



등록특허 10-2503085



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월23일  
(11) 등록번호 10-2503085  
(24) 등록일자 2023년02월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 10/0562* (2010.01) *H01M 10/0525*  
(2010.01)  
(52) CPC특허분류  
*H01M 10/0562* (2013.01)  
*H01M 10/0525* (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-7015050  
(22) 출원일자(국제) 2017년11월07일  
심사청구일자 2020년11월05일  
(85) 번역문제출일자 2019년05월24일  
(65) 공개번호 10-2019-0088477  
(43) 공개일자 2019년07월26일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/060421  
(87) 국제공개번호 WO 2018/085847  
국제공개일자 2018년05월11일  
(30) 우선권주장  
62/418,506 2016년11월07일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020130136155 A\*  
WO2016069749 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 13 항

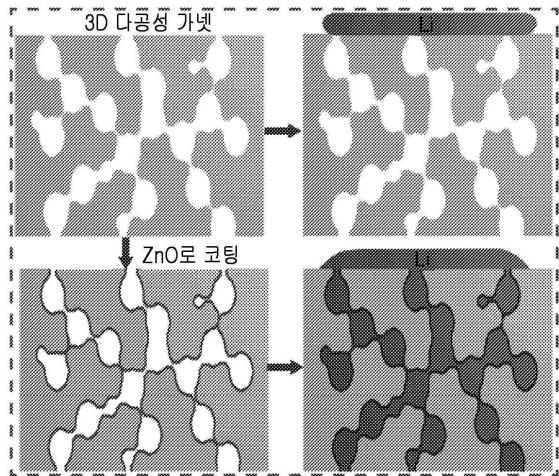
심사관 : 김유희

- (54) 발명의 명칭 리튬 고체 상태 전해질 계면 처리

**(57) 요약**

본 발명은 코팅층을 포함하는 고체 상태 전해질에 관한 것이다. 본 발명은 또한 고체 상태 전해질 재료를 제조하는 방법 및, 배터리 및 다른 전기 화학적 기술에서 고체 상태 전해질 재료를 이용하는 방법에 관한 것이다.

**대 표 도 - 도9**



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0071 (2013.01)

H01M 2300/0094 (2013.01)

(72) 발명자

왕 챕이

미국, 메릴랜드 20740, 칼리지 파크, 9348 체리 힐  
로드 넘버606

공 원후이

미국, 메릴랜드 21029, 클라크스빌, 5902 트럼펫  
사운드 코트

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(a) 애노드(anode) 활성 물질을 함유하도록 구성되는 복수의 세공을 포함하는 고체 상태 전해질(solid state electrolyte, SSE)로서, SSE가 가넷 구조(garnet structure)의 리튬-함유 SSE인, 고체 상태 전해질; 및,

(b) ZnO의 코팅층

을 포함하는 고체 상태 전해질 재료로서,

코팅층이 세공의 표면을 피복하며, 코팅층이 SSE 재료와 애노드 활성 물질 간의 접촉을 증가시키는, 고체 상태 전해질 재료.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 고체 상태 전해질이 화학식 (I)을 갖는 것인, 고체 상태 전해질 재료:



상기 식에서,

A는 4 내지 8;

B는 1.5 내지 4;

C는 0 내지 2;

D는 0 내지 2;

E는 0 내지 2;

F는 10 내지 13;

L은 Y 또는 La;

G는 Al, Mo, W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 또는 Ta; 및

J는 Al, Mo, W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 또는 Ta이고;

여기서 G 및 J는 상이하다.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

L은 La;

G는 Ca; 및

J는 Ta인, 고체 상태 전해질 재료.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, SSE가  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 인, 고체 상태 전해질 재료.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 코팅층의 두께가 1 nm 내지 100 nm인, 고체 상태 전해질 재료.

### 청구항 8

삭제

### 청구항 9

삭제

### 청구항 10

삭제

### 청구항 11

삭제

### 청구항 12

제1항 및 제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 코팅층에 의한 SSE의 표면 회복률이 80% 내지 100%인, 고체 상태 전해질 재료.

### 청구항 13

고체 상태 셀로서,

캐소드(cathode) 활성 물질층;

애노드 활성 물질층; 및

제1항 및 제4항 내지 제7항 중 어느 한 항의 고체 상태 전해질 재료를 포함하는, 고체 상태 셀.

### 청구항 14

제1항 및 제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 고체 상태 전해질 재료가  $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$  내지  $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이의 표면 계면 저항을 갖는 것인, 고체 상태 전해질 재료.

### 청구항 15

제1항의 고체 상태 전해질 재료를 제조하는 방법으로서,

(a) 고체 상태 전해질 상에 코팅층을 도포하는 단계; 및

(b) 코팅층을 가열하여 고체 상태 전해질 재료를 제조하는 단계

를 포함하는, 방법.

### 청구항 16

제15항에 있어서, 단계 (a)가 원자층 침착(ALD), 플라즈마-강화 ALD, 화학적 기상 침착(CVD), 저압 CVD, 플라즈마-강화 CVD, 물리적 기상 침착(PVD), 에피택시(epitaxy) 공정, 전기 화학적 도금 공정, 무전해 침착, 용액 공정(solution process), 또는 이들의 조합을 이용하여 코팅층을 도포하는 것을 포함하는, 방법.

### 청구항 17

제16항에 있어서, 단계 (a)가 원자층 침착 또는 용액 공정을 이용하여 코팅층을 도포하는 것을 포함하는, 방법.

### 청구항 18

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로

(c) 단계 (b) 후에 코팅층을 어닐링(annealing)하는 단계  
를 포함하는, 방법.

**청구항 19**

제1항 및 제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 코팅층에 의한 SSE의 표면 피복률이 40% 내지 100%인, 고체 상태 전해질 재료.

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

**청구항 25**

삭제

**청구항 26**

삭제

**청구항 27**

삭제

**청구항 28**

삭제

**청구항 29**

삭제

**청구항 30**

삭제

**청구항 31**

삭제

**청구항 32**

삭제

**청구항 33**

삭제

## 청구항 34

삭제

## 청구항 35

삭제

**발명의 설명****기술 분야****[0001] 연방 후원 연구 또는 개발에 관한 진술**

본 발명은 미국 항공 우주국(NASA)에 의해 수여된 NNC16CA03C에 따른 정부의 지원으로 이루어진 것이다. 정부는 본 발명에 대해 특정 권리를 갖는다.

