [0253] 평가예 5: 계면저항
- [0254] 실시예 9 및 비교예 3에 따라 제조된 리튬금속전지에 대하여 임피던스 분석기(Solartron 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer)를 사용하여 2-프로브(probe)법에 따라 25에서 저항을 측정하였다. 진폭 $\pm 10\text{mV}$, 주파수 범위는 0.1Hz 내지 1MHz 였다. 실시예 9 및 비교예 3에 따라 제조된 리튬금속전지의 제조 후 경과시간이 24시간일 때 임피던스 측정 결과에 대한 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)을 각각 도 9a 및 도 9b에 나타내었다.
- [0255] 이를 참조하여, 임피던스 측정결과 셀의 전체 계면저항(overall interfacial resistance)은 레이저 패터닝(laser patterning)시 약 $100\Omega\text{cm}^2$ 에서 $25\Omega\text{cm}^2$ 으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 레이저 패터닝으로 인한 Li deposition/stripping반응에 대한 활성면적(active area)이 증가하여 기인된 것으로 본다.
- [0256] 평가예 6: 충방전 특성 1) 실시예 9 및 비교예 3
- [0257] 실시예 9 및 비교예 3에 따라 제조된 리튬금속전지에 대한 충방전 특성을 하기 방법에 따라 평가하였다. 하기 충방전 사이클은 전류밀도 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 구동하였다.
- [0258] 실시예 9에 제조된 리튬금속전지에 대하여 첫번째 충방전은 0.1C의 전류로 4.1V에 도달할 때까지 정전류 충전후 0.05C의 전류에 도달할 때까지 정전압 충전을 실시하였다. 충전이 완료된 셀은 약 10 분간의 휴지시간을 거친 후, 0.1C의 전류로 전압이 3 V에 이를 때까지 정전류 방전을 수행하였다. 두번째 충방전 사이클은 0.2C의 전류로 4.1 V에 도달할 때까지 정전류 충전후 0.05C의 전류에 도달할 때까지 정전압 충전을 실시하였다. 충전이 완료된 셀은 약 10 분간의 휴지시간을 거친 후, 0.2C의 전류로 전압이 3 V에 이를 때까지 정전류 방전을 수행하였다.
- [0259] 수명 평가는 1C의 전류로 4.1 V에 도달할 때까지 정전류 충전후 0.05C의 전류에 도달할 때까지 정전압 충전을 실시하였다. 충전이 완료된 셀은 약 10 분간의 휴지시간을 거친 후, 1C의 전류로 전압이 3 V에 이를 때까지 정전류 방전을 실시하는 사이클을 반복적으로 실시하여 평가하였다.
- [0260] 상기 충방전 특성 평가를 도 10a, 도 10b 및 도 11에 나타내었다. 도 10a 및 도 10b은 각각 실시예 9 및 비교예 3에 따라 제조된 리튬금속전지에 대한 용량에 따른 전극 포텐셜 변화를 나타낸 것이다.

- [0261] 도 11은 실시예 9에 따라 제조된 리튬금속전지에 대한 용량 변화 및 효율 특성을 나타낸 것이다.
- [0262] 도 10b를 참조하면, 0.3mA/cm²의 전류밀도로 정전류방법(galvanostatic)으로 충방전시 레이저 처리를 실시하지 않은 LLZO를 사용한 셀(비교예 3)의 경우 1, 2번째 사이클 충전중 Li shortage로 인한 전압의 노이즈(noise)가 관찰되었다.
- [0263] 반면, 레이저로 표면처리된 LLZO를 사용한 셀(실시예 9)의 경우는 도 10a에 나타난 바와 같이 리튬 침투로 인한 단락이 없이 충방전 사이클이 구동된다는 것을 알 수 있었다. 그리고 도 11에 나타난 바와 같이 50사이클 이상 충방전시 높은 용량유지율과 효율 특성을 나타냈다. 이는 레이저 패터닝(Laser patterning)에 의해 형성된 표면 비정질막이 충방전중 그레인 바운더리를 통한 Li 성장 및 전파를 효과적으로 방지했기 때문이다.
- [0264] 2) 실시예 15
- [0265] 실시예 15에 따라 제조된 리튬금속전지의 충방전 특성을 실시예 9에 따라 제조된 리튬금속전지에 대한 충방전 특성 평가 방법과 동일하게 실시하여 평가하였다. 충방전 사이클은 전류밀도 0.5mA/cm²로 구동하였다.
- [0266] 평가 결과는 도 14 및 도 15에 나타난 바와 같다.
- [0267] 도 14는 실시예 15에 따라 제조된 리튬금속전지에 대한 용량에 따른 전극 포텐셜 변화를 나타낸 것이고, 도 15는 실시예 15에 따라 제조된 리튬금속전지에서 용량 변화 및 효율 특성을 나타낸 것이다.
- [0268] 이를 참조하면, 0.5mA/cm²의 전류밀도로 실시예 15에 따라 제조된 리튬금속전지의 전극 포텐셜, 용량 유지율, 효율 특성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.
- [0269] 평가예 7: 이온 전도도
- [0270] 1) 상온(25℃)에서의 이온 전도도
- [0271] 실시예 4 및 비교예 1에 따라 제조된 고체 전해질의 상온(25℃)에서의 이온 전도도를 조사하였다. 상기 고체 전해질을 2매의 스테인리스판으로 사이에 두어, 임피던스 애널라이저에게 접속하고, 교류 임피던스를 측정했다. 그 결과, 리튬 이온 전도도를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	이온 전도도(Scm ⁻¹) (@25℃)
실시예 4	2.5×10^{-4}
비교예 1	1×10^{-6}

