

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0087271

(43) 공개일자 2024년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0562 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 2300/0071 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0172814

(22) 출원일자 2022년12월12일

심사청구일자 2022년12월12일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

웅옌하이밍

대전광역시 유성구 대학로155번길 24 [궁동
408-10] 304호

박상백

대전시 유성구 학하중양로 60, 501동 1802호

(74) 대리인

특허법인 천지

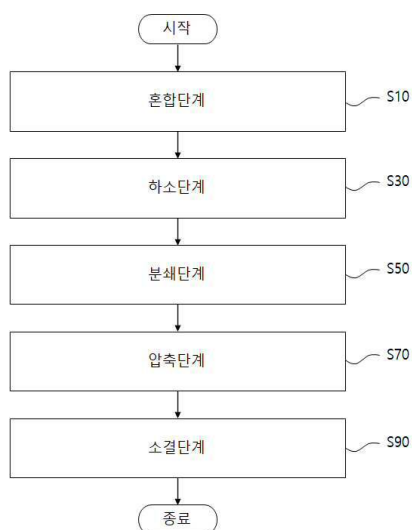
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물, 이를 이용한 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물, 이를 이용한 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 Li계 화합물, La계 화합물 및 Zr계 화합물을 포함하며, 도핑을 위하여 Al계 화합물, Ga계 화합물 및 Ta계 화합물을 포함하는 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물, 이를 이용한 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711159115
과제번호	2022R1C1C1006019
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	사이클릭 고체/액체 상전이 현상을 이용한 자가치유형 전고체전지 개발
기 여 율	0.7/1
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2025.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345341784
과제번호	2021RIS-004
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체-대학협력기반지역혁신사업
연구과제명	(대전세종충남지역혁신플랫폼)충남대학교
기 여 율	0.3/1
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2025.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

Li계 화합물, La계 화합물 및 Zr계 화합물을 포함하며, 도핑을 위하여 Al계 화합물, Ga계 화합물 및 Ta계 화합물을 포함하는 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 Li계 화합물, La계 화합물 및 Zr계 화합물에 포함된 상기 Li계 화합물의 몰분율은 0.57 이상 0.63 이하인 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물.

청구항 3

청구항 1의 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 혼합단계;

상기 혼합물을 하소하는 하소단계; 및

상기 하소된 혼합물을 분쇄하여 분쇄물이 제조되는 분쇄단계;를 포함하는 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 분쇄물을 압축하여 펠렛으로 형성하는 압축단계; 및

상기 펠렛을 소결하는 소결단계;를 더 포함하는 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 하소단계는 800 °C 이상 1000 °C 이하의 온도에서 1 시간 이상 10 시간 이하 동안 열처리하는 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 6

청구항 3에 있어서,

상기 분쇄단계는 200 rpm 이상 500 rpm 이하의 속도로 평면 볼밀링하는 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 7

청구항 3에 있어서,

상기 분쇄물의 평균 입자 크기는 0.5 μm 이상 3 μm 이하인 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 8

청구항 4에 있어서,

상기 압축단계의 압력은 100 MPa 이상 300 MPa 이하인 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 9

청구항 4에 있어서,

상기 소결단계는 1100 ℃ 이상 1300 ℃ 이하의 온도에서 30 분 이상 50 분 이하의 시간동안 열처리하는 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 10

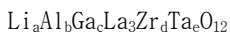
Li, La 및 Zr을 포함하고, Al, Ga 및 Ta로 도핑된 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 전고체 전지용 고체 전해질은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, $5.5 \leq a \leq 8.0$, $0.18 \leq b \leq 0.24$, $0.06 \leq c \leq 0.08$, $1.75 \leq d \leq 1.90$, $0.01 \leq e \leq 0.02$ 임)

청구항 12

청구항 10에 있어서,

$3.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상 $5.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이하의 이온 전도도를 갖는 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질.

청구항 13

청구항 10에 있어서,

정육면체상 및 정사면체상을 포함하며,

상기 정육면체상은 75 중량% 이상 85 중량% 이하인 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질.

청구항 14

청구항 10에 있어서,

하기의 수학적 식 1에 의하여 계산되는 상대 밀도는 97% 이상인 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질.

[수학적 식 1]

상대 밀도(%)= 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질의 실제 밀도/삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질의 이론 밀도

청구항 15

청구항 10에 있어서,

상기 전고체 전지용 고체 전해질은 분말 또는 펠릿형인 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물, 이를 이용한 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전

지용 고체 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 Li계 화합물, La계 화합물 및 Zr계 화합물을 포함하며, 도핑을 위하여 Al계 화합물, Ga계 화합물 및 Ta계 화합물을 포함하는 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물, Li, La 및 Zr을 포함하고, Al, Ga 및 Ta로 도핑된 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 전지(LIB, Li Ion Battery)는 상용화되어 전기 운송 및 휴대용 전자 장치와 같은 다양한 에너지 저장 시스템에 광범위하게 적용되고 있다. Li-rich 액체 전해질을 갖는 리튬 이온 전지는 높은 리튬 이온 전도도를 나타낸다. 그러나, 충방전 중에 제어되지 않은 발열 반응, 자가 발화 또는 과도한 충전 및 내부 단락으로 인한 화학적 누출과 같은 몇 가지 심각한 안전 문제가 발생할 수 있다. 현재, 고체 전해질을 포함하는 전고체 리튬 이온 전지(ASLIB, All-Solid-State Lithium-Ion Battery)는 위험성이 낮고 신뢰성이 높은 서로 다른 원천에서의 광범위한 적용 측면에서 기존의 리튬 이온 전지를 대체할 유망한 후보이다. 전고체 리튬 이온 전지는 리튬 이온 전지에 비해 안전성이 높고, 전력 밀도가 높으며, 화학적 누출이 적고, 사이클 수명이 길며, 자가 충전율(self-charging rate)이 낮은 우수한 특성을 보인다.

[0003] 현재까지, 비교적 높은 Li 이온 전도도를 갖는 다양한 형태의 고체 전해질을 제조 및 개발하기 위한 광범위한 연구가 수행되고 있다. 그 중에서도 Li-garnet형 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)는 높은 이온 전도도, 양호한 열적 안정성, Li 금속에 대한 우수한 화학적 안정성, 광범위한 작동 온도 및 전압 등의 여러 장점으로 인해 널리 연구되고 있다. LLZO는 정육면체상(cubic phase)과 정사면체상(tetragonal phase) 상의 두 가지 안정된 형태를 포함한다. 정육면체상의 LLZO는 정사면체상의 LLZO(상온에서 약 $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)와 비교할 때 더 높은 이온 전도도(상온에서 약 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)를 나타낸다. 따라서 고성능 전고체 리튬 이온 전지를 위해서는 높은 비율의 정육면체상으로 LLZO를 제작하는 것이 필수적이다. 매우 전도성이 높은 정육면체상의 LLZO를 얻기 위해, 여러 연구들이 1000 내지 1200 °C의 온도 범위에서 소결 시간(일반적으로 24 시간 이상)을 연장하려고 시도했다. LLZO의 최적의 성능을 위하여 소수의 3가 양이온(Ga^{3+} , Al^{3+})과 초과(supervalent) 양이온(Ta^{5+} , Bi^{5+} , Nb^{5+} , Sb^{5+})에서 각각 Li 사이트 및 Zr 사이트 도핑과 관련된 광범위한 조사가 수행되어 높은 전도성 상(정육면체상)을 안정화시키고 Li 공공(vacancy) 농도를 증가시켜 LLZO의 Li 이온 전도도를 향상시켰다. 각각의 도펀트(dopant)는 정육면체상을 안정화시켜 LLZO의 특성을 변형시키는데 특정한 역할을 한다. 예를 들어, Li^+ 사이트에서의 Al 도핑은 결정 구조의 Li 공공(vacancy)을 증가시켜 정육면체상을 안정화시키고, Al 첨가는 펄릿의 밀도를 향상시킬 수 있는 소결 보조제로 작용한다. Ga 도핑은 Al 치환과 유사한 효과가 있으나, 대략 1000 °C의 낮은 소결 온도에서 LLZO의 정육면체상을 안정화시킬 수 있으며, 일부 선행 연구들은 Ga 도핑된 LLZO가 Li 사이트의 다른 도핑 원소들과 비교하여 상대적으로 높은 Li 이온 전도도를 나타낸다고 지적하였다. 또한, Zr 사이트에서의 Ta 치환은 전도성이 높은 정육면체상을 안정화시켰다. 나아가, Al 도핑과 마찬가지로 Ta 치환은 Li 이온 이동을 방해하지 않을 것이고, Ta는 Li에 비해 안정하다. 그러나 LLZO에 대하여 상의 함량 또는 이온 전도도에 대한 다중 도핑의 영향에 대한 체계적인 연구는 여전히 드물고 이해하기 어렵다. 또한, 장시간의 소결 과정에서 Li 손실이 크게 발생하여 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 같은 2차 상이 형성되어 LLZO의 이온 전도도가 감소한다. 제조 시 Li의 손실을 방지하기 위해서는 Li의 초기 농도를 신중하게 조절할 필요가 있으며, 적절한 온도의 짧은 소결 공정이 고려되어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 삼중도핑 및 적절한 초기 Li^+ 농도의 조절을 통해 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물, 우수한 이온 전도도와 높은 상대밀도를 가지는 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0005] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 실시상태는 Li계 화합물, La계 화합물 및 Zr계 화합물을 포함하며, 도핑을 위하여 Al계 화합물,

Ga계 화합물 및 Ta계 화합물을 포함하는 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물을 제공한다.

- [0007] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Li계 화합물, La계 화합물 및 Zr계 화합물에 포함된 상기 Li계 화합물의 몰분율은 0.57 이상 0.63 이하인 것일 수 있다.
- [0008] 본 발명의 일 실시상태는 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 혼합단계; 상기 혼합물을 하소하는 하소단계; 및 상기 하소된 혼합물을 분쇄하여 분쇄물이 제조되는 분쇄단계;를 포함하는 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0009] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분쇄물을 압축하여 펠릿으로 형성하는 압축단계; 및 상기 펠릿을 소결하는 소결단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 하소단계는 800 °C 이상 1000 °C 이하의 온도에서 1 시간 이상 10 시간 이하 동안 열처리하는 것일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분쇄단계는 200 rpm 이상 500 rpm 이하의 속도로 평면 볼밀링하는 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분쇄물의 평균 입자 크기는 0.5 μm 이상 3 μm 이하인 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 압축단계의 압력은 100 MPa 이상 300 MPa 이하인 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 소결단계는 1100 °C 이상 1300 °C 이하의 온도에서 30 분 이상 50 분 이하의 시간동안 열처리하는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시상태는 Li, La 및 Zr을 포함하고, Al, Ga 및 Ta로 도핑된 것인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전고체 전지용 고체 전해질은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0017] [화학식 1]
- [0018] $\text{Li}_a\text{Al}_b\text{Ga}_c\text{La}_3\text{Zr}_d\text{Ta}_e\text{O}_{12}$
- [0019] (상기 화학식 1에서, $5.5 \leq a \leq 8.0$, $0.18 \leq b \leq 0.24$, $0.06 \leq c \leq 0.08$, $1.75 \leq d \leq 1.90$, $0.01 \leq e \leq 0.02$ 임)
- [0020] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, $3.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상 $5.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이하의 이온 전도도를 갖는 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 정육면체상 및 정사면체상을 포함하며, 상기 정육면체상은 75 중량% 이상 85 중량% 이하인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 하기의 수학식 1에 의하여 계산되는 상대 밀도는 97% 이상인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질일 수 있다.
- [0023] [수학식 1]
- [0024] 상대 밀도(%)= 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질의 실제 밀도/삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질의 이론 밀도
- [0025] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전고체 전지용 고체 전해질은 분말 또는 펠릿형인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질일 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 일 실시상태에 따른 삼중 도핑(Al/Ga/Ta) 및 초기 Li^+ 농도의 조절을 포함하는 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질의 제조방법을 통해 짧은 소결 시간 내에 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질을 제조할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시상태에 따른 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질은 짧은 소결 시간에도 높은 이온

전도도 및 상대 밀도를 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028]

도 1은 본 발명의 일 실시상태인 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 제조방법의 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시상태에 따른 분쇄단계인 볼밀링 공정 후 Al이 도핑된 LLZO 분말(a)과 Al/Ga/Ta가 도핑된 LLZO 분말(b)의 XRD 패턴을 서로 다른 회전 속도로 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시상태에 따른 분쇄단계인 볼밀링 공정 후 Al이 도핑된 LLZO 분말(a)과 Al/Ga/Ta가 도핑된 LLZO 분말(b)의 XRD Rietveld 정제 결과를 서로 다른 회전 속도로 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시상태에 따른 분쇄단계인 볼밀링 공정 후 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑된 LLZO 분말의 SEM 이미지를 서로 다른 회전 속도로 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시상태에 따른 최적화된 조건(200 rpm, 2h)에서 분쇄단계인 볼밀링 공정 후 초기 Li 농도가 상이한 Al이 도핑된 LLZO 분말(a)과 Al/Ga/Ta가 도핑된 LLZO 분말(b)의 XRD 패턴이다.

