(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월02일
(11) 등록번호 10-2661327
(24) 등록일자 2024년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/10 (2006.01) *C04B 35/119* (2006.01)
C04B 35/44 (2006.01) *C04B 35/462* (2006.01)
C04B 35/48 (2006.01) *C04B 35/486* (2006.01)
C04B 35/488 (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)
F27B 17/02 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/10 (2013.01)
C04B 35/119 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7033283(분할)
(22) 출원일자(국제) 2016년04월15일
심사청구일자 2023년10월23일
(85) 번역문제출일자 2023년09월26일
(65) 공개번호 10-2023-0142651
(43) 공개일자 2023년10월11일
(62) 원출원 특허 10-2017-7033000
원출원일자(국제) 2016년04월15일
심사청구일자 2021년04월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/027886
(87) 국제공개번호 WO 2016/168691
국제공개일자 2016년10월20일
(30) 우선권주장
62/148,337 2015년04월16일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20150099190 A1

(73) 특허권자
퀀텀스케이프 배터리, 인코포레이티드
미국 95110 캘리포니아 산 호세 테크놀로지 드라이브 1730
(72) 발명자
아이어, 스리람
미국, 캘리포니아 95110, 산 호세, 1730 테크놀로지 드라이브, 콴텀스케이프 코포레이션 내
홀름, 팀
미국, 캘리포니아 95110, 산 호세, 1730 테크놀로지 드라이브, 콴텀스케이프 코포레이션 내
도넬리, 니알
미국, 캘리포니아 95110, 산 호세, 1730 테크놀로지 드라이브, 콴텀스케이프 코포레이션 내
(74) 대리인
특허법인한얼

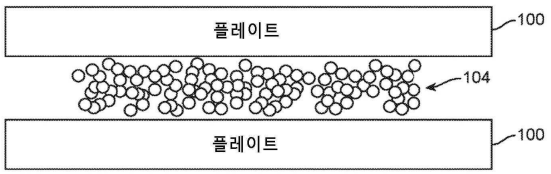
전체 청구항 수 : 총 17 항 심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 **고체 전해질 제조를 위한 리튬 함유 가넷 세터 플레이트**

(57) 요 약

조성이 가넷 Li-함유 고체 전해질과 동일하거나, 실질적으로 유사한 Li-함유 가넷 물질로부터 세터 플레이트를 제조한다. 본원에 기술된 Li-함유 가넷 세터 플레이트는 소결 처리 단계 동안 Li의 증발을 감소시키고/거나, 소결 전해질 밖으로의 확산에 의해 유발되는 Li 손실을 감소시킨다. 본원에 기술된 Li-함유 가넷 세터 플레이트는 가열시, 리튬이 고체 전해질 밖으로 확산되는 경향이 있을 때, 소결 동안 고체 전해질에 대한 조성 조절을 유지한다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
C04B 35/44 (2013.01)
C04B 35/462 (2013.01)
C04B 35/48 (2013.01)
C04B 35/486 (2013.01)
C04B 35/4885 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)
F27B 17/02 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학식 $Li_ALa_BM'_CM''_DZr_EO_F$ (여기서 $4<A<8.5$, $1.5<B<4$, $0\leq C\leq 2$, $0\leq D\leq 2$; $0\leq E<2$, $10<F<13$, 그리고 M' 및 M"은 각각, 독립적으로 Al, Mo, W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 및 Ta로부터 선택된다) 를 특징으로 하는 Li-함유 가넷;

Li_2ZrO_3, $LiAlO_2$, 또는 Li_3PO_4 중 적어도 하나;

아크릴 결합제; 및

가소제를 포함하고,

가소제는 5% w/w 이하로 존재하는 슬러리.

청구항 2

제1항에 있어서, 가소제는 5% w/w로 존재하는 슬러리.

청구항 3

제1항에 있어서, 아크릴 결합제는 5% w/w로 존재하는 슬러리.

청구항 4

제1항에 있어서, 가소제는 디부틸 프탈레이트 또는 벤질 부틸 프탈레이트인 슬러리.

청구항 5

제1항에 있어서, 아크릴 결합제는 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트를 포함하는 슬러리.

청구항 6

제1항에 있어서, 아크릴 결합제는 메틸 메타크릴레이트를 포함하는 슬러리.

청구항 7

제1항에 있어서, 아크릴 결합제는 에틸 메타크릴레이트를 포함하는 슬러리.

청구항 8

제1항에 있어서, 아크릴 결합제는 폴리 메틸 메타크릴레이트 또는 폴리 에틸-메틸 메타크릴레이트인 슬러리.

청구항 9

제1항에 있어서, 용매를 더 포함하고, 용매는 이소프로판올, 물, 부탄올 및 테트라히드로푸란으로부터 선택되는 슬러리.

청구항 10

제9항에 있어서, 용매는 이소프로판올, 부탄올 및 테트라히드로푸란으로부터 선택되는 슬러리.

청구항 11

제10항에 있어서, 용매는 테트라히드로푸란인 슬러리.

청구항 12

제1항에 있어서, 용매를 더 포함하고, 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 펜타놀, 헥산올, 톨루엔, 크실렌, 테트라히드로푸란, 에탄올, 아세톤, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 디아세톤 알콜, 에틸 아세테이트, 아세토니트릴, 헥산, 노난, 도데칸, 메틸 에틸 케톤 (MEK), 및 그의 조합으로부터 선택되는 슬러리.

청구항 13

제1항에 있어서, 용매를 더 포함하고, 용매는 톨루엔, 크실렌, 테트라히드로푸란, 에탄올, 아세톤, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 디아세톤 알콜, 에틸 아세테이트, 아세토니트릴, 헥산, 노난, 도데칸, 메틸 에틸 케톤 (MEK), 및 그의 조합으로부터 선택되는 슬러리.

청구항 14

제1항에 있어서, 용매를 더 포함하고, 용매는 톨루엔, 크실렌, 테트라히드로푸란으로부터 선택되는 슬러리.

청구항 15

제1항에 있어서, Li_2ZrO_3를 포함하는 슬러리.

청구항 16

제1항에 있어서, $LiAlO_2$를 포함하는 슬러리.

청구항 17

제1항에 있어서, Li_3PO_4를 포함하는 슬러리.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 2015년 4월 16일 출원된 미국 가특허 출원 번호 62/148,337 (발명의 명칭: LITHIUM STUFFED GARNET SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION)의 우선권 및 이점을 주장한다. 상기 출원의 전체 내용은 그 전문이 모든 목적을 위해 본원에서 참조로 포함된다.

배 경 기 술

[0002] 더욱 청정한 형태의 저장 에너지에 대한 수요가 많다. 청정 에너지 저장의 예로는, Li^+ 이온이 방전 중에 음극에서 양극으로 이동하는 것인 재충전 가능한 리튬 (Li) 이온 배터리 (즉, Li-이차 배터리)를 포함한다. 많은 적용 (예컨대, 휴대용 전자 장치 및 수송)에서, 액체 구성 요소 (예컨대, 인화성 액체 전해질)를 포함하는 것과는 대조적으로, 고체 상태 물질, 예컨대, 고체 상태 전해질을 포함하는 고체 상태 Li 이온 배터리를 사용하는 것이 이로울 것이다. 전부 고체 상태인 구성 요소를 사용하는 것이 배터리 안전성 및 에너지 밀도를 개선시키는 데, 후자의 경우, 이는 부분적으로는 전극 및 전해질 부피 및 중량 감소에 기인하는 것이다.

[0003] 고체 상태 배터리의 구성 요소는 양극 및 음극을 전기적으로 분리하는 전해질, 양극 활성 물질과 긴밀하게 혼합되어 그 안의 이온 전도도를 개선시키는 음극전해질을 포함한다. 일부 Li 이온 배터리에서, 제3의 구성 요소는 애노드 물질 (즉, 음극 물질; 예컨대, Li-금속)에 라미네이트되거나, 또는 그와 접촉하고 있는 양극전해질이다. 그러나, 현재 이용가능한 전해질, 음극전해질, 및 양극전해질 물질은 고체 상태 배터리 작동 전압 범위 내에서 안정적이지 않거나, 또는 다르게는 그와 함께 사용하는 데에는 적합하지 않거나, 또는 특정의 캐소드 또는 애노드 활성 물질, 예컨대, 리튬 금속 애노드와 접촉하고 있을 때 그러하다.

[0004] 가넷 (예컨대, Li-함유 가넷)은 고체 상태 배터리에서 음극전해질, 전해질, 및 양극전해질 중 하나 이상의 것으로서 사용하기에 적합할 수 있는 잠재능을 가진 산화물 부류이다. 그러나, 아직도 가넷 물질은 상업적 적용에서 작용하는 데 충분한 전도도 또는 입자 연결성을 가짐과 동시에 적절한 형태 (예컨대, 충분히 치밀한 필름 또는 펠릿으로 소결될 수 있는 박막 필름 또는 나노구조 분말)를 가진 것으로 제조되지 못하고 있다. 특정 가넷 물질 및 프로세싱 기술이 공지되어 있지만 (예컨대, 미국 특허 번호 5,840,436; 8,658,317; 8,092,941; 및 7,901,658; 또는 미국 특허 출원 공개 번호 2013/0085055; 2011/0281175; 2014/0093785; 2014/0134483; 2015/0099190; 2014/0060723; 2009/0197172; 2010/00119800 및 2014/0170504; 국제 특허 출원 공개 번호 WO

2010/0051345; 2010/096370, 또는 또한 문헌 [Bonderer, *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(11):3624 - 3631]; 및 [Murugan, *et al.*, *Angew Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 7778-7781] 참조), 이들 물질 및 기술들은 다양한 결점들을 가지고 있다. 이들 기술에 의해 제조된 전해질 필름은 높은 전류 밀도 및/또는 낮은 온도에서 상업적 적용에서 사용하기에는 불충분한 Li^+ 이온 전도도 및/또는 수명을 나타내며, 이러한 기술은 다수의 배터리 구성 요소와 상용성이 아니다.

[0005] 따라서, 고체 전해질, 예컨대, 소결된 리튬-함유 (lithium-stuffed) 가넷 전해질을 제조 및 프로세싱하는 개선된 방법이 요구되고 있다.

발명의 내용

[0006] 본 개시내용은 일반적으로 리튬 재충전 가능한 배터리용 구성 요소의 제조에 관한 것이다. 구체적으로, 본 개시내용은 리튬 함유 가넷 산화물을 포함하는 세터 플레이트의 제조, 및 리튬 재충전 가능한 배터리용으로 고체 전해질 또는 고체 전극을 소결시키기 위한 상기 세터 플레이트의 용도에 관한 것이다. 일부 예에서, 본원에 기술된 세터 플레이트는 Li^+ 이온 전도도가 높고, 면적 비저항 (ASR)이 낮은 리튬-함유 가넷 산화물의 치밀한 박막 필름을 제조하는 데 유용하다.

[0007] 본원에 기술된 세터 플레이트는 Li이 소결 고체 전해질 (즉, 본원에서 완전히 소결되기 이전의 "그린 필름") 밖으로, 및 세터 플레이트 또는 주변 분위기로 확산되거나, 또는 이동할 수 있는 화학적 잠재능을 감소시킴으로써 소결된 전해질의 화학적 조성을 보존시킨다. 추가로, 놀랍게도, 동일하거나, 또는 유사한 조성을 가지는 Li-함유 가넷 함유 세터 플레이트를 사용하여 제조된, 및 본원에 기술된 박막 필름 Li-함유 가넷 고체 전해질은, 그린 필름 또는 일단 소결되고 나면 그로부터 형성된 고체 전해질과는 다른 화학 조성 또는 Li 활성을 가지는 종래 세터 플레이트 사이에서 소결된 Li-함유 고체 전해질과 비교하였을 때, 우수한 이온 전도도, 또한 우수한 기계적 완전성 (예컨대, 더 낮은 면적 균열 밀도, 더 낮은 표면 조도 변동), 더 작고, 더욱 균일한 두께를 가지며, 이는 또한 소결 후 세터 플레이트로부터 더욱 잘 유리된다.

[0008] 본 개시내용은 본원에서 그 중에서도 재충전 가능한 배터리의 고체 전해질을 제조하는 데 유용한 세터 플레이트를 기술한다. 본원에 기술된 세터 플레이트는, 그 위에서 리튬-함유 가넷 또는 그에 대한 화학적 전구체를 포함하는 그린 필름이 소결될 수 있는 표면을 제공한다. 일부 예에서, 본원에 기술된 세터 플레이트는, 그들 사이에서 리튬-함유 가넷 또는 그에 대한 화학적 전구체를 포함하는 그린 필름이 소결될 수 있는 표면을 제공한다. 본원에 기술된 세터 플레이트를 사용하여 그린 필름을 소결시킴으로써 소결 필름의 화학 조성은 조절된다. 부분적으로는 본원에 기술된 세터 플레이트가 소결 필름과 그와 접촉하고 있는 세터 플레이트 사이에 적절한 Li 활성 또는 Li 화학 퍼텐셜을 유지하기 때문에 소결 필름의 화학 조성이 조절된다. 부분적으로는 본원에 기술된 세터 플레이트가 소결 필름과 그와 접촉하고 있는 분위기 사이에 적절한 Li 활성 또는 Li 화학 퍼텐셜을 유지하기 때문에 소결 필름의 화학 조성이 조절된다.

[0009] 본원에서는 또한 고체 전해질을 대규모로 프로세싱하는 데 유용한, 그 사이에 그린 필름을 가지는, 적층된, 반복 구성 단위 세터 플레이트도 기술한다. 상기 예 중 일부에서, 각 구성 단위는 적어도 2개의 세터, 및 상기 세터 사이에 배치되고, 적어도 2개의 세터, 각각의 것과 접촉하고 있는 그린 필름을 포함한다. 일부 예에서, 각각은 2개의 세터와 그 세터 사이에 필름을 포함하는 것인 수개 또는 그 초과의 상기 구성 단위는 어레이로 배열된다. 일부 예에서, 어레이는 적층된다. 일부 예에서, 구성 단위는 칼럼으로 적층된다.

[0010] 일부 예에서, 이들 세터 플레이트는 화학식 $Li_xLa_yZr_zO_t \cdot qAl_2O_3$ (여기서, $4<x<10$, $1<y<4$, $1<z<3$, $6<t<14$, 및 $0 \leq q \leq 1$)을 특징으로 하는 Li-함유 가넷 산화물의 얇은 모놀리스이다. 아래첨자 t 값은 화학식 $Li_xLa_yZr_zO_t \cdot qAl_2O_3$을 특징으로 하는 가넷 산화물이 중성 전하를 가지도록 선택된다. 명시되지 않은 임의의 아래첨자 값은 중성 전하를 가지는 화합물 종류가 생성되도록 하는 아래첨자 값으로 제한된다. 일부 예에서, q는 0.1이다. 일부 예에서, q는 0.2이다. 일부 예에서, q는 0.3이다. 일부 예에서, q는 0.4이다. 일부 예에서, q는 0.5이다. 일부 예에서, q는 0.6이다. 일부 예에서, q는 0.7이다. 일부 예에서, q는 0.8이다. 일부 예에서, q는 0.9이다. 일부 예에서, q는 1.0이다. 일부 예에서, q는 0.21이다. 일부 예에서, q는 0.22이다. 일부 예에서, q는 0.23이다. 일부 예에서, q는 0.24이다. 일부 예에서, q는 0.25이다. 일부 예에서, q는 0.26이다. 일부 예에서, q는 0.27이다. 일부 예에서, q는 0.28이다. 일부 예에서, q는 0.29이다. 일부 예에서, q는 0.91이다. 일부 예에서, q는 0.92이다. 일부 예에서, q는 0.93이다. 일부 예에서, q는 0.94이다. 일부 예에서, q는 0.95이다. 일부 예에서, q는 0.96이다. 일부 예에서, q는 0.97이다. 일부 예에서, q는

0.98이다. 일부 예에서, q는 0.99이다. 특정 예에서, 이들 세터 플레이트는 약 5 cm 내지 약 20 cm인 제1 측면 치수, 및 약 5 cm 내지 약 20 cm인 제2 측면 치수에 의해 정의되는 표면; 및 약 1 mm 내지 약 100 mm인 두께를 가진다. 그를 위해 세터 플레이트를 사용하여 소결된 가넷 전해질을 제조하는 것인 주어진 재충전 가능한 배터리의 치수에 의존하여, 이들 세터 플레이트의 크기는 증가될 수 있다 (예컨대, 표면적 증가). 예를 들어, 그를 위해 세터 플레이트를 사용하여 소결된 가넷 전해질을 제조하는 것인 주어진 재충전 가능한 배터리의 치수에 의존하여, 세터 크기는 약 10 cm x 7 cm, 또는 또한 4 cm x 4 cm, 또한 본원에 기술된 특정 실시예 및 실시양태보다 더 큰 치수를 가진 전해질을 제조하기 위해서 최대 15 cm x 25 cm, 또는 심지어는 최대 96 cm x 96 cm이다. 본원에 기술된 특징에 따라 다양한 크기의 세터 플레이트를 제조할 수 있다.

[0011] 본원에서는 또한 세터 플레이트를 제조하는 방법을 기술한다. 일부 예에서, Li-함유 가넷 세터 플레이트를 제조하는 방법은 반응시 $Li_xLa_yZr_zO_t \cdot qAl_2O_3$(여기서, 4<x<10, 1<y<4, 1<z<3, 6<t<14, 및 0≤q≤1)의 조성을 가지는 Li-함유 가넷 화합물을 제조하는 데 충분한 비율로 리튬-함유 가넷 및/또는 그에 대한 화학적 전구체를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계를 포함한다. 아래첨자 x, y, z, 및 t, 및 계수 q는 화합물이 중성 전하를 가지도록 선택된다. 일부 예에서, 본 방법은 혼합물을 하소시키는 단계를 추가로 포함한다. 특정 예에서, 본 방법은 혼합물을 하소시키기 이전에 혼합물을 제분하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 예에서, 본 방법은 혼합물을 하소시킨 후, 혼합물을 제분하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 예에서, 본 방법은 혼합물을 하소시키기 이전 및 이후에 혼합물을 제분하는 단계를 포함한다. 일부 예에서, 본 방법은 제분된 전구체 물질을, Li-함유 가넷을 포함하는 펠릿 또는 세터 플레이트로 형성 (예컨대, 가압)하는 단계; 펠릿 또는 세터 플레이트를 기판 상에 배치하는 단계; 450℃ 내지 1300℃인 온도에서 펠릿을 소결시키는 단계; 및 임의적으로 25℃ 및 1 대기압의 대기에서 펠릿을 냉각시키는 단계를 포함한다. 일부 예에서, 소결은 적어도 1000℃ 온도에서 이루어진다. 일부 예에서, 소결은 적어도 1000℃ 내지 1300℃ 미만인 온도에서 이루어진다.

[0012] 세터 플레이트를 제조하는 방법 중 일부 다른 예에서, 본 방법은 하기 단계를 포함한다. 제1 단계에서, 가넷 전구체 화학물질을 혼합하여 혼합물을 형성한다. 일부 예에서, 제1 단계 동안, 가넷 전구체 화학물질을 다른 산화물 또는 산화물 전구체 화학물질과 혼합하여 혼합물을 형성한다. 제2 단계에서, 혼합물을 제분한다. 일부 예에서, 혼합물을 제분하여 입자 크기를 축소시키고/거나, 전구체 화학물질의 표면적을 증가시킨다. 일부 예에서, 전구체 화학물질을 하소시키지 않는다. 일부 예에서, 혼합물을 세터 플레이트로서 사용하기에 적합한 폼 팩터로 형성한다. 일부 예에서, 폼 팩터를 소결시켜 세터 플레이트를 형성한다.