- [0272] 표 3을 참조하여, 실시예 4에 따라 제조된 고체 전해질은 비교예 1의 경우와 비교하여 상온(25℃)에서의 이온 전도도가 개선되는 것을 알 수 있었다. 2) 고온(60℃)에서의 이온 전도도
- [0273] 실시예 4, 실시예 4a 및 실시예 4b에 따라 제조된 고체 전해질의 고온(60℃)에서의 이온 전도도를 조사하였다. 상기 고체 전해질을 2매의 스테인리스판으로 사이에 두어, 임피던스 애널라이저에게 접속하고, 교류 임피던스를 측정했다. 그 결과, 리튬 이온 전도도를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

구분	이온 전도도(Scm ⁻¹) (@60℃)
실시예 4	1.16×10^{-3}
실시예 4a	1.2×10^{-3}
실시예 4b	1.4×10^{-3}

- [0274] 표 4를 참조하여, 실시예 4, 실시예 4a 및 실시예 4b에 따라 제조된 고체 전해질은 60℃에서 이온 전도도가 우수하다는 것을 알 수 있었다. 평가예 8

[0277] 실시예 3c 내지 3e에 따라 얻은 LLZO막에 대한 X선 회절 분석을 실시하였다.

[0278] 각 LLZO막에 대한 X선 회절 분석 결과, 각 상의 혼합비를 조사하였고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

구분	조성
실시예 3c	95 wt% cubic garnet 2 wt% $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 2 wt% cubic La_2O_3 1 wt% W_3O_8
실시예 3d	97 wt% cubic phase 3 wt% $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
실시예 3e	99.5 wt% cubic phase 0.5 wt% $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

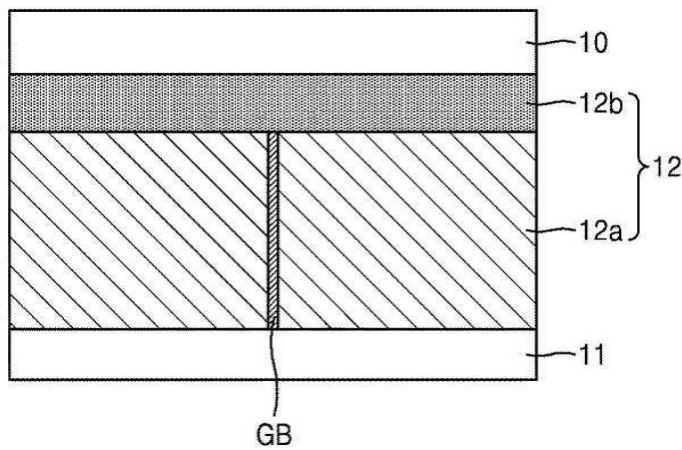
[0280] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 일구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

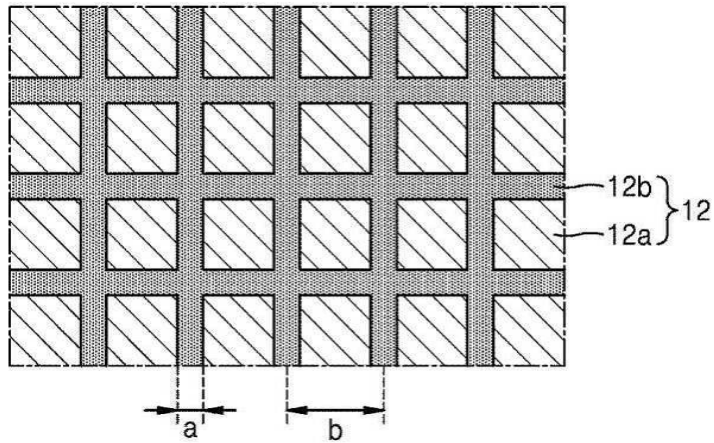
- [0281] 11: 양극 12: 고체 전해질
10: 음극 12a: 비정질막
12b: 무기 리튬이온 전도체막