도 6은 본 발명의 일 실시상태에 따른 최적화된 조건(200 rpm, 2h)에서 분쇄단계인 볼밀링 공정 후 초기 Li 농도가 상이한 Al이 도핑된 LLZO 분말과 Al/Ga/Ta가 도핑된 LLZO 분말의 XRD Rietveld 정제 결과이다(a. Al_{6.9}, b. AGT_{6.9}, c. Al_{7.7}, d. AGT_{7.7}, e. Al_{8.4}, f. AGT_{8.4}).

도 7은 본 발명의 일 실시상태에 따른 초기 Li 농도가 다른 소결된 Al 도핑된 LLZO 펠릿(a)과 Al/Ga/Ta 도핑된 LLZO 펠릿(b)의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시상태에 따른 초기 Li 농도가 다른 소결된 Al 도핑된 LLZO 펠릿과 Al/Ga/Ta 도핑된 LLZO 펠릿의 XRD Rietveld 정제 결과이다(a. Al_{6.9}, b. AGT_{6.9}, c. Al_{7.7}, d. AGT_{7.7}, e. Al_{8.4}, f. AGT_{8.4}).

도 9는 본 발명의 일 실시상태에 따른 두 종류의 도핑과 초기 Li 농도가 다른 시료에서 정육면체상의 농도 변화를 나타낸 것이다(a. 분말, b. 펠릿).

도 10은 본 발명의 일 실시상태에 따른 초기 Li 농도가 다른 소결된 펠릿의 단면 형태의 SEM 이미지이다(a. Al_{6.9}, b. AGT_{6.9}, c. Al_{7.7}, d. AGT_{7.7}, e. Al_{8.4}, f. AGT_{8.4}).

도 11은 본 발명의 일 실시상태에 따른 초기 Li 농도가 다른 소결된 펠릿의 디지털 이미지이다.

도 12는 본 발명의 일 실시상태에 따른 하소된 분말(a)과 소결된 펠릿(b)의 Li 이온 농도의 변화를 나타낸 것이다.

도 13은 본 발명의 일 실시상태에 따른 초기 Li 함량이 상이한 Al 도핑된 LLZO 펠릿 및 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑된 LLZO 펠릿의 EIS 곡선을 나타낸다.

도 14의 a는 본 발명의 일 실시상태에 따른 초기 Li 농도가 상이한 펠릿의 이온 전도도 및 상대 밀도를 나타낸 것이다.

도 14의 b는 본 발명의 일 실시상태에 따른 Al 도핑된 시료(Al_{7.7}) 및 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑된 시료(AGT_{7.7})의 Arrhenius plot이다.

도 15는 본 발명의 일 실시상태에 따른 시료의 온도가 다른 경우, Al 도핑된 시료(Al_{7.7}) 및 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑된 시료(AGT_{7.7})의 EIS 결과이다.

도 16은 본 발명의 일 실시상태에 따른 초기 Li 농도가 7.7 몰인 Al 도핑된 LLZO(Al_{7.7}), Ga 도핑된 LLZO(Ga_{7.7}), Al/Ga 도핑된 LLZO(AG_{7.7}) 및 Al/Ga/Ta 도핑된 LLZO(AG_{7.7})의 Nyquist plot이다.

도 17은 본 발명의 일 실시상태에 따른 빠르게 소결된 LLZO 펠릿의 비교 목록을 정리한 것이다.

도 18은 본 발명의 일 실시상태에 따른 초기 Li 함량이 7.7 몰인 Al 도핑된 LLZO를 24 시간 동안 소결하여 제조한 Nyquist plot을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029]

본원 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는

한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

- [0030] 본원 명세서에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.
- [0031] 본원 명세서에서, "A_X"는 초기 Li 농도가 X mol이고 A원소가 도핑된 LLZO를 의미하는 것일 수 있으며, A/B_X"는 초기 Li 농도가 X mol이고 A 원소 및 B 원소가 도핑된 LLZO를 의미하는 것일 수 있다.
- [0032] 본원 명세서에서, "가넷형"은 정육면체상 및 정사면체상을 각각 모두 포함하는 것을 의미할 수 있다.
- [0033] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [0035] 본 발명의 일 실시상태는 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물로, Li계 화합물, La계 화합물 및 Zr계 화합물을 포함하며, 도핑을 위하여 Al계 화합물, Ga계 화합물 및 Ta계 화합물을 포함한다.
- [0036] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물은 정육면체상(cubic phase)이 정사면체상(tetragonal phase)에 비해 우세하게 존재한다. 구체적으로, 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물은 Al 도핑 및 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑에서 각각 73.7% 및 72.9%의 정육면체상을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물은 Li계 화합물, La계 화합물 및 Zr계 화합물을 포함한다. Li계 화합물은 리튬계 탄화물(Li₂CO₃) 및 리튬계 수화물(LiOH)을 포함할 수 있다. La계 화합물은 란타넘계 산화물(La₂O₃) 및 란타넘계 수화물(La(OH)₃)을 포함할 수 있다. Zr계 화합물은 지르코늄계 산화물(ZrO₂)을 포함할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물은 도핑을 위하여 Al계 화합물, Ga계 화합물 및 Ta계 화합물을 포함할 수 있다. Al계 화합물은 알루미늄 산화물(Al₂O₃)을 포함할 수 있다. Ga계 화합물은 갈륨계 산화물(Ga₂O₃)을 포함할 수 있다. Ta계 화합물은 탄탈럼계 산화물(Ta₂O₅)을 포함할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물에서 상기 Li계 화합물, La계 화합물 및 Zr계 화합물에 포함된 Li계 화합물의 몰분율은 0.57 이상 0.63 이하인 것일 수 있다. 구체적으로 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물의 화학식은 Li_{7-3a}(AlGa)_aLa₃Zr_{2-b}Ta_bO₁₂ 로, a=0.25, b=0.018 로 고정하였다. 이때 Li계 화합물, La계 화합물 및 Zr계 화합물의 몰비는 Li:La:Zr=6.25:3:2 가 되며 이를 기준으로 삼았다. 상기 Li계 화합물, La계 화합물 및 Zr계 화합물 원료는 x:3:2의 Li:La:Zr 몰비로, x값이 6.9, 7.7, 8.4이면 x값이 6.25일 때 대비 각각 10.4%, 23.2%, 34.4%의 초과 Li를 포함할 수 있다. 예를 들어, x값이 6.9일 때는 6.9/6.25=110.4%로 10.4%, 7.7일 때는 7.7/6.25=123.2로 23.2%, 8.4일 때는 8.4/6.25=134.4%로 34.4%의 초과 Li를 포함하는 것이다. 따라서, x:3:2의 Li:La:Zr 몰비를 이용하여 상기 Li계 화합물의 몰분율을 x/(x+3+2)로 계산하고 x값 6.9, 7.7, 8.4을 대입하면 상기 Li계 화합물의 몰분율은 0.57 이상 0.63 이하의 값을 가지게 된다. 이와 같이 상기 Li계 화합물을 10% 내지 35% 과량으로 포함함으로써, 삼중 도핑이 가능해진다. 또한, 상기 Li계 화합물을 10% 내지 35% 과량으로 포함함으로써, 하소 단계 및 소결 단계에서 발생하는 Li 손실을 감소시켜 우수한 이온 전도도를 가진 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질을 제조할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물에서 상기 Li계 화합물, La계 화합물 및 Zr계 화합물에 포함된 상기 Li계 화합물의 몰분율은 [수학식 a] 및 [수학식 b]를 만족하는 것일 수 있다.
- [0041] [수학식 a]
- [0042] Li계 화합물의 몰: La계 화합물의 몰: Zr계 화합물의 몰 = x:3:2
- [0043] [수학식 b]
- [0044] $0.57 \leq x/(x+3+2) \leq 0.63$
- [0045] 본 발명의 일 실시상태는 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질을 제조하는 방법으로, 청구항 1의 삼

중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 혼합단계; 상기 혼합물을 하소하는 하소단계; 및 상기 하소된 혼합물을 분쇄하여 분쇄물이 제조되는 분쇄단계;를 포함한다.

[0046] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분쇄물을 압축하여 펠릿으로 형성하는 압축단계; 및 상기 펠릿을 소결하는 소결단계;를 더 포함할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 청구항 1의 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질 조성물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 혼합단계(S10)는 상기 Li계 화합물, La계 화합물 및 Zr계 화합물을 포함하며, 도핑을 위하여 Al계 화합물, Ga계 화합물 및 Ta계 화합물을 포함하는 화학식 $\text{Li}_{x-0.75}\text{Al}_{0.172}\text{Ga}_{0.072}\text{La}_3\text{Zr}_{1.982}\text{Ta}_{0.018}\text{O}_{12}$ 의 시료를 볼밀링을 이용하여 혼합하는 단계일 수 있다. 구체적으로 상기 시료를 에탄올(농도: 99.9 중량%)에서 유성 볼밀링을 이용하여 250 rpm으로 6 시간 동안 혼합하는 것일 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합물을 하소하는 하소단계(S30)는 800 °C 이상 1000 °C 이하의 온도에서 1 시간 이상 10 시간 이하 동안 열처리하는 것일 수 있다. 바람직하게는 850 °C 이상 950 °C 이하의 온도에서 5 시간 이상 7 시간 이하 동안 열처리하는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 혼합단계(S10)를 통해 얻은 분말 시료를 건조 후 900 °C에서 6 시간 동안 하소하여 LLZO의 초기 단계를 얻을 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 하소된 혼합물을 분쇄하여 분쇄물이 제조되는 분쇄단계(S50)는 200 rpm 이상 500 rpm 이하의 속도로 평면 볼밀링하는 것일 수 있다. 바람직하게는 200 rpm 이상 300 rpm 이하의 속도로 1시간 이상 3시간 이하 동안 평면 볼밀링하는 것일 수 있다. 구체적으로 분쇄단계인 볼밀링 공정의 회전 속도를 증가시켰을 때 정육면체상의 감소와 정사면체상의 증가를 나타내기 때문에 펠릿 제조를 위한 모분말(조성물)의 품질을 최적화하기 위하여 상기 하소단계(S30)를 통해 얻은 분말 시료를 200 rpm의 속도로 2시간 동안 평면 볼밀링하는 것일 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분쇄단계(S50)를 통해 얻은 분쇄물의 평균 입자 크기는 0.5 μm 이상 3 μm 이하인 것일 수 있다. 바람직하게는 0.7 μm 이상 1.7 μm 이하일 수 있다. 3 μm 를 초과하는 입자를 사용하여 제조된 펠릿의 경우, 낮은 에너지에서 소결하는 것만으로는 입자를 완전히 소결하기에 충분하지 않은 반면, 높은 에너지에서 소결하는 것은 큰 입자 사이의 다공성 결정립 경계를 초래하여 리튬 텐드라이트의 성장에 유리할 수 있어 셀의 단락을 초래할 수 있기 때문이다.

[0051] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분쇄물을 압축하여 펠릿으로 형성하는 압축단계(S70)는 상기 분쇄단계(S50)를 통해 얻은 분쇄물에 압력을 가해 펠릿을 제조하는 것일 수 있다. 상기 압축단계(S70)에서 분쇄물에 가해지는 압력은 100 MPa 이상 300 MPa 이하인 것일 수 있다. 바람직하게는 200 MPa의 압력으로 압축하는 것일 수 있다. 상기 압력으로 압축하는 경우, 에너지 밀도가 높아지기 때문에 고에너지 밀도의 전해질 제조가 가능하다.