[0013] 일부 다른 예에서, 본원에서는 세터 플레이트를 사용하는 방법을 기술한다. Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하는 본 방법 중 일부는 재충전 가능한 배터리용 Li-함유 가넷 고체 전해질을 제조하는 단계; 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트 사이에 소결되지 않은 Li-함유 가넷 전구체 물질을 배치하는 단계; 및 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트 사이의 소결되지 않은 필름을 소결시키는 단계를 포함한다. 일부 예에서, 소결되지 않은 Li-함유 가넷 전구체 물질은 테이프 캐스팅될 수 있거나, 또는 다르게 제공될 수 있는 것으로서, 본원에서는 또한 그린 필름으로도 공지되어 있는, 가넷 전구체, 가넷 전구체, 결합제, 분산제, 용매, 중합체, 및 그의 조합의 소결되지 않은 필름이다. Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하는 본 방법 중 일부는 재충전 가능한 배터리용 Li-함유 가넷 고체 전해질을 제조하는 단계, Li-함유 가넷 세터 플레이트 위에 Li-함유 가넷 전구체 물질의 소결되지 않은 필름을 배치하는 단계, 및 Li-함유 가넷 세터 플레이트 위의 소결되지 않은 필름을 소결시키는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1a는 한 실시양태에서의 세터 플레이트, 및 배터리 물질 제조에서 상기 세터 플레이트를 사용하는 방법을 도시한 것이다.

도 1b는 한 실시양태에서의 도 1b에서 선 A-A'를 따라 취해진 본 개시내용의 Li-함유 가넷 세터 플레이트의 평면도 및 단면도를 도시한 것이다.

도 2는 한 실시양태에서의 Li-함유 가넷 세터 플레이트의 제조 방법을 도시한 것이다.

도 3a는 한 실시양태에서의 도 2에 도시된 방법에 따라 제조된 본 개시내용의 Li-함유 가넷 세터 플레이트의 단면 주사 전자 현미경 사진 (SEM)이다.

도 3b는 한 실시양태에서의 그의 입자 크기를 증가시키기 위해 및 소결 그린 필름에 부착되는 그의 경향을 감소시키기 위해 열순환된 (즉, 시즈닝된(seasoned)) 본 개시내용의 Li-함유 가넷 세터 플레이트의 단면 SEM이다.

도 4는 한 실시양태에서의 도 2에 제시된 방법에 따라 제조된 Li-함유 가넷 세터 플레이트로부터의 4개의 표면 조도 측정값을 도시한 것이다.

도 5a-5d는 특정 실시양태에서의 연마된 작은 입자 세터 플레이트, 연마되지 않은 작은 입자 세터 플레이트, 연마된 큰 입자 세터 플레이트, 또는 연마되지 않은 큰 입자 세터 플레이트로 소결된, 소결된 Li-함유 가넷 전해질에 대한 X선 회절 (XRD) 스펙트럼을 도시한 것이다. 도 2에 도시된 방법에서 제시된 바와 같이, 세터 플레이트를 그의 제조 후 먼저 연마시킨다. 본원에서 연마되지 않은이라는 것은 열순환되었지만 (예컨대, 가열, 즉, 시즈닝되었지만), 이어서, 열순환 (thermal cycle) 후, 연마되지 않는 세터를 지칭한다. 본원에서 연마된이라는 것은 열순환되고, 이어서, 연마된 세터를 지칭한다.

도 6은 한 실시양태에서의 Li-함유 가넷 세터를 사용하여 Li-함유 가넷 고체 전해질을 소결시키는 방법을 도시한 것이다.

도 7은 도 6에 도시된 방법에 따라 제조되고, 2개의 Li-함유 가넷 함유 세터 플레이트 사이에서 소결된 고체 상태 Li-함유 전해질 필름으로서, 여기서, 리튬 금속은 소결된 전해질 상에 증착되고, 이어서, 대칭형 Li|가넷|Li 전지에서 20℃, 50℃, 60℃ 및 80℃에서의 이온 전도도에 대해 시험된 것인 고체 상태 Li-함유 전해질 필름에 대한 전기 임피던스 분광법 (EIS) 결과의 아레니우스(Arrhenius) 플롯 (로그(σ) 대 1000/T (켈빈(Kelvin))을 도시한 것이다.

도 8은 도 6에 도시된 방법에 따라 제조되고, 본 개시내용의 2개의 Li-함유 가넷 함유 세터 플레이트 사이에서 소결된 Li-함유 가넷 전해질로서, 여기서, 전해질은 대칭형 Li|가넷|Li 전지에서 시험된 것인 Li-함유 가넷 전해질에 대한 DC 시험 결과를 보여주는 것이다.

도 9는 본 개시내용의 Li-함유 세터 플레이트를 사용하여 제조된 Li-함유 가넷 전해질로서, 여기서, 전해질은 대칭형 Li|가넷|Li 전지에서 시험된 것인 Li-함유 가넷 전해질에 대한 60℃에서의 EIS (AC 임피던스) 시험의 예를 보여주는 것이다.

도 10은 도 6에 도시된 방법에 따라 제조되고, 2개의 ZrO_2 세터 플레이트 (상단, A), 2개의 Al_2O_3 세터 플레이트 (중간, B), 또는 2개의 리튬-함유 가넷 세터 플레이트 (하단, C) 사이에서 소결된 3개의 리튬-함유 가넷 필름에 대한 XRD 스펙트럼을 보여주는 것이다.

도면은 단지 예시 목적으로 본 개시내용의 다양한 실시양태를 도시한 것이다. 당업자는 본원에 예시된 구조 및 방법에 관한 대안적 실시양태가 본원에 기술된 원리로부터 벗어남 없이 사용될 수 있다는 것을 하기 논의 내용으로부터 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] **정의**

[0016] 14/509,029로서 2014년 10월 7일 출원되고, 2015년 4월 9일 공개된 미국 특허 출원 공개 번호 U.S. 2015/0099190은 그의 전문이 본원에서 참조로 포함된다. 본 출원은 고체 상태 리튬 재충전 가능한 배터리에서 사용되는 Li-함유 가넷 고체 상태 전해질을 기술한다. 이들 Li-함유 가넷은 일반적으로 $Li_ALa_BM'_CM''_DZr_EO_F$, $Li_ALa_BM'_CM''_DTa_EO_F$, 또는 $Li_ALa_BM'_CM''_DNb_EO_F$ (여기서, $4<A<8.5$, $1.5<B<4$, $0\leq C\leq 2$, $0\leq D\leq 2$; $0\leq E<2$, $10<F<13$, 및 M' 및 M"은 각각 독립적으로 각각의 경우에 Al, Mo, W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 또는 Ta로부터 선택된다), 또는 $Li_aLa_bZr_cAl_dMe''_eO_f$ (여기서, $5<a<8.5$; $2<b<4$; $0<c\leq 2.5$; $0\leq d<2$; $0\leq e<2$, 및 $10<f<13$, 및 Me"는 Nb, Ta, V, W, Mo, 또는 Sb로부터 선택되는 금속이다)에 따른 조성, 및 다르게는 미국 특허 출원 공개 번호 U.S. 2015/0099190에 기술된 것과 같은 조성을 가진다. 본원에서 사용되는 바, 리튬-함유 가넷, 및 가넷은 일반적으로 $Li_{7.0}La_3(Zr_{t1} + Nb_{t2} + Ta_{t3})O_{12} + 0.35Al_2O_3$; (여기서, (아래첨자 t1+t2+t3 = 아래첨자 2), 이로써, La:(Zr/Nb/Ta) 비는 3:2이다)을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 또한, 본원에서 사용되는 가넷은 $Li_xLa_3Zr_2O_{12} + yAl_2O_3$ (여기서, x 범위는 5.5 내지 9이고; y 범위는 0 내지 1이다)을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 이들 예에서, x 및 y는 가넷이 중성 전하를 가지도록 선택된다. 일부 예에서, x는 7이고, y는 1.0이다. 일부 예에서, x는 5이고, y는 1.0이다. 일부 예에서, x는 6이고, y는 1.0이다. 일부 예에서, x는 8이고, y는 1.0이다. 일부 예에서, x는 9이고, y는 1.0이다. 일부 예에서 x는 7이고, y는 0.35이다. 일부 예에서, x는 5이고, y는 0.35이다. 일부 예에서, x는 6이고, y는 0.35이다. 일부 예에서, x는 8이고, y는 0.35이다.

일부 예에서, x는 9이고, y는 0.35이다. 일부 예에서 x는 7이고, y는 0.7이다. 일부 예에서, x는 5이고, y는 0.7이다. 일부 예에서, x는 6이고, y는 0.7이다. 일부 예에서, x는 8이고, y는 0.7이다. 일부 예에서, x는 9이고, y는 0.7이다. 일부 예에서 x는 7이고, y는 0.75이다. 일부 예에서, x는 5이고, y는 0.75이다. 일부 예에서, x는 6이고, y는 0.75이다. 일부 예에서, x는 8이고, y는 0.75이다. 일부 예에서, x는 9이고, y는 0.75이다. 일부 예에서 x는 7이고, y는 0.8이다. 일부 예에서, x는 5이고, y는 0.8이다. 일부 예에서, x는 6이고, y는 0.8이다. 일부 예에서, x는 8이고, y는 0.8이다. 일부 예에서, x는 9이고, y는 0.8이다. 일부 예에서 x는 7이고, y는 0.5이다. 일부 예에서, x는 5이고, y는 0.5이다. 일부 예에서, x는 6이고, y는 0.5이다. 일부 예에서, x는 8이고, y는 0.5이다. 일부 예에서, x는 9이고, y는 0.5이다. 일부 예에서 x는 7이고, y는 0.4이다. 일부 예에서, x는 5이고, y는 0.4이다. 일부 예에서, x는 6이고, y는 0.4이다. 일부 예에서, x는 8이고, y는 0.4이다. 일부 예에서, x는 9이고, y는 0.4이다. 일부 예에서 x는 7이고, y는 0.3이다. 일부 예에서, x는 5이고, y는 0.3이다. 일부 예에서, x는 6이고, y는 0.3이다. 일부 예에서, x는 8이고, y는 0.3이다. 일부 예에서, x는 9이고, y는 0.3이다. 일부 예에서 x는 7이고, y는 0.22이다. 일부 예에서, x는 5이고, y는 0.22이다. 일부 예에서, x는 6이고, y는 0.22이다. 일부 예에서, x는 8이고, y는 0.22이다. 일부 예에서, x는 9이고, y는 0.22이다. 또한, 본원에서 사용되는 바, 가넷은 $Li_xLa_3Zr_2O_{12}$ + yAl_2O_3을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 한 실시양태에서, 본 개시내용의 세터 플레이트를 제조하는 데 사용되는 Li-함유 가넷은 $Li_7Li_3Zr_2O_{12}$의 조성을 가진다. 또 다른 실시양태에서, 본 개시내용의 세터 플레이트를 제조하는 데 사용되는 Li-함유 가넷은 $Li_7Li_3Zr_2O_{12}\cdot Al_2O_3$의 조성을 가진다. 추가의 또 다른 실시양태에서, 본 개시내용의 세터 플레이트를 제조하는 데 사용되는 Li-함유 가넷은 $Li_7Li_3Zr_2O_{12}\cdot 0.22Al_2O_3$의 조성을 가진다. 추가의 또 다른 실시양태에서, 본 개시내용의 세터 플레이트를 제조하는 데 사용되는 Li-함유 가넷은 $Li_7Li_3Zr_2O_{12}\cdot 0.35Al_2O_3$의 조성을 가진다. 특정의 다른 실시양태에서, 본 개시내용의 세터 플레이트를 제조하는 데 사용되는 Li-함유 가넷은 $Li_7Li_3Zr_2O_{12}\cdot 0.5Al_2O_3$의 조성을 가진다. 또 다른 실시양태에서, 본 개시내용의 세터 플레이트를 제조하는 데 사용되는 Li-함유 가넷은 $Li_7Li_3Zr_2O_{12}\cdot 0.75Al_2O_3$의 조성을 가진다.

[0017] 본원에서 사용되는 바, 가넷은 YAG-가넷 (즉, 이트륨 알루미늄 가넷, 또는 예컨대, $Y_3Al_5O_{12}$)을 포함하지 않는다. 본원에서 사용되는 바, 가넷은 규산염계 가넷, 예컨대, 파이로프, 알만딘, 스페사틴, 그로설라, 헤소나이트, 또는 육계석, 차보라이트, 우바로바이트 및 안드라다이트 및 고체 용액 파이로프-알만딘-스페사라이트 및 우바로바이트-그로설라-안드라다이트을 포함하지 않는다. 본원의 가넷은 일반 화학식 $X_3Y_2(SiO_4)_3$ (여기서, X는 Ca, Mg, Fe, 또는 Mn이고; Y는 Al, Fe, 및/또는 Cr이다)을 가지는 네소규산염을 포함하지 않는다.

[0018] 본원에서 사용되는 바, "가넷 전구체 화학물질," "가넷-타입 전해질에 대한 화학적 전구체," "가넷에 대한 전구체" 및 "가넷 전구체 물질"이라는 어구는 반응하여 본원에 기술된 리튬 함유 가넷 물질을 형성하는 화학물질을 지칭한다. 이들 화학적 전구체로는 수산화리튬 (예컨대, LiOH), 산화리튬 (예컨대, Li_2O), 탄산리튬 (예컨대, $LiCO_3$), 산화지르코늄 (예컨대, ZrO_2), 산화란타늄 (예컨대, La_2O_3), 수산화란타늄 (예컨대, $La(OH)_3$), 산화알루미늄 (예컨대, Al_2O_3), 수산화알루미늄 (예컨대, $Al(OH)_3$), 알루미늄 (예컨대, Al), 질산알루미늄 (예컨대, $Al(NO_3)_3$), 질산알루미늄 9 수화물, 산화니오븀 (예컨대, Nb_2O_5), 및 산화탄탈륨 (예컨대, Ta_2O_5)을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 본 개시내용에 관하여 관련된 분야에 공지된 가넷 물질에 대한 다른 전구체도 본원에 기술된 방법과 함께 사용하는 데 적합할 수 있다.

[0019] 본원에서 사용되는 바, "가넷-타입 전해질"이라는 어구는 Li^+ 이온 도체로서 본원에 기술된 리튬 함유 가넷 물질을 포함하는 전해질을 지칭한다. Li-함유 가넷 고체 상태 전해질은 리튬 재충전 가능한 배터리에서 보편적으로 사용되는 액체, 인화성 전해질에 대한 대체인 것으로서의 이점을 비롯한, 많은 이점을 가지고 있다.

[0020] 본원에서 사용되는 바, "d_{50} 직경"이라는 어구는 예컨대, 주사 전자 현미경법 또는 동적 광산란법을 포함하나, 이에 제한되지 않는 현미경법 기술 또는 다른 입자 크기 분석에 의해 측정된 크기 분포에서 중간 크기를 지칭한다. D_{50}은 50%의 입자가 언급된 크기보다 작은 특징적인 입자 치수를 기술한다.

[0021] 본원에서 사용되는 바, "입자 크기"라는 어구는 균질한 조성, 결정질 구조, 및 결정 배향을 가지는 영역을 정의하는, 특징적인 치수, 또는 최대 치수 (예컨대, 구형 형상의 입자의 직경)를 지칭한다. 입자는 고해상도 TEM 또는 전자 후방 산란 회절 (EBSD)에 의해 관찰할 수 있다.

[0022] 세터 플레이트와 관련하여 "연마되지 않은"이라는 용어는 열순환되었지만 (예컨대, 가열, 또는 시즈닝되었지만), 이어서, 열순환 후, 연마되지 않는 세터 플레이트를 지칭한다.

[0023] 세터 플레이트와 관련하여 "연마된"이라는 것은 열순환된 후 (예컨대, 가열, 또는 시즈닝된 후), 이어서, 연마된 세터 플레이트를 지칭한다.

[0024] 본원에서 사용되는 바, 세터 플레이트와 관련하여 "열순환"이란, 그 위의 그린 필름을 소결시키지 않으면서, 세터 플레이트를 가열하는 것을 지칭한다.

[0025] 본원에서 사용되는 바, "그린 필름"이라는 어구는 가넷 물질, 가넷 물질에 대한 전구체, 결합제, 용매, 카본, 분산제, 또는 그의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 포함하는 소결되지 않은 필름을 지칭한다.

[0026] 본원에서 사용되는 바, 표면의 "평탄도"란, 표면 상의 최저 지점과 표면 상의 3개의 최고 지점을 함유하는 평면 사이의 최대 법선 거리, 또는 대안적으로, 표면 상의 최고 지점과 표면 상의 3개의 최저 지점을 함유하는 평면 사이의 최대 법선 거리를 지칭한다. 이는 표면의 AFM, 고정밀 광학 현미경, 또는 레이저 간섭계 높이 맵핑을 이용하여 측정될 수 있다.

[0027] 본원에서 사용되는 바, 본체의 "다공도"는 물질에 의해 점유되지 않은 부피의 분율이다. 이는 수은 공극 측정법에 의해 측정될 수 있거나, 또는 본체를 횡단 절개하고, 횡단 절개된 표면의 2D의 다공성 면적의 분율을 광학적으로 측정함으로써 측정될 수 있다.

[0028] 높은 수준으로 Li-함유 가넷 고체 상태 전해질을 제조하는 것은 전구체 물질, 하소된 가넷 물질, 또는 그의 조합 및 결합제의 혼합물을 제조하는 것을 포함한다. 일부 예에서, 제조는 혼합물을 필름으로서 원하는 폼 팩터 (예컨대, 플레이트, 디스크, 필름, 또는 펠릿)로 또는 캐스트 (예컨대, 테이프 캐스트, 슬롯-다이, 스크린 프린트, 슬립-캐스트, 겔-캐스트, 또는 닥터-블레이드)로 가압하거나, 제공하거나, 또는 형성하는 것을 추가로 포함한다. 일부 예에서, 제조는 소결 혼합물 또는 필름과 접촉한 상태로 배치되어 있는 세터의 중량에 기인하여 소결 전해질에 가해진 압력하에서 혼합물 또는 필름을 소결시키는 것을 추가로 포함한다. 고체 상태 전해질을 제조하는 특정 방법은 2014년 10월 7일 출원되고, 2015년 4월 9일 공개된 미국 특허 출원 공개 번호 U.S. 2015/0099190 (상기 특허는 그의 전문이 본원에서 참조로 포함된다)에도 또한 기술되어 있다.

[0029] **개요**

[0030] 전형적으로, 통상 사용되는 인화성, 액체 전해질에서의 이온 이동도와 비교하였을 때, 고체 상태 전해질에서의 이온 (예컨대, Li^+) 이동도가 더 낮다. 이러한 더 낮은 이온 이동도를 상쇄시키기 위해, 고체 전해질 치수, 예컨대, 필름 두께는, (종래 액체 전해질과 비교하여) 고체 상태 전해질을 통해 유의적으로 감소된 이온 이동 거리가 더 낮은 이동도를 상쇄시킬 수 있도록 (대략 200 ㎛ 또는 100 ㎛에서 대략 50 ㎛ 또는 10 ㎛로) 감소된다. 그 결과는 인화성, 액체 전해질을 사용하는 이차 배터리의 에너지 전달율과 유사하거나, 또는 그보다 우수한 에너지 전달율 (즉, 동력)을 제공하는 고체 상태 전해질이다.