**[0003] 발명의 분야**

본 발명은 코팅층을 포함하는 고체 상태 전해질(solid state electrolyte, SSE)에 관한 것이다. 본 발명은 또한 고체 상태 전해질 재료를 제조하는 방법 및, 배터리 및 다른 전기 화학적 기술에서 고체 상태 전해질 재료를 이용하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

**[0005]** 높은 에너지 밀도를 갖는 안전한 배터리를 개발하는 것은 에너지 저장 연구자들에게 가장 매력적인 목표 중 하나이다. 리튬(Li) 금속의 높은 이론적 비용량(specific capacity)과 고체 상태 전해질(SSE)의 불연성(non-flammability)은 고체 상태 Li 금속 배터리를 이러한 목표를 달성하기 위한 유망한 옵션으로 만든다. 액체에서 고체 상태 전해질로 전환하려면, Li 금속과 SSE 사이의 불량한 고체-고체 접촉(contact)으로 인한 높은 계면 저항이 해결되어야 한다.

**[0006]** 리튬-이온 배터리는 지난 20년 간 다양하게 응용되어 널리 사용되어 왔다. 휴대용 전자 장치 및 전기 자동차의 급속한 발전에 따라, 안전하고 높은 에너지 밀도를 갖는 배터리에 대한 수요가 증가해 왔다. 리튬 금속의 높은 이론적 비용량(3.86 Ah/g) 및 낮은 환원 전위(-3.05 V)로 인해, 애노드(anode)로 리튬 금속을 사용하는 것은 배터리의 에너지 밀도를 증가시키는 멋진 방법이다. 그러나, 리튬 수지상 결정(lithium dendrite)의 성장은 배터리 성능의 저하로 이어질 수 있고, 특히 가연성 유기 액체 전해질이 사용되는 경우, 안전 문제를 야기할 수 있다. 최근에는, 전류 밀도를 낮추기 위한 3D 구조의 접전 장치(current collector) 사용(Zheng, G., et al., *Nat. Nanotechnol.* 8:618-623 (2014)), 보호층을 형성하기 위한 전해질과 첨가제의 혼합(S.S. Zhang, *J. Power Sources* 162:1379-1394 (2006)), 및 수지상 결정(dendrite)을 차단하기 위한 개질된 분리막(modified separator)의 가공(Luo, W., et al., *Nano Lett.* 15:6149-6154 (2015))과 같이, 리튬 금속 배터리의 수지상 결정 과정을 해결하기 위한 많은 전략들이 개발되었다. 이러한 전략들이 리튬 수지상 결정과 관련된 몇 가지 과제를 해결해 왔지만, 수지상 리튬(dendritic lithium)의 성장은 필연적 문제로 남아 있으며, 가연성 액체 전해질은 여전히 안전 문제가 존재한다.

**[0007]** 고체 상태 전해질은 다른 전해질로 인한 안전성 및 성능 문제 없이 실용적인 Li 금속 배터리를 얻기 위한 기본 전략이다. 고체 상태 전해질은 유기 액체 대응물과 비교하여 리튬 수지상 결정의 성장을 기계적으로 차단하는 능력과 이의 불연성 때문에 주목된다.  $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$  (LIPON),  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ ,  $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$  (LGPS),  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}$  (LATP), 페로브스카이트 리튬 란타넘 티탄산염(perovskite lithium lanthanum titanate, LLTO), 및 가넷-형 Li-이온 도체 LLMO(garnet-type Li-ion conductor LLMO) ( $M = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}$ )를 포함한 많은 SSE가 연구되어 왔다. 이러한 SSE 중에서, 입방정계 가넷 상(cubic garnet phase) 고체 상태 전해질은 이의 높은 이온 전도성( $10^{-4} - 10^{-3} \text{ S/cm}$ ), 리튬 금속에 대한 이의 안정성 및 이의 광범위한 전기 화학적 전위 범위로 인해 많은 관심을 불러 일으켰다. 가넷 고체 상태 배터리의 과제는 용융 리튬(molten lithium)에 대한 가넷 SSE의 불량한 습윤성으로 인한 높은 계면 임피던스(impedance)이며, 이는 가넷 SSE와 리튬 사이의 접촉 불량을 일으키고 큰 분극 및 계면을 통한 불균일한 이온 흐름을 야기한다. 계면을 개질하기 위해, 기계적 압력을 가하고(Cheng,

L., et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7:2073–2081 (2015)), 베퍼층(buffer layer)으로서 중합체 전해질(polymer electrolyte)을 사용하고(Zhou, W., et al., *J. Am. Chem. Soc.* 138:9385–9388 (2016)), 낮은 전류밀도에서 예비-활성 사이클링을 수행하는 것(Sharafi, A., et al., *J. Power Sources* 302:135–139 (2016))과 같은 여러 방법이 사용되어 왔다. 이러한 방법들이 어느 정도 계면 저항을 감소시켜 왔으나, 가넷 SSE와 리튬금속 사이의 습윤성에 관한 근본적 문제를 해결하기 위한 추가 연구가 필요하다.

[0008] 근본적으로, 용융 Li 금속과 가넷 펠렛(garnet pellet) 사이의 불량한 습윤은 표면 에너지의 차이가 크기 때문이다. 액체 금속과 세라믹 기판(ceramic substrate) 사이의 이러한 습윤 문제는 금속 매트릭스 복합체(metal matrix composite)의 브레이징(brazing) 및 제작에 의한 금속-세라믹 접합(joining)과 같은 다수의 응용을 위해 광범위하게 연구되어 왔다[참조: Xiao, P., et al., *Acta Mater.* 44:307 (1996); Drevet, B., et al., *J. Mater. Sci.* 47:8247 (2012); 및 Klein, R., et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 25:1757 (2005)]. 최근에는, 고체 상태 Li 금속 배터리가 증가하면서, 금속-세라믹 접촉은 높은 에너지 밀도 및 안전한 에너지 저장 장치의 개발을 위한 중요한 과제가 되어 왔다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 리튬 금속 애노드가 직면한 또 다른 과제는 사이클링 동안의 부피 변화이다. 이 효과를 극복하기 위한 잠재적으로 효과적인 한 가지 전략은 리튬 금속 애노드(anode)의 호스트(host) 역할을 하는 3D 다공성 구조의 적용이다. 이러한 목적을 위해, 가넷 가넷 SSE가 다공성/고밀도 이중층 구조를 형성하도록 가공된다면, 다공성 층은 전해질 및 분리막의 역할을 할 수 있다. 게다가, SSE의 3D 다공성 구조는 전극 재료와의 접촉 면적을 증가시킬 수 있고, 계면 저항 및 비전류 밀도(specific current density)를 더욱 낮출 수 있다. 그러나, 다공성 구조의 높은 비틀림(tortuosity) 때문에, 용융 리튬 금속은 세공(pore)에 침투하기 위해 더 많은 표면 장력을 극복할 필요가 있다. 그러므로, 리튬 금속에 대한 가넷 SSE의 표면 습윤성을 향상시키는 방법을 개발하는 것이 강하게 요구된다.