[0052] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 펠릿을 소결하는 소결단계(S90)는 상기 압축단계(S70)에서 제조한 펠릿을 1100 °C 이상 1300 °C 이하의 온도에서 30 분 이상 50 분 이하의 시간동안 열처리하는 것일 수 있다. 구체적으로 펠릿을 동일한 모분말(조성물)로 덮어 MgO 도가니에 1250 °C에서 40분간 열처리하는 것일 수 있다. 고온에 장시간 노출되어 고체 전해질 내의 리튬 휘발이 발생하는 것을 방지하기 위해 동일한 모분말(조성물)로 덮어 열처리하는 것이다.

[0053] 본 발명의 일 실시상태는 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질로, Li, La 및 Zr을 포함하고, Al, Ga 및 Ta로 도핑된 것이다.

[0054] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전고체 전지용 고체 전해질은 $\text{Li}_a\text{Al}_b\text{Ga}_c\text{La}_3\text{Zr}_d\text{Ta}_e\text{O}_{12}$ ($5.5 \leq a \leq 8.0$, $0.18 \leq b \leq 0.24$, $0.06 \leq c \leq 0.08$, $1.75 \leq d \leq 1.90$, $0.01 \leq e \leq 0.02$)의 화학식 구조를 가질 수 있다. 예를 들어 전고체 전지용 고체 전해질은, $\text{Li}_{6.46}\text{Al}_{0.21}\text{Ga}_{0.07}\text{La}_3\text{Zr}_{1.83}\text{Ta}_{0.02}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{5.66}\text{Al}_{0.23}\text{Ga}_{0.08}\text{La}_3\text{Zr}_{1.77}\text{Ta}_{0.02}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.98}\text{Al}_{0.23}\text{Ga}_{0.07}\text{La}_3\text{Zr}_{1.88}\text{Ta}_{0.02}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.47}\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.07}\text{La}_3\text{Zr}_{1.82}\text{Ta}_{0.02}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.95}\text{Al}_{0.23}\text{Ga}_{0.07}\text{La}_3\text{Zr}_{1.85}\text{Ta}_{0.02}\text{O}_{12}$ 또는 $\text{Li}_{6.75}\text{Al}_{0.19}\text{Ga}_{0.06}\text{La}_3\text{Zr}_{1.79}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_{12}$ 의 화학식 구조를 가질 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전고체 전지용 고체 전해질은 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상 $5.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이하의 이온 전도도를 갖는 것일 수 있다. 구체적으로, $\text{Li}_{6.47}\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.07}\text{La}_3\text{Zr}_{1.82}\text{Ta}_{0.02}\text{O}_{12}$ 의 화학식 구조를 가지는 전고체 전지용 고체 전해질은 $3.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상의 이온 전도도를 가질 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전고체 전지용 고체 전해질은 정육면체상 및 정사면체상을 포함하며, 상

기 정육면체상은 75 중량% 이상 85 중량% 이하인 것일 수 있다. 구체적으로 $\text{Li}_{6.47}\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.07}\text{La}_3\text{Zr}_{1.82}\text{Ta}_{0.02}\text{O}_{12}$ 의 화학식 구조를 가지는 전고체 전지용 고체 전해질에서 상기 정육면체상은 약 79.8 중량%인 것을 포함할 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전고체 전지용 고체 전해질은 하기의 수학적 1에 의하여 계산되는 상대 밀도는 97% 이상인 것인 것일 수 있다.

[0058] [수학적 1]

[0059] 상대 밀도(%)= 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질의 실제 밀도/삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질의 이론 밀도

[0060] 바람직하게는 상대 밀도가 97% 이상 99% 이하인 것일 수 있다. 구체적으로, $\text{Li}_{6.47}\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.07}\text{La}_3\text{Zr}_{1.82}\text{Ta}_{0.02}\text{O}_{12}$ 의 화학식 구조를 가지는 전고체 전지용 고체 전해질은 97.84%의 상대 밀도인 것일 수 있다.

[0061] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전고체 전지용 고체 전해질은 분말 또는 펠릿형인 것일 수 있다. Li, La 및 Zr을 포함하고, Al, Ga 및 Ta로 도핑된 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질은 분말 또는 펠릿형을 포함할 수 있으며, 압축 및 소결단계를 통해 이온 전도도 및 상대 밀도를 향상시킬 수 있다.

[0063] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0065] <제조예: 삼중 도핑된 가넷형 전고체 전지용 고체 전해질의 제조>

[0066] 고체 전해질 제조에는 Li_2CO_3 (KOJUNDO 사, 99.99%), La_2O_3 (KOJUNDO 사, 99.9%), ZrO_2 (KOJUNDO 사, 98%), Al_2O_3 나노입자(Sigma-Aldrich 사, 50 nm 미만의 입자크기), Ga_2O_3 (KOJUNDO 사, 99.99%), Ta_2O_5 (KOJUNDO, 99.99%)를 사용하였다. La_2O_3 는 흡습성 특성상 900 °C에서 12시간 동안 가열한 후 분쇄하여 흡수된 수분을 제거하였다. 원료를 x:3:2의 Li:La:Zr 몰비로 x값 6.9, 7.7, 8.4로 각각 10.4%, 23.2%, 34.4%의 초과 Li로 중량을 측정하였다. Al이 도핑된 LLZO의 경우 Li 도핑 수준(Al_{6.9}, Al_{7.7}, Al_{8.4})이 서로 다른 LLZO 시료의 1 단위식에서 Al 0.25 mol을 달성하기 위하여 Al_2O_3 분말을 일정량 첨가하였으며, 이론식은 $\text{Li}_{x-0.75}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 였다. 삼중 도핑된 LLZO를 제조하기 위해 Al_2O_3 , Ga_2O_3 및 Ta_2O_5 를 첨가하여 화학식 $\text{Li}_{x-0.75}\text{Al}_{0.172}\text{Ga}_{0.072}\text{La}_3\text{Zr}_{1.982}\text{Ta}_{0.018}\text{O}_{12}$ 의 시료를 얻었으며, 이들 시료는 초기 Li^+ 농도(AGT_{6.9}, AGT_{7.7}, AGT_{8.4})를 기준으로 표시하였다. 모든 전구체 물질은 에탄올(농도: 99.9 중량%)에서 유성 볼밀링을 이용하여 250 rpm으로 6 시간 동안 혼합하였으며, 건조 후 분말 시료를 900 °C에서 6 시간 동안 하소하여 LLZO의 초기 단계를 얻었다. 하소된 분말은 서로 다른 회전 속도(200, 300, 400, 500 rpm)로 2시간 동안 다시 분쇄하여 200 MPa의 압력으로 압축하여 펠릿을 제조하였다. 얻어진 펠릿을 MgO 도가니(소결로)에 동일한 모분말(조성물)로 덮어 1250 °C에서 40분간 소결하여 시료를 제조하였다. 마지막으로, 모든 펠릿 시료는 연마되어 글러브 박스에 보관되었다.

[0067] <물성 측정 방법>

[0068] 모든 분말 시료 및 펠릿 시료의 상 조성은 Cu K α 방사선원(40 kV 및 40 mA)을 갖는 D8 ADVANCE 기구(BRUKER, Karlsruhe, 독일)를 사용하여 X-선 회절(XRD) 분석을 통해 분석하였다. 결정구조를 미세화하기 위하여 High Score Plus 컴퓨터 프로그램(Malvern Panalytical Ltd., Malvern, Malvern, 영국)을 이용하여 XRD Rietveld 정제법을 적용하였다. 시료의 형태학적 특성은 FE-SEM(field-emission scanning electron microscopy) 시스템(HITachi S-4800, 일본 도쿄)을 이용하여 분석하였다. 펠릿 시료의 밀도는 물과 함께 아르키메데스 방법을 사용하여 측정되었다. 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광법(ICP-AES, Avio500, Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA)을 사용하여 시료의 원소 조성을 분석하였다. 분말 시료의 평균 입도(입자 크기)는 레이저 산란 입도 분석기(PSA, Helos KFS-MAGIC, Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 독일)를 사용하여 측정하였다. 모든 펠릿 시료의 이온 전도도는 임피던스 분광기(IVIUM potentiostat/galvanostat, IVIUM technologies, Eindhoven, 네덜란드)를 사용하여 1 Hz 내지 10 MHz의 주파수 범위에서 측정하였다. 모든 펠릿 시료의 거울에 연마된 두 면을 은

페이스트(저항률: $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)로 코팅한 후 전기선을 통해 임피던스 분광계에 연결하였다. 이온 전도도 측정은 다양한 온도(25°C 내지 80°C)에서 수행되었다.

[0070] <실험예: 결과해석>

[0071] 펠릿 제조를 위한 이틀 분말의 품질을 최적화하기 위해 분쇄단계의 볼밀링 조건이 모분말의 구조적 및 형태적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이러한 최적화를 위해 초기 Li^+ 농도가 6.9 mol 인 두 종류의 도핑된 LLZO를 사용하였다. 도 2는 분쇄단계인 볼밀링 공정 후 Al이 도핑된 LLZO 분말(도 2의 a)과 Al/Ga/Ta가 도핑된 LLZO 분말(도 2의 b)의 XRD 패턴을 서로 다른 회전 속도로 나타낸 것이다. 하기 표 1은 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑된 LLZO 분말의 평균 입자 크기를 서로 다른 회전 속도에 따라 나타낸 것이다.

표 1

시료	하소 조건	평면 볼밀링 조건	평균 입자 크기
Al/Ga/Ta가 도핑된 LLZO 분말(AGT_LLZO)	-	-	$1.03 \mu\text{m}$
	$900^\circ \text{C} / 6 \text{ 시간}$	-	$24.4 \mu\text{m}$
	$900^\circ \text{C} / 6 \text{ 시간}$	$200 \text{ rpm} / 2 \text{ 시간}$	$1.66 \mu\text{m}$
	$900^\circ \text{C} / 6 \text{ 시간}$	$300 \text{ rpm} / 2 \text{ 시간}$	$1.05 \mu\text{m}$
	$900^\circ \text{C} / 6 \text{ 시간}$	$400 \text{ rpm} / 2 \text{ 시간}$	$1.12 \mu\text{m}$
	$900^\circ \text{C} / 6 \text{ 시간}$	$500 \text{ rpm} / 2 \text{ 시간}$	$0.78 \mu\text{m}$

[0075] 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 분쇄단계인 볼밀링 공정이 없는 AlO(도 2의 a), AGTO(도 2의 b) 분말은 주로 정육면체상의 전형적인 피크를 나타내었으며, 이는 정육면체상이 두 시료 모두에서 우세했음을 나타낸다.

[0076] 도 3은 분쇄단계인 볼밀링 공정 후 Al이 도핑된 LLZO 분말(도 3의 a)과 Al/Ga/Ta가 도핑된 LLZO 분말(도 3의 b)의 XRD Rietveld 정제 결과를 서로 다른 회전 속도로 나타낸 것이다. 도 3의 a 및 b의 XRD Rietveld 정제 결과에서도 AlO 및 AGTO에서 각각 73.7% 및 72.9%의 정육면체상을 갖는 것으로 확인되었다. 2θ 값이 28.6° 및 33.3° 에서 작은 피크는 결정 구조 내에 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (2차 상)이 존재하는 것에 해당하며, 이는 제조 시 Li 함량 및 Li 손실이 불충분하기 때문으로 볼 수 있다. XRD Rietveld 정제 결과는 또한 분쇄단계인 볼밀링 공정의 회전 속도를 증가시켰을 때 정육면체상의 감소하고 정사면체상의 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 높은 에너지를 가진 분쇄단계가 모분말(조성물)의 결정구조에 큰 영향을 미친다는 것을 의미한다. 낮은 농도의 정육면체상을 갖는 모분말(조성물)로부터 정육면체상의 LLZO 펠릿을 얻기 위해서는, Li 손실을 증가시키기 위한 소결단계에 더 높은 에너지(고온 및/또는 더 긴 시간)가 필요하다.