도면

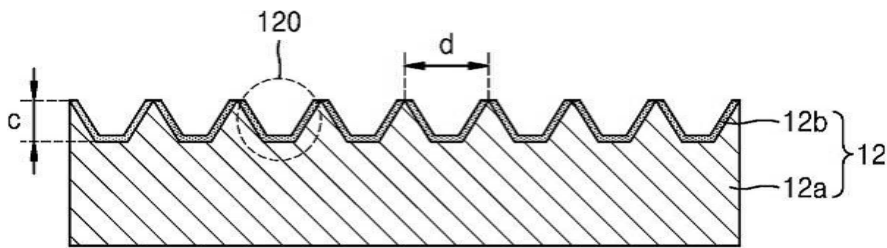
도면1



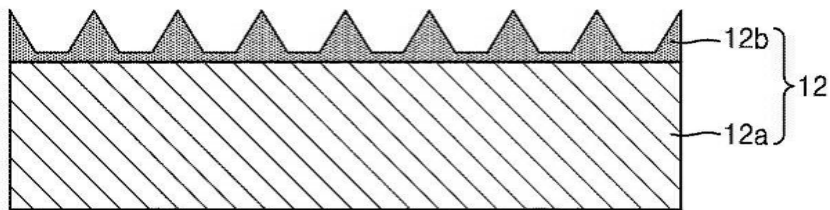
도면2a



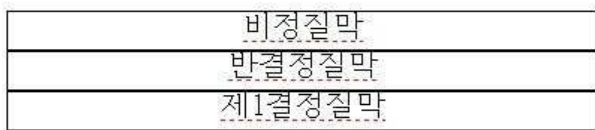
도면2b



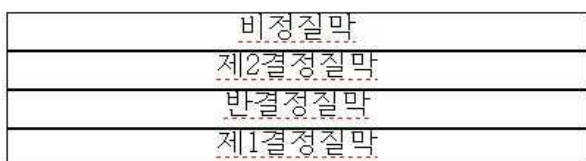
도면2c



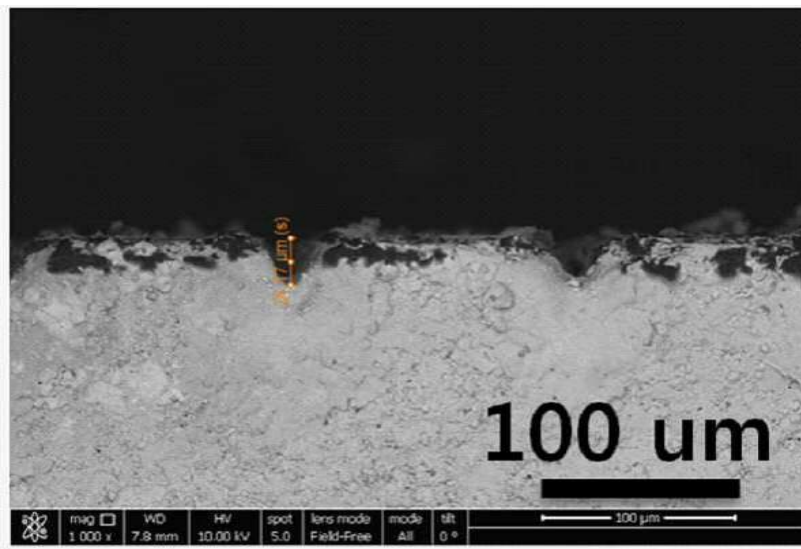
도면2d



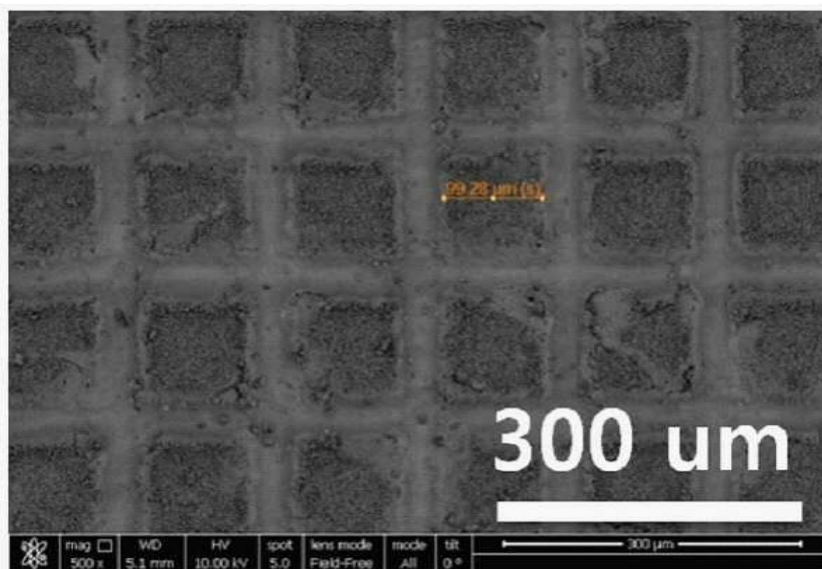
도면2e



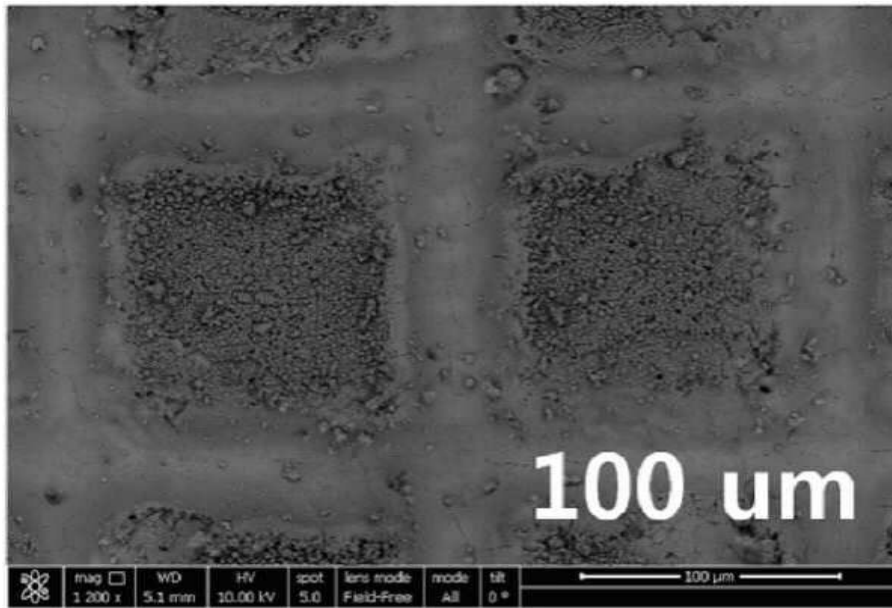
도면3a



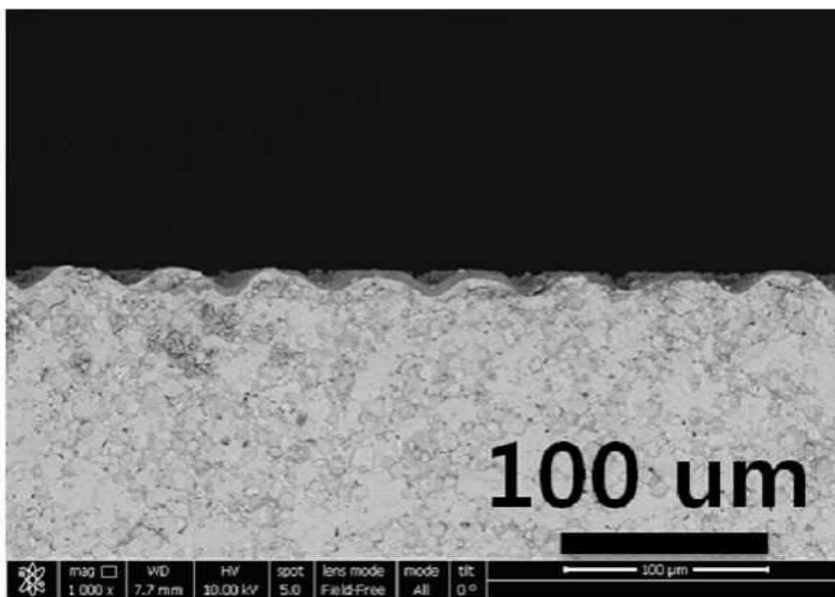
도면3b



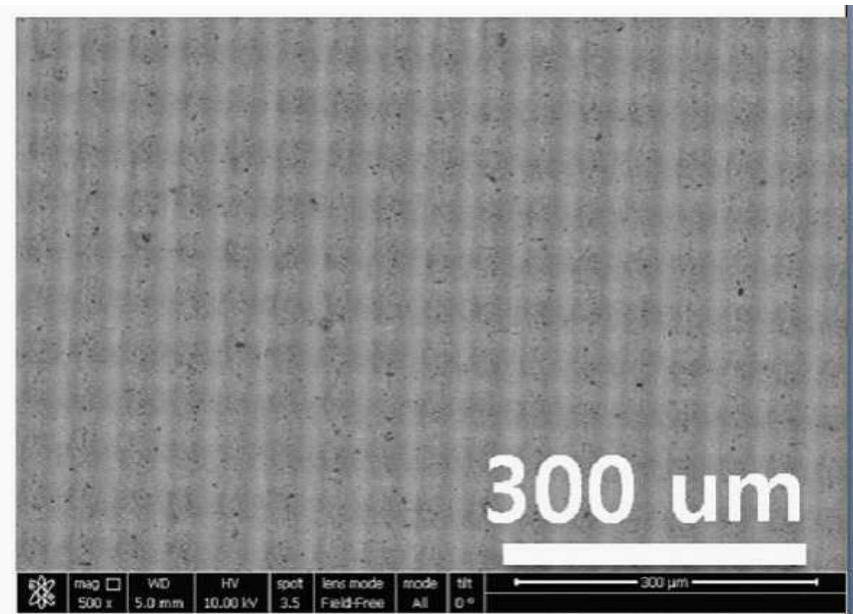
도면3c