[0031] 그러나, 대략 100 ㎛보다 더 얇고, 고체 상태 배터리에서 확실하게 작동할 수 있을 정도로 충분한 기계적 완전성을 가진 고체 상태 전해질을 제조하는 것이 도전 과제로서 아직 남아있다. 예를 들어, 균열, 보이드, 및 다른 비균질이 리튬 이온에 대한 핵 생성 부위로서 작용할 수 있다. 리튬 이온이 상기 부위에서 핵 생성을 진행함에 따라, 금속 리튬은 배터리 방전 동안 계속해서 상기 부위에 부착되어 점점 커질 수 있고, 이는 일단 리튬 덴드라이트가 전기적으로 애노드를 캐소드에 연결시키거나, 또는 그 반대로 이루어지고 나면, 배터리 단락을 일으킬 수 있다. 다른 상황하에서, 비균질, 균열, 및/또는 표면 조도는 고체 상태 전해질과 상응하는 양극 및 음극 사이의 계면에서 저항을 증가시킬 수 있다. 이는 배터리 효율 및 동력을 감소시키는 효과를 가진다. 추가로, 상기 언급한 바와 같이, 고체 상태 전해질의 화학량론을 유지시키는 것이 동력 및 에너지 전달 효율면에 있어서 배터리의 적절한 작동에 중요한 인자이다.

[0032] 본 개시내용의 실시양태는 유사하게, 실질적으로 유사하게, 또는 동일하게 구성된 Li-함유 고체 전해질 필름에 압력을 가하기 위해 Li-함유 가넷 세터 플레이트 또는 Li-함유 가넷 산화물을 포함하는 세터 플레이트를 사용하며, 여기서, 가해지는 압력은 세터 플레이트의 중량과 관련이 있다. 전형적으로 추가의 외부 압력은 세터 플레이트에 가해지지 않고; 오히려, 세터 플레이트는, 플레이트의 중량이 그가 소결되면서, 또는 그가 소결된 이후에 소결 필름을 균열시키지 않고, 소결 필름에 가압하고, 활면을 형성하는 데 충분하도록 디자인된다. 도 1에 제시된 바와 같이, Li-함유 가넷 세터 플레이트 (100)은 소결 동안 전구체 물질 및 결합제 (104)의 건조된 슬러리 (본원 및 미국 특허 출원 공개 번호 2015-0200420에서 "그린 필름"으로 지칭됨)에 압력을 가하기 위해 사용

된다. 일부 예에서, 건조된 슬러리는 그린 테이프로 지칭된다. 일부 예에서, 그린 필름은 소결되지 않은 물질의 건조된 슬러리이다. 고체 상태 전해질은 본원에서 소결 이전 및 소결 동안 고체 전해질 전구체 물질에 압력을 가하는 "세터 플레이트"를 사용하여 제조되었다. 이들 플레이트는 보통 평평하고, 일반적으로는 소결된 물질과 반응하지 않는다. 종래 불활성 세터 플레이트는 금속 (예컨대, 백금) 또는 세라믹 (예컨대, 지르코니아 (ZrO_2) 또는 알루미나 (Al_2O_3))일 수 있고, 임의적으로, 다공성일 수 있고, 이로써, 소결 동안 그를 통해 기체 및 증기를 확산시킬 수 있다. 그러나, 예컨대, 종래 세터 플레이트의 소결 박막 필름에의 부착, 또는 소결 박막 필름에서의 Li-함유 가넷의 화학적 조성의 파괴와 같은 여러 가지 문제들이 종래 세터 플레이트와 연관되어 있다.

[0033] 본원에 기술된 일부 예에서, 다른 세터 플레이트가 융점이 높고, 리튬 활성이 높고, 환원 환경에서 안정성을 띠는 한, 이는 예를 들어, 본원에 기술된 리튬 함유 가넷 세터 플레이트와 함께 조합하여 사용될 수 있다. 이들 다른 물질의 일부 예로는 Li_2ZrO_3, xLi_2O-$(1-x)SiO_2$ (여기서, x=0.01-0.99), aLi_2O-bB_2O_3-$cSiO_2$ (여기서, a+b+c=1), $LiLaO_2$, $LiAlO_2$, Li_2O, Li_3PO_4, Li-함유 가넷, 또는 그의 조합으로부터 선택되는 구성원을 포함한다. 일부 실시양태에서, 다른 세터 플레이트는 Li_2ZrO_3을 포함한다. 일부 실시양태에서, 다른 세터 플레이트는 Li_2SiO_3을 포함한다. 일부 실시양태에서, 다른 세터 플레이트는 $LiLaO_2$를 포함한다. 일부 실시양태에서, 다른 세터 플레이트는 $LiAlO_2$를 포함한다. 일부 실시양태에서, 다른 세터 플레이트는 Li_2O를 포함한다. 일부 실시양태에서, 다른 세터 플레이트는 Li_3PO_4를 포함한다. 일부 실시양태에서, 다른 세터 플레이트는 Li-함유 가넷을 포함한다. 일부 실시양태에서, 다른 세터 플레이트는 적어도 2개, 3개, 4개 이상의 Li_2ZrO_3, Li_2SiO_3, $LiLaO_2$, $LiAlO_2$, Li_2O, Li_3PO_4, 및 Li-함유 가넷을 포함한다. 추가로, 이들 다른 세터 플레이트는 소결 필름에서, 소결 필름 밖으로, 예를 들어, 세터 플레이트 내로의 Li 확산을 일으키는 화학 퍼텐셜을 유도하지 않아야 한다.

[0034] 일부 세터 플레이트는 다른 비관련 가넷-타입 물질 (즉, $X_3Y_2(SiO_4)_3$ (여기서, X는 2가 양이온 (예컨대, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+})이고, Y는 3가 양이온 (예컨대, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+})이다)에 따른 조성을 가지는 것)로부터 제조될 수 있지만, 비록 구조상 가넷이지만, 이들 다른 비관련 가넷-타입 세터 플레이트 조성은 리튬 이차 배터리용의 리튬-함유 가넷 고체 전해질을 제조하는 데에는 적합하지 않다. 종래 및/또는 상업적으로 이용가능한 세터 플레이트는 소결 Li 전해질과의 접촉시, 소결 프로세스 동안 Li 소실 (예컨대, Li의 전해질 밖으로의 확산) 및 Li 전해질의 화학적 조성의 파괴 (예컨대, Li-함유 가넷 조성의 파괴, 또는 그의 변화)를 구동시키는 화학 퍼텐셜을 일으킨다. 이들 다른 세터 플레이트 중 일부는 표면이 충분한 활면이고, 충분한 기계적 완전성 (즉, 금속 리튬 핵 생성의 기계적 결함에 대한 부위로서 작용하는 균열, 공극 또는 비균질이 거의 없거나, 전혀 없음)을 가진 Li-함유 가넷 고체 전해질을 소결시키는 데 사용될 수 있다고 가정하더라도, 결점들은 그대로 남아있다. 예를 들어, 리튬과의 ZrO_2, Al_2O_3, 또는 백금 합금이든 아니든 간에, 종래 세터 플레이트는 리튬의 전구체 물질로부터 세터 플레이트로의 확산을 허용한다. 따라서, 소결 온도에서 Li-함유 고체 전해질은, 리튬이 세터 플레이트로 확산됨에 따라 조성을 바꾼다. 결국 이는 상기 소결 프로세스에 의해 제조되는 고체 전해질의 성능을 감소시킨다.

[0035] 그에 반해, 본 개시내용의 실시양태는 조성이 Li-함유 가넷 고체 전해질과 동일하거나, 또는 실질적으로 유사한 가넷 물질로부터 세터 플레이트를 제조한다. 그에 의해 고체 상태 전극 전구체 혼합물에 압력을 가하기 위해 표면을 제공하는 것 이외에도, 본 개시내용의 세터 플레이트는 Li-함유 가넷 고체 전해질 그 자체의 조성에는 영향을 미치지 않는다. 이는 가열시, 리튬이 고체 전해질 밖으로 확산되는 경향이 있을 때, 소결 동안 고체 전해질 그 자체의 조성 조절을 유지하는 이점을 가진다. 추가로, 놀랍게도, 세터 플레이트를 사용하여 제조된, 동일한 또는 실질적으로 유사한 조성을 가진 Li-함유 고체 전해질은 고체 전해질과 상이한 조성을 가진 종래 세터 플레이트 사이에서 소결된 Li-함유 고체 전해질과 비교하였을 때, 우수한 기계적 완전성 (예컨대, 더 낮은 면적 균열 밀도, 더 낮은 표면 조도 변동)을 가진다.

[0036] **세터**

[0037] 일부 예에서, 본 개시내용은 재충전 가능한 배터리의 고체 전해질 제조용으로 적합한 세터 플레이트를 제공하고, 여기서, 세터 플레이트는 화학식 $Li_xLa_yZr_zO_t \cdot qAl_2O_3$ (여기서, $4<x<10$, $1<y<4$, $1<z<3$, $6<t<14$, 및 $0 \leq q \leq 1$)을 특징으로 하는 Li-함유 가넷 화합물을 포함한다. 일부 예에서, 세터 플레이트는 2 cm 내지 30 cm인 제1 측면 치수 및 2 cm 내지 30 cm인 제2 측면 치수에 의해 정의되는 표면; 및 0.1 mm 내지 100 mm인 두께를 가

진다.

[0038] 일부 예에서, 표면은 5 cm 내지 20 cm인 제1 측면 치수 및 5 cm 내지 20 cm인 제2 측면 치수에 의해 정의된다.

[0039] 일부 예에서, 두께는 1 mm 내지 100 mm이다. 다른 예에서, 두께는 0.1 mm 내지 10 mm이다. 추가의 다른 예에서, 두께는 0.5 mm 내지 5 mm이다. 일부 다른 예에서, 두께는 1 mm 내지 1.5 mm이다.

[0040] 일부 예에서, Li-함유 가넷 화합물은 직경 1 ㎛ 내지 직경 400 ㎛의 입자를 포함한다. 일부 예에서, Li-함유 가넷 화합물은 입자 크기가 2 ㎛ 내지 10 ㎛인 입자를 포함한다. 다른 예에서, Li-함유 가넷 화합물은 입자 크기가 100 ㎛ 내지 400 ㎛인 입자를 포함한다.

[0041] 본원에 기술된 세터 플레이트의 일부 예에서, 세터 플레이트의 표면의 표면 조도는 1.0 ㎛ Ra 내지 4 ㎛ Ra이고, 여기서, Ra는 샘플링된 표면 조도 진폭의 절댓값의 산술 평균이다. 일부 예에서, 표면의 표면 조도는 0.5 ㎛ Rt 내지 30 ㎛ Rt이고, 여기서, Rt는 샘플링된 표면 조도 진폭의 최대 피크 높이이다. 일부 예에서, 표면 조도는 1.6 ㎛ Ra 내지 2.2 ㎛ Ra이다. 다른 예에서, 표면 조도는 3.2 ㎛ Ra 내지 3.7 ㎛ Ra이다. 추가의 다른 예에서, 표면 조도는 1 ㎛ Rt 내지 28 ㎛ Rt이다. 일부 다른 예에서, 표면 조도는 10 ㎛ Rt 내지 30 ㎛ Rt이다. 특정 예에서, 표면 조도는 15 ㎛ Rt 내지 30 ㎛ Rt이다. 일부 예에서, 입자 중 미소결정(crystallite) 크기는 약 200 nm 내지 1 ㎛이다. 일부 예에서, 입자 중 미소결정 크기는 약 100 nm 내지 5 ㎛이다.

[0042] 일부 예에서, q는 0.35 또는 1이다. 일부 예에서, 세터 플레이트를 특징화하는 화학식은 $Li7La_3Zr_2O_{12} \cdot qAl_2O_3$이고, 여기서, q는 0, 0.3, 0.35, 0.5, 0.75, 또는 1.0이다.

[0043] 일부 예에서, 본원에서는 재충전 가능한 배터리의 고체 전해질 제조용으로 적합한 세터 플레이트로서, 여기서, 세터 플레이트는 리튬 농도가 0.02 mol/㎤ 초과이고, 융점이 1100℃ 초과인 산화물 물질을 포함하는 것인 세터 플레이트를 기술한다. 일부 예에서, 세터 플레이트의 표면은 3 cm 내지 30 cm인 제1 측면 치수 및 3 cm 내지 30 cm인 제2 측면 치수; 및 0.1 mm 내지 100 mm인 두께에 의해 정의된다.

[0044] 일부 예에서, 세터 플레이트는 $LiLaO_2$로부터 선택되는 산화물 물질을 포함한다.

[0045] 일부 예에서, 세터 플레이트는 Al_2O_3으로부터 선택되는 산화물 물질을 포함한다.

[0046] 일부 예에서, 세터 플레이트는 ZrO_2로부터 선택되는 산화물 물질을 포함한다.

[0047] 일부 예에서, 세터 플레이트는 La_2O_3으로부터 선택되는 산화물 물질을 포함한다.

[0048] 일부 예에서, 세터 플레이트는 $LiAlO_2$로부터 선택되는 산화물 물질을 포함한다.

[0049] 일부 예에서, 세터 플레이트는 Li_2O로부터 선택되는 산화물 물질을 포함한다.

[0050] 일부 예에서, 세터 플레이트는 Li_3PO_4로부터 선택되는 산화물 물질을 포함한다.

[0051] 일부 예에서, 세터 플레이트는 $LiLaO_2$, $LiAlO_2$, Li_2O, Li_3PO_4, 또는 화학식 $Li_xLa_yZr_zOt \cdot qAl_2O_3$(여기서, $4<x<10$, $1<y<4$, $1<z<3$, $6<t<14$, $0 \leq q \leq 1$)을 특징으로 하는 Li-함유 가넷 화합물, 또는 그의 조합으로부터 선택되는 산화물 물질을 포함한다.

[0052] **세터를 제조하는 방법**

[0053] 도 1b는 도 1a에서 선 A-A'를 따라 취해진 본 개시내용의 Li-함유 가넷 세터 플레이트의 평면도 및 단면도를 도시한 것이다. 비록 다른 실시양태는 측면 치수가 10 cm를 초과하거나, 또는 그 미만일 수 있다는 것으로 이해될 수 있겠지만, 평면도 (120)은 본 개시내용의 Li-함유 가넷 세터 플레이트가 한 실시양태에서는 한 변당 최대 10 cm임을 도시한다. 일부 실시양태에서, 측면 치수는 낮게는 5 cm부터 높게는 20 cm이다. 일부 다른 실시양태에서, 측면 치수는 낮게는 1 cm부터 높게는 96 cm이다. 또한, 일반적으로, 본 개시내용의 세터 플레이트는 정사각형 또는 직사각형이지만, 다른 실시양태는 임의의 정다각형 또는 불규칙 다각형이거나, 또는 심지어는 원형 또는 타원형의 횡단면을 가진다. 단면도 (130)은 한 실시양태에서 본 개시내용의 Li-함유 가넷 세터 플레이트의 두께가 최대 2 mm임을 도시한다. 다른 실시양태는 두께가 대략 1 mm 내지 1.5 mm이다. 추가의 다른 실시양태는 100 mm 정도로 두껍다. 상기 두께는 심지어 상기와 같이 비교적 얇은 형상에서도 기계적 완전성을 유지시키는, 본 개시내용의 Li-함유 가넷 세터 플레이트의 이점이다. 그러나, 세터 플레이트는 너무 두꺼운 두께를

가질 수 없거나 (예컨대, 1.7 g/㎠ 초과의 면적 균열), 또는 세터 플레이트의 중량은 세터 플레이트 사이에 배치된 소결된 필름을 균열시킬 수 있거나, 또는 그에 점착될 수 있다. 그러므로, 일부 예에서, 세터의 중량 및 그의 크기를 통해 면적 균열이 1.7 g/㎠ 이하가 되도록 하는 치수로 세터 플레이트를 만드는 것이 이롭다.

[0054] 도 2는 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 제조하는 방법 (200)의 한 실시양태를 도시한 것이다. 도 2에 제시된 바와 같이, 방법 (200)은 단지 설명 편의상 2개의 메타-단계: 원료 제조 (204); 및 세터 플레이트 제조 (260)으로 도시될 수 있다. 방법 (200)은 하기에서 더욱 상세하게 기술된다.

[0055] 원료 제조 (204) 메타-단계에서, 상기에 기술된 바와 같이, 및 또한 2015년 4월 9일 공개된 미국 특허 출원 공개 번호 U.S. 2015/0099190의 다양한 실험 실시예에 기술된 바와 같이, 최종 Li-함유 가넷 세터 플레이트 최종 조성 ($Li_ALa_BM'_CM"_DZr_EO_F$, $Li_ALa_BM'_CM"_DTa_EO_F$, 또는 $Li_ALa_BM'_CM"_DNb_EO_F$ (여기서, 4<A<8.5, 1.5<B<4, 0≤C≤2, 0≤D≤2; 0≤E<2, 10<F<13), 예컨대, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$)의 몰량에 상응하는 양으로 전구체 물질 LiOH, $Al(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$, ZrO_2, 및 La_2O_3을 모은다 (208). 한 실시양태에서, 반응시 $Li_7Li_3Zr_2O_{12}$ 또는 $Li_7Li_3Zr_2O_{12}(0.35\text{-}1.0)Al_2O_3$의 조성을 만드는 비율로 전구체 물질을 조합한다. 전구체 물질을 120℃에서 적어도 45분 동안 건조시킨다 (212). 건조된 전구체 물질을 혼합하고, 일부 실시양태에서, 임의적으로, 일부 예에서, 0.3 mm 이트리아 안정화된 지르코늄 산화물 분쇄 매체 비드를 사용하여 6 내지 8시간 동안 볼 제분기에서 제분한다 (216). 결과는 d_{50}이 대략 100 nm인 전구체 물질의 입자 크기 분포이다. 일부 예에서, 결과는 d_{50}이 대략 100 nm 내지 600 nm인 전구체 물질의 입자 크기 분포이다. 전구체 물질을 임의적으로 레츄(Retzsch) 제분기를 사용하여 분쇄하고, 40 메쉬 시브를 사용하여 5분 동안 시빙한다 (220). 이어서, 전구체 물질을 알루미나 도가니에 배치하고, 커버링하고, 약 900℃에서 (또는 400℃ 내지 1200℃ 범위의 온도에서) 대략 6시간 동안 (또는 약 2, 4, 6, 또는 8시간 동안) 하소시킨다 (224). 이어서, 하소된 생성물을, 비록 다른 분쇄 및 제분 기계 장치가 사용될 수도 있지만, 예를 들어, 막자사발과 막자를 이용하여 분쇄한다 (228). 이어서, 하소되고 분쇄된 전구체 물질을 중량의 잔량 (즉, 대략 27.5중량%)을 구성하는 현탁 매질, 예컨대, 이소프로필 알콜로 대략 62.5중량% 고체 및 10중량% 분산제를 현탁시킴으로써 마모 제분한다 (232). 일부 예에서, 단계 (232)는 약 60 g의 가넷, 약 30 g의 용매, 및 약 10 g의 분산제를 포함한다. 일부 예에서, 용매는 이소프로판올 및 부탄올이다.