[0077] 도 4는 분쇄단계인 볼밀링 공정 후 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑된 LLZO 분말의 SEM 이미지(a. 0 rpm, b. 200rpm, c. 300rpm, d. 400rpm, e. 500rpm)이다. 상기 표 1 및 도 4에 나타난 바와 같이, 분쇄단계인 볼밀링 공정을 거치지 않은 시료는 분쇄단계 후의 시료에 비해 훨씬 큰 입자 크기를 보인 반면, 분쇄단계가 수행된 분말 간의 입자 크기에는 큰 차이가 없었다. 대형 입자를 사용하여 제조된 펠릿의 경우, 더 낮은 에너지에서 소결하는 것만으로는 입자를 완전히 소결하기에 충분하지 않은 반면, 더 높은 에너지에서 소결하는 것은 큰 입자 사이의 다공성 결정립 경계를 초래하여 리튬 덴드라이트의 성장에 유리할 수 있어 셀의 단락을 초래한다. 따라서 본 발명에서는 펠릿 제조를 위한 모분말(조성물)의 품질을 최적화하기 위하여 분쇄단계의 볼밀링 조건으로 회전속도가 낮은 200 rpm으로 선정하였다.

[0078] 도 5는 최적화된 조건(200 rpm, 2 h)에서 분쇄단계인 볼밀링 공정 후 초기 Li 농도가 상이한 Al이 도핑된 LLZO 분말과 Al/Ga/Ta가 도핑된 LLZO 분말의 XRD 패턴이다. 상기 도 5를 참고하면, 낮은 Li 함량($x = 6.9$)에서 정육면체상은 2차 상($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)(28.6° 및 33.3° 에서 추가 피크)과 함께 Al 도핑된 LLZO 및 Al/Ga/Ta 도핑된 LLZO 시료 모두에 존재한다. XRD Rietveld 정제법을 이용하여 Al_{6.9} 및 AGT_{6.9} 분말 시료에서 정육면체상의 주요 농도는 각각 74% 및 64.1%로 결정되었다(도 6의 a, b). 이들 시료의 구조에 2차 상($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)이 존재하는 것은 Li 손실과 이 초기 Li 농도에서 정육면체상의 LLZO를 형성하기에 불충분한 Li 함량에 기인할 수 있다. 종래기술

은 Al 함량이 높은(LLZO 화학식 단위당 0.2 mol 이상) 경우, Al^{3+} 이온이 Li cation 사이트 뿐 아니라, non-Li cation 사이트를 차지할 수 있다고 보고했다. 따라서, 각 원소의 농도가 작은 Al/Ga/Ta 삼중 도핑된 LLZO는 높은 함량(0.25 mol)으로 Al 도핑된 LLZO 보다 Li^+ 사이트를 효율적으로 치환할 수 있어, 고온에서 열처리 후 AGT 시료에서의 Li 치환이 더 높은 수준으로 이루어질 수 있다. 이는 Al_6.9 시료와 AGT_6.9 시료의 Li 함량 차이를 갖는 ICP-AES 결과에서도 확인되었다. 하기 표 2는 하소된 혼합물과 소결된 펠렛의 ICP-AES에 따른 결과를 나타낸 것이다.

표 2

시료		원자비				
		Li	Zr	Al	Ga	Ta
하소된 분말	Al_6.9	6.77	1.86	0.31	-	-
	Al_7.7	7.47	1.86	0.35	-	-
	Al_8.4	7.90	1.85	0.34	-	-
	AGT_6.9	6.46	1.83	0.21	0.07	0.02
	AGT_7.7	6.98	1.88	0.23	0.07	0.02
	AGT_8.4	7.95	1.85	0.23	0.07	0.02
소결된 펠렛	Al_6.9	5.74	1.73	0.29	-	-
	Al_7.7	6.22	1.80	0.29	-	-
	Al_8.4	6.75	1.83	0.22	-	-
	AGT_6.9	5.66	1.77	0.22	0.08	0.02
	AGT_7.7	6.47	1.82	0.22	0.07	0.02
	AGT_8.4	6.75	1.79	0.19	0.06	0.01

도 6은 최적화된 조건(200 rpm, 2h)에서 분쇄단계인 볼밀링 공정 후 초기 Li 농도가 상이한 Al이 도핑된 LLZO 분말과 Al/Ga/Ta가 도핑된 LLZO 분말의 XRD Rietveld 정제 결과이다(a. Al_6.9, b. AGT_6.9, c. Al_7.7, d. AGT_7.7, e. Al_8.4, f. AGT_8.4).

도 6에 나타난 바와 같이, 초기 Li 농도가 증가할수록($x = 7.7$ 또는 8.4), Al 도핑된 LLZO 및 AGT-도핑된 LLZO 분말 모두에서 2차 상이 존재하지 않으면서 정육면체상이 우세해진다. 이는 7.7 몰 이상의 초기 Li 함량이 고순도의 정육면체상의 LLZO 형성에 충분함을 의미한다.

도 7은 소결된 Al 도핑된 LLZO 펠렛과 초기 Li 농도가 다른 Al/Ga/Ta 도핑된 LLZO 펠렛의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 소결 공정 후에도 Al_6.9 및 AGT_6.9 펠렛 시료는 여전히 정육면체상의 대부분을 포함하고 있었으며, Li의 농도가 낮고 소결 시 Li의 손실로 인해 2차 상($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)의 일부 작은 피크도 관찰되었다. 초기 Li 함량이 7.7 몰일 때, Al 도핑된 LLZO 및 Al/Ga/Ta 도핑된 LLZO 펠렛 모두에서 정육면체상의 전형적인 회절 피크만 존재한다.

도 8은 소결된 Al 도핑된 LLZO 펠렛과 초기 Li 농도가 다른 Al/Ga/Ta 도핑된 LLZO 펠렛의 XRD Rietveld 정제 결과이다(a. Al_6.9, b. AGT_6.9, c. Al_7.7, d. AGT_7.7, e. Al_8.4, f. AGT_8.4). 초기 Li 농도가 7.7 몰에서 8.4 몰로 증가하면(도 8의 c-f) 정육면체상의 LLZO에서 정사면체상의 LLZO로의(cubic to tetragonal) 펠렛의 상변환이 관찰되지만, 이들 Li 함량에 해당하는 모든 모분말 시료는 정육면체상이 우세한 상태에서 높은 품질을 갖는다. 이는 특정 Li 공공(vacancy) 사이트에서 과잉 Li 원자의 추가 충전을 수용하기 위한 단위 셀의 왜곡 때문일 수 있다. 이러한 결과는 최종 정육면체상의 LLZO 펠렛의 형성에 초기 Li 농도가 결정적인 역할을 하며, 초기 Li 함량은 2차 상의 형성과 정육면체상의 변형이 각각 일어날 수 있는 하한과 상한으로 최적화되어야 함을 시사한다.

모든 분말 및 펠렛 시료의 상 조성은 XRD Rietveld 정제법을 이용하여 분석하였으며, 도 9는 두 종류의 도핑과 초기 Li 농도가 다른 시료에서 정육면체상의 농도 변화를 나타낸 것이다.

도 9의 (a)에 나타난 바와 같이, 분말 시료의 경우 낮은 초기 Li 함량인 경우에 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑된 LLZO에서 정육면체상의 형성은 유의한 2차 상으로 인해 낮으며, 초기 Li 농도가 7.7 몰 이상으로 증가하였을 때 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑된 LLZO는 Al 도핑된 LLZO에 비해 상대적으로 높은 정육면체상 함량을 나타낸다. 또한, 도 9의

(b)에 나타난 바와 같이, 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑은 펠릿을 소결한 후 Al 도핑보다 LLZO에서 더 나은 정육면체상 안정성을 촉진하였다. 도 8의 a 내지 d에 나타난 바와 같이 XRD Rietveld 정제 분석 결과, 초기 Li 과량이 10.4%(AGT_6.9)에서 23.2%(AGT_7.7)로 증가하였을 때, 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑된 LLZO의 경우 정육면체상의 비율이 오히려 68 %에서 80% 정도로 증가한 반면, 초기 Li 과량이 10.4 %(Al_6.9)에서 23.2 %(Al_7.7)로 증가할 때 Al이 도핑된 LLZO의 경우 정육면체상의 비율이 68 %에서 65 %로 감소하였다. 그 결과, 시료 AGT_7.7(23.2% 초과 Li)이 정육면체상의 비율이 가장 높게 나타났으며, 이는 삼중 도핑(Al/Ga/Ta)과 결합된 최적화된 과량 Li 첨가의 장점을 보여 분말 및 펠릿 시료 모두에서 정육면체상의 형성 및 안정성을 향상시켰다.

[0087] 도 10은 소결된 펠릿의 단면 형태의 SEM 이미지이다. 도 11은 소결된 펠릿의 디지털 이미지이다. 최적화된 초기 Li 농도(7.7 mol)에서 Al 및 삼중 도핑된 LLZO 펠릿 모두 작은 단한 기공(도 10의 b, e)을 갖는 매끄러운 표면을 보여주는데 이는 낮은 입자 경계(Grain Boundary, GB) 저항을 초래하여 이러한 펠릿의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다. 반면, 밀도가 높은 다른 시료에서는 훨씬 더 많은 입자 경계(Grain Boundary, GB)가 관찰된다. Li 함량이 낮고 높은 시료 내의 많은 결정립 경계는 이온 전도도를 낮추는 데 기여한다. 따라서 LLZO 펠릿의 양호한 소결을 보장하기 위해서는 적절한 초기 Li 농도가 중요하다.

[0088] 도 12는 하소된 분말(a)과 소결된 펠릿(b)의 Li 이온 농도의 변화를 나타낸 것이다. 상기 표 2은 ICP-AES 측정으로 분석한 Al 도핑된 LLZO 및 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑된 LLZO 분말 및 소결 펠릿의 Li 함량을 나타낸 것이다. 도 12의 a 및 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 모든 분말은 900° C에서 6시간 동안 하소한 후 Li 함량이 약간 감소하는 것을 보이는데, 초기 Li 함량이 6.9 및 7.7 몰인 Al 도핑된 LLZO 분말에 비해 삼중(Al/Ga/Ta)된 LLZO 분말에서 관찰된 낮은 Li 농도는 높은 함량의 Al 도펀트(dopant) 단독보다는 적절한 양의 Al, Ga 및 Ta 도펀트(dopants)들에 의한 Li 사이트의 보다 효과적인 치환에 기인할 수 있다. 이는 전술한 Li 농도로 제조된 분말에 3원소(Al, Ga, Ta)를 도입함으로써 하소 후 LLZO 구조의 Li 부위에 효율적인 도핑을 의미한다. 초기 Li 함량이 높은 분말(x = 8.4)에서, 큰 Li 소스로부터 LLZO 구조의 Li이 지속적으로 충전되는 것은 다른 원소의 Li 사이트에 대한 도핑을 방해하여, Al-도핑된 분말과 삼중(Al/Ga/Ta)-도핑된 분말 간에 측정된 Li 함량에 큰 차이를 초래하지 않을 수 있다. 소결 후, 펠릿 내의 모든 Li 함량은 7 mol 미만의 값으로 더욱 감소하였다. 이것은 도 12의 b에 나타난 바와 같이, 모든 소결 펠릿에서 Li 공극의 존재를 보여주는데, 이는 Li 이동에 유리하다. AGT_7.7 펠릿은 다른 샘플들에 비해 가장 낮은 Li 손실을 보여주는데, 이는 적은 결정립 경계와 작고 단한 기공이 효과적인 소결에 기인한다고 볼 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로 삼중(Al/Ga/Ta)과 최적화된 Li 함량의 시너지 효과를 통해 소결 시 Li 감소를 크게 줄일 수 있어 고온 및 장시간 공정에 이상적이다.

[0089] 도 13은 초기 Li 함량이 상이한 Al 도핑된 LLZO 펠릿 및 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑된 LLZO 펠릿의 EIS 곡선을 나타낸다. 등가회로 모델(Rb (Rgb//CPEgb) Wel)도 제시하였는데, 여기서 Rb, Rgb, CPEgb, Wel은 각각 벌크 저항, GB 저항, 정전상 소자 및 Warburg 확산 소자이다. 도 13의 a 및 b에서 Al_8.4 및 AGT_8.4는 각각 약 63.1 및 100 kHz의 단자 주파수를 갖는 큰 GB 임피던스 반원을 보여주는 반면, 노란색 사각형 내부의 다른 곡선은 훨씬 더 낮은 직경을 보여준다. 나이키스트 플롯의 고주파수 뷰(도 13의 c)에서 Al_7.7 시료는 Al_6.9 시료보다 작은 곡선을 보여주며, 두 반원 곡선 모두 단자 주파수가 각각 1.12 및 1.2MHz인 GB 저항에 해당하며, 중·저주파의 확산 테일은 위버그 임피던스에 할당된다. AGT_7.7 및 AGT_6.9 펠릿의 경우 유사한 곡선이 관찰되지만, 더 높은 주파수에서 반원은 Al_7.7 및 Al_6.9 시료보다 직경이 작다. 펠릿의 전도도 및 상대 밀도는 하기 표 3 및 도 14a에 제시되어 있다. 하기 표 3은 초기 Li 농도가 상이한 펠릿의 이온 전도도 및 상대 밀도를 나타낸 것이다.