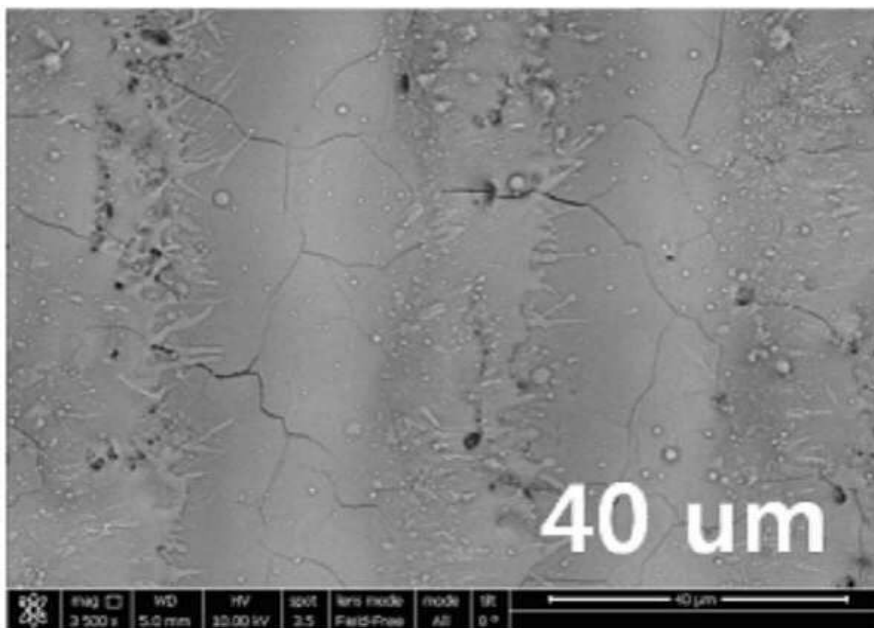
도면4a



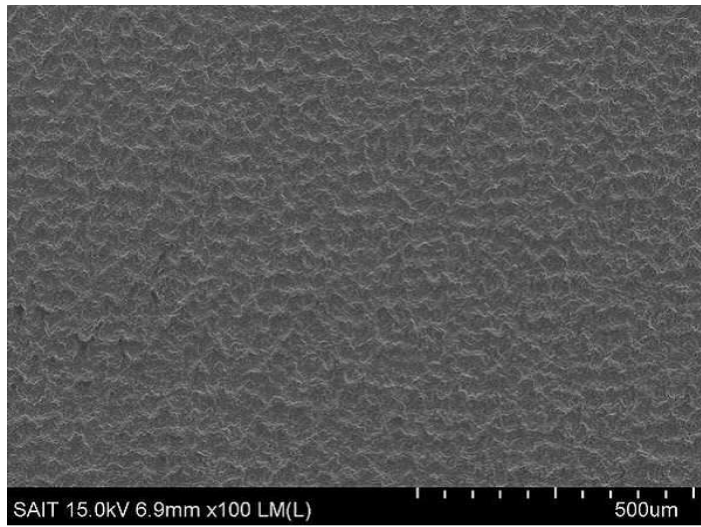
도면4b



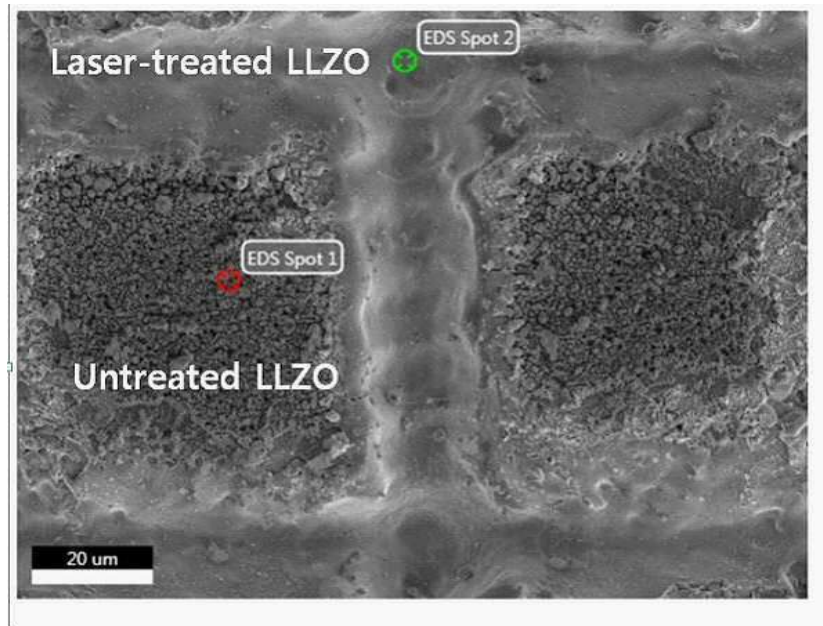
도면4c



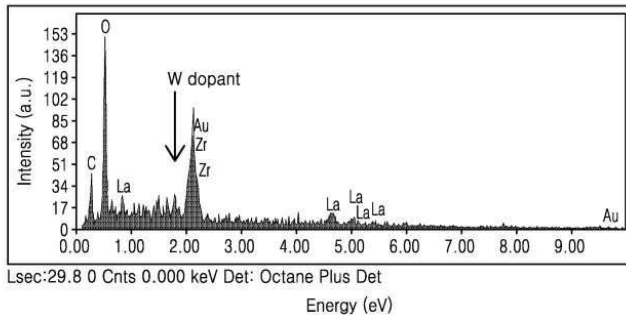
도면4d



도면5a



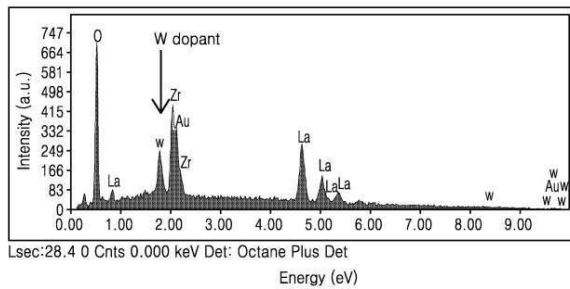
도면5b



EDS Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	10.95	31.41	16.42	12.97	0.07	1.43	0.82	0.42	1
O K	24.39	52.53	60.15	9.90	0.16	1.36	0.84	0.47	1
ZrL	11.77	4.45	18.71	16.05	0.10	0.9	1.06	0.93	1