[0010] 고체 상태 Li 금속 배터리에 기초한 가넷의 응용을 위한 또 다른 과제는 가넷 SSE와 전극 재료 사이의 불량한 계면 접촉이다. 일반적으로 Li 금속 호일(Li metal foil)과 가넷 펠렛 사이의 직접적인 접촉은 접촉 불량 및 큰 계면 저항의 원인이 된다. 중합체 계면을 추가하거나 압력을 가함으로써, Li 및 가넷 계면은 약간 개선될 수 있지만, 여전히 높은 저항을 나타낸다[참조: Tao, X., et al., *Nano. Lett.* 17:2967 (2017)]. 또한 가넷 기판에 대한 용융 Li의 불량한 습윤성은 가넷 SSE에 Li 금속을 직접 코팅하는 것을 불가능하게 한다.

[0011] 고체 상태 전해질과 전극 재료 사이의 계면 접촉을 증가시킬 필요가 있다. 따라서, Li 금속 배터리와 함께 사용하기 위한 개선된 고체 상태 전해질이 필요하다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은

[0013] (a) 고체 상태 전해질(SSE); 및

[0014] (b) 코팅층을 포함하는 고체 상태 전해질 재료로서, 코팅층이 금속, 금속 산화물, 또는 금속 합금인, 고체 상태 전해질 재료를 제공한다.

[0015] 몇몇 구현예에서, 코팅층에 의한 고체 상태 전해질의 표면 피복률(surface coverage)은 약 40%과 약 100% 사이이다.

[0016] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질은 리튬-함유 SSE, 나트륨-함유 SSE, 또는 마그네슘-함유 SSE이다.

[0017] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질은 리튬-함유 SSE이다.

[0018] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질은 가넷 구조(garnet structure)의 리튬-함유 SEE이다.

[0019] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질은 화학식 I을 갖는다:

[0020]  $\text{Li}_A\text{L}_B\text{G}_C\text{J}_D\text{Zr}_E\text{O}_F$  (I)

[0021] 상기 식에서,

- [0022] A는 4 내지 8;
- [0023] B는 1.5 내지 4;
- [0024] C는 0 내지 2;
- [0025] D는 0 내지 2;
- [0026] E는 0 내지 2;
- [0027] F는 10 내지 13;
- [0028] L은 Y 또는 La;
- [0029] G는 Al, W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 또는 Ta; 및
- [0030] J는 Al, Mo, W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 또는 Ta 이고;
- [0031] 여기서 G 및 J는 상이하다.
- [0032] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질은  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaNb}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_{6.4}\text{Y}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TaZrO}_{12}$ ,  $\text{Li}_{6.7}\text{BaLa}_2\text{Nb}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Ta}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ , 및  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0033] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질은  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 이다.
- [0034] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질의 두께는 약 1  $\mu\text{m}$ 와 약 100  $\mu\text{m}$  사이이다.
- [0035] 몇몇 구현예에서, 코팅층의 두께는 약 1 nm와 약 100 nm 사이이다.
- [0036] 몇몇 구현예에서, 코팅층은 금속이다.
- [0037] 몇몇 구현예에서, 코팅층은 Zn, Sn, Al, Si, Ge, Ga, Cu, Fe, Ti, Ni, Mg, Sb, Bi, Au, Ag, 및 In으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속이다.
- [0038] 몇몇 구현예에서, 코팅층은 금속 산화물이다.
- [0039] 몇몇 구현예에서, 코팅층은 Zn, Sn, Al, Si, Ge, Ga, Cu, Fe, Ti, Ni, Mg, Sb, Bi, Au, Ag, 및 In으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 산화물이다.
- [0040] 몇몇 구현예에서, 코팅층은  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GaO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ ,  $\text{CoO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ , 및  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 산화물이다.
- [0041] 몇몇 구현예에서, 코팅층은 금속 합금이다.
- [0042] 몇몇 구현예에서, 코팅층은 Li 및 Li와 합금할 수 있는 금속을 포함하는, 금속 합금이다.
- [0043] 몇몇 구현예에서, Li와 합금할 수 있는 금속은 Zn, Sn, Al, Si, Ge, Ga, Cu, Fe, Ti, Ni, Mg, Sb, Bi, Au, Ag, In, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0044] 몇몇 구현예에서, 코팅층은 Na 및 Na와 합금할 수 있는 금속을 포함하는, 금속 합금이다.
- [0045] 몇몇 구현예에서, Na와 합금할 수 있는 금속은 Zn, Sn, Al, Si, Ge, Ga, Cu, Fe, Ti, Ni, Mg, Sb, Bi, Au, Ag, In, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0046] 몇몇 구현예에서, 금속 산화물은  $\text{ZnO}$ 이다.
- [0047] 몇몇 구현예에서, 코팅층에 의한 고체 전해질의 표면 피복률은 약 60%와 약 100% 사이이다.
- [0048] 몇몇 구현예에서, 코팅층에 의한 고체 전해질의 표면 피복률은 약 80%와 약 100% 사이이다.
- [0049] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질 재료는 약  $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이의 표면 저항을 갖는다.

- [0050] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질 재료는 약  $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $800 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이의 표면 계면 저항을 갖는다.
- [0051] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질 재료는 약  $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $400 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이의 표면 계면 저항을 갖는다.
- [0052] 본 발명은
- [0053] (a) 캐소드(cathode) 활성 물질층;
- [0054] (b) 애노드(anode) 활성 물질층; 및
- [0055] (c) 고체 상태 전해질 재료를 포함하는, 고체 상태 배터리를 제공한다.
- [0056] 본 발명은
- [0057] (a) 고체 상태 전해질 상에 코팅층을 도포하는 단계; 및
- [0058] (b) (a)의 화합물을 가열하여 고체 상태 전해질 재료를 제조하는 단계를 포함하는, 고체 상태 전해질 재료를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0059] 몇몇 구현예에서, (a)의 도포하는 단계는 원자층 증착(ALD), 플라즈마-강화ALD, 화학적 기상 증착(CVD), 저압 CVD, 플라즈마-강화 CVD, 물리적 기상 증착(PVD), 에피택시(epitaxy) 공정, 전기 화학적 도금 공정, 무전해 증착, 용액 공정(solution process), 또는 이들의 조합을 이용한다.
- [0060] 몇몇 구현예에서, (a)의 도포하는 단계는 원자층 증착 또는 용액 공정을 이용한다.
- [0061] 몇몇 구현예에서, (b)의 가열하는 단계는 약  $50^\circ\text{C}$ 와 약  $300^\circ\text{C}$  사이의 온도에서 수행된다.
- [0062] 몇몇 구현예에서, (b)의 가열하는 단계는 약  $75^\circ\text{C}$ 와 약  $125^\circ\text{C}$  사이의 온도에서 수행된다.
- [0063] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질 재료를 제조하는 방법은
- [0064] (c) (b)의 화합물을 어닐링(annealing)하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0065] 몇몇 구현예에서, (c)의 어닐링하는 단계는 약  $100^\circ\text{C}$ 와 약  $1000^\circ\text{C}$  사이의 온도에서 수행된다.
- [0066] 몇몇 구현예에서, (c)의 어닐링하는 단계는 약  $400^\circ\text{C}$ 와 약  $600^\circ\text{C}$  사이의 온도에서 수행된다.