표 3

시료	Al_6.9	Al_7.7	Al_8.4	AGT_6.9	AGT_7.7	AGT_8.4
이온 전도도 ($\times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	1.0	1.7	0.1	1.8	3.6	0.2
상대 밀도(%)	87.47	96.55	89.14	85.65	97.84	87.14

[0092] 도 14의 a는 본 발명의 일 실시상태에 따른 초기 Li 농도가 상이한 펠릿의 이온 전도도 및 상대 밀도를 나타낸

것이다. 도핑 유형별로 초기 Li 농도가 7.7 몰인 펠릿은 2차 상이 없는 전도성 상(정육면체상의 LLZO)의 농도가 높아 가장 높은 전도성 값을 나타낸다. 구조물에서 정육면체상의 비율이 높지만, 낮은 초기 Li 함량($x = 6.9$)에서 시료는 2차 상인 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 상이 존재하기 때문에 최적화된 초기 Li 농도($x = 7.7$)를 가진 샘플보다 낮은 Li 이온 전도도를 나타낸다. 초기 Li 함량이 8.4 몰로 증가하면 상변화에 의해 정사면체상이 펠릿의 결정구조에서 지배적이 되어 이온 전도도가 크게 감소하게 된다. 특히 AGT_7.7 시료는 이온 전도도($3.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)가 가장 우수한 반면, Al_7.7 시료의 전도도는 약 $1.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이었다. 또, 동일한 초기 Li 농도에서, 다른 삼중 도핑된(AGT-doped) 시료들은 단일 도핑된(Al 도핑) 시료들보다 더 나은 Li 이온 전도성을 보였다. 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑된 LLZO의 Li 이온 전도도가 향상된 것은 Al 도핑된 LLZO에 대한 각 추가 도핑 원소(Ga, Ta)의 긍정적인 효과에 기인할 수 있다. Ga는 Al 보다 Li1 사이트(24 d Li 사이트)의 점유율이 낮아 Li 이온 이동성의 장애를 줄였으며, 또한 크기가 크기 때문에 Li 이온 수송을 위한 격자를 확대하였다. 또한, 추가적인 Ta 도핑은 Al을 24 d에서 96 h Li 사이트(Li2 사이트)로 이동시킬 수 있으므로, Li 이온 이동을 위한 더 많은 경로 및 Li 공극을 제공할 수 있다.

[0093] 도 16은 초기 Li 농도가 7.7 몰인 Al 도핑된 LLZO(Al_7.7), Ga 도핑된 LLZO(Ga_7.7), Al/Ga 도핑된 LLZO(AG_7.7) 및 Al/Ga/Ta 도핑된 LLZO(AGT_7.7)의 Nyquist plot이다. Ga 도핑된 LLZO(Ga_7.7), Al/Ga 도핑된 LLZO(AG_7.7)와 같은 다른 단일 및 이중 도핑을 갖는 LLZO에 대한 조사도 비교를 위해 수행되었으며(도 16 및 표 4), 이들은 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑된 AGT_7.7에 비해 낮은 이온 전도도(각각 $2.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 및 $3.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)를 보였다. 하기 표 4는 초기 Li 농도가 7.7mol인 경우, Al 도핑, Ga 도핑, Al/Ga 도핑 및 Al/Ga/Ta 도핑된 LLZO 펠릿의 상온에서의 이온 전도도를 정리한 것이다.

표 4

시료	Al_7.7	Ga_7.74	AG_7.7	AGT_7.7
이온 전도도 ($\times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	1.7	2.0	3.2	3.6

[0095] 모든 도핑 원소가 LLZO의 Li 이온 전도성 향상에 중요한 역할을 한다는 점을 지적하고 있다. 모든 펠릿의 상대 밀도는 상기 표 3과 도 14 a에 제시되어 있다.

[0096] 낮은 초기 Li 농도($x = 6.9$)로 제조된 시료에서 낮은 상대밀도 값이 관찰되었다. 초기 Li 함량을 7.7 몰로 더욱 증가시키면 상대 밀도가 크게 향상된다. Al_7.7과 AGT_7.7 시료의 상대 밀도는 각각 96.55 %와 97.84 %에 달했다. 상대 밀도는 초기 Li 함량($x = 8.4$)이 증가함에 따라 감소하기 시작하며, 이는 도 10 c 및 f의 소결 펠릿의 SEM 이미지에서도 확인된다. 이는 높은 초기 Li 함량에서 더 많은 Li이 입자경계(GB) 영역에 위치하는 경향이 있으며, Li_2O 증기의 형태로 쉽게 증발될 수 있어 결과적으로 시료에 틈이 남고 밀도가 감소하는 것으로 설명할 수 있다. 이는 정육면체상의 LLZO 형성 및 펠릿의 상대적 밀도에서 초기 Li 함량의 중요한 역할을 나타낸다. Al 이 도핑된 시료와 AGT가 도핑된 시료 모두의 이온 전도도의 온도 의존성은 도 14 b에 Arrhenius plot로 표시되며, 이들 시료의 온도가 다른 경우의 EIS 결과는 도 15에 나타내었다. 도 15의 선형 형상은 25-80 °C의 온도 범위에서 측정하는 동안 펠릿의 구조와 구성 요소에 변화가 없음을 나타낸다. 모든 온도에서 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑된 LLZO는 Al 도핑된 LLZO보다 높은 Li 이온 전도도를 나타낸다. 또, 삼중(Al/Ga/Ta) 도핑된 LLZO(0.34 eV)의 활성화 에너지는 Al 도핑된 LLZO(0.41 eV)보다 낮았다. 이는 활성화 에너지가 낮은 Li 이온 수송에 대한 이점을 보여주며, 이는 고체 배터리 애플리케이션에 대한 잠재력을 가지고 있는 것을 의미한다.

[0097] 고속 고밀도화와 관련하여, 소결 공정의 지속 시간을 줄이기 위해 서로 다른 진보된 방법을 적용한 이전의 여러 연구들이 있다. 빠르게 소결된 LLZO 펠릿의 목록은 도 17에 요약되어 있으며, 대부분의 이전 작업은 빠른 밀도화 동안 Li 손실과 상 변화를 보상하기 위해 고가의 장비 또는 소모품을 포함하는 복잡한 공정을 적용했음을 나타낸다. 종래기술은 Al/Ta 도핑된 LLZO 펠릿을 AC/DC 전원과 UHS(UltraFast High-Temperature Sintering)로 제조하였으며, 소결 온도는 1500 °C에 달하였으나 지속시간은 10초에 불과하였으며, 가장 우수한 샘플은 상온에서 $0.12 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 이온 전도도와 93 %의 상대밀도를 나타내었다. 또 다른 종래기술은 낮은 온도(1050 °C)와 더 긴 시간(1 h)으로 열간 프레스 방법을 적용하였으며, 펠릿의 Li-ion 전도도와 밀도는 각각 $0.37 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 및 98 %였다. 스파크 플라즈마 소결법도 적용하여 낮은 온도(1000 °C)와 짧은 소결시간(10분)으로 상대적으로 높은 이

온 전도도($0.69 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)와 상대밀도(95.5 %)를 갖는 LLZO 펠릿을 제조하였다. 또 다른 종래기술에서는 Li의 손실을 줄이기 위해 짧은 소결 공정(1250°C , 40분)에 고품질 Pt 도가니를 사용하였으며, 최종 펠릿은 높은 이온 전도도($0.64 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)와 높은 상대밀도(95%)를 나타내었다.

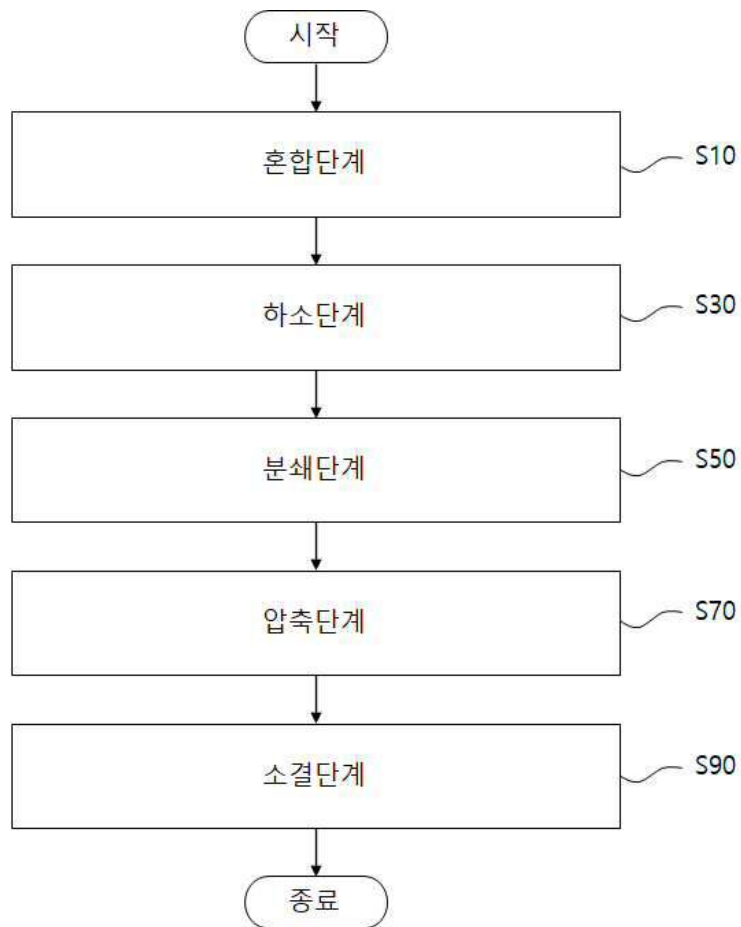
[0098] 본 발명에서는 비용 효율적이고 접근하기 쉬운 기존의 제작 공정을 적용하면서 세 가지 다른 도펀트(Al, Ga, Ta)를 첨가하고 초기 Li 함량을 제어하여 LLZO 성분의 수정에 중점을 두었다. 단시간(40분) 동안 1250°C 에서 소결로를 적용하였으며, 최고 시료(AGT_7.7)의 이온 전도도는 $0.36 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (상기 표 3 참조)이었다. 이 샘플은 또한 상대밀도(97.84%)가 매우 높으며(상기 표 3 참조), 펠릿의 단면 SEM 이미지는 작은 단한 기공과 각 결정립 사이의 간격을 거의 무시할 수 있을 정도로 밀집된 표면을 보여준다. 또한, 펠릿은 소결 후의 구조에서 높은 비율의 정육면체상 (~80%)으로 안정화되었다(도 8 및 도 10). 위의 모든 결과는 본 발명에서 양질의 LLZO 펠릿에 대한 짧은 지속 시간으로 효율적인 하소를 보여준다. AGT_7.7의 이온 전도도 값은 도핑 원소의 비율을 최적화 및/또는 소결 공정을 최적화하여 결정립계 저항을 줄임으로써 더욱 향상될 수 있다. 실제로, 초기 Li 함량이 7.7 몰인 Al 도핑된 LLZO도 입자경계저항(결정립계 저항)을 줄이기 위해 입자 조밀화를 위한 소결시간(24 h)이 훨씬 긴 것으로 제조되었다.

[0099] 도 18은 초기 Li 함량이 7.7 몰인 Al 도핑된 LLZO를 24 시간 동안 소결하여 제조한 Nyquist plot을 나타낸 것이다. 소결 시간을 연장한 후 Al_7.7 LLZO의 이온 전도도가 향상($0.33 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)되어 입자경계저항의 감소가 나타났다. 놀랍게도 24 시간 소결을 한 Al_7.7의 이온 전도도는 40분 소결을 한 시료 AGT_7.7(Li 함량이 7.7인 삼중 도핑된 LLZO)에 비해 여전히 낮았다. 이는 삼중 도핑이 매우 짧은 소결 시간으로 고품질의 LLZO 펠릿의 제조에 중요한 역할을 한다는 것을 나타낸다.