AuM	20.60	3.60	26.43	13.88	0.17	0.73	1.2	1.07	1.05
LaL	32.29	8.01	9.21	39.51	0.25	0.76	1.07	1.01	1.01

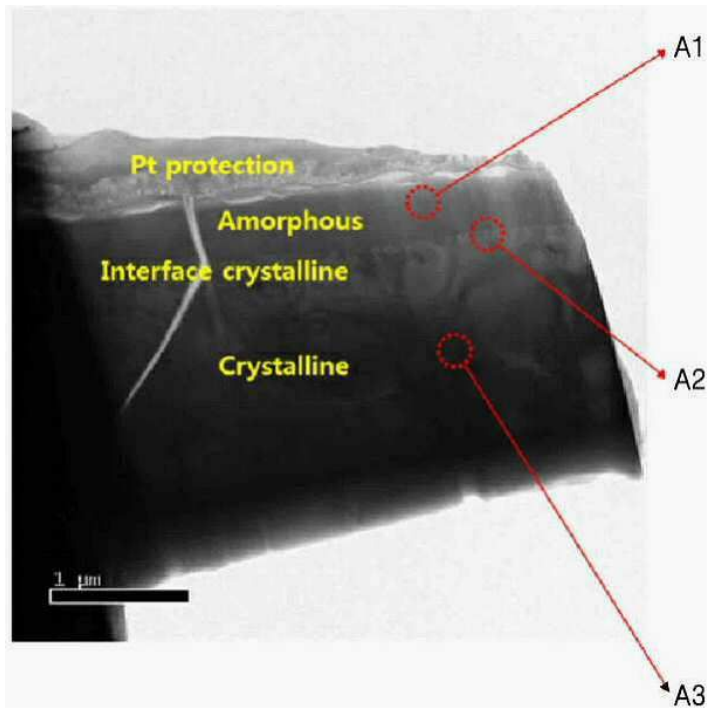
도면5c



EDS Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	10.48	48.92	272.97	8.33	0.08	1.57	0.77	0.5	1
W M	3.49	1.42	52.49	12.59	0.03	0.86	1.1	0.88	1.15
ZrL	13.84	11.33	193.94	7.68	0.12	1.04	0.98	0.83	1.01
AuM	2.94	1.12	37.83	13.56	0.03	0.85	1.11	0.98	1.16
LaL	69.24	37.22	201.00	11.22	0.64	0.91	1.03	1	1.02