### 도면의 간단한 설명

[0067] 본원에 포함되고 명세서의 일부를 형성하는 첨부 도면은 본 발명의 하나 이상의 구현예를 나타내고, 상세한 설명과 함께, 본 발명의 원리를 설명하는 역할을 하며 관련 기술 분야의 당업자가 본 발명을 제조하고 사용하는 것을 가능하게 한다. 다음의 도면은 단지 예시로서 주어지는 것이며, 따라서 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것이 아니다.

도 1a는 용융 리튬으로 습윤된 오염되지 않은(pristine) 가넷(좌측)과 용융 리튬으로 습윤된, 표면이 코팅된 가넷(우측)의 개략도이다. 오염되지 않은 가넷의 개략도는 큰 접촉각(contact angle)을 보여주며 표면이 코팅된 가넷의 개략도는 표면을 처리한 가넷에서의 개선된 습윤성을 보여준다.

도 1b는 가넷 고체 상태 전해질의 ZnO로 코팅된 표면에서의 용융 리튬의 습윤 과정에 관한 개략도이다. 개략도에서, 용융 리튬은 ZnO 층으로 확산되어 Li-Zn 합금을 형성하고 가넷의 표면을 습윤시킨다.

도 2a는  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  고체 상태 전해질에서의 ZnO 코팅의 주사 전자 현미경(SEM) 단면 이미지이다. 삽입된 그림은 고체 상태 전자의 고배율 SEM 단면 이미지이다.

도 2b는 원자층 증착(ALD)을 이용하여 50 nm ZnO 층으로 코팅된  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  고체 상태 전해질의 원소 맵핑(elemental mapping)을 보여준다.

도 3은 가넷 표면 상의 ZnO 코팅층에 따른 리튬 확산 과정의 개략도이다.

도 4a는 리튬 확산 과정 후, 리튬으로 습윤된 ZnO로 코팅된,  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  고체 상태 전해질의 상부면 디지털 이미지이다. 전해질의 중간 부분은 더 밝아 보이고 내부의 흰 가넷 색이 노출된 후에 광택이 났다. 어두운 영역은 광택이 나지 않았고 이는 리튬이 전해질 펠렛의 부피를 통과하는 대신에 가장자리를 따라 뒷면으

로 확산되었음을 나타낸다.

도 4b는 리튬 확산 과정 후, 리튬으로 습윤된 ZnO로 코팅된,  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  고체 상태 전해질의 뒷면 디지털 이미지이다.

도 4c는 리튬 확산 과정 후, 리튬으로 습윤된 ZnO로 코팅된,  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  고체 상태 전해질의 SEM 단면 이미지이다.

도 5a는 약 250 °C에서 충분한 용융 리튬을 이용한, ZnO와 용융 리튬 사이의 0분, 3분, 6분, 및 10분 반응의 사진이다.

도 5b는 약 250 °C에서 제한된 양의 용융 리튬을 이용한, ZnO와 용융 리튬 사이의 0초, 20초, 40초 및 60초 반응의 사진이다.

도 6a는 온도 및 아연의 원자 백분율 함수로서의 Li-Zn 상태도이다.

도 6b는 ZnO 및 충분한 양(밝은 색)과 제한된 양(어두운 색)을 이용한 용융 리튬의 반응 생산물로부터의 X-선 회절 패턴이다.

도 7a는 ZnO 표면 코팅이 없는 Li | 가넷 | Li 대칭 셀(symmetric cell)과 230 °C에서 30분 동안 그리고 300 °C에서 30분 동안 가열된 ZnO 표면 코팅이 있는 Li | 가넷 | Li 대칭 셀의 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)이다.

도 7b는 300 °C로 가열된 ZnO 표면 코팅이 있는 Li | 가넷 | Li 대칭 셀의, 0.1 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 진행된 박리-도금 테스트 전과 후의 나이퀴스트 선도이다.

도 8은 0.1 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 진행된 박리-도금 테스트 동안의 Li | 가넷 | Li 대칭 셀의 전압 대 시간의 선 그래프이다.

도 9는 표면 개질이 있거나 없는 다공성 고체 상태 전해질 가넷 속으로의 리튬 침투의 개략도이다.

도 10a는 60 내지 70%의 다공률(porosity)을 갖는 오염되지 않은  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  고체 상태 전해질의 SEM 단면 이미지이다.

도 10b는 60 내지 70%의 다공률을 갖는 리튬이 침투된  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  고체 상태 전해질의 SEM 단면 이미지이다.

도 11a는 용액 공정(solution processing)을 이용하여 등각의 ZnO 표면층으로 코팅된  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  고체 상태 전해질의 SEM 단면 이미지이다.

도 11b는 용액 공정을 이용하여 등각의 ZnO 표면층으로 코팅된, 리튬이 침투된  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  고체 상태 전해질의 SEM 단면 이미지이다. 도 11b에 도시된 바와 같이 거의 모든 세공이 리튬 금속으로 채워져 있다. 삽입된 그림은 리튬 금속 영역이 과선으로 표시되어 있는, 고배율 SEM 단면 이미지를 나타낸다.

도 12는  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  고체 상태 전해질과 표준  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  상태의 X-선 회절 패턴이다.

도 13은  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  고체 상태 전해질의 SEM 단면 이미지이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] 본원에 사용된, 단수 용어 "하나("a")" 및 "그("the")"는 언어 및/또는 문맥이 명백히 다르게 나타내지 않는 한, "하나 이상" 및 "적어도 하나"와 동의어이며 서로 교환하여 사용될 수 있다. 본원에 사용된, 용어 "포함하는(comprising)"은 함유하는(including), ~로 구성된(made up of), 및 ~로 이루어진(composed of)을 의미한다.