[0056] 이소프로필 알콜 중의, 하소되고 분쇄된 전구체 물질의 현탁을 촉진시키는 데 사용되는 분산제의 예로는 포스페이트 에스테르, 로돌린(RHODOLINE)™ 4160, 로돌린™ 4188, 포스켐(Phoschem) R6, 포스켐 PD, 포스포란-131™, 에스테르, 예컨대, 어유, BYK™ 22124, 계면활성제, 불소계계면활성제, 폴리비닐피리딘 (PVP), 폴리비닐 부타디엔 (PVB), TRITON™, 포스포란-131™, BYK™ 22124, BYK™ 22416, 하이퍼머(Hypermer) KD1™, 폴리알킬렌 아민, 예컨대, 하이퍼머 KD2, 아크릴 중합체, 예컨대, 하이퍼머 KD6™, 하이퍼머 KD7™ 및 다른 것, 예컨대, 디스퍼스byk(Dispersbyk)-118, BYK™ 22146, 하이퍼머 KD7™을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 본 예에서는 이소프로필 알콜이 사용되지만, 톨루엔, 에탄올, 그의 조합 (즉, 톨루엔:에탄올::4:1) 및 다른 것을 비롯한, 다른 용매 또한 사용될 수 있다. 불활성 지르코니아 분쇄 매체를 사용하여 대략 8시간 동안 마모 제분을 수행함으로써 대략 100 nm 내지 대략 1 ㎛ (예컨대, 대략 300 nm 내지 대략 400 nm)의 d_{50} 입자 크기 분포를 생성할 수 있다.

[0057] 메타-단계 (260)은 메타-단계 (232)에 의해 제조된 슬러리를 투입물로서 사용함으로써 시작된다. 슬러리를 임의적으로 1-12시간 동안 2000 rpm으로 원심분리한다 (264). 단계 (264)는 임의적이고, 이는 사용될 수 있거나, 또는 사용되지 않을 수 있다. 그러나, 슬러리를 원심분리했다면 (264), 상청액을 배출하고, 남은 슬러리 중의 고체 비율(%)을 측정한다 (268). 슬러리를 원심분리하지 않았다면, 고체 로딩을 측정하고, 적절하게 조정하다. 일부 예에서, 슬러리 중의 고체 비율은 대략 40중량%, 50중량% 60중량% 또는 70중량% 상기 값 중 임의의 두 값 사이에 포함된 중량% 값 사이이다. 일부 예에서, 슬러리가 상대량으로 각각 대략 60 g의 가넷, 대략 100 g의 용매, 대략 4 g의 결합제 (PVB) 및 대략 1 g의 가소제 (예컨대, 디부틸 프탈레이트, 벤질 부틸 프탈레이트 등)를 포함하도록 슬러리를 조정하거나, 또는 제조한다.

[0058] 이어서, 슬러리를 4중량%의, 톨루엔 중의 폴리비닐 부티랄 결합제 용액과 중량비 1:1로 혼합한다 (272). 이어서, 상기 혼합물을 건조시키고, (예를 들어, 막자사발과 막자를 이용하여) 기계적으로 분쇄하고, 80 메쉬 시브를 사용하여 시빙한다 (276). (276)으로부터의 생성물은 대략 100 g의 가넷, 4 g의 결합제, 및 1 g의 가소제를 포함하는 슬러리이다.

[0059] 이어서, 조합된 Li-함유 가넷 분말, 용매, 결합제, 및 가소제를 상기 기술된 기법을 사용하여 혼합하고, 제분한다. 도 2에서 제시한 바와 같이, 일부 예에서, 조합물의 대략적 조성은 약 50 wt% 분말, 47.5 wt% 용매, 2 wt%

결합제 및 0.5 wt% 가소제이다. 결합제 및 용매는 본원 상기 및 하기에 기술되어 있다. 조합된 구성 요소를 (예컨대, 비록 적절한 믹서 또는 블렌더를 사용하여 구성 요소를 조합할 수는 있지만, 수동식으로 교반함으로써) 혼합하고/거나, 임의적으로 대략 8시간 동안 제분한다. 혼합된 구성 요소를 핫 플레이트 또는 오븐 상에 배치하여 도 2의 단계 (276)에 따라 용매를 제거한다. 용매를 제거하는 다른 방법, 예컨대, ROTO-VAP™ 또는 분무 건조 또한 사용될 수 있다.

[0060] 건조, 분쇄, 및 시빙 (276) 후에 제조된 분말에 기계식 프레스 및 상응하는 다이를 사용하여 가압하여 (280) 세터 플레이트 포맷으로 만든다. 예를 들어, 세터 플레이트를, 한 변이 대략 2.5 cm인 정사각형 포맷으로 형성하는 것은 2000 lbs의 힘을 분말에 가하는 것을 포함한다. 다른 예에서, 방법은 한 변이 대략 10 cm인 정사각형 포맷으로 형성하는 것을 포함하고, 이는 2000 lbs의 힘을 분말에 가하는 것을 포함한다.

[0061] 이어서, 가압된 플레이트를 상업적으로 이용가능한 (예컨대, 백금) 세터 플레이트 사이에, 또는 그 위에 (또는 대안적으로, 단일 기판 상에) 배치하고, 아르곤 분위기하에 대략 500℃ 내지 대략 1300℃ (및 바람직하게, 1075℃ 내지 대략 1150℃)에서 대략 3시간 내지 대략 6시간 동안 퍼니스에서 소결시킨다 (284). 일부 예에서, 퍼니스로부터 세터 플레이트를 제거하고, 실온에서 배치하여 대기 퀀칭시킨다. 일부 다른 예에서, 세터 플레이트를 오븐에 방치하여 수시간 동안 (예컨대, 적어도 2, 3, 4, 6, 12, 15, 18, 24, 30 또는 36시간 동안)에 걸쳐 냉각시킨다. 퍼니스의 램플 속도는약 1℃/min 내지 약 10℃/min이다. 일단 퍼니스로부터 제거하고 나면, Li-함유 가넷 세터 플레이트를 순차적으로 30 ㎛, 15 ㎛, 9 ㎛, 및 5 ㎛ 알루미나 연마용 분말을 사용하여 연마한다 (288). 일부 예에서, 30 ㎛ 알루미나 연마용 분말을 사용하여 세터를 연마한다.

[0062] 일부 예에서, 이어서, 세터 플레이트를 열순환시켜 (즉, 시즈닝하여) 세터 플레이트가 주어진 소결된 필름에 점착하려는 경향을 감소시킨다. 본원에서 사용되는 바, 열순환은 그 위의 그린 필름을 소결시키지 않으면서, 세터 플레이트를 가열하는 것을 포함한다. 이러한 열순환은 세터 플레이트에서의 입자 성장과 연관이 있다. 열순환 사이에, 세터 플레이트를 연마하거나, 또는 연마하지 않는다. 열순환 후에 세터 플레이트를 연마한다면, 세터 플레이트는 본원에서 연마된 세터 플레이트로 지칭된다. 열순환 후에 세터 플레이트를 연마하지 않는다면, 세터 플레이트는 본원에서 연마되지 않은 세터 플레이트로 지칭된다.

[0063] 일부 예에서, 본원에서는 반응시, $Li_xLa_yZr_zO_t \cdot qAl_2O_3$(여기서, $4<x<10$, $1<y<4$, $1<z<3$, $6<t<14$, $0 \leq q \leq 1$)의 조성을 가지는 Li-함유 가넷 화합물을 제조하는 데 충분한 비율로 전구체 물질을 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계; 임의적으로, 혼합물을 하소하여 가넷 분말을 형성하는 단계; 혼합물 또는 가넷 분말을 제분하는 단계; Li-함유 가넷 세터 플레이트의 펠릿을 형성하는 단계; 펠릿을 기판 상에 배치하는 단계; 펠릿을 450℃ 내지 1300℃ 온도에서 소결시키는 단계; 및 임의적으로 25℃ 및 1 대기압의 대기에서 펠릿을 냉각시키는 단계를 포함하는, Li-함유 가넷 세터 플레이트를 제조하는 방법을 기술한다.

[0064] 일부 예에서, 본원의 방법은 펠릿을 형성하는 단계를 포함하고, 이는 혼합물 또는 가넷 분말에 가압하여 Li-함유 가넷 세터 플레이트의 펠릿으로 만드는 것을 포함한다.

[0065] 일부 예에서, 본원의 방법은 가넷 세터 플레이트를 연마하는 단계를 포함한다.

[0066] 일부 예에서, 본원의 방법은 니트릴, 니트릴 부타디엔 고무, 카르복시메틸 셀룰로스 (CMC), 스티렌 부타디엔 고무 (SBR), PVDF-HFP, PAN, 수-화합성 (aqueous-compatible) 중합체, 혼성 배열 (atactic) 폴리프로필렌 (aPP), 실리콘, 폴리이소부틸렌 (PIB), 에틸렌 프로필렌 고무 (EPR), PMX-200 PDMS (폴리디메틸실록산/폴리실록산, 즉, PDMS 또는 실리콘), 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 폴리 비닐클로라이드 (PVC), 폴리 비닐부티랄 (PVB), 또는 폴리(비닐리덴) 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 PVDF-HFP로부터 선택되는 결합제 또는 중합체를 도입하는 것을 포함하는 혼합된 전구체 물질을 제분하는 단계를 포함한다.

[0067] 일부 예에서, 결합제는 PVB 또는 듀라맥스(Duramax) B-1000 또는 듀라맥스 B-1022 또는 폴리에틸렌이민이다.

[0068] 일부 예에서, 본원의 방법은 시즈닝 소결 주기에서 펠릿을 사용하는 것을 포함한다.

[0069] 일부 예에서, 기판은 금속이다. 일부 예에서, 기판은 금속 백금 또는 니켈이다.

[0070] 본원의 방법 중 일부에서, 반응시, $Li_xLi_3Zr_2O_{12} \cdot qAl_2O_3$ (여기서, q는 0, 0.35, 0.5, 0.75, 또는 1이고, x는 5.0-7.7이다)의 조성을 가지는 Li-함유 가넷 화합물을 제조하도록 일정 비율의 전구체 물질을 혼합한다.

[0071] **소결된 전해질 필름을 제조하는 방법**

[0072] 일부 예에서, 소결되지 않은 박막 필름을 제조하거나, 또는 캐스팅하여 상기 필름이 후속 소결 절차에서 세터

플레이트 사이에 배치될 수 있도록 한다. 본 프로세스는 메타-단계 (204)의 생성물인 제분된 Li-함유 가넷 분말의 조합을 하나 이상의 용매, 결합제, 및 가소제 (예컨대, 디부틸 프탈레이트)와 조합하는 것인 슬러리 제조 단계를 포함한다.

[0073] 일부 예에서, 슬러리는 결합제 (예컨대, PVB), 및/또는 가소제와 함께, 이소프로판올, 물, 부탄올, 테트라히드로푸란 (THF)으로부터 선택되는 용매를 포함한다. 일부 예에서, 용매로는 약 10-30% w/w 이소프로판올, 1-10% w/w 물, 1-10% w/w 부탄올, 및 10-30% w/w 테트라히드로푸란 (THF) [예컨대 100 g 가넷, 12 g 결합제, 12 g DBP, 20-30 g 용매]을 포함한다. 일부 예에서, 용매로는 약 20-30% w/w 이소프로판올, 3-6% w/w 물, 3-6% w/w 부탄올, 및 20-30% w/w 테트라히드로푸란 (THF)을 포함한다. 일부 예에서, 결합제는 5% w/w이다. 일부 예에서, 가소제는 5% w/w이다. 본 예에서, 가넷 또는 하소된 전구체 물질은 남은 잔여분의 % w/w (예컨대, 40, 50, 또는 60% w/w)를 차지한다. 일부 예에서, 제분 프로세스 동안 분산제가 사용된다. 일부 예에서, 분산제는 포스페이트 에스테르이다. 일부 예에서, 가소제는 디부틸 프탈레이트 또는 벤질 부틸 프탈레이트이다. 일부 예에서, 용매는 부탄올 및 THF이다. 일부 예에서, 용매는 부탄올, 물 및 THF이다. 일부 예에서, 용매는 부탄올, 물, 톨루엔, 및 THF이다. 일부 예에서, 용매는 부탄올 및 톨루엔이다. 일부 예에서, 용매는 부탄올, 물 및 THF이다.

[0074] 용매의 예로는 톨루엔, 에탄올, 디아세톤 알콜, 및 그의 조합을 포함한다. 용매의 다른 예로는 이소프로판올, 부탄올, 및 톨루엔의 조합을 포함한다. 용매의 다른 예로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 펜타놀, 헥산올, 톨루엔, 크실렌, 테트라히드로푸란, 톨루엔:에탄올, 아세톤, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 디아세톤 알콜, 에틸 아세테이트, 아세토니트릴, 헥산, 노난, 도데칸, 메틸 에틸 케톤 (MEK), 및 그의 조합을 포함한다.

[0075] Li-함유 가넷 입자 사이의 부착을 촉진시키는 데 사용되는 결합제의 예로는 폴리프로필렌 (PP), 폴리비닐 부티랄 (PVB), 폴리 에틸 메타크릴레이트 (PMMA), 폴리비닐 피롤리돈 (PVP), 혼성 배열 폴리프로필렌 (aPP), 동일 배열 폴리프로필렌 에틸렌 프로필렌 고무 (EPR), 에틸렌 펜텐 공중합체 (EPC), 폴리이소부틸렌 (PIB), 스티렌 부타디엔 고무 (SBR), 폴리올레핀, 폴리에틸렌-코폴리-1-옥텐 (PE-코-PO); PE-코-폴리(메틸렌 시클로펜탄) (PE-코-PMCP); 입체 블록 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 폴리메틸펜텐 공중합체, 폴리 프로필렌 카보네이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 및 실리콘을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 다른 결합제로는 폴리프로필렌 (PP), 혼성 배열 폴리프로필렌 (aPP), 동일 배열 폴리프로필렌 (iPP), 에틸렌 프로필렌 고무 (EPR), 에틸렌 펜텐 공중합체 (EPC), 폴리이소부틸렌 (PIB), 스티렌 부타디엔 (SBR), 폴리올레핀, 폴리에틸렌-코-폴리-1-옥텐 (PE-코-PO), PE-코-폴리(메틸렌 시클로펜텐) (PE-코-PMCP), 입체블록 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 폴리메틸펜텐, 폴리에틸렌 산화물 (PEO), PEO 블록 공중합체, 실리콘, 및 그의 조합으로부터 선택되는 결합제를 포함한다.

[0076] 소결을 위해 세터 플레이트 사이에 배치될 수 있는 소결되지 않은 테이프-캐스팅된 필름 (즉, 그린 필름)을 제조하기 위해, 하기 단계를 사용할 수 있다. 질량 손실이 없다는 가정하에, 소결 후, 화학 반응 물질의 비가 최종 가넷 전해질 필름 중의 구성 성분을 이루는 구성 요소의 비와 매칭되는 양으로 용매 및 결합제와와 함께 가넷 전구체를 조합한다. 약 8시간 경과 후, 가소제를 조합된 구성 요소의 대략 5중량%인 양으로 첨가한다. 용매를 조합된 구성 요소의 대략 5-50중량%인 양으로 첨가한다. 추가로 12시간 동안 가소제 및 용매를 첨가한 후, 임의적으로 계속해서 혼합 및 제분을 수행할 수 있다. 혼합 및 제분 완료 후, 생성된 슬러리를 여과하여 임의의 남은 분쇄 매체 및 응집체를 제거하거나, 또는 그 안의 입자 크기가 확실히 균일하도록 한다. 이어서, 슬러리를 예컨대, 닥터 블레이딩에 의해 캐스팅하여 소결되지 않은 그린 필름의 박막 필름을 제조할 수 있다.

[0077] 일부 실시양태에서, 이어서, 소결되지 않은 그린 필름을 Li-함유 가넷 세터 플레이트 위에 배치하여 Li-함유 가넷 고체 전해질을 제조한다. 상기 실시양태에서, Li-함유 가넷 세터 플레이트 위의 소결되지 않은 그린 필름을 소결시켜 소결된 가넷 필름을 형성한다. 임의적으로 소결 이전에 세터 플레이트와 소결되지 않은 그린 필름 사이에 금속 호일 또는 금속 분말을 배치할 수 있다. 금속 호일 또는 금속 분말은 Ni, Cu, Fe, Al, Ag, 그의 합금, 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 추가의 실시양태는 하기에 추가로 상세하게 기술된다.

[0078] 일부 예에서, 세터 플레이트를, 그 자체가 Li-함유 가넷 세터 플레이트 위에 있는 소결되지 않은 그린 필름 위에 배치한 후, 이어서, 그를 소결시켜 Li-함유 가넷 고체 전해질을 제조한다.

[0079] 일부 예에서, 본원에서는 소결되지 않은 Li-함유 가넷 전구체 물질의 그린 필름을 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트 사이에 배치하는 단계; 및 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트 사이의 그린 필름을 소결시키는 단계를 포함하는, Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하여 재충전 가능한 배터리용 Li-함유 가넷 고체 전해질을 제조하는

방법을 기술한다.

[0080] 일부 예에서, 본원에서는 소결되지 않은 Li-함유 가넷 전구체 물질의 그린 필름을 Li-함유 가넷 세터 플레이트 위에 배치하는 단계; 및 Li-함유 가넷 세터 플레이트 위의 그린 필름을 소결시켜 소결된 가넷 필름을 형성하는 단계를 포함하는, Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하여 재충전 가능한 배터리용 Li-함유 가넷 고체 전해질을 제조하는 방법을 기술한다.

[0081] 일부 예에서, 본원의 방법은 그린 필름을 소결시키기 이전에 적어도 하나의 세터 플레이트와 그린 필름 사이에 금속 호일 또는 금속 분말을 배치하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 예에서, 본원의 방법은 그린 필름을 소결시키기 이전에 세터 플레이트와 그린 필름 사이에 금속 호일 또는 금속 분말을 배치하는 단계를 추가로 포함한다.

[0082] 일부 예에서, 금속은 Ni, Cu, Fe, Al, Ag, 그의 조합, 또는 그의 합금이다.

[0083] 일부 예에서, 그린 필름은 1 cm 내지 50 cm인 제1 측면 치수 및 1 cm 내지 50 cm인 제2 측면 치수에 의해 정의되는 표면을 가진다. 다른 예에서, 그린 필름은 1 cm 내지 30 cm인 제1 측면 치수 및 1 cm 내지 30 cm인 제2 측면 치수에 의해 정의되는 표면을 가진다.

[0084] 일부 예에서, 그린 필름은 1 ㎛ 내지 약 100 ㎛인 두께를 가진다. 다른 예에서, 그린 필름은 20 ㎛ 내지 약 100 ㎛인 두께를 가진다.

[0085] 일부 예에서, 소결은 그린 전해질 필름 및 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 450℃ 내지 1300℃까지 가열하는 것을 포함한다.

[0086] 일부 예에서, 소결은 그린 전해질 필름 및 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 450℃ 내지 1300℃까지 가열하는 것을 포함한다.

[0087] 일부 예에서, 소결은 가열하는 동안 그린 필름 및 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 아르곤:H_2 혼합 분위기에 노출시키는 것을 포함한다.

[0088] 일부 예에서, 소결은 가열하는 동안 그린 필름 및 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 아르곤 분위기에 노출시키는 것을 포함한다.

[0089] 일부 예에서, 그린 필름은 소결되지 않은 그린 필름이다. 특정 예에서, 그린 필름은 테이프-캐스팅된 그린 필름이다.

[0090] 일부 예에서, 소결은 가열하는 동안 테이프-캐스팅된 그린 필름 및 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 아르곤:H_2:H_2O 혼합 분위기에 노출시키는 것을 포함한다.

[0091] 일부 예에서, 소결은 가열하는 동안 그린 필름 및 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 산소 함유 분위기에 노출시키는 것을 포함한다.

[0092] 일부 예에서, 소결은 가열하는 동안 그린 필름 및 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 95:5::아르곤:H_2 분위기에 노출시키는 것을 포함한다.