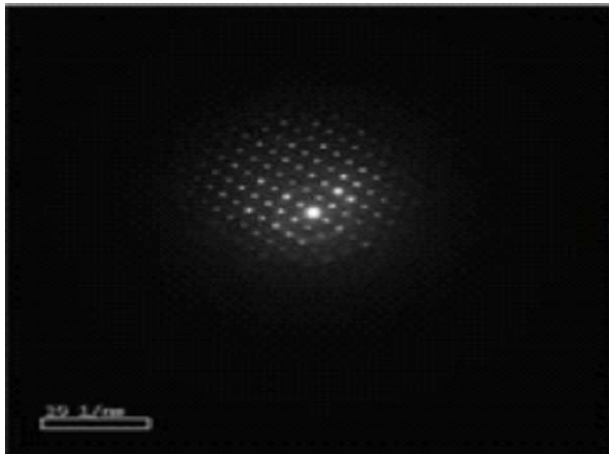
도면6a



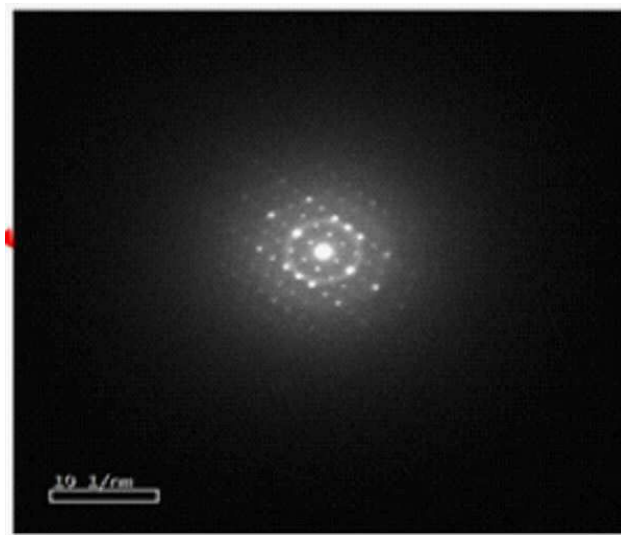
도면6b



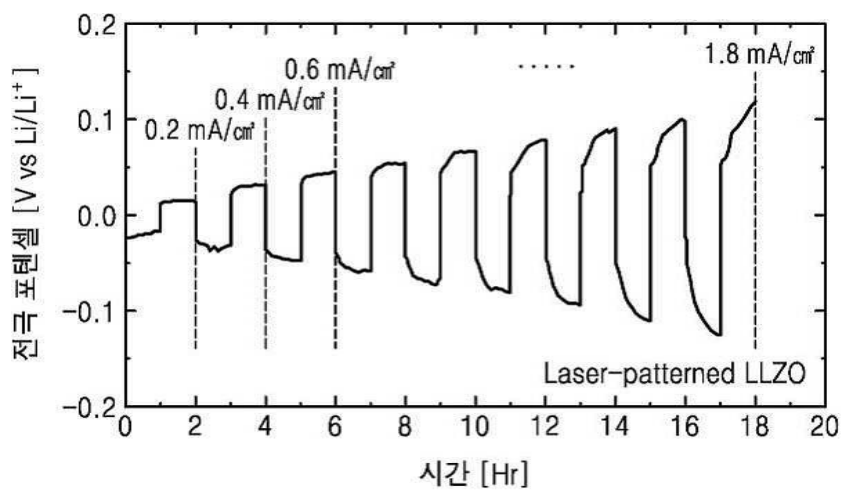
도면6c



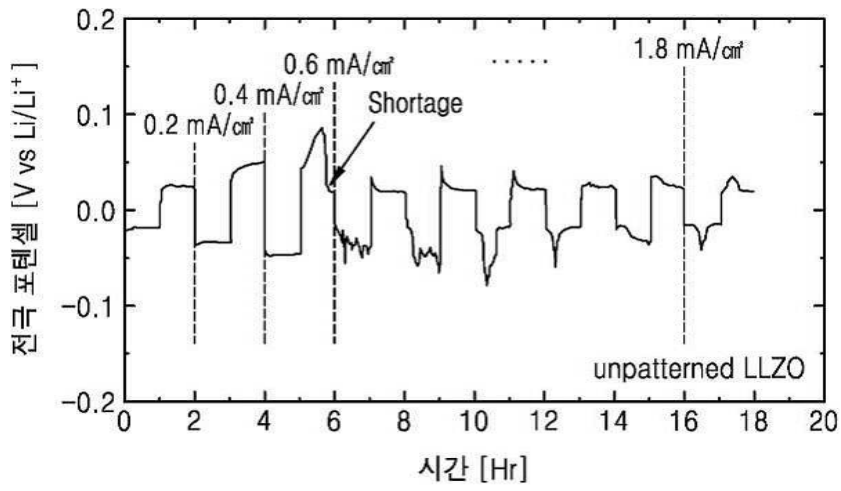
도면6d



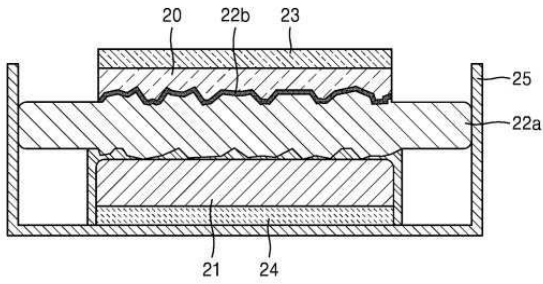
도면7a