[0069] 양, 물질의 비율, 물질의 물리적 특성, 및/또는 용도를 나타내는 본 설명에서의 모든 숫자는 명시적으로 다르게 나타낸 경우를 제외하고는, 단어 "약"에 의해 수정된 것으로 이해되어야 한다. 본원에 사용된 용어 "약"은 열거된 수 ±10%를 포함한다. 따라서, "약 10"은 9 내지 11을 의미한다.

[0070] 본원에 사용된 용어 "금속 화합물"은, 알칼리 금속(예: Li, Na), 알칼리 토금속(예: Mg, Ca), 전이 금속(예: Fe, Zn), 또는 전이후 금속(예: Al, Sn)으로부터의 임의의 금속을 지칭한다. 몇몇 구현예에서, 금속 화합물은

Li, Na, K, Mg, 또는 Al이다.

[0071] 본원에 사용된 용어 "금속 염"은, 용매에 의해 금속 이온 및 상응하는 음이온으로 해리될 수 있는 임의의 화합물을 지칭한다.

[0072] 용액의 "몰랄 농도"(m)는  $n_{\text{용질}} / m_{\text{용질}}$ 로 표시되는, 용질 물질의 양(몰 수)을  $m_{\text{용매}}$ 로 표시되는, 용매의 질량(kg)으로 나눈 값으로 정의된다.

[0073] 몰랄 농도 =  $n_{\text{용질}} / m_{\text{용매}}$

[0074] 몰랄 농도(m)의 단위는 킬로그램 당 몰 수(mol/kg)이다.

[0075] 본원에 사용된 용어 "용매"는, 금속 염이 금속 이온 및 상응하는 음이온으로 해리되는 것을 도와줄 수 있는 물(수성), 비-수성 화합물, 또는 이들의 조합을 지칭한다.

[0076] 본원에 사용된 용어 "비-수성 용매"는 분자성 용매(molecular solvent), 이온성 용매, 또는 이들의 조합을 함유하는 용매 조성물을 지칭한다. 비-수성 용매는 물을 함유하지 않는다.

[0077] 본 발명은

[0078] (a) 고체 상태 전해질; 및

[0079] (b) 고체 상태 전해질의 표면에 형성된 코팅층을 포함하는, 고체 상태 전해질 재료에 관한 것으로서, 여기서 코팅층은 금속, 금속 산화물, 또는 금속 합금을 포함한다.

### 고체 상태 전해질

[0081] 고체 상태 전해질은 고체 상태 전해질이 이온 전도성을 갖는 한 특별히 제한되지 않는다. 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질(SSE)은 리튬-함유 SSE, 나트륨-함유 SSE, 또는 마그네슘-함유 SSE이다.

[0082] 몇몇 구현예에서, SSE는 나트륨-함유 SSE이다. 몇몇 구현예에서, 나트륨-함유 SSE는  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (NASICON)이고, 여기서  $0 \leq x \leq 3$ 이다. 몇몇 구현예에서, 나트륨-함유 SSE는 나트륨  $\beta$ -알루미나이다.

[0083] 몇몇 구현예에서, SSE는 마그네슘-함유 SSE이다. 몇몇 구현예에서, 마그네슘-함유 SSE는  $\text{MgZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ 이다.

[0084] 몇몇 구현예에서, SSE는 리튬-함유 SSE이다. 몇몇 구현예에서, 리튬-함유 SSE는 화학식  $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ (LISICON)을 가지며, 여기서  $0 \leq x \leq 0.5$ 이다.

[0085] 몇몇 구현예에서, SSE는 가넷 구조의 리튬-함유 SSE이다.

[0086] 가넷 구조는  $\text{A}_3\text{B}_2(\text{XO}_4)_3$ 의 일반적인 화학식을 가지며, A, B, 및 X는 각각 8개, 6개, 및 4개의 산소-배위 부위(oxygen-coordinated site)이다. 높은 Li-함유 가넷 구조는 화학식(예:  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  및  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ) 당 3개 이상의 리튬을 함유하고 가장 일반적으로 면심 입방 구조(공간군 Ia3d)로 결정화되지만 4각형 다형체(tetragonal polymorph)도 알려져 있다. 가넷 리튬 이온성 전도체의 초기 연구는  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$ ) 및  $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$ )의 도핑된(doped) 조성물에 주력하였다. 이들 조성물의 가장 높은 전도성은 실온에서 약  $10^{-5} \text{ S/cm}$ 였고, 이는 배터리 적용에서 사용하기에 충분히 높지 않았다. 2007년에, 입방정계 가넷  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)가 Murugan, R., et al., *Angew. Chem.* 119:7925 (2007)에 의해 성공적으로 합성되었고, 이는 실온에서 약  $10^{-4} \text{ S/cm}$ 의 리튬 이온 전도성을 갖는 것으로 나타났다. LLZO는 전도성이 높아서 유망한 고체 전해질이지만, 심지어 용융된 또는 증발된 리튬과 직접 접촉하는 경우에도 리튬 금속에 의한 환원에 대해 안정적인 것으로 나타난다[참조: Awaka, J., et al., *J. Solid State Chem.* 182:2360 (2009)]. LLZO의 두 가지 다형체는 4각형 상(tetragonal phase) 보다 수 백배 더 높은 이온 전도성을 갖는 입방정 상(cubic phase)으로 보고되었다. LLZO는 치밀화를 위해 1230 °C 정도로 높은 온도가 필요한 점과 공기 노출 동안의 표면의 화학적 불안정성으로 인한, 물질 프로세싱의 곤란성을 포함하여, 몇 가지 문제점을 가지고 있다.