[0093] 일부 예에서, 소결을 통해 두께가 1 nm 초과 내지 두께가 100 ㎛ 미만인 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질이 제조된다. 일부 예에서, 소결을 통해 두께가 80 ㎛ 미만인 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질이 제조된다. 일부 예에서, 소결을 통해 두께가 70 ㎛ 미만인 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질이 제조된다. 특정 예에서, 소결을 통해 두께가 60 ㎛ 미만인 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질이 제조된다. 특정 예에서, 소결을 통해 두께가 50 ㎛ 미만인 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질이 제조된다. 특정 예에서, 소결을 통해 두께가 40 ㎛ 미만인 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질이 제조된다. 특정 예에서, 소결을 통해 두께가 30 ㎛ 미만인 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질이 제조된다. 특정 예에서, 소결을 통해 두께가 20 ㎛ 미만인 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질이 제조된다.

[0094] 일부 예에서, 본원의 방법에 의해 제조된 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질은 50℃에서 0.5 Ω.㎠ 내지 10 Ω.㎠인 ASR을 가진다. 다른 예에서, 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질은 50℃에서 10 Ω.㎠ 미만인 ASR을 가진다. 추가의 다른 예에서, 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질은 0℃에서 10 Ω.㎠ 미만인 ASR을 가진다. 다른 예에서, 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질은 -30℃에서 20 Ω.㎠ 미만인 ASR을 가진다. 추가의 다른 예에서, 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질은 1 Ω.㎠ 초과이되, -30℃에서 20 Ω.㎠ 미만인 ASR을 가진다. 일

부 예에서, 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질은 80 ㎛인 두께를 가지고, 50℃에서 Ω.㎠ 미만인 ASR을 가진다. 추가의 다른 예에서, 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질은 80 ㎛인 두께를 가지고, 20℃에서 Ω.㎠ 미만인 ASR을 가진다.

[0095] 일부 예에서, 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질의 표면 조도는 1.0 ㎛ Ra 내지 4 ㎛ Ra이고, 여기서, Ra는 샘플링된 표면 조도 진폭의 절댓값의 산술 평균이다. 일부 다른 예에서, 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질의 표면 조도는 1.6 ㎛ Ra 내지 2.2 ㎛ Ra이고, 여기서, Ra는 샘플링된 표면 조도 진폭의 절댓값의 산술 평균이다. 일부 다른 예에서, 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질의 표면 조도는 3.2 ㎛ Ra 내지 3.7 ㎛ Ra이고, 여기서, Ra는 샘플링된 표면 조도 진폭의 절댓값의 산술 평균이다.

[0096] 일부 예에서, 본 방법은 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트 사이에 소결되지 않은 Li-함유 가넷 전구체 물질의 테이프-캐스팅된 필름을 배치하는 단계 이전에 소결 주기에서 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 각각 적어도 1회 사용함으로써 그를 시즈닝하는 것을 포함한다.

[0097] 일부 예에서, 본 방법은 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트 사이에 소결되지 않은 Li-함유 가넷 전구체 물질의 테이프-캐스팅된 필름을 배치하는 단계 이전에 가열 및 냉각 주기 (열순환)에서 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 각각 적어도 1회 사용함으로써 그를 시즈닝하는 것을 포함한다.

[0098] 일부 예에서, 본 방법은 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트 사이에 소결되지 않은 Li-함유 가넷 전구체 물질의 테이프-캐스팅된 필름을 배치하는 단계 이전에 시즈닝 소결 주기에서 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 적어도 1회 사용하는 것을 포함하고, 여기서, 상기 사용은 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트 각각의 입자 크기 증가와 연관이 있다.

[0099] 일부 예에서, 본 방법은 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트 각각에서 입자 크기를 크게 하기 위해 시즈닝 소결 주기에서 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 적어도 1회 사용하는 것을 포함한다.

[0100] 일부 예에서, 본 방법은 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트 각각에서 어느 하나의 입자 크기 또는 그 둘 모두의 입자 크기를 크게 하기 위해, 또는 후속 소결 단계 동안 Li-함유 가넷 세터 플레이트가 필름에 부착되는 경향을 감소시키기 위해 시즈닝 소결 주기에서 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 적어도 3회 사용하는 것을 포함하고, 여기서, 시즈닝은 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트 사이에 소결되지 않은 Li-함유 가넷 전구체 물질의 테이프-캐스팅된 필름을 배치하는 단계 이전에 수행된다.

[0101] 일부 예에서, 본 방법은 시즈닝 소결 주기에서 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 적어도 5회 사용하는 것을 포함한다.

[0102] 일부 예에서, 본 방법은 시즈닝 열순환에서 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 적어도 1회 사용함으로써 가넷 세터 중의 Li 농도를 고갈시키는 것을 포함한다. 상기 방법 중 일부에서, 가넷 세터는 소결 박막 필름에 점착 또는 부착되는 경향이 감소되어 있다.

[0103] 일부 예에서, 본원에서는 소결되지 않은 Li-함유 가넷 전구체 물질의 그린 필름을 Li_2ZrO_3, xLi_2O-$(1-x)SiO_2$ (여기서, x=0.01-0.99), aLi_2O-bB_2O_3-$cSiO_2$ (여기서, a+b+c=1), $LiLaO_2$, $LiAlO_2$, Li_2O, Li_3PO_4, Li-함유 가넷, 또는 그의 조합으로부터 선택되는 2개의 세터 플레이트 사이에 배치하는 단계; 및 2개의 세터 플레이트 사이의 그린 필름을 소결시키는 단계를 포함하는, Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하여 재충전 가능한 배터리용 Li-함유 가넷 고체 전해질을 제조하는 방법을 기술한다.

[0104] 일부 예에서, 본원에서는 소결되지 않은 Li-함유 가넷 전구체 물질의 그린 필름을 Li_2ZrO_3, xLi_2O-$(1-x)SiO_2$ (여기서, x=0.01-0.99), aLi_2O-bB_2O_3-$cSiO_2$ (여기서, a+b+c=1), $LiLaO_2$, $LiAlO_2$, Li_2O, Li_3PO_4, Li-함유 가넷, 또는 그의 조합으로부터 선택되는 2개의 세터 플레이트 사이에 배치하는 단계; 및 2개의 세터 플레이트 사이의 그린 필름을 소결시키는 단계를 포함하는, Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하여 재충전 가능한 배터리용 Li-함유 가넷 고체 전해질을 제조하는 방법을 기술한다.

[0105] 본원의 방법 중 임의의 것에서, 그린 필름은 테이프-캐스팅된 필름일 수 있다.

[0106] 일부 예에서, 소결 분위기는 대기, 아르곤, 질소, 아르곤:H_2 혼합물, 또는 아르곤:H_2:H_2O 혼합물을 포함한다.

[0107] 일부 예에서, 결합제는 아크릴 결합제이다.

[0108] 일부 예에서, 결합제는 폴리 메틸 메타크릴레이트 또는 에틸-메틸 메타크릴레이트이다.

[0109] 일부 예에서, 본원에서는 Li-함유 가넷, 또는 Li-함유 가넷에 대한 화학적 전구체를 포함하는 그린 필름을 제공하는 단계; 및 Li-함유 가넷 세터에 인접한 그린 필름을 소결시킴으로써 상기 세터가 소결 그린 필름으로부터의 Li 손실을 막을 수 있도록 하는 단계를 포함하는, Li-함유 가넷, 또는 Li-함유 가넷에 대한 화학적 전구체를 포함하는 그린 필름을 소결시키는 방법을 기술한다.

[0110] 일부 예에서, 본원에서는 Li-함유 가넷, 또는 Li-함유 가넷에 대한 화학적 전구체를 포함하는 그린 필름을 제공하는 단계; 및 Li-함유 가넷 세터에 인접한 그린 필름을 소결시킴으로써 상기 세터가 소결 그린 필름 중의 Li의 양을 유지시키도록 하는 단계를 포함하는, Li-함유 가넷, 또는 Li-함유 가넷에 대한 화학적 전구체를 포함하는 그린 필름을 소결시키는 방법을 기술한다.

[0111] 일부 예에서, 본원에서는 Li-함유 가넷, 또는 Li-함유 가넷에 대한 화학적 전구체를 포함하는 그린 필름을 제공하는 단계; 및 Li-함유 가넷 세터에 인접한 그린 필름을 소결시킴으로써 상기 세터가 소결 그린 필름 중의 Li의 양을 유지시키도록 하는 단계를 포함하고; 여기서, 소결은 오븐 또는 퍼니스에서 수행되고, 여기서, Li(g) LiO(g), 및/또는 $L_{i2}O$(g)의 부분압은 10 내지 10^{-5} 파스칼 (Pa)인 것인, Li-함유 가넷, 또는 Li-함유 가넷에 대한 화학적 전구체를 포함하는 그린 필름을 소결시키는 방법을 기술한다.

[0112] 본 방법들 중 일부에서, 그린 필름은 적어도 하나의 Li-함유 가넷 세터 위에 존재한다.

[0113] 일부 예에서, 본원의 방법은 그린 필름을 소결시키기 이전에 세터 플레이트와 그린 필름 사이에 금속 호일 또는 금속 분말을 배치하는 단계를 포함한다. 일부 예에서, 금속은 Ni, Cu, Fe, Al, Ag, 그의 조합, 또는 그의 합금이다.

[0114] 일부 예에서, 그린 필름은 1 cm 내지 50 cm인 제1 측면 치수 및 1 cm 내지 50 cm인 제2 측면 치수에 의해 정의되는 표면을 가진다. 일부 예에서, 그린 필름은 1 ㎛ 내지 약 100 ㎛인 두께를 가진다. 일부 예에서, 그린 필름은 10 ㎛ 내지 약 50 ㎛인 두께를 가진다.

[0115] 본원의 예 중 일부에서, 소결은 그린 전해질 필름 및 세터 플레이트를 450℃ 내지 1300℃까지 가열하는 것을 포함한다.

[0116] 일부 예에서, 소결은 가열하는 동안 그린 필름 및 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 아르곤:H_2 혼합 분위기에 노출시키는 것을 포함한다.

[0117] 일부 예에서, 소결은 가열하는 동안 그린 필름 및 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 아르곤 분위기에 노출시키는 것을 포함한다.

[0118] 일부 예에서, 그린 필름은 소결되지 않은 그린 필름이다. 이들 예 중 일부에서, 그린 필름은 테이프-캐스팅된 그린 필름이다.

[0119] 일부 예에서, 소결은 가열하는 동안 테이프-캐스팅된 그린 필름 및 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 아르곤:H_2:H_2O 혼합 분위기에 노출시키는 것을 포함한다.

[0120] 일부 예에서, 소결은 가열하는 동안 그린 필름 및 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 산소 함유 분위기에 노출시키는 것을 포함한다.

[0121] 일부 예에서, 소결은 가열하는 동안 그린 필름 및 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 95:5::아르곤:H_2 분위기에 노출시키는 것을 포함한다.

[0122] 일부 예에서, 소결을 통해 두께가 1 nm 초과 내지 두께가 100 ㎛ 미만인 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질이 생성된다. 일부 다른 예에서, 소결을 통해 두께가 50 ㎛ 미만인 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질이 제조된다. 일부 예에서, 소결을 통해 두께가 40 ㎛ 미만인 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질이 제조된다. 일부 다른 예에서, 소결을 통해 두께가 30 ㎛ 미만인 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질이 제조된다. 일부 예에서, 소결을 통해 두께가 20 ㎛ 미만인 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질이 제조된다. 다른 예에서, 소결된 Li-함유 가넷 고체 전해질은 0℃에 0.1 Ω.㎠ 내지 10 Ω.㎠인 ASR을 가진다.

[0123] 일부 예에서, 본원에서 기술되는 바, 소결 동안, Li(g), LiO(g), 또는 Li_2O(g)의 부분압은 10^{-1} Pa이다. 다른

예에서, Li(g), LiO(g), 또는 Li_2O(g)의 부분압은 10^{-2} Pa이다. 일부 다른 예에서, Li(g), LiO(g), 또는 Li_2O(g)의 부분압은 10^{-3} Pa이다. 추가의 다른 예에서, Li(g), LiO(g), 또는 Li_2O(g)의 부분압은 10^{-4} Pa이다. 일부 다른 예에서, Li(g), LiO(g), 또는 Li_2O(g)의 부분압은 10^{-5} Pa이다.

[0124] **연마 및 상 조립**

[0125] 방법 (200)으로부터 제조된 Li-함유 가넷 세터 플레이트의 한 예가, 본 개시내용의 Li-함유 가넷 세터 플레이트의 단면 주사 전자 현미경 사진인 도 3a에 제시되어 있다. 도 3a의 영상은 스케일 마커를 포함하고, 이는 주사 전자 현미경 (SEM)에서 대략 50x의 확대 배율로 10 keV 가속 전압에서 촬영되었다. 도 3a의 스케일 막대는 1.0 ㎜이다. 제시된 바와 같이, 도 3a에서 Li-함유 가넷 세터 플레이트의 입자 크기는 대략 3 ㎛ 내지 대략 5 ㎛이다. 다른 실시양태에서, Li-함유 가넷 세터 플레이트의 입자 크기는 2 ㎛ 내지 10 ㎛이다. Li-함유 가넷 세터 플레이트의 두께는 대략 1.2 ㎜이다. 한 실시양태에서, Li-함유 가넷 세터 플레이트의 두께는 대략 1 ㎜ 내지 대략 2 ㎜이고, 입자 크기는 5 ㎛ 내지 10 ㎛이고, 이는 캐스팅된 것이다. 플레이트는 원하는 치수, 예를 들어, 한 변이 대략 10 ㎝인 정사각형 또는 직사각형 포맷으로 캐스팅되거나, 또는 추후에 싱귤레이션될 수 있다. 대략 0.1 또는 0.5 ㎜보다 더 얇고/거나, d_{50}의 입자가 대략 500 ㎛보다 더 큰 Li-함유 가넷 세터 플레이트는 사용 동안 기계적 결함을 보이는 경향이 있다. 대략 세터 플레이트의 두께인 특징적인 치수 (예컨대, 결정 가장자리의 직경 또는 길이)를 가지는 입자와 조합되었을 때, Li-함유 가넷 세터 플레이트 그 자체의 중량은 불활성 입자 균열을 형성할 수 있고/거나, 전파시킬 수 있다. 상기 균열은 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 파열시킬 수 있으며, 이는 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 세터 플레이트로서 계속 사용하는 데 부적절하게 만든다.

[0126] 추가로, 바람직한 입자 크기 및 표면 특징은 Li-함유 가넷 고체 전해질을 제조하는 데 사용되는 온도하에서 2 내지 5회에 걸쳐 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 순환시킴으로써 (즉, 세터 플레이트를 시즈닝함으로써) 생성될 수 있다. 추가로, 바람직한 입자 크기 및 표면 특징은, Li-함유 가넷 세터 플레이트가 Li-함유 가넷 고체 전해질과 접촉된 상태로 배치되고, 2015년 4월 9일 공개된 미국 특허 출원 공개 번호 U.S. 2015/0099190에 기술된 온도 및 압력에 따라 순환되었을 때에 생성된다. 상기 "희생 소결" 또는 "시즈닝 소결"은 세터 플레이트 및 고체 전해질, 둘 모두에서 리튬 함량 및 가넷 상을 보존하는 추가의 이점을 가진다. 시즈닝 열순환 사이에, 연마되거나, 또는 연마되지 않을 수 있다.

[0127] 본원에 기술된 리튬 함유 가넷은 비정질 가넷과 함께 조합된 결정질 가넷을 포함한다. 세터의 결정질 구성 요소는 단일 결정일 수 있거나, 또는 다결정질 응집체일 수 있는 입자이다. 일부 예에서, 가넷 세터의 입자는 가넷의 단일 결정이다. 다른 예에서, 가넷 세터의 입자는 다결정질이다. 본원에 개시된 방법에서, 열순환을 통해 세터를 시즈닝하는 것은 세터가 소결 절차 동안 세터 플레이트 사이에 배치된 소결 필름에 점착되지 못하게 세터를 조절하는 예상 밖의 이점을 가진다.

[0128] 도 3b는, Li-함유 가넷 고체 전해질의 제조에서 사용되고, 따라서, 전해질 소결 단계 동안 반복적으로 (본 경우에서는 약 10회 내지 약 20회에 걸쳐) 열순환된 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 보여주는 것이다. 제시된 바와 같이, 세터 플레이트 그 자체의 두께는 대략 400 ㎛ (0.4 ㎜)이고, 그 안의 입자의 범위는 대략 100 ㎛ 내지 대략 300 ㎛이다. 상기 입자 크기는 열순환과 관련하여 성장하는 것으로 나타났고, 그 결과, 세터는 주어진 소결 필름에 덜 점착된다. 세터 플레이트를 시즈닝하는 것의 한가지 이점은 소결 Li 전해질로부터 Li를 흡수할 수 있는 세터 플레이트의 능력을 감소시킨다는 점이다.

[0129] 다른 이점으로는 결정질 가넷 세터 플레이트가 더 많다는 점을 포함한다. 다른 이점으로는 가넷 세터 플레이트에는 표면 불순물이 없다는 점을 포함한다. 다른 이점으로는 가넷 세터 플레이트가 소결 Li 전해질로부터 Li를 흡수하는 화학 퍼텐셜이 더 낮은 것을 가진다는 점을 포함한다. 추가로, 필름과 함께 맨 처음 사용하기 이전에 세터를 열순환시키는 것이 세터와 필름 사이의 점착 경향을 감소시킨다. 일부 예에서, 세터는 1차 소결 단계 이외에 1-5회 열 순환되어야 한다.

[0130] 일부 예에서, 각 경우의 열순환 이전에 세터 플레이트를 연마하여 새 표면에 노출시킨다. 열처리하지 않고, 세터를 처음 몇번 사용할 경우, 세터와 박막 필름 사이에 점착이 널리 행해지는 것이 증가될 수 있다.

[0131] 도 4는 방법 (200)에 의해 제조된 4개의 예시적인 Li-함유 세터 플레이트의 표면 조도 측정값을 도시한 것이다. 상단의 두 영상은 연마된 세터 플레이트에 대한 것이고, 하단의 두 영상은 연마되지 않은 세터 플레이트에 대한 것이다. 보다시피, 심지어 연마 이전에도, 세터 플레이트의 각각의 직사각형 샘플 면적 (한 변이 대략 1.4 ㎜

내지 2 ㎜)은 매우 균일한 표면 토포그래피를 가진다. 보다시피, 간간이 존재하는 최대 50 ㎛의 돌출부는 표면부에서부터 돌출된다. 이로써, 연마되지 않고 그대로 유지된 경우, 대략 2.0 Ra 내지 2.7 Ra인 것과 비교하여, 연마된 경우에는 대략 1.8 Ra 내지 대략 2.4 Ra인, 작은 입자를 가지는 Li-함유 가넷 세터 플레이트에 대한 표면 조도가 생성된다. 큰 입자 (100 ㎛ 내지 400 ㎛)를 가지는 Li-함유 가넷 세터 플레이트의 경우, 연마되었건, 또는 연마되지 않았건 간에 표면 조도는 3.5 Ra 내지 5.6 Ra이다. Ra는 표면 조도를 정량화하는 단위이고, 이는 주어진 샘플에 대해 측정된 조도 진폭의 모든 절댓값의 산술 평균으로부터 산출된 것이다.

[0132] 일부 다른 예에서, 본원에 기술된 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 기술하는 또 다른 방법으로는 $R_{피크} - R_{밸리}$와 같고, 주어진 표면 조도 측정값에서 최대 피크 높이를 나타내는 R_t 파라미터를 포함한다. 일부 예에서, R_t는 약 1 ㎛ 내지 30 ㎛ 범위일 수 있다. 일부 예에서, R_t는 약 1 ㎛ 내지 28 ㎛ 범위일 수 있다. 일부 예에서, R_t는 약 10 ㎛ 내지 30 ㎛ 범위일 수 있다. 일부 예에서, R_t는 약 15 ㎛ 내지 30 ㎛ 범위일 수 있다.