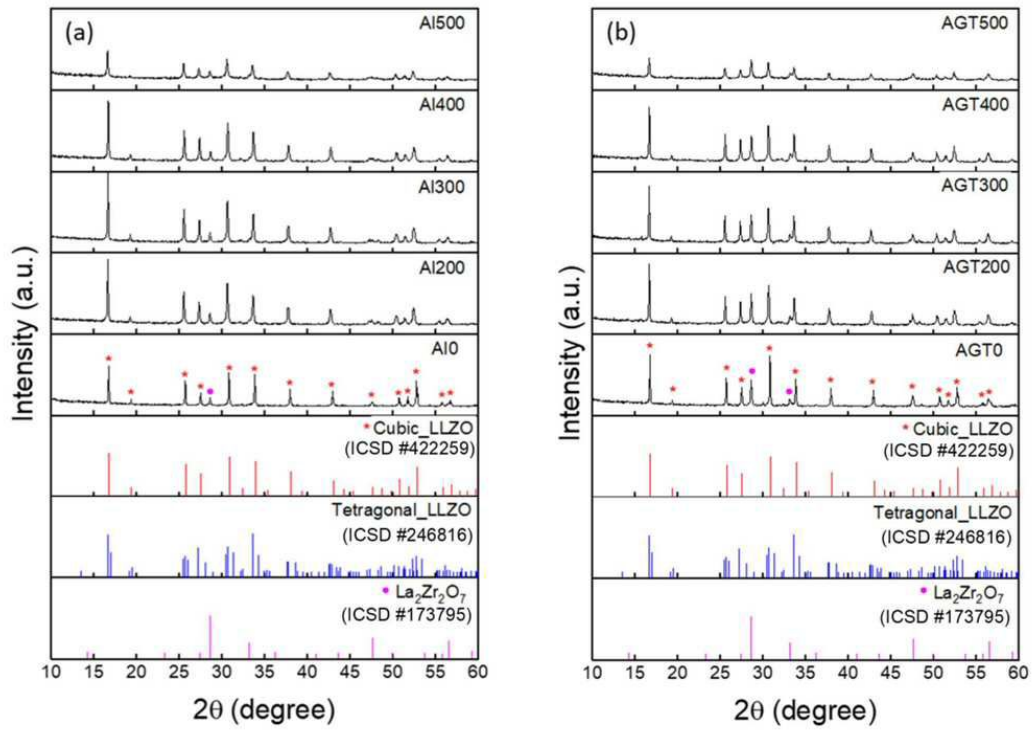
[0101] 결국 본 발명에서는 삼중 도핑(Al/Ga/Ta)과 초기 Li 농도를 가지고 짧은 소결 시간에 고체 상태의 LLZO 전해질을 합성하였다. LLZO의 결정 구조와 Li 이온 전도도에 대한 초기 Li 함량 및 삼중 도핑의 시너지 효과를 조사하고 Al 도핑된 LLZO와 비교하였다. 결과는 상이한 초기 Li 함량에서 상전이와 펠릿의 밀도 변화를 보여주었다. 또, 하소 및 소결 후 최적화된 초기 Li 농도에서 삼중 도핑으로 제조된 펠릿에서 각각 효과적인 Li 치환 및 Li 손실 감소가 관찰되었다. 이는 이온 전도성이 높은 LLZO 전해질의 제조에서 초기 Li 농도와 삼중 도핑의 중요성을 보여준다. 이러한 시너지 효과를 바탕으로 $3.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 가장 우수한 이온 전도도와 높은 상대밀도(97.8%)를 가지는 고품질의 LLZO 펠릿을 얻었다. 또한, LLZO의 결정구조에서 정육면체상의 백분율을 계산하고, XRD Rietveld 정제법(XRD Rietveld refinement method)을 기반으로 결정상의 순도를 조사한 점이 주목할 만하다. 이러한 접근법은 이전 문헌에서 거의 조사되지 않았으며, XRD 패턴만을 통해서만 구체적으로 제공될 수 없다. 따라서 LLZO 분야에 대한 본 발명은 제조 공정의 제어뿐만 아니라 최종 제품의 위상 구성요소를 보다 효율적으로 맞춤화하는 것이며, 이는 연구 및 제조에 드는 비용과 에너지를 줄일 수 있다. 나아가 본 발명은 높은 이온 전도도와 짧은 소결 공정을 가진 LLZO 전해질과 관련된 향후 연구에 기여할 수 있을 것이다.