[0087] 몇몇 구현예에서, 가넷 구조의 리튬-함유 SSE는 화학식 I의 화합물을 포함한다:

[0088]  $\text{Li}_A\text{L}_B\text{G}_C\text{J}_D\text{Zr}_E\text{O}_F$  (I)

- [0089] 상기 식에서,
- [0090] A는 4 내지 8;
- [0091] B는 1.5 내지 4;
- [0092] C는 0 내지 2;
- [0093] D는 0 내지 2;
- [0094] E는 0 내지 2;
- [0095] F는 10 내지 13;
- [0096] L은 La 또는 Y;
- [0097] G는 Al, Mo, W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 또는 Ta; 및
- [0098] J는 Al, Mo, W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 또는 Ta이고;
- [0099] 여기서 G 및 J는 상이하다.
- [0100] 몇몇 구현예에서, A는 4 내지 8, 4 내지 7, 4 내지 6, 4 내지 5, 5 내지 8, 5 내지 7, 5 내지 6, 6 내지 8, 6 내지 7, 또는 7 내지 8이다. 몇몇 구현예에서, A는 6.5 내지 7.5이다. 몇몇 구현예에서, A는 7이다. 몇몇 구현예에서, B는 1.5 내지 4, 1.5 내지 3, 1.5 내지 2, 2 내지 4, 2 내지 3, 또는 3 내지 4이다. 몇몇 구현예에서, B는 2.5 내지 3.5이다. 몇몇 구현예에서, B는 2.75이다. 몇몇 구현예에서, C는 0 내지 2, 0 내지 1, 또는 1 내지 2이다. 몇몇 구현예에서, C는 0.25 내지 1이다. 몇몇 구현예에서, C는 0.25이다. 몇몇 구현예에서, D는 0 내지 2, 0 내지 1, 또는 1 내지 2이다. 몇몇 구현예에서, D는 0.25 내지 1이다. 몇몇 구현예에서, D는 0.25이다. 몇몇 구현예에서, E는 0 내지 2, 0 내지 1, 또는 1 내지 2이다. 몇몇 구현예에서, E는 1.5 내지 2이다. 몇몇 구현예에서, E는 1.75이다. 몇몇 구현예에서, F는 10 내지 13, 10 내지 12, 10 내지 11, 11 내지 13, 11 내지 12, 또는 12 내지 13이다. 몇몇 구현예에서, F는 12이다.
- [0101] 몇몇 구현예에서, L은 La이다. 몇몇 구현예에서, L은 Y이다.
- [0102] 몇몇 구현예에서, G는 Ca, Sr, 또는 Ba이다.
- [0103] 몇몇 구현예에서, J는 Ta, Nb, Sb, 또는 Si이다.
- [0104] 몇몇 구현예에서, 가넷 구조의 리튬-함유 SSE는  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaNb}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_{6.4}\text{Y}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TaZrO}_{12}$ ,  $\text{Li}_{6.7}\text{BaLa}_2\text{Nb}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Ta}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ , 또는  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 를 포함한다. 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질은  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 이다.
- [0105] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질은 캐소드 재료 및 애노드 재료가 없는 밀집 영역(dense region)을 갖는다. 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질은 밀집 영역과 적어도 하나의 다공성 영역을 갖는다.
- [0106] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질의 두께는 당업자에게 공지된 방법을 이용하여 결정될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질의 두께는 투과형 전자 현미경을 이용하여 결정될 수 있다.
- [0107] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질의 두께는 약 1  $\mu\text{m}$ 와 약 100  $\mu\text{m}$  사이이다. 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질의 두께는 약 1  $\mu\text{m}$ 와 약 100  $\mu\text{m}$  사이, 약 1  $\mu\text{m}$ 와 약 75  $\mu\text{m}$  사이, 약 1  $\mu\text{m}$ 와 약 50  $\mu\text{m}$  사이, 약 1  $\mu\text{m}$ 와 약 25  $\mu\text{m}$  사이, 약 1  $\mu\text{m}$ 와 10  $\mu\text{m}$  사이, 약 1  $\mu\text{m}$ 와 약 5  $\mu\text{m}$  사이, 약 5  $\mu\text{m}$ 와 약 100  $\mu\text{m}$  사이, 약 5  $\mu\text{m}$ 와 약 75  $\mu\text{m}$  사이, 약 5  $\mu\text{m}$ 와 50  $\mu\text{m}$  사이, 약 5  $\mu\text{m}$ 와 약 25  $\mu\text{m}$  사이, 약 5  $\mu\text{m}$ 와 약 10  $\mu\text{m}$  사이, 약 10  $\mu\text{m}$ 와 약 100  $\mu\text{m}$  사이, 약 10  $\mu\text{m}$ 와 75  $\mu\text{m}$  사이, 약 10  $\mu\text{m}$ 와 약 50  $\mu\text{m}$  사이, 약 10  $\mu\text{m}$ 와 25  $\mu\text{m}$  사이, 약 25  $\mu\text{m}$ 와 100  $\mu\text{m}$  사이, 약 25  $\mu\text{m}$ 와 약 75  $\mu\text{m}$  사이, 약 25  $\mu\text{m}$ 와 약 50  $\mu\text{m}$  사이, 약 50  $\mu\text{m}$ 와 약 100  $\mu\text{m}$  사이, 약 50  $\mu\text{m}$ 와 약 75  $\mu\text{m}$  사이, 또는 약 75  $\mu\text{m}$ 와 약 100  $\mu\text{m}$  사이이다.
- [0108] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질의 이온 전도성은 당업자에게 공지된 방법을 이용하여 결정될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질의 이온 전도성은 직류를 인가함으로써 결정될 수 있다.
- [0109] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질은 약  $10^{-7} \text{ S/cm}$ 와 약  $10^{-2} \text{ S/cm}$  사이의 이온 전도성을 갖는다. 몇몇 구현예에

서, 고체 상태 전해질은 약  $10^{-7}$  S/cm와 약  $10^{-2}$  S/cm 사이, 약  $10^{-7}$ 와 약  $10^{-3}$  S/cm 사이, 약  $10^{-7}$ 와 약  $10^{-4}$  S/cm 사이, 약  $10^{-7}$ 와 약  $10^{-5}$  S/cm 사이, 약  $10^{-5}$  S/cm와 약  $10^{-2}$  S/cm 사이, 약  $10^{-5}$ 와 약  $10^{-3}$  S/cm 사이, 약  $10^{-5}$ 와 약  $10^{-4}$  S/cm 사이, 약  $10^{-4}$  S/cm와 약  $10^{-2}$  S/cm 사이, 약  $10^{-4}$ 와 약  $10^{-3}$  S/cm 사이, 또는 약  $10^{-5}$  S/cm와 약  $10^{-7}$  S/cm 사이의 이온 전도성을 갖는다.

### [0110] 코팅층

[0111] 코팅층은 고체 상태 전해질의 표면에 형성된다. 코팅층은 이러한 층이 금속을 함유하는 한 특별히 제한되지 않는다.

[0112] 몇몇 구현예에서, 코팅층은 금속, 금속 산화물, 또는 금속 합금이다.

[0113] 몇몇 구현예에서, 코팅층은 금속이다. 몇몇 구현예에서, 코팅층은 Zn, Sn, Al, Si, Ge, Ga, Cu, Fe, Ti, Ni, Mg, Sb, Bi, Au, Ag, 및 In으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속이다.