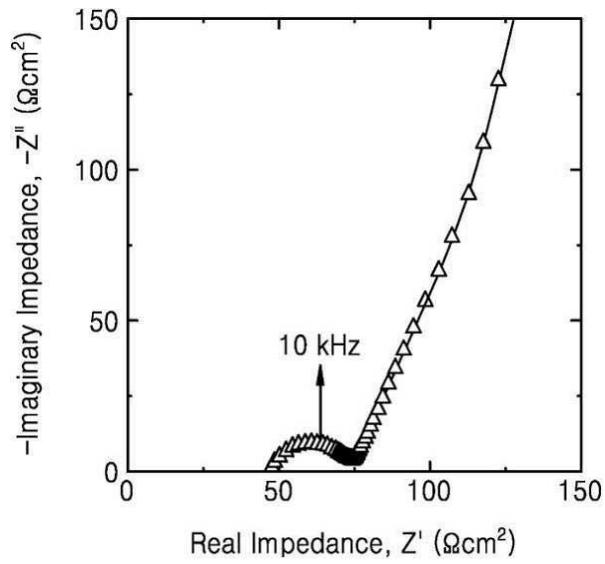
도면7b



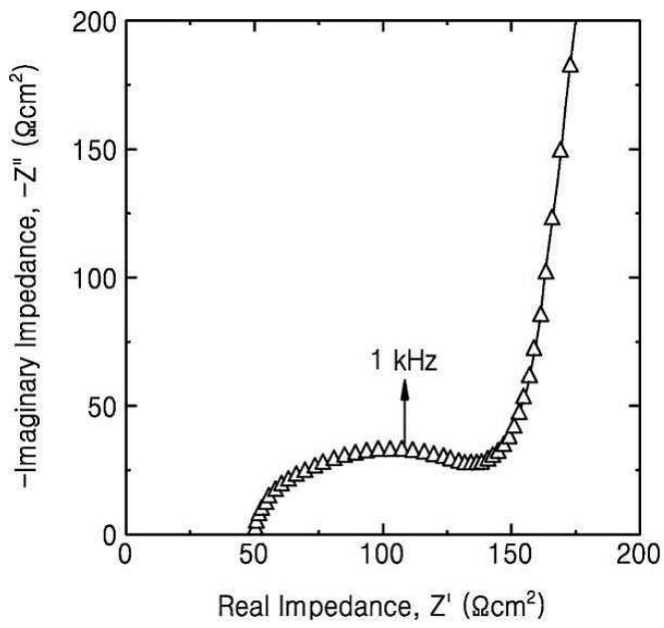
도면8



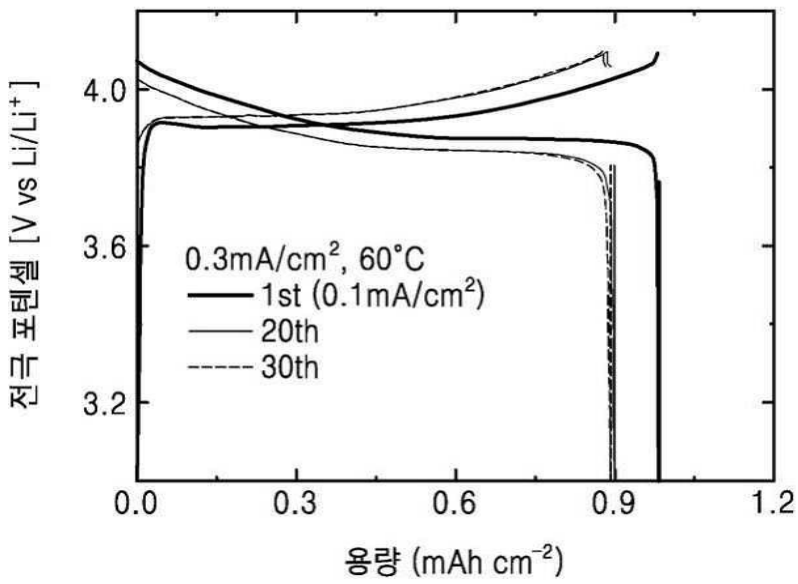
도면9a



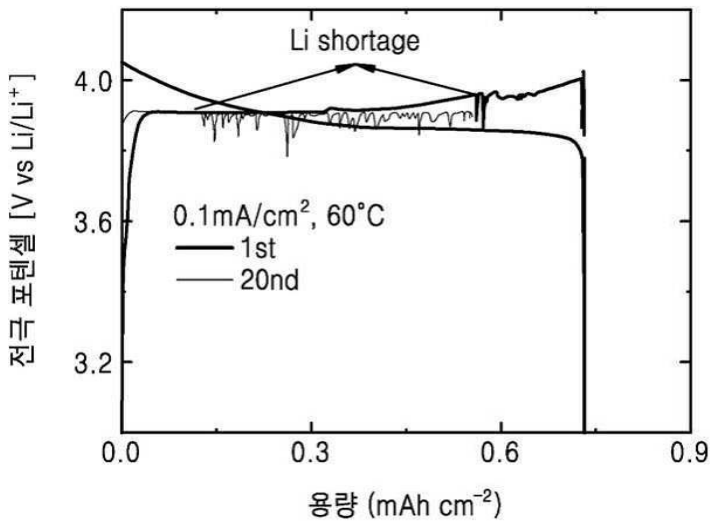
도면9b



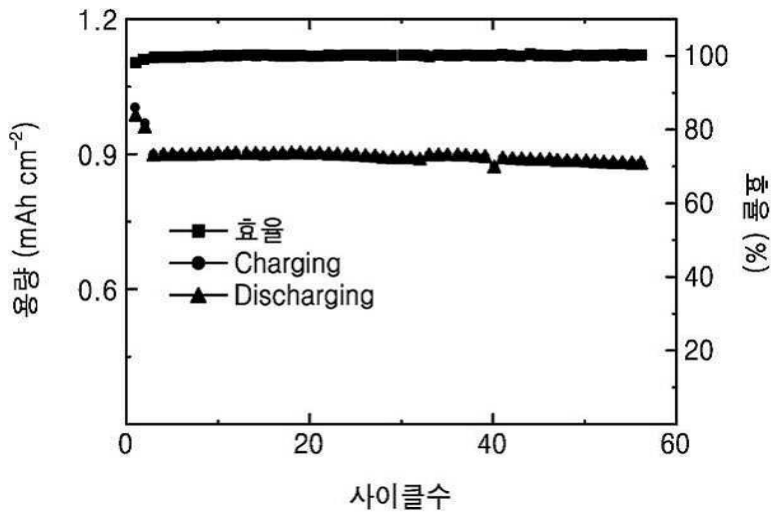
도면10a