도면

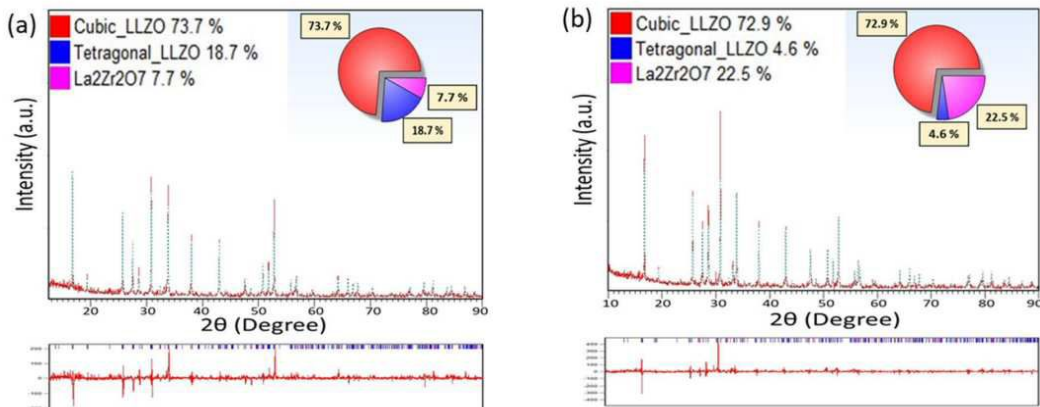
도면1



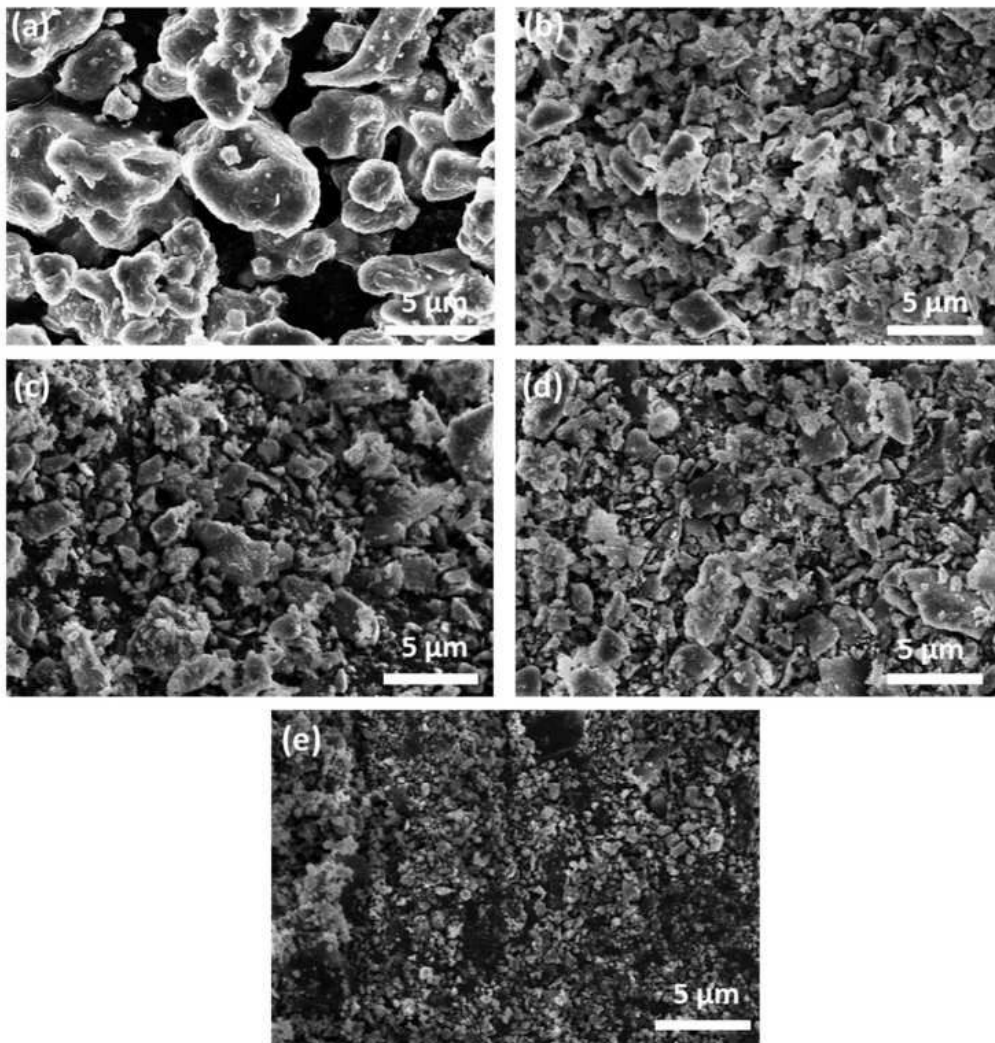
도면2



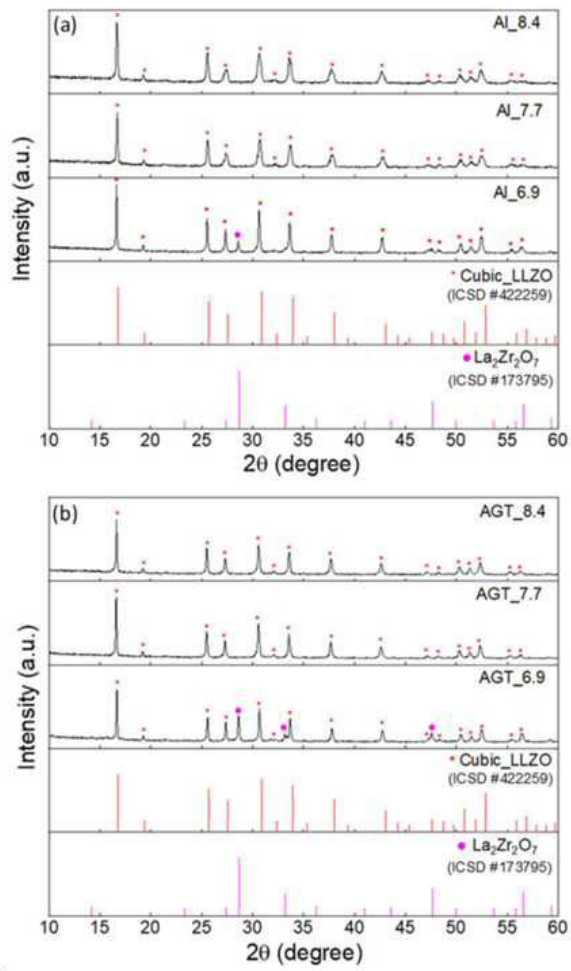
도면3



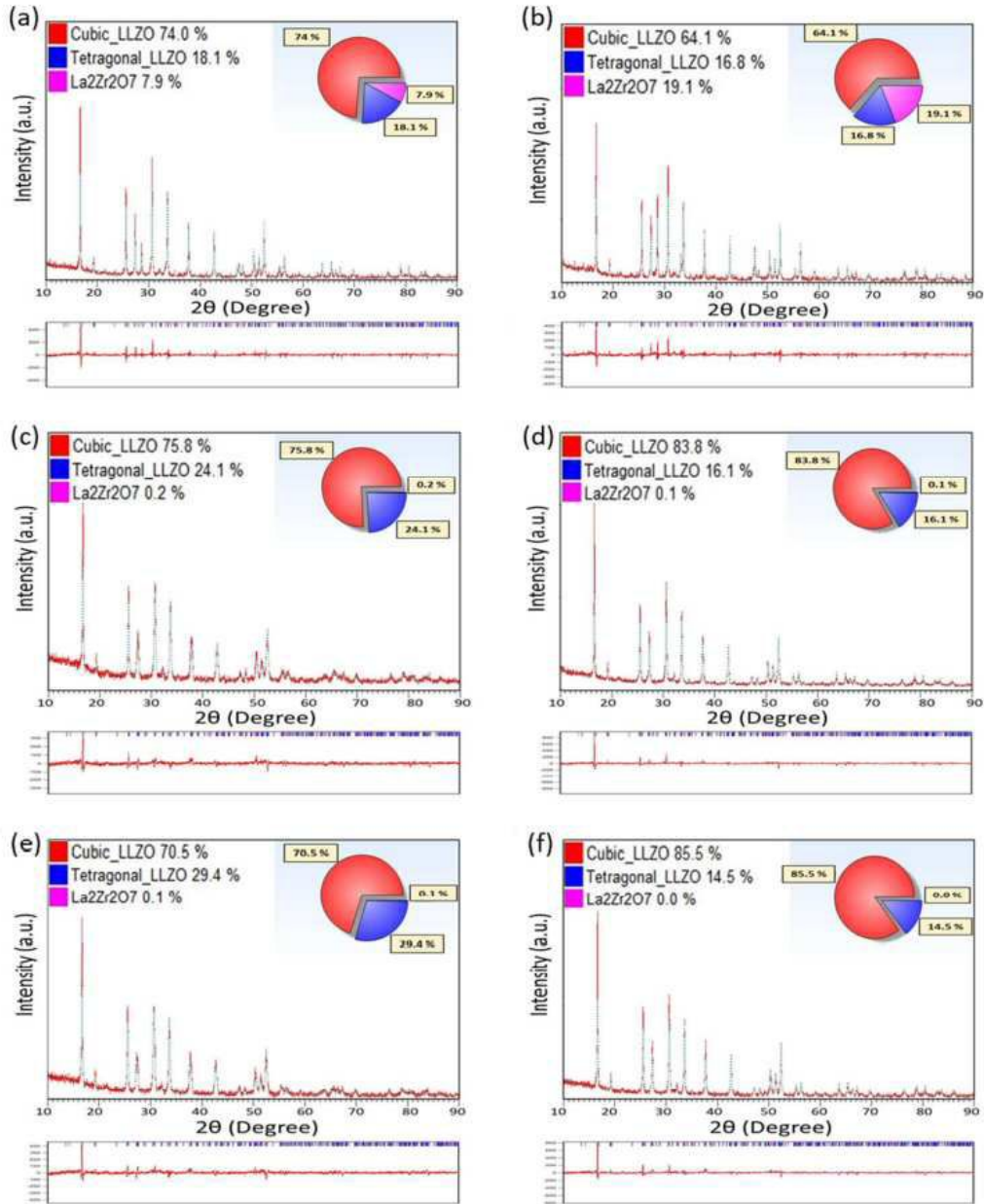
도면4



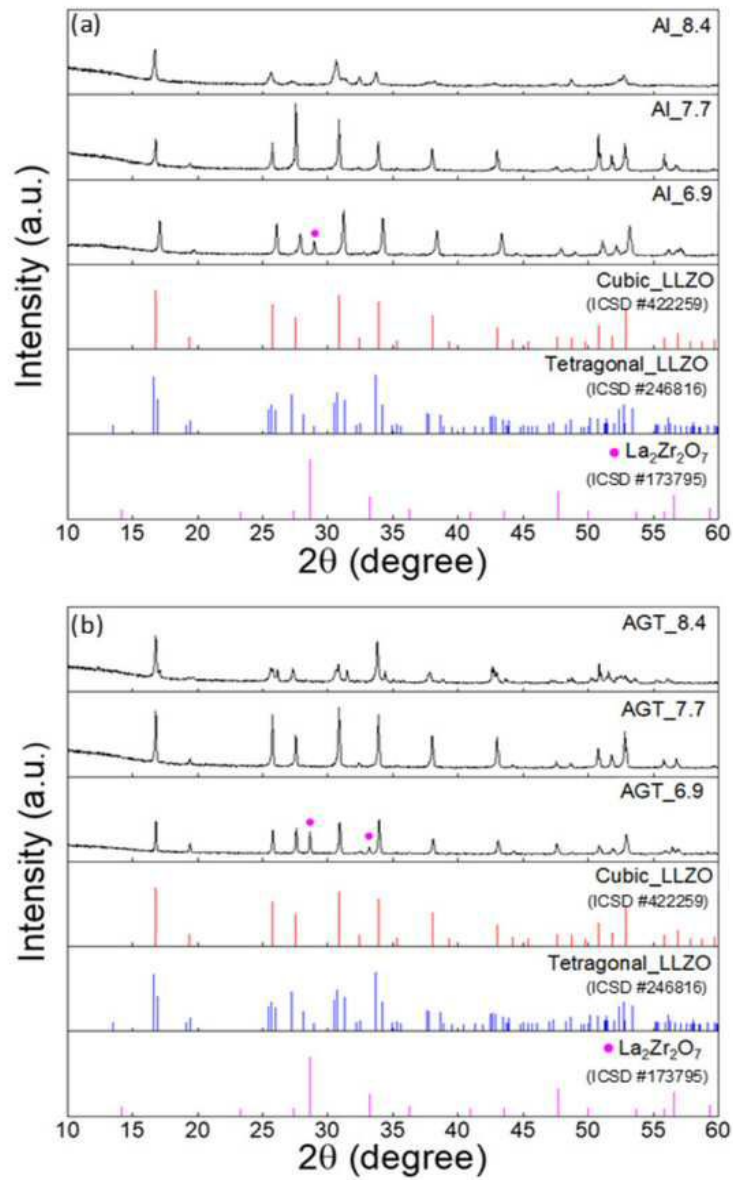
도면5



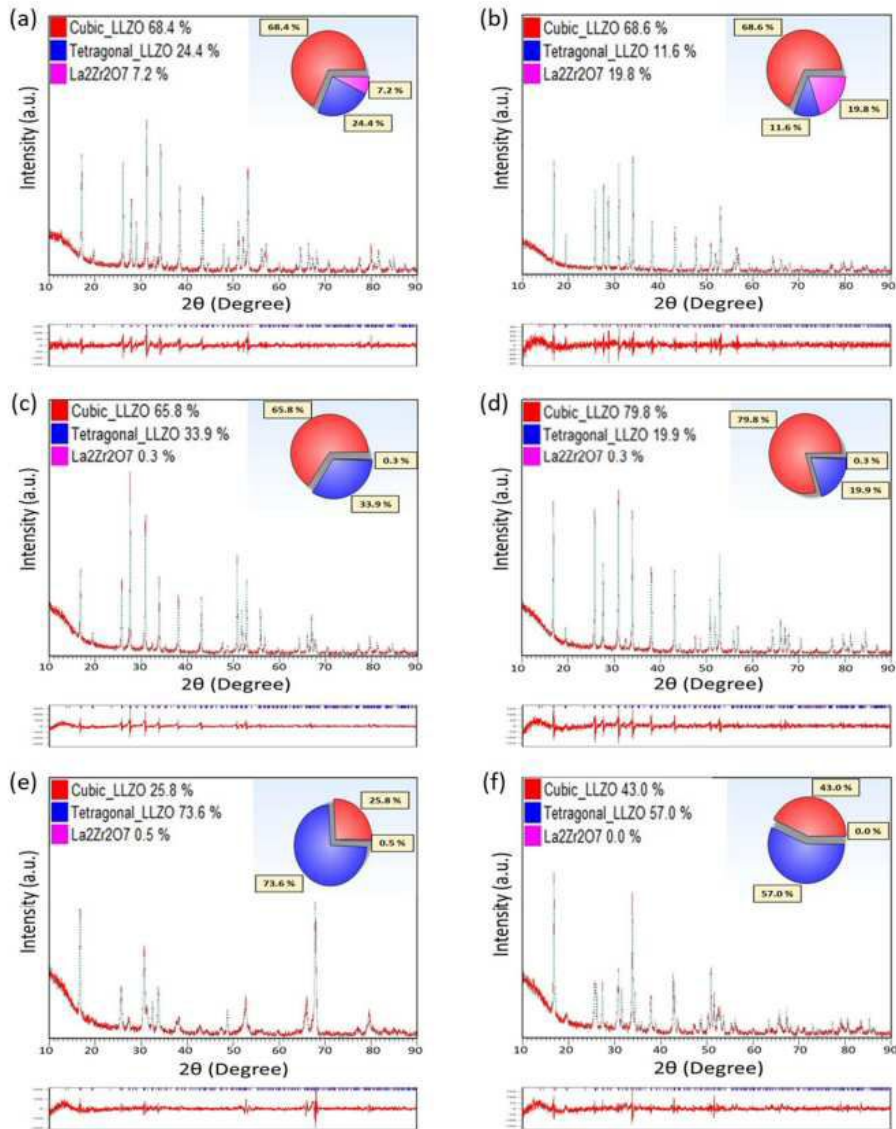
도면6



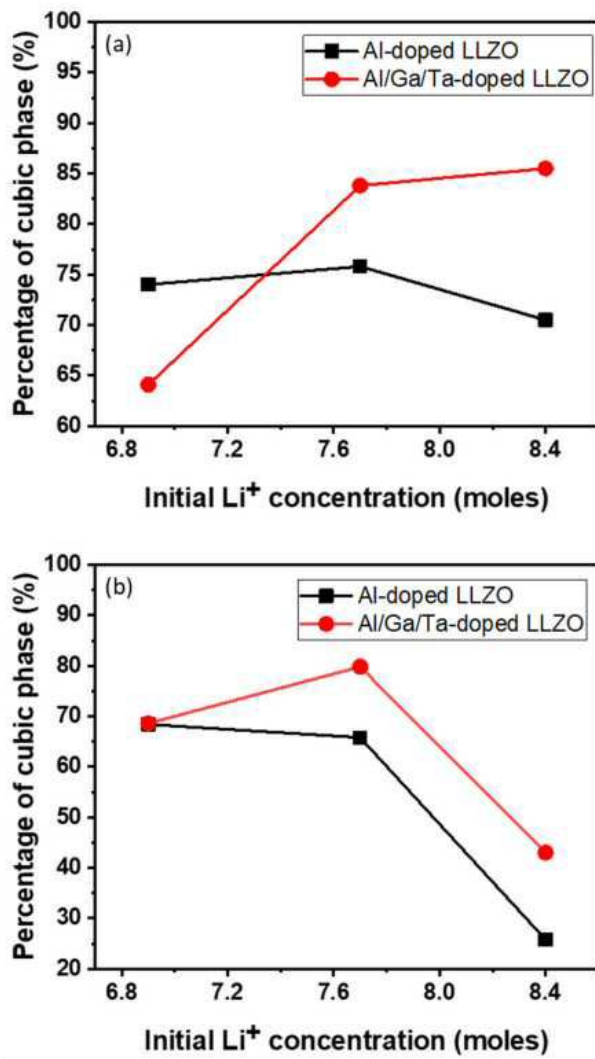
도면7



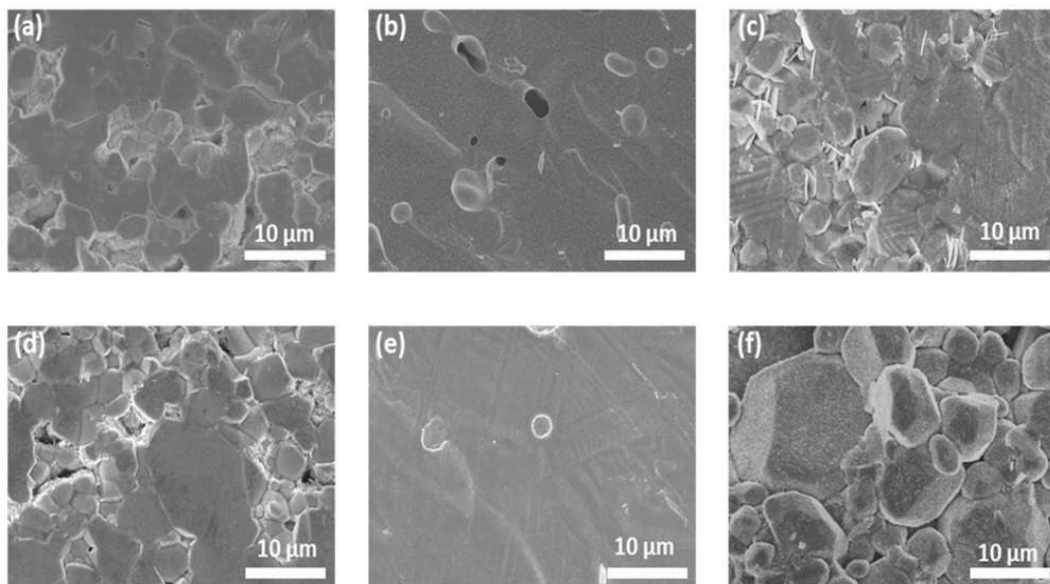
도면8



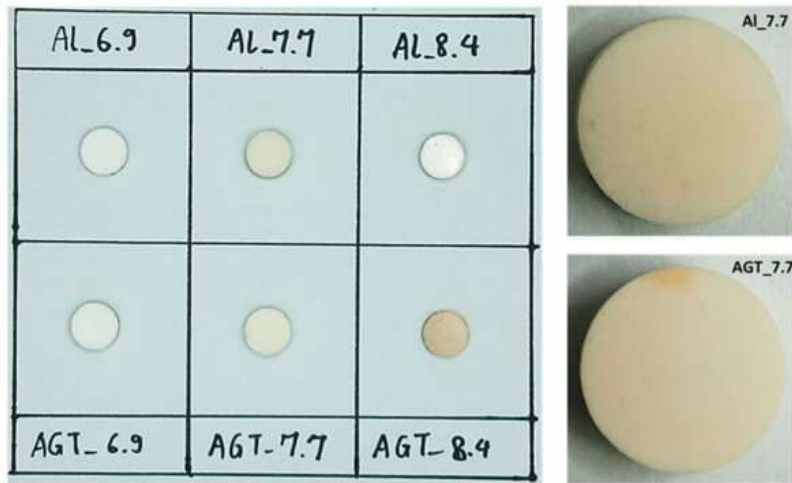
도면9



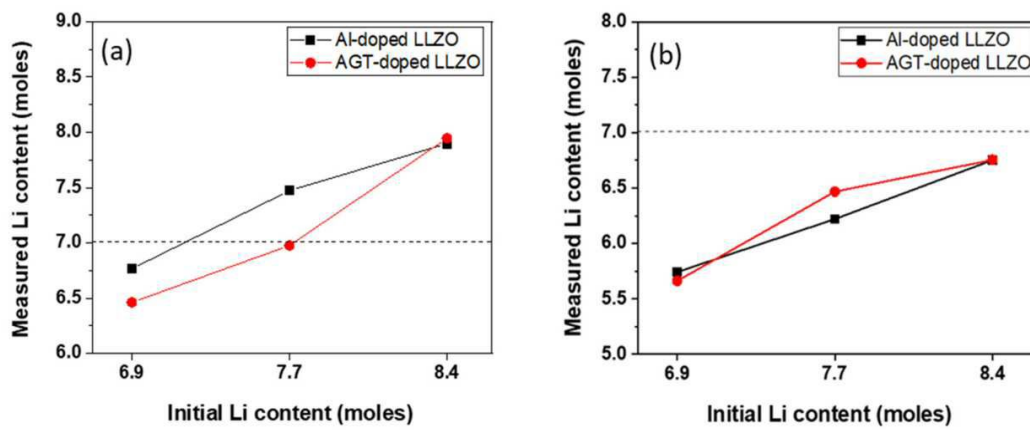
도면10



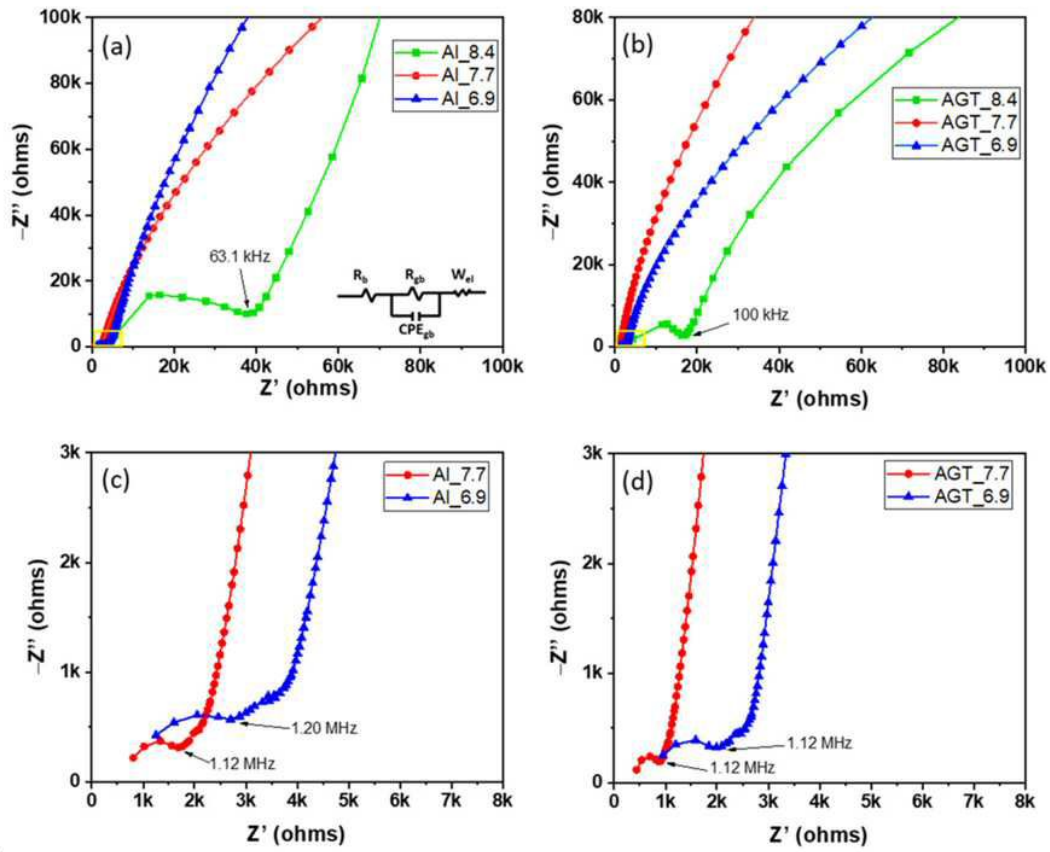
도면11



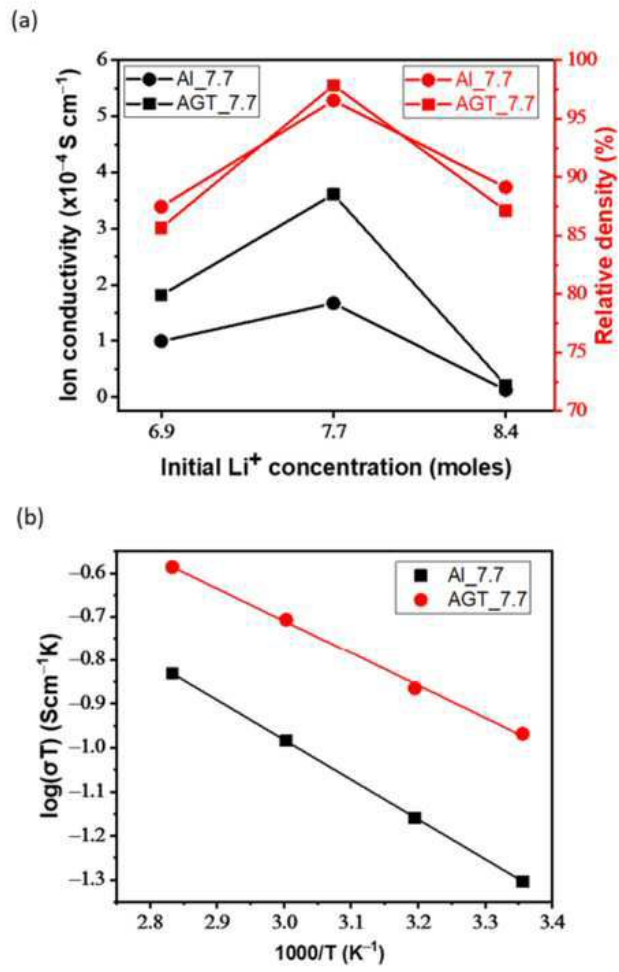
도면12



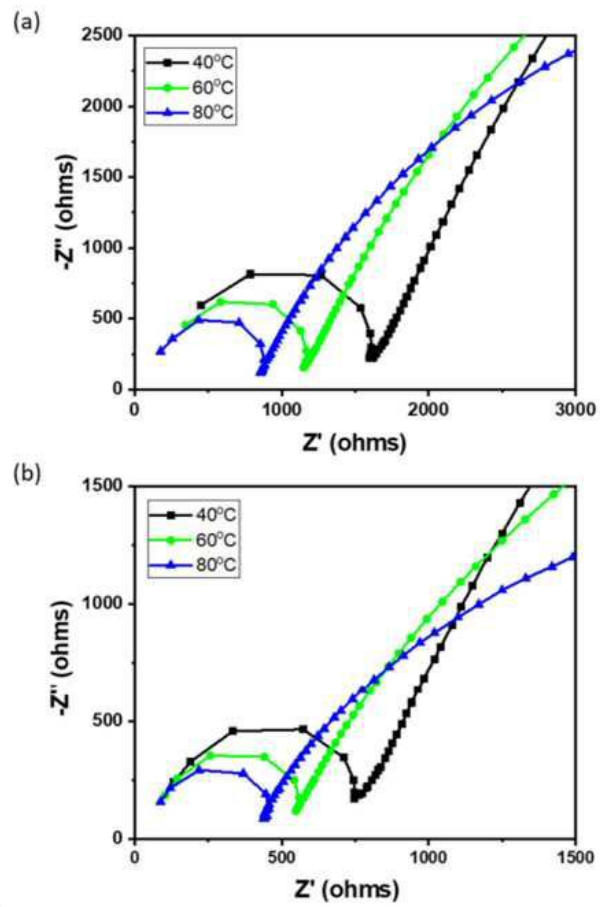
도면13



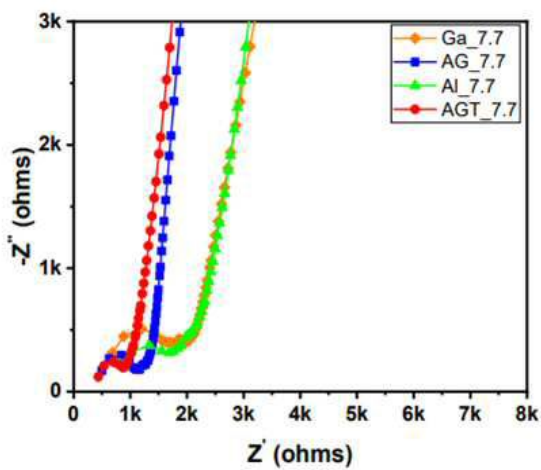
도면14



도면15



도면16



도면17

Composition	Sintering method	Sintering temperature (°C)	Sintering time	Ionic conductivity at 25 °C (mS cm ⁻¹)