[0114] 몇몇 구현예에서, 코팅층은 금속 산화물이다. 몇몇 구현예에서, 금속 산화물은 금속 Zn, Sn, Al, Si, Ge, Ga, Cu, Fe, Ti, Ni, Mg, Sb, Bi, Au, Ag, In, 또는 이들의 조합의 산화물이다. 몇몇 구현예에서, 금속 산화물은 ZnO, ZnO<sub>2</sub>, SnO, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, GeO, GeO<sub>2</sub>, GaO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub>, CuO, CuO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO, TiO<sub>2</sub>, NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>N, CoO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 및 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0115] 몇몇 구현예에서, 금속 산화물은 금속 염 또는 염기의 직접적 열분해에 의해 제조된다. 몇몇 구현예에서 금속 염 또는 염기는 금속 질산염, 금속 염화물, 금속 황산염, 또는 금속 수산화물이다. 몇몇 구현예에서, 금속 산화물은 질산아연 염(Zn nitrate salt)의 직접적 열분해에 의해 제조된다.

[0116] 몇몇 구현예에서, 코팅층은 금속 합금이다. 몇몇 구현예에서, 금속 합금은 Li와 합금할 수 있는 금속을 포함한다. 몇몇 구현예에서, Li와 합금할 수 있는 금속은 Zn, Sn, Al, Si, Ge, Ga, Cu, Fe, Ti, Ni, Mg, Sb, Bi, Au, Ag, In, 또는 이들의 조합이다. 몇몇 구현예에서, 금속 합금은 Li-Zn 합금이다. 몇몇 구현예에서, Li-Zn 합금은 LiZn이다. 몇몇 구현예에서, 금속 합금은 Li-Si 합금이다. 몇몇 구현예에서, Li-Si 합금은 Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>이다.

[0117] 몇몇 구현예에서, 금속 합금은 Li-Sn 합금이다. 몇몇 구현예에서, Li-Sn 합금은 Li<sub>17</sub>Sn<sub>4</sub>, Li<sub>13</sub>Sn<sub>5</sub>, Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub>, 또는 LiSn이다.

[0118] 몇몇 구현예에서, 금속 합금은 Na와 합금할 수 있는 금속을 포함한다. 몇몇 구현예에서, Na와 합금할 수 있는 금속은 Zn, Sn, Al, Si, Ge, Ga, Cu, Fe, Ti, Ni, Mg, Sb, Bi, Au, Ag, In, 또는 이들의 조합이다.

[0119] 몇몇 구현예에서, 코팅층의 두께는 당업자에게 공지된 방법을 이용하여 결정될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 코팅층의 두께는 투과형 전자 현미경을 이용하여 결정될 수 있다.

[0120] 몇몇 구현예에서, 코팅층의 두께는 약 1 nm와 약 100 nm 사이이다. 몇몇 구현예에서, 코팅층의 두께는 약 1 nm와 약 100 nm 사이, 약 1 nm와 약 75 nm 사이, 약 1 nm와 약 50 nm 사이, 약 1 nm와 약 25 nm 사이, 약 1 nm와 약 10 nm 사이, 약 1 nm와 약 5 nm 사이, 약 5 nm와 약 100 nm 사이, 약 5 nm와 약 75 nm 사이, 약 5 nm와 약 50 nm 사이, 약 5 nm와 약 25 nm 사이, 약 5 nm와 약 10 nm 사이, 약 10 nm와 약 100 nm 사이, 약 10 nm와 약 75 nm 사이, 약 10 nm와 약 50 nm 사이, 약 10 nm와 약 25 nm 사이, 약 25 nm와 약 100 nm 사이, 약 25 nm와 약 75 nm 사이, 약 25 nm와 약 50 nm 사이, 약 50 nm와 약 100 nm 사이, 약 50 nm와 약 75 nm 사이, 또는 약 75 nm와 약 100 nm 사이이다.

[0121] 몇몇 구현예에서, 코팅층이 있는 고체 상태 전해질의 표면 피복률은 당업자에게 공지된 방법을 이용하여 결정될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 코팅층이 있는 고체 상태 전해질의 표면 피복률은 X-선 광전자 분광법을 이용하여 결정될 수 있다.

[0122] 몇몇 구현예에서, 코팅층이 있는 고체 상태 전해질의 표면 피복률은 약 40%와 약 100%의 사이이다. 몇몇 구현예에서, 코팅층이 있는 고체 상태 전해질의 표면 피복률은 약 40%와 약 100% 사이, 약 40%와 약 90% 사이, 약 40%와 약 80% 사이, 약 40%와 약 60% 사이, 약 60%와 약 100% 사이, 약 60%와 약 90% 사이, 약 60%와 약 80% 사이, 약 80%와 약 100% 사이, 약 80%와 약 90% 사이, 또는 약 90%와 약 100% 사이이다.