[0133] (일반적으로 연마 동안 제거되거나, 또는 높이가 감소되는) 오직 작은 돌출부만을 포함하는 균일한 토포그래피는 Li-함유 세터 플레이트의 예상 밖의 이점들 중 하나이다. 이러한 균일한 토포그래피는 Li-함유 세터 플레이트를 사용하여 제조된 Li-함유 고체 전해질 상의 균일한 평면형 표면을 촉진시키고, 이로써, 결국에는 고체 전해질과, 배터리 전지의 상응하는 양극 및 음극 사이의 긴밀한 전기 접촉을 조성한다.

[0134] 소결되지 않은 필름을 소결시키는 데 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하기 이전에 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 재연마시키는 것 (즉, 열순환 사이에 연마하는 것), 및 Li-함유 가넷 세터 플레이트의 입자 크기가 Li-함유 가넷 고체 전해질에서 제조되는 상에 미치는 효과 또한 연구하였다. 도 5a-5d는 다양한 입자 크기의 연마된 및 연마되지 않은 Li-함유 가넷 세터 플레이트의 다양한 조합에 의해 제조된 Li-함유 가넷 고체 전해질의 (Cu K-알파에 의해 생성되고, 2-쎄타 검출기 구성을 통해 측정된) X선 회절 패턴을 도시한 것이다. 도 5a의 그래프에서, X선 회절 패턴은 d_{50}이 대략 2 - 10 um인 작은 입자를 가지는 재연마된 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하여 제조된 Li-함유 고체 전해질의 것을 보여주는 것이다. 도 5b의 그래프에서, X선 회절 패턴은 d_{50}이 대략 2 - 10 um인 작은 입자를 가지는 연마되지 않은 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하여 제조된 Li-함유 고체 전해질의 것을 보여주는 것이다. 도 5c의 그래프에서, X선 회절 패턴은 d_{50}이 대략 100 - 400 um인 큰 입자를 가지는 재연마된 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하여 제조된 Li-함유 고체 전해질의 것을 보여주는 것이다. 도 5d의 그래프에서, X선 회절 패턴은 d_{50}이 대략 100 - 400 um인 큰 입자를 가지는 연마되지 않은 (즉, 처음에 제조된 후, 이어서, 열순환 이전에 연마된 후, 세터의 열순환 이후 재마감처리되지 않음) Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하여 제조된 Li-함유 고체 전해질의 것을 보여주는 것이다. 검토시 명백하게 드러나는 바와 같이, 모든 X선 회절 패턴에서는 소결된 필름 중의 Li-함유 가넷 상의 존재 및 유지가 나타난다.

[0135] 연마되고, 입자 크기가 대략 100 ㎛ 내지 대략 400 ㎛인 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하여 전도도가 높은 가넷 전해질을 제조하였다. 입자 크기가 대략 100 ㎛ 내지 대략 400 ㎛인 연마되지 않은 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하여 전도도가 높은 다른 가넷 전해질을 제조하였다. 연마되지 않고, 입자 크기가 대략 2 ㎛ 내지 10 ㎛인 것인 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하여 전도도가 높은 일부 다른 가넷 전해질을 제조하였다. 연마되고, 입자 크기가 대략 2 ㎛ 내지 10 ㎛인 것인 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하여 동일한 전도도를 가지는 가넷 전해질을 제조하였다.

[0136] **세터를 사용하는 방법**

[0137] 도 6은 한 실시양태에서의 Li-함유 가넷 고체 전해질을 제조하기 위해 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하는 방법 (600)을 도시한 것이다. 테이프-캐스팅된 "그린 필름" (즉, 2015년 4월 9일 공개된 미국 특허 출원 공개 번호 U.S. 2015/0099190 (상기 특허는 본원에서 참조로 포함된다)에 기술된 바와 같이 Li-함유 가넷 고체 전해질의 제조에서 사용된 소결되지 않은 Li-함유 가넷 전구체 물질, 결합제, 및 다른 물질의 필름)을 소결을 위한 제조에서 수용한다 (604). 단계 (608)에서 테이프-캐스팅된 그린 필름을 본 개시내용의 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트 사이에 배치한다. 일부 예에서, 테이프-캐스팅된 그린 필름을 Li-함유 가넷 세터 플레이트의 위체 배치한다. 한 실시양태에서, 평면도로 볼 때, 각 Li-함유 가넷 세터 플레이트는 4면이 각각 대략 10 ㎝씩인 거의 정사각형인 형상을 띠고, 두께는 대략 1 ㎜ 내지 대략 2 ㎜이다. 비록 대략 850℃ 내지 대략 1300℃의 온도 또한 소결된 전해질 중 Li-함유 가넷 상을 제조하는 효과적인 것으로 밝혀지기는 했지만, 이렇게 배치된 고체 전해질 "그린 필름"을 99.94:0.06::아르곤:H_2 분위기하에 약 1100℃에서 소결시킨다 (612). 일부 예에서, 그린 필름을 아르곤:H_2 분위기하에 850℃에서 소결시킨다. 일부 예에서, 그린 필름을 아르곤:H_2 분위기하에 900에서

소결시킨다. 일부 예에서, 그린 필름을 아르곤:H_2 분위기하에 950℃에서 소결시킨다. 일부 예에서, 그린 필름을 아르곤:H_2 분위기하에 1000℃에서 소결시킨다. 일부 예에서, 그린 필름을 아르곤:H_2 분위기하에 1050℃에서 소결시킨다. 일부 예에서, 그린 필름을 아르곤:H_2 분위기하에 1100℃에서 소결시킨다. 소결은 0.5시간 내지 6시간 동안 수행된다. 일부 예에서, 소결은 그린 필름이 그의 최대 가능한 밀도를 달성할 때까지 수행된다. 다른 예에서, 비록 대략 850℃ 내지 대략 1300℃의 온도 또한 소결된 전해질 중 Li-함유 가넷 상을 제조하는 효과적인 것으로 밝혀지기는 했지만, 고체 전해질 "그린 필름"을 95:5::아르곤:H_2 분위기하에 1100℃에서 소결시킨다(612). 이어서, 소결은 0.5시간 내지 6시간 (예컨대, 4시간) 동안 수행된다.

[0138] 예를 들어, 소결은 약 0.5시간, 1시간, 2시간, 3시간, 4시간, 5시간, 6시간 동안, 또는 상기 값 중 임의의 2개 값 사이의 임의의 지속 기간 동안 수행될 수 있다.

[0139] 일부 예에서, 그린 필름을 질소:H_2 분위기하에 850℃에서 소결시킨다. 일부 예에서, 그린 필름을 질소:H_2 분위기하에 900℃에서 소결시킨다. 일부 예에서, 그린 필름을 질소:H_2 분위기하에 950℃에서 소결시킨다. 일부 예에서, 그린 필름을 질소:H_2 분위기하에 1000℃에서 소결시킨다. 일부 예에서, 그린 필름을 질소:H_2 분위기하에 1050℃에서 소결시킨다. 일부 예에서, 그린 필름을 질소:H_2 분위기하에 1100℃에서 소결시킨다.

[0140] 일부 예에서, 그린 필름을 질소 분위기하에 850℃에서 소결시킨다. 일부 예에서, 그린 필름을 질소 분위기하에 900℃에서 소결시킨다. 일부 예에서, 그린 필름을 질소 분위기하에 950℃에서 소결시킨다. 일부 예에서, 그린 필름을 질소 분위기하에 1000℃에서 소결시킨다. 일부 예에서, 그린 필름을 질소 분위기하에 1050℃에서 소결시킨다. 일부 예에서, 그린 필름을 질소 분위기하에 1100℃에서 소결시킨다.

[0141] 일부 예에서, 오븐을 가열 오븐 내부에서 그 사이의 세터 플레이트 및 소결되지 않은 필름을 이용하여 실온 내지 소결 온도로 가열한다. 일부 다른 예에서, 샘플을 이미 뜨거운 오븐 내에 배치한다. 일부 예에서, 샘플을 오븐으로부터 제거함으로써 자연 냉각시킨다. 예를 들어, 샘플을 오븐으로부터 제거하고, 실온 (약 22℃ 내지 25℃)에 배치할 수 있다. 다른 예에서, 오븐의 온도를 서서히 낮춤으로써 샘플을 조절하는 방식으로 냉각시킨다. 세라믹의 열 충격을 막기 위해 냉각 프로토콜을 사용한다.

[0142] 퍼니스로부터 세터 플레이트 및 고체 전해질을 제거한다 (616). (상기 언급된 고체 전해질의 Li-함유 가넷 상을 보존하는 것 이외에도) 본 개시내용의 Li-함유 가넷 세터 플레이트가 가지는 한가지 예상 밖의 이점은 종래 사용된 상업적으로 이용가능한 세터 플레이트, 예컨대, 다공성 이트리아 안정화된 지르코니아, 알루미나, 흑연에 비하여 Li-함유 가넷 세터 플레이트의 고체 전해질에의 부착이 낮고, Li-함유 가넷 세터 플레이트의 밀도가 비교적 유익하다는 점이다. 밀도가 적절하고, 부착이 낮기 때문에, 두께가 대략 10 ㎛ 내지 대략 100 ㎛일 때에만 오직 비교적 취약할 수 있는 고체 전해질을 손상시키지 않으면서, Li-함유 가넷 세터 플레이트가 Li-함유 가넷 고체 전해질로부터 제거된다. 상기 언급된 바와 같이, 고체 전해질의 상기 범위의 두께 값은 적절한 이온 전도도 및 에너지 전달율을 가지는 고체 상태 배터리를 제조하는 데 유용하다. 상업적으로 이용가능한 세터 플레이트 (예컨대, 알루미나, 지르코니아, 및 백금)는 소결된 필름에 점착 또는 부착되고, 대개는 두께가 10 ㎛ 내지 100 ㎛인 고체 전해질의 균열 또는 기계적 결함, 및 불량한 전지적 특성을 일으키게 되는 바, 이에 일반적으로 Li-함유 가넷 고체 전해질의 제조에 있어서 사용하는 데 (예컨대, 반응하는 데) 적합하지 않다.

[0143] **전기적 성능**

[0144] 본 개시내용의 Li-함유 가넷 세터 플레이트에 대하여 세터 플레이트의 기계적 성능에 대한 이점이 상기 제시되었지만, 본 개시내용의 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용하여 제조된 Li-함유 가넷 고체 전해질의 전기적 성능, 구체적으로, 이온 전도도에 관한 이점 또한 존재한다.

[0145] 도 6의 방법에 따라 리튬-함유 가넷 필름을 제조하였다. 필름은 실험 화학식 $Li_7La_3Zr_2O_{12}Al_2O_3$을 특징으로 하였다. 필름을 1150℃에서 6시간 동안 리튬-함유 가넷 세터 플레이트 사이에서 소결시켰다. 소결 후, 필름의 두께는 대략 50 ㎛였고, 환형 형상을 띠었고, 상부 표면적은 대략 0.5 ㎠였다. 2015년 4월 9일 공개된 미국 특허 출원 공개 번호 U.S. 2015/0099190에 기술된 바와 같은, 면적 비저항 또는 "ASR"을 전기 임피던스 분광법에 의해 20℃, 50℃, 60℃, 또는 80℃에서 상기 필름에 대하여 측정하였다. 양측에 증측된 리튬 전극을 이용하여 상기 필름에 대한 AC 및 DC 임피던스 시험, 둘 모두를 수행하였다. 결과는 하기 **표 1**에 표로 작성되어 있고, 여기서, **R1**은 벌크 저항을 나타내고, **R2**는 계면 저항을 나타내고, ASR = (**R2**/2)*면적이고, 여기서, 인수 2는 시험에서 2개의 계면을 처리하기 위한 것이다. 본 실시예에서, 면적은 대략 0.5 ㎠였다.

표 1

	R1 (Ω)	R1 (Ω)	ASR (Ωcm^2)
80 °C	9.9 ± 0.1	0.0	0
60 °C	16 ± 0.1	0.0	0
50 °C	20.9 ± 0.2	0.0	0
20 °C	46.2 ± 0.4	6.5	1.6

[0146]

[0147] 도 7은 대칭형 Li|가넷|Li 전지에서의 3개의 Li-함유 가넷 고체 전해질 샘플에 대한 80℃, 60℃, 50℃ 및 20℃에서의 EIS (AC 임피던스) 시험 결과의 아레니우스 플롯을 보여주는 것이다. 60℃에서 전도도 값은 1.03E-3 S/cm인 것으로 관찰되었다. 본 결과는 본 개시내용의 가넷 세터 플레이트를 사용하여 제조된 Li-함유 가넷 고체 전해질의 이온 전도도가 놀랍게도 높다는 것을 나타낸다. 도 7에 제시된 바와 같이, 낮은 계면 임피던스 값은 방법 (600)에 따라 제조가 완료된 후, Li-함유 가넷 전해질 상에 금속 리튬이 증착되었을 때에 달성가능하다. 도 7은 시험된 필름에 대한 1000/T의 함수로서 전도도의 아레니우스 플롯이다.

[0148] 도 8은 리튬 플레이팅 및 스트리핑 실험을 보여주는 것이다. 본 실험에서, 도 6의 방법에 따라 리튬-함유 가넷 필름을 제조하였다. 필름은 실험 화학식 $Li_7La_3Zr_2O_{12}Al_2O_3$을 특징으로 하였다. 필름을 1150℃에서 6시간 동안 리튬-함유 가넷 세터 플레이트 사이에서 소결시켰다. 소결 후, 필름의 두께는 대략 50 ㎛였고, 환형 형상을 띠었고, 상부 표면적은 대략 0.5 ㎠였다. 0.1 mA/㎠ (5분 동안)로 Li의 초기 플레이팅 단계 후, 이어서, 0.2 mA/㎠ (5분 동안)로 Li의 플레이팅 단계, 및 이어서, 0.4 mA/㎠ (15분 동안)로 Li의 플레이팅 단계 후, 이어서, 2분 동안 개방 회로 전압 (OCV) 단계에 의해 상기 필름을 시험하였다. 이어서, 중간 중간에 30s의 OCV 단계를 포함하면서, 각 극성에서 120s 동안 0.2 mA/㎠로 10회 주기로 단계를 순환하였다. 이어서, 0.4 mA/㎠의 Li의 전체 스트립을 포함하는 최종 단계를 수행하였다. 대칭형 Li|가넷|Li 전지의 DC 시험에서 도 8의 데이터가 관찰되었다.

[0149] 또 다른 실시예에서, 도 6의 방법에 따라 리튬-함유 가넷 필름을 제조하였다. 필름은 실험 화학식 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ·Al_2O_3을 특징으로 하였다. 필름을 1150℃에서 6시간 동안 리튬-함유 가넷 세터 플레이트 사이에서 소결시켰다. 소결 후, 필름의 두께는 대략 50 ㎛였고, 환형 형상을 띠었고, 상부 표면적은 대략 0.5 ㎠였다. 본 개시내용의 Li-함유 세터 플레이트를 사용하여 제조된 Li-함유 가넷 전해질로서, 여기서, 60℃에서의 EIS 플롯의 예를 보여주는 것인 도 9에 제시된 바와 같이 상기 필름을 시험하였다. 본 플롯은 ASR (면적 비저항) = (DC 임피던스 - AC 벌크 임피던스)/2* 면적 = (22 Ω - 14.8 Ω)/2*0.5 ㎠ = 1.8 Ω.㎠라는 것을 입증한다. 본 결과는 본 개시내용의 가넷 세터 플레이트를 사용하여 제조된 Li-함유 가넷 고체 전해질의 임피던스가 놀랍게도 낮다는 것을 나타낸다.

[0150] **세터 성능**

[0151] $Li_7Li_3Zr_2O_{12}Al_2O_3$에 대한 가넷 전구체를 포함하는 그린 필름을 하기와 같이 제조하고, ZrO_2 세터 플레이트, Al_2O_3 세터 플레이트 또는 조성이 $Li_7Li_3Zr_2O_{12}Al_2O_3$인 것을 특징으로 하는 리튬 함유 가넷 세터 플레이트 사이에서 소결시켰다. 도 10 (상단, 파트 A)에 제시된 바와 같이, ZrO_2 세터 플레이트 사이에서 소결된 필름은 가넷 결정 구조를 보유하지 않았고, 이는 상기 가넷 상의 완전한 손실을 입증하였다. 도 10 (중간, 파트 B)에 제시된 바와 같이, Al_2O_3 세터 플레이트 사이에서 소결된 필름은, 비록 가넷과 관련하여 일부 XRD 반사가 관찰되기는 하였지만, 가넷 결정 구조를 보유하지는 않았다. 도 10, 파트 B는 또한 소결 후 일부 비정질 물질이 존재하였다는 것도 보여주는 것이다. 그러나, 도 10 (하단, 파트 C)에 제시된 바와 같이, 조성이 $Li_7Li_3Zr_2O_{12}Al_2O_3$인 것을 특징으로 하는 리튬 함유 가넷 세터 플레이트 사이에서 소결된 필름은 가넷 결정 구조를 보유하지 않았다. 도 10의 파트 A 및 B의 결과는, ZrO_2 세터 또는 Al_2O_3 세터에서와 비교하여 소결 그린 필름에서의 Li에 대한 화학 퍼텐셜 차이로 인한 소결 그린 필름으로부터의 Li의 손실에 기인하는 것일 수 있다.

[0152] **세터 조건**

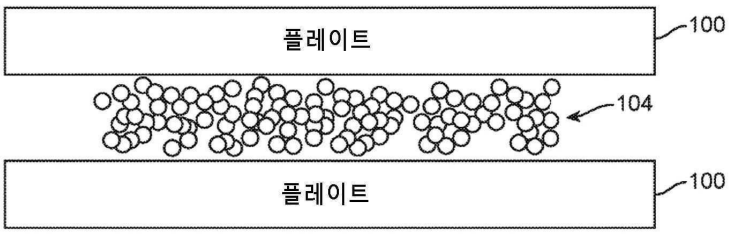
[0153] 문헌 [Ikeda, Y., et al., Journal of Nuclear Materials 97 (1981) 47-58] 및 또한 [Kato, Y, et al. Journal of Nuclear Materials 203 (1993) 27-35]에 기술된 바와 같이, 각종의 리튬 함유 산화물이 측정가능한 Li 증기압을 가진다. 가열되었을 때, 리튬 화합물, 예컨대, Li_2ZrO_3은 휘발될 수 있고, 기체 종, 예컨대, 제한없이, Li(g), LiO(g), Li_2O(g) 및 O_2(g)를 도입할 수 있다. 다른 물질, 예컨대, Li_5AlO_4 또는 $LiAlO_2$, $LiAl_5O_8$ 또한 상기 종을 휘발시킬 수 있다. 본 개시내용에서는 Li-함유 가넷 세터 플레이트를 사용함으로써 상기 종, 예컨대, Li, LiO(g), 또는 Li_2O(g)의 부분압이 1 내지 10^{-5} 파스칼 (Pa) 범위로 유지될 수 있음을 알 수 있다. 일부 예에서, 휘발성 Li 종의 부분압은 1 Pa이다. 일부 예에서, 휘발성 Li 종의 부분압은 10^{-1} Pa이다. 일부 예에서, 휘발성 Li 종의 부분압은 10^{-2} Pa이다. 일부 예에서, 휘발성 Li 종의 부분압은 10^{-3} Pa이다. 일부 예에서, 휘발성 Li 종의 부분압은 10^{-4} Pa이다. 일부 예에서, 휘발성 Li 종의 부분압은 10^{-5} Pa이다. 상기 범위는 소결 그린 필름 중 Li 함량을 유지시키는 데 유용한 것으로 밝혀졌다. 일부 예에서, 본원에서 사용된 세터 플레이트는 소결 오븐 또는 퍼니스 내에서 그 사이의 휘발성 Li 종의 부분압을 유지시킨다.