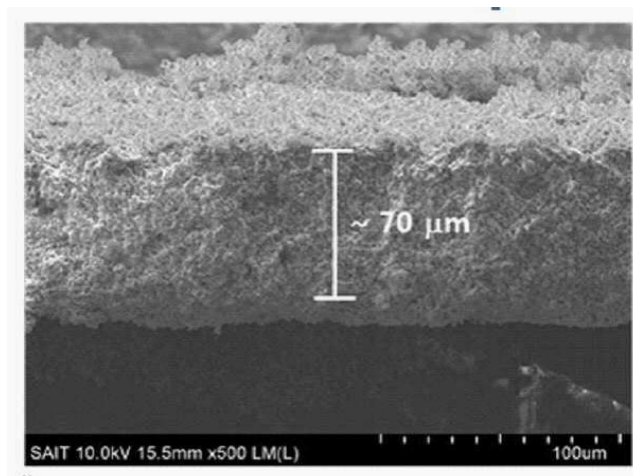
도면10b



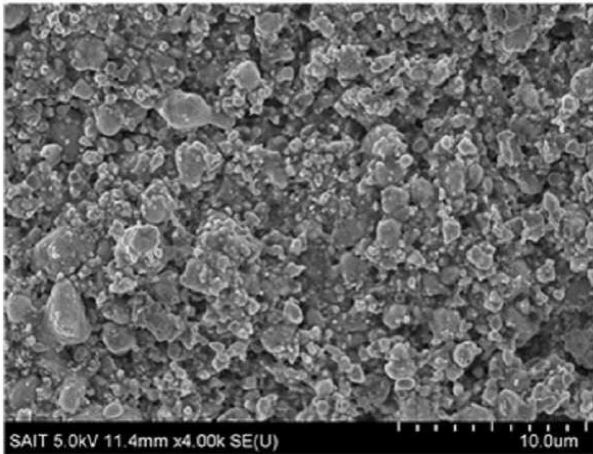
도면11



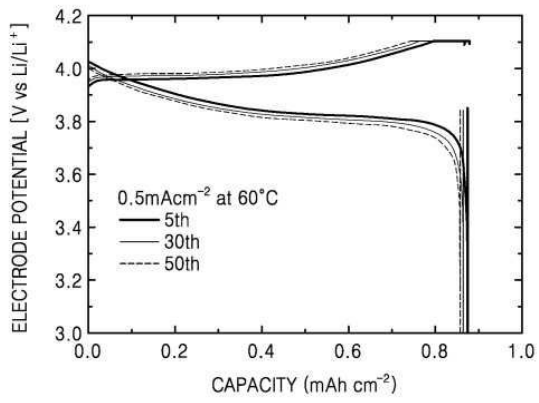
도면12



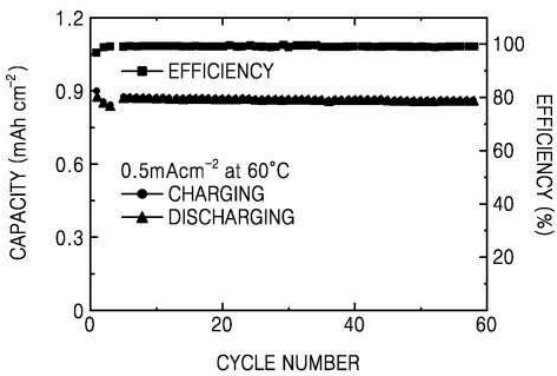
도면13



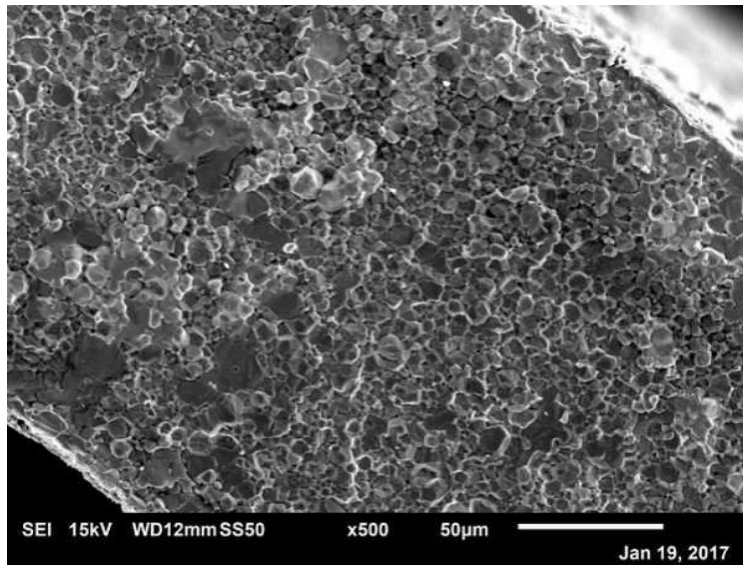
도면14



도면15



도면16



도면17