Li _{0.6} Al _{0.6} La _{0.4} Zr _{0.4} Ta _{0.6} O ₁₀	Ultrafast High-temperature Sintering (UHS) with an AC/DC power source	1500	10 s	0.12
Li _{0.4} La _{0.2} Zr _{0.4} Ta _{0.4} O ₁₀	Furnace sintering (using Pt crucibles)	1250	40 min	0.64
Li _{0.3} La _{0.2} Zr _{0.4} Ta _{0.6} O ₁₀	Sintering with DC power supply and volatile fillers	1327	20 s	1.09
Li _{0.3} La _{0.2} Zr _{0.7} Ta _{0.2} Al _{0.3} O ₁₀	Hot pressing	1000	1 h	0.4
Li _{0.3} La _{0.2} Zr _{0.7} Ta _{0.2} Al _{0.3} O ₁₀	Hot pressing	1050	1 h	0.37
Li _{0.3} La _{0.2} Zr _{0.3} Ta _{0.3} O ₁₀	Spark plasma sintering	1000	10 min	0.69
Li _{0.25} Al _{0.25} La _{0.25} Zr _{0.25} O ₁₀	Furnace sintering	1250	40 min	0.17
Li _{0.25} Al _{0.25} La _{0.25} Zr _{0.25} O ₁₀	Furnace sintering	1250	24 h	0.33
Li _{0.25} Al _{0.175} Ga _{0.075} La _{0.25} Zr _{0.25} Ta _{0.075} O ₁₀	Furnace sintering	1250	40 min	0.36

도면18