[0154] 본 개시내용의 실시양태에 관한 상기 기술은 예시 목적으로 제공된 것이며; 이는 완전한 것으로 의도되지 않거나, 또는 특허청구범위를 개시된 정확한 형태로 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 관련 기술분야의 당업자는 상기 개시내용에 비추어 다수의 수정 및 변형이 이루어질 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

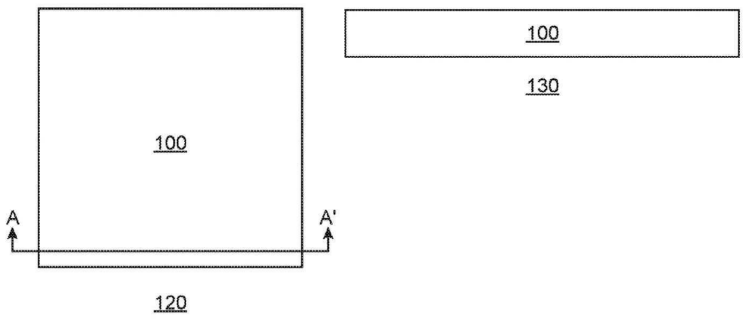
[0155] 본 명세서에서 사용된 언어는 주로 가독성 및 교육용 목적을 위해 선택될 수 있고, 본 발명의 주제를 기술하거나, 또는 제한하기 위한 것으로 선택되지 않을 수 있다. 그러므로, 본 개시내용의 범주는 상기의 상세한 설명에 의해 제한되는 것이 아니라, 본원에 기초한 출원을 쟁점화하는 특허청구범위에 의해 제한되는 것으로 의도된다. 따라서, 본 실시양태의 개시내용은 하기 특허청구범위에 기술되는 본 발명의 범주를 제한하는 것이 아니라, 그를 예시하는 것으로 의도된다.

도면

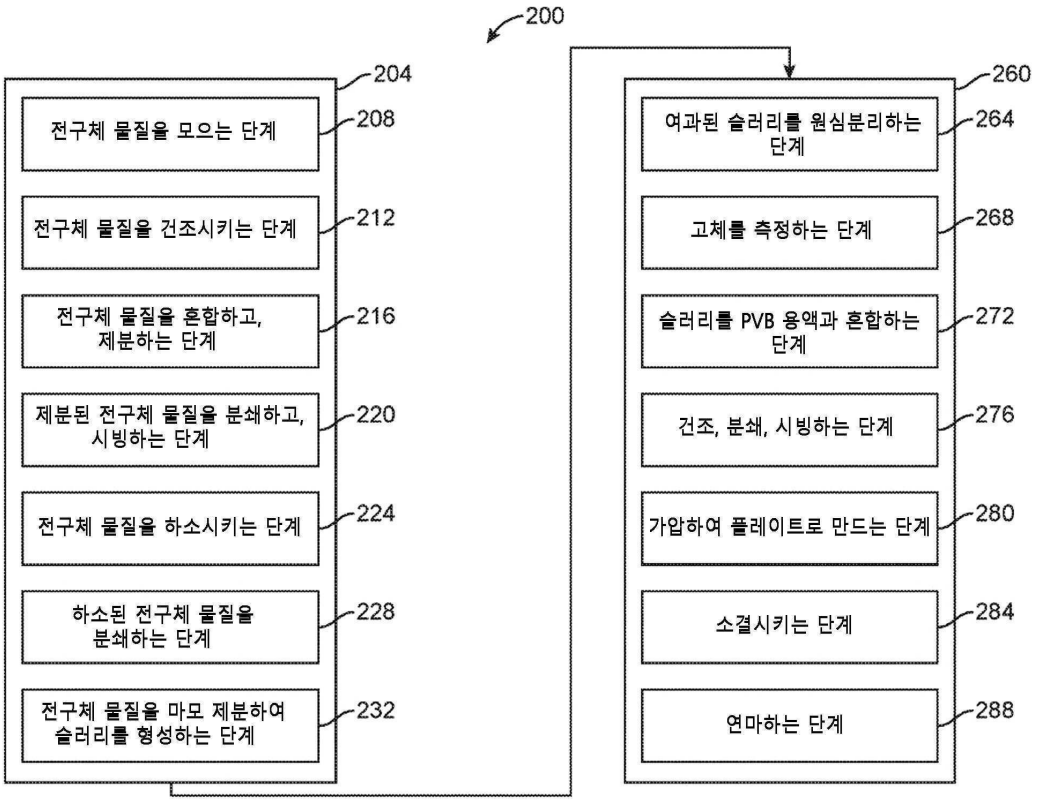
도면1a



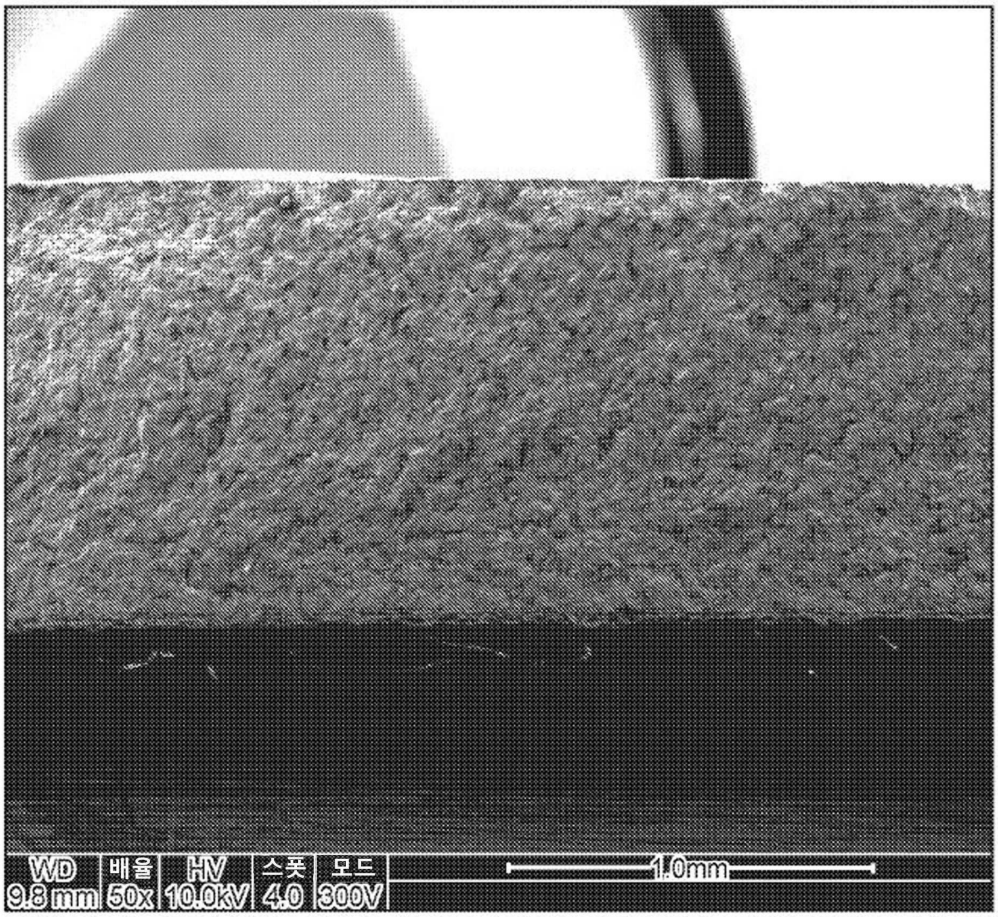
도면1b



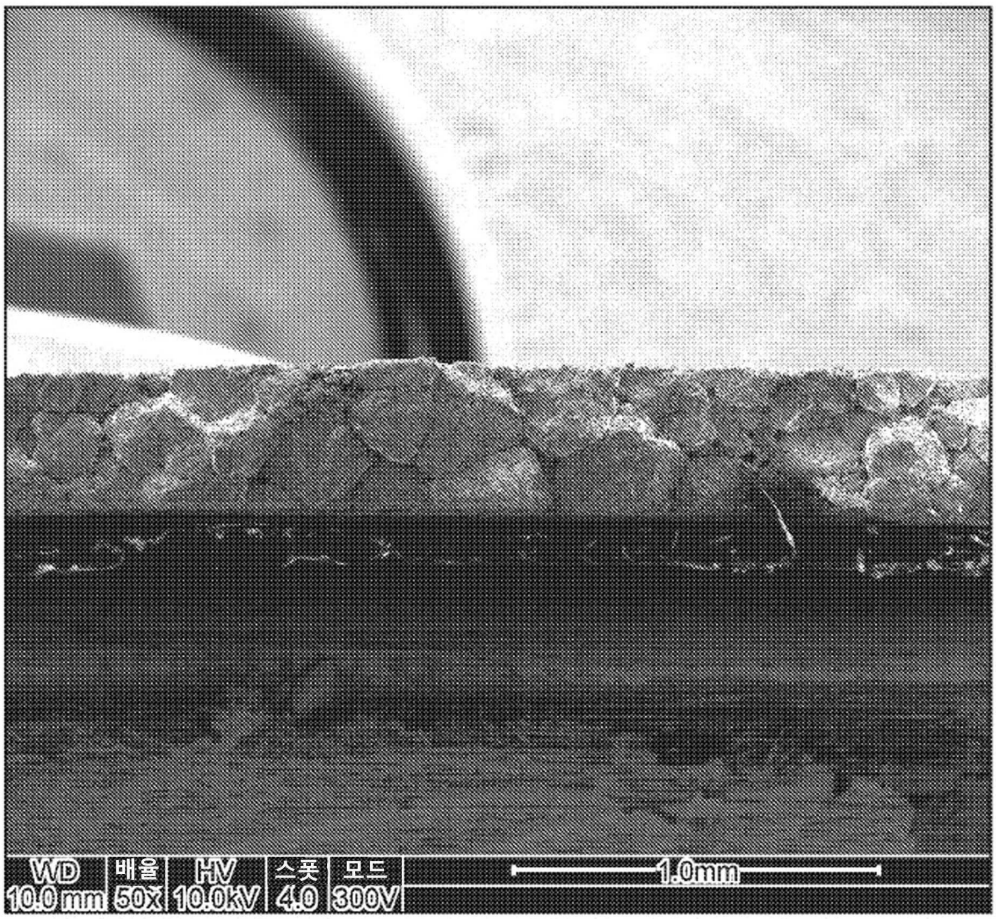
도면2


200
204
전구체 물질을 모으는 단계
208
전구체 물질을 건조시키는 단계
212
전구체 물질을 혼합하고, 제분하는 단계
216
제분된 전구체 물질을 분쇄하고, 시빙하는 단계
220
전구체 물질을 하소시키는 단계
224
하소된 전구체 물질을 분쇄하는 단계
228
전구체 물질을 마모 제분하여 슬러리를 형성하는 단계
232
260
여과된 슬러리를 원심분리하는 단계
264
고체를 측정하는 단계
268
슬러리를 PVB 용액과 혼합하는 단계
272
건조, 분쇄, 시빙하는 단계
276
가압하여 플레이트로 만드는 단계
280
소결시키는 단계
284
연마하는 단계
288

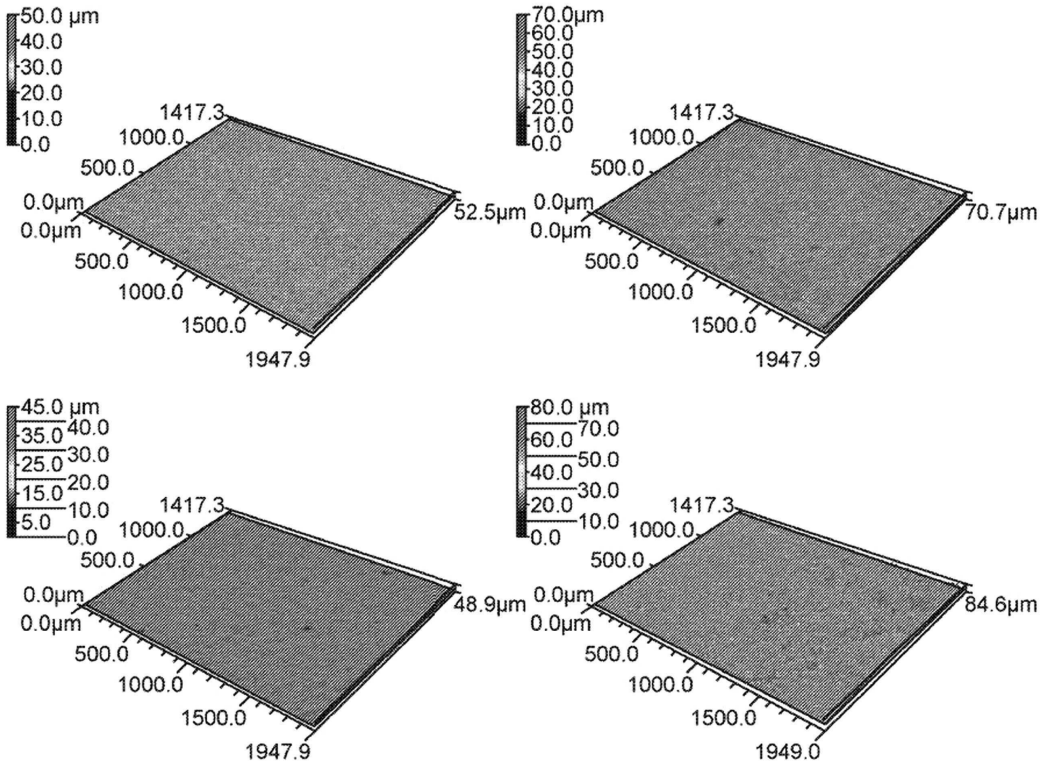
도면3a



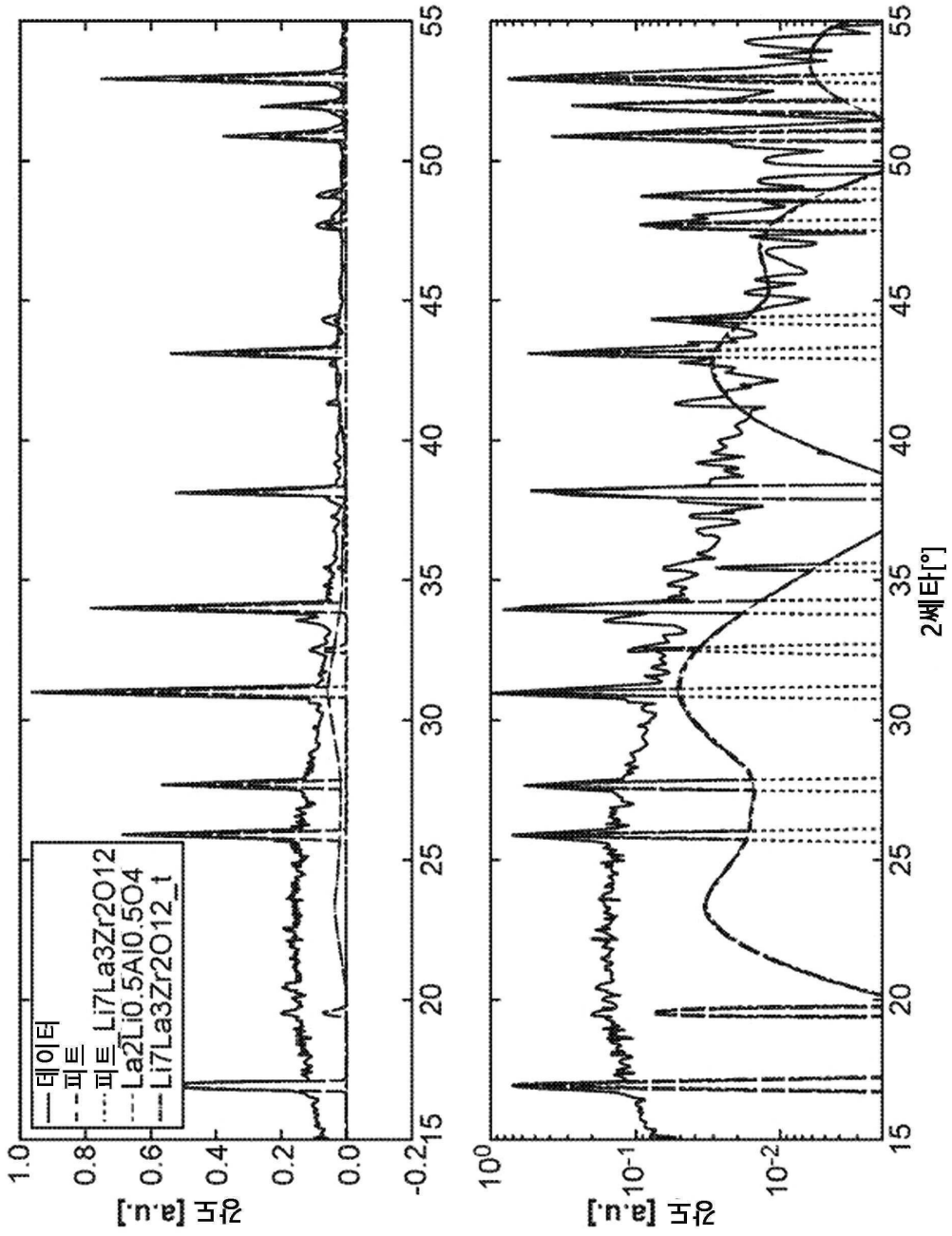
도면3b



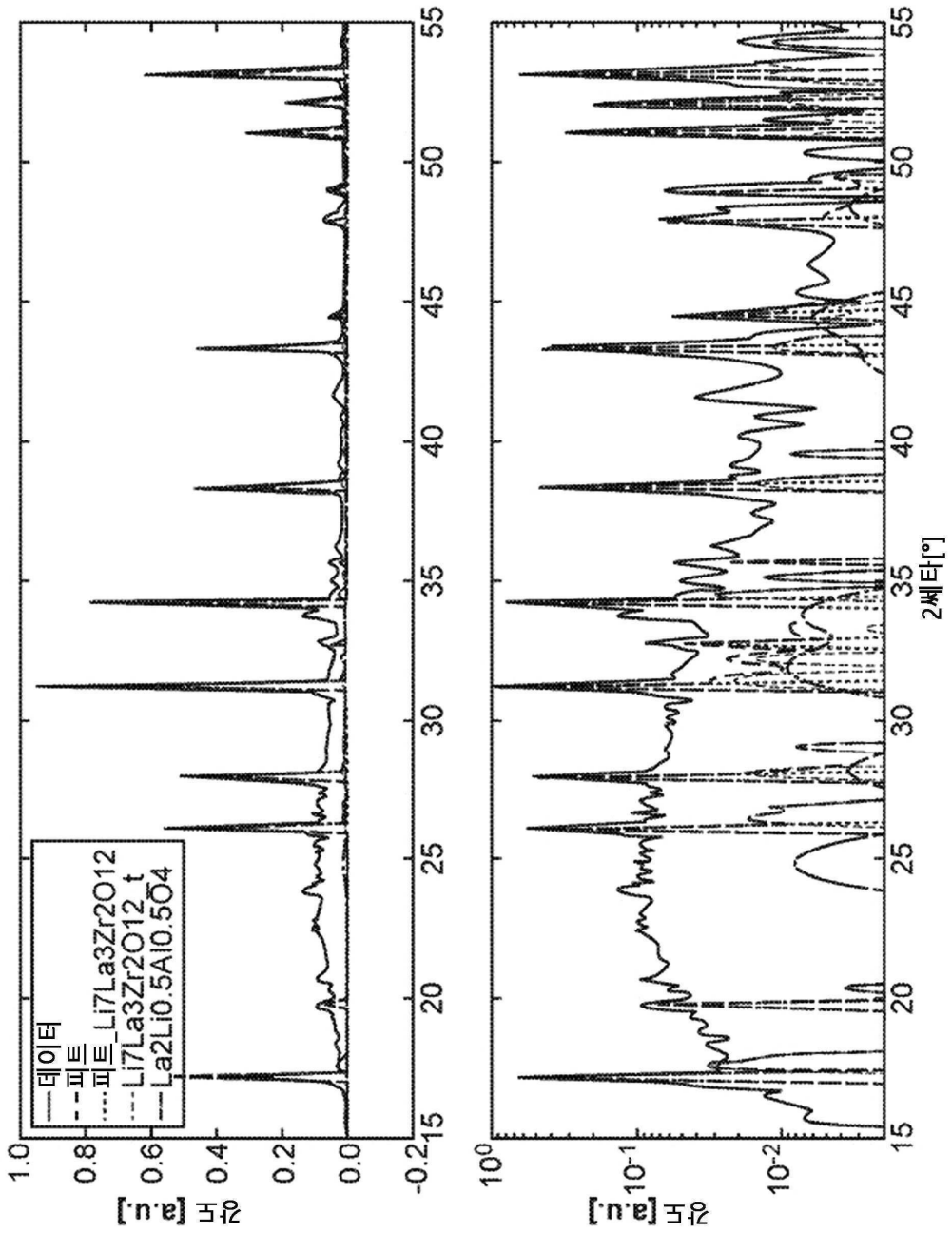
도면4


50.0 μm
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
1417.3
1000.0
500.0
0.0μm
0.0μm
500.0
1000.0
1500.0
1947.9
52.5μm
70.0μm
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
1417.3
1000.0
500.0
0.0μm
0.0μm
500.0
1000.0
1500.0
1947.9
70.7μm
45.0 μm
35.0
40.0
25.0
30.0
15.0
20.0
5.0
10.0
0.0
1417.3
1000.0
500.0
0.0μm
0.0μm
500.0
1000.0
1500.0
1947.9
48.9μm
80.0 μm
60.0
70.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
1417.3
1000.0
500.0
0.0μm
0.0μm
500.0
1000.0
1500.0
1949.0
84.6μm

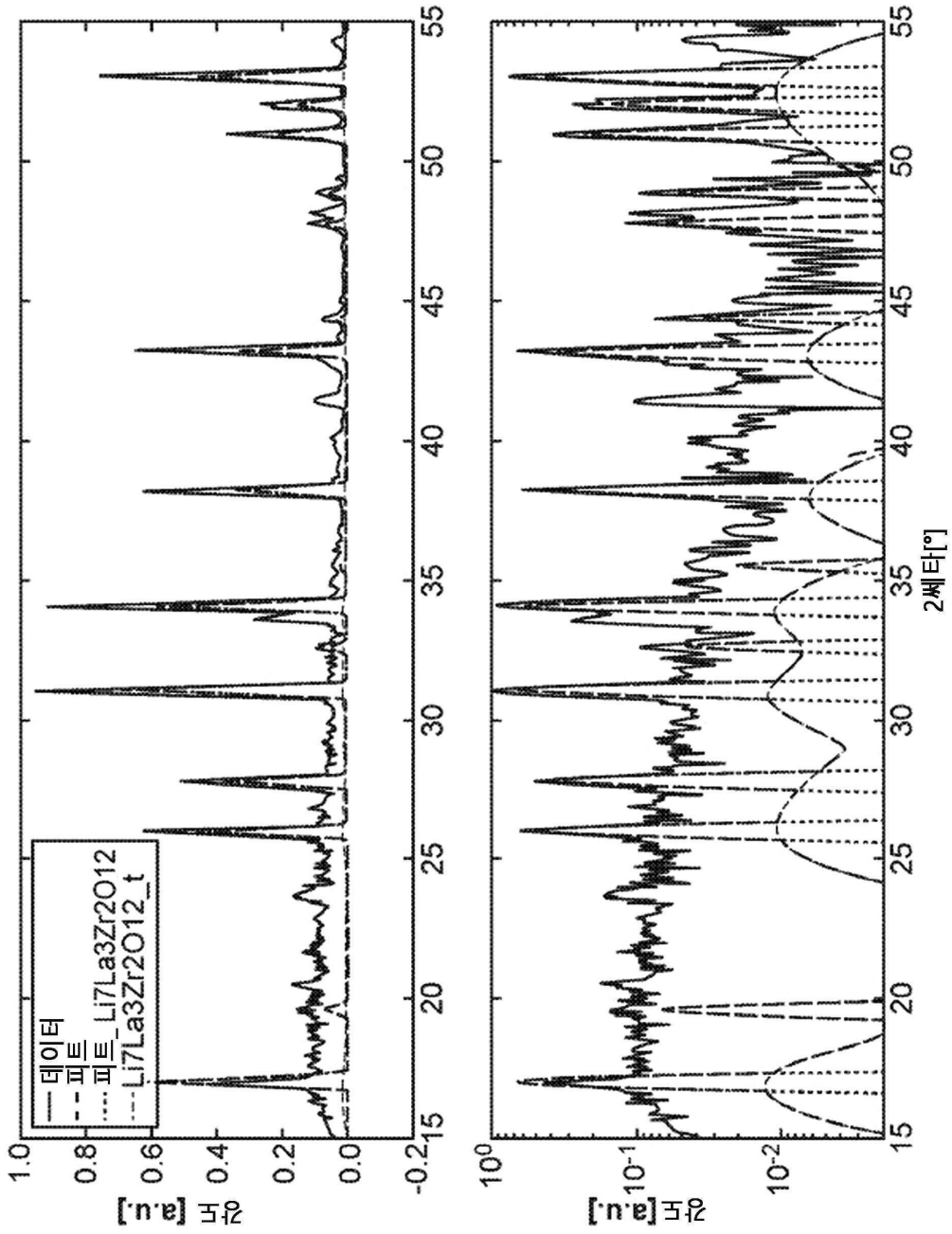
도면5a


데이터
피트
피트 Li7La3Zr2O12
La2Li0.5Al0.5O4
Li7La3Zr2O12_t
강도 [a.u.]
2세타[°]

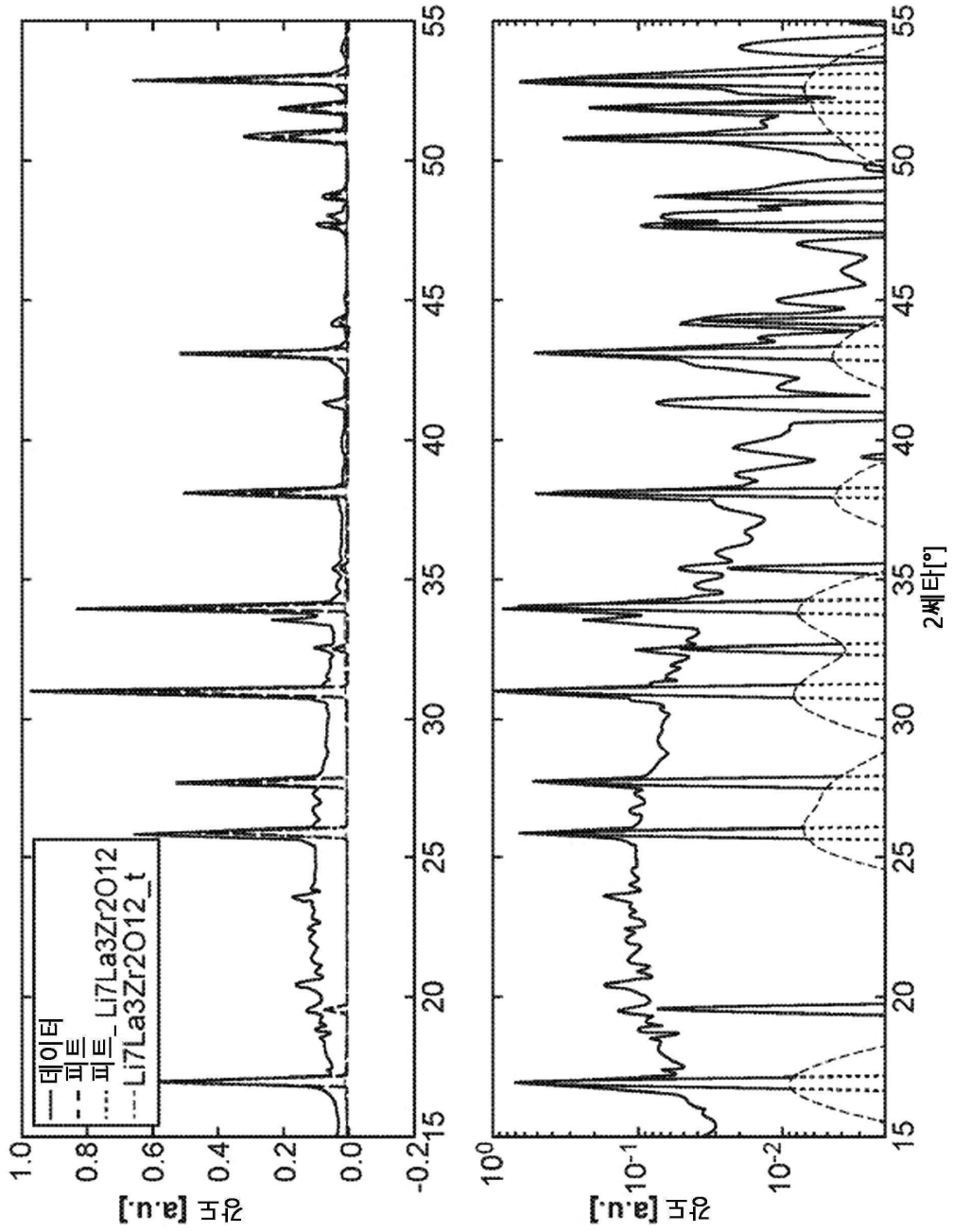
도면5b


데이터
피트
피트_Li7La3Zr2O12
Li7La3Zr2O12_t
La2Li0.5Al0.5O4
강도 [a.u.]
2세타[°]

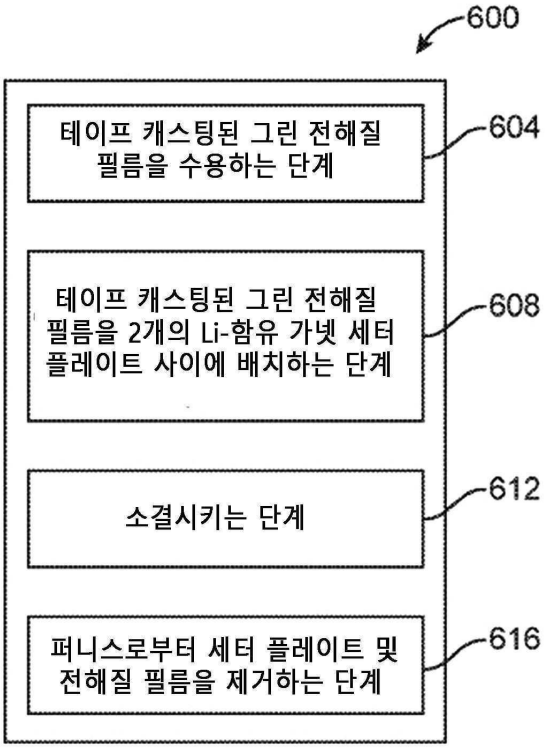
도면5c



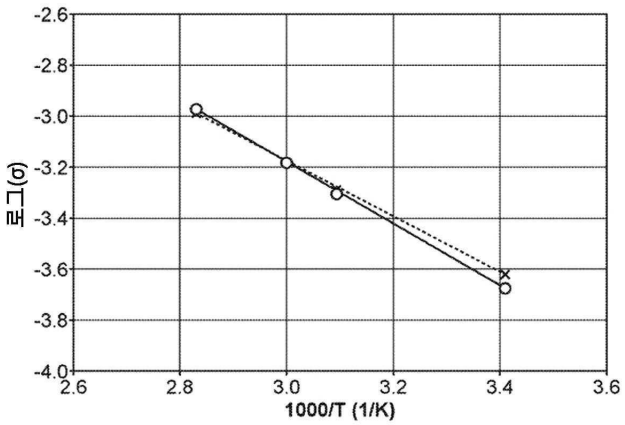
도면5d



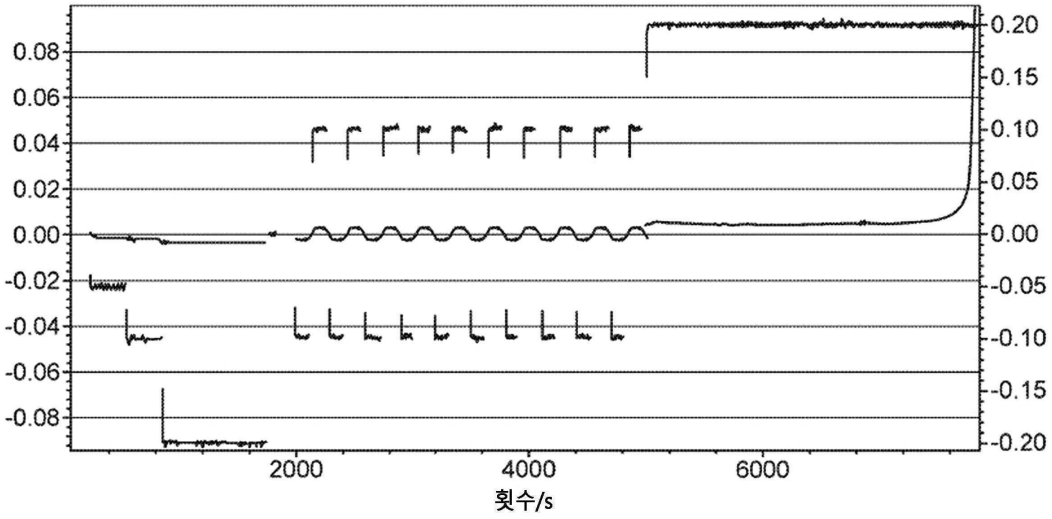
도면6


600
테이프 캐스팅된 그린 전해질 필름을 수용하는 단계
604
테이프 캐스팅된 그린 전해질 필름을 2개의 Li-함유 가넷 세터 플레이트 사이에 배치하는 단계
608
소결시키는 단계
612
퍼니스로부터 세터 플레이트 및 전해질 필름을 제거하는 단계
616

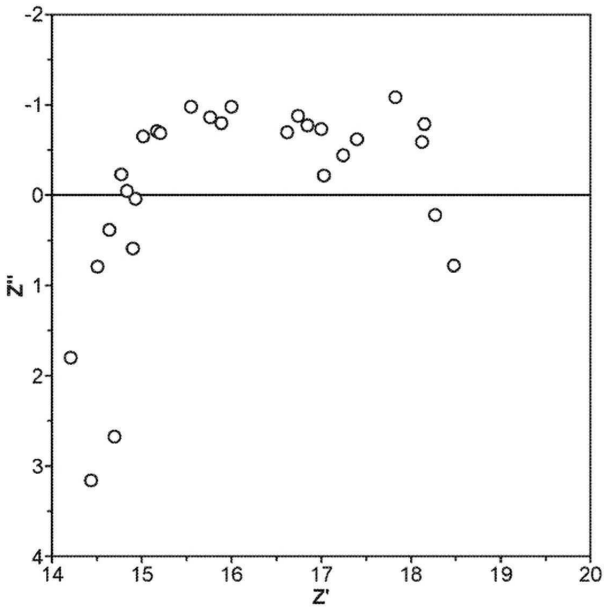
도면7


-2.6
-2.8
-3.0
-3.2
-3.4
-3.6
-3.8
-4.0
log(σ)
2.6
2.8
3.0
3.2
3.4
3.6
1000/T (1/K)

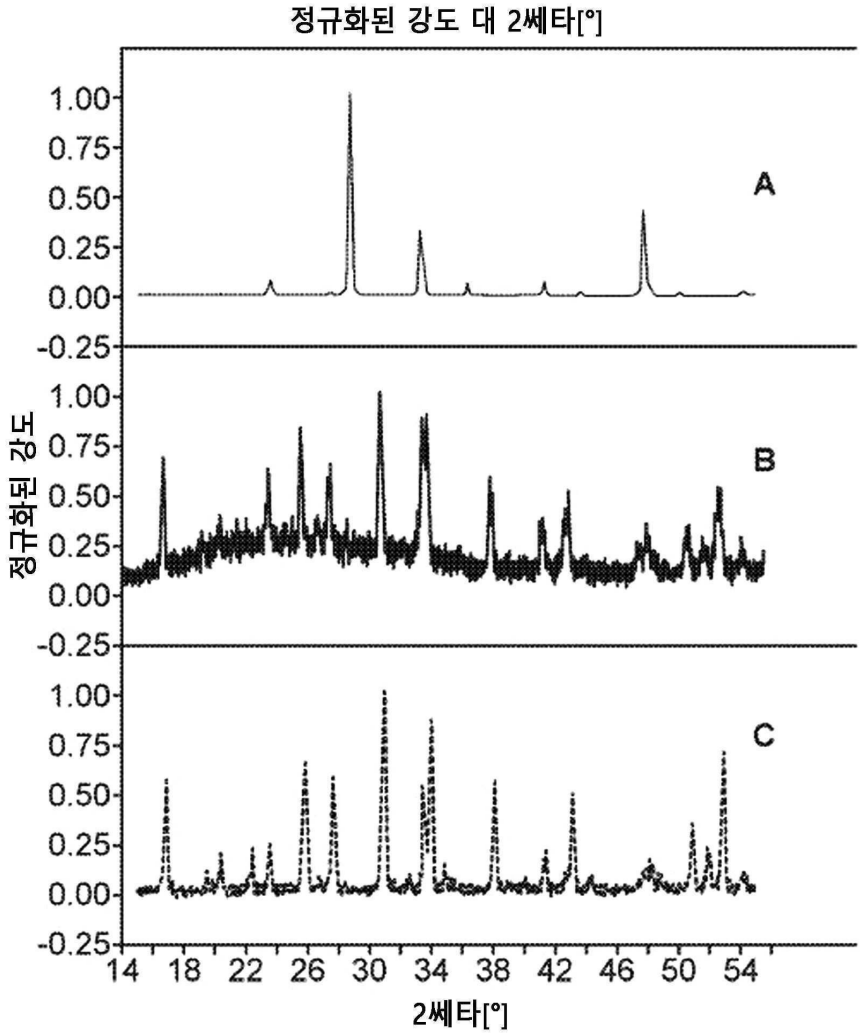
도면8


0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
-0.02
-0.04
-0.06
-0.08
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
-0.05
-0.10
-0.15
-0.20
2000
4000
6000
횟수/s

도면9


-2
-1
0
1
2
3
4
Z''
14
15
16
17
18
19
20
Z'

도면10


정규화된 강도 대 2쎄타[°]
정규화된 강도
2쎄타[°]
A
B
C
1.00
0.75
0.50
0.25
0.00
-0.25
14
18
22
26
30
34
38
42
46
50
54