### [0123] 고체 상태 전해질 재료의 제조

- [0124] 고체 상태 전해질 재료는 고체 상태 전해질과 코팅층을 포함한다. 코팅층은 당업자에게 공지된 임의의 방법을 이용하여 고체 상태 전해질에 도포될 수 있다.
- [0125] 몇몇 구현예에서, 코팅층은 원자층 증착(ALD), 플라즈마-강화 ALD, 화학적 기상 증착(CVD), 저압 CVD, 플라즈마-강화 CVD, 물리적 기상 증착(PVD), 에피택시(epitaxy) 공정, 전기 화학적 도금 공정, 무전해 증착, 또는 이들의 조합을 이용하여 도포된다.
- [0126] 몇몇 구현예에서, 코팅층은 ALD를 이용하여 도포된다. ALD는 기체 상으로부터 매끄럽고 등각의 코팅을 표면 위에 증착시키기 위해 통상적으로 사용된다.
- [0127] 몇몇 구현예에서, 코팅층은 용액 공정(solution process)을 이용하여 도포된다. 몇몇 구현예에서, 용액 공정은 코팅층을 포함하는 용액을 고체 상태 전해질 위에 직접적으로 떨어뜨리는 과정을 포함한다.
- [0128] 몇몇 구현예에서, 코팅층은 코팅층과 용매를 포함하는 용액을 사용하여 고체 상태 전해질에 도포된다. 몇몇 구현예에서, 용매는 아세톤, 아세토니트릴, 벤젠, 클로로포름, 디에틸 에테르, 디메틸포름아미드, 디메틸 술폴시드, 에탄올, 에틸 아세테이트, 헥산, 이소프로필 알콜, 메탄올, 염화메틸렌, 피리딘, 테트라하이드로퓨란, 틀루엔, 물, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 몇몇 구현예에서, 용매는 에탄올이다.
- [0129] 몇몇 구현예에서, 코팅층의 도포 후, 고체 상태 전해질 재료는 약 50 °C와 약 300 °C 사이, 50 °C와 약 200 °C 사이, 약 50 °C와 약 150 °C 사이, 약 50 °C와 약 125 °C 사이, 약 50 °C와 약 100 °C 사이, 약 50 °C와 약 75 °C 사이, 약 75 °C와 약 300 °C 사이, 약 75 °C와 약 200 °C 사이, 약 75 °C와 약 150 °C 사이, 약 75 °C와 약 125 °C 사이, 약 75 °C와 약 100 °C 사이, 약 100 °C와 약 300 °C 사이, 약 100 °C와 약 200 °C 사이, 약 100 °C와 약 150 °C 사이, 약 100 °C와 약 125 °C 사이, 약 125 °C와 약 300 °C 사이, 약 125 °C와 약 200 °C 사이, 약 125 °C와 약 150 °C 사이, 약 150 °C와 약 300 °C 사이, 약 150 °C와 약 200 °C 사이, 또는 약 200 °C와 약 300 °C 사이의 온도에서 건조된다. 몇몇 구현예에서, 코팅층의 도포 후, 고체 상태 전해질 재료는 약 75 °C와 약 125 °C 사이의 온도에서 건조된다.
- [0130] 몇몇 구현예에서, 코팅층의 도포 후, 고체 상태 전해질 재료는 약 2분과 약 24시간 사이, 약 2분과 약 10시간 사이, 약 2분과 약 5시간 사이, 약 2분과 약 1시간 사이, 약 2분과 약 30분 사이, 약 30분과 약 24시간 사이, 약 30분과 약 10시간 사이, 약 30분과 약 5시간 사이, 약 30분과 약 1시간 사이, 약 1시간과 약 24시간 사이, 약 1시간과 약 10시간 사이, 약 1시간과 약 5시간 사이, 약 5시간과 약 24시간 사이, 약 5시간과 약 10시간 사이, 또는 약 10시간과 약 24시간 사이 동안 건조된다.
- [0131] 몇몇 구현예에서, 코팅층이 건조된 후, 고체 상태 전해질 재료는 약 100 °C와 약 1000 °C 사이, 약 100 °C와 약 700 °C 사이, 약 100 °C와 약 600 °C 사이, 약 100 °C와 약 500 °C 사이, 약 100 °C와 약 400 °C 사이, 약 400 °C와 약 1000 °C 사이, 약 400 °C와 약 700 °C 사이, 약 400 °C와 약 600 °C 사이, 약 400 °C와 약 500 °C 사이, 약 500 °C와 약 1000 °C 사이, 약 500 °C와 약 700 °C 사이, 약 500 °C와 약 600 °C 사이, 약 600 °C와 약 1000 °C 사이, 약 600 °C와 약 700 °C 사이, 또는 약 700 °C와 약 1000 °C 사이의 온도에서 어닐링(annealing)된다. 몇몇 구현예에서, 코팅층의 도포 후, 고체 상태 전해질 재료는 약 400 °C와 약 600 °C 사이의 온도에서 건조된다.
- [0132] 몇몇 구현예에서, 코팅층이 건조된 후, 고체 상태 전해질 재료는 약 2분과 약 24시간 사이, 약 2분과 약 10시간 사이, 약 2분과 약 5시간 사이, 약 2분과 약 1시간 사이, 약 2분과 약 30분 사이, 약 30분과 약 24시간 사이, 약 30분과 약 10시간 사이, 약 30분과 약 5시간 사이, 약 30분과 약 1시간 사이, 약 1시간과 약 24시간 사이, 약 1시간과 약 10시간 사이, 약 1시간과 약 5시간 사이, 약 5시간과 약 24시간 사이, 약 5시간과 약 10시간 사이, 또는 약 10시간과 약 24시간 사이 동안 어닐링된다. 몇몇 구현예에서, 코팅층이 건조된 후, 고체 상태 전해질 재료는 약 2분과 약 30분 사이 동안 어닐링된다.
- [0133] **고체 상태 전해질 재료의 특성**
- [0134] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질 재료는 코팅층이 없는 고체 상태 전해질보다 더 낮은 표면 계면 저항(SIR)을 갖는다.
- [0135] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질 재료의 표면 계면 저항은 당업자에게 공지된 방법을 이용하여 측정될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질 재료의 계면 저항은 전기 화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 이용하여 측정될 수 있다.

[0136] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질 재료의 표면 계면 저항은 약  $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $800 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $400 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $50 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $800 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $400 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $50 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $800 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $400 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이,  $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $800 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $400 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $400 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 약  $400 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $800 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이, 또는 약  $800 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이이다. 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질 재료의 표면 계면 저항은 약  $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 약  $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$  사이이다.

[0137] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질 재료에 가해진 온도를 증가시키는 것은 표면 계면 저항을 감소시킨다. 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질 재료에 가해진 온도를 약  $200^\circ\text{C}$ 와 약  $350^\circ\text{C}$  사이까지 증가시키는 것은 고체 상태 전해질 재료의 표면 계면 저항을 감소시킨다. 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질 재료에 가해진 온도를 약  $200^\circ\text{C}$ 와 약  $350^\circ\text{C}$  사이, 약  $200^\circ\text{C}$ 와 약  $310^\circ\text{C}$  사이, 약  $200^\circ\text{C}$ 와 약  $250^\circ\text{C}$  사이, 약  $250^\circ\text{C}$ 와 약  $350^\circ\text{C}$  사이, 약  $250^\circ\text{C}$ 와 약  $310^\circ\text{C}$  사이, 또는 약  $310^\circ\text{C}$ 와 약  $350^\circ\text{C}$  사이까지 증가시키는 것은 고체 상태 전해질 재료의 표면 계면 저항을 감소시킨다.

### 고체 상태 배터리

[0138] 몇몇 구현예에서, 고체 상태 전해질 재료는 고체 상태 배터리를 만들기 위해 이용된다. 몇몇 구현예에서, 고체 상태 배터리는 캐소드 활성 물질층, 애노드 활성 물질층, 및 캐소드 활성 물질층과 애노드 활성 물질층 사이에서 형성된 고체 상태 전해질 재료를 포함한다.

[0139] 본 발명의 고체 상태 배터리의 예는 리튬 고체 상태 배터리, 나트륨 고체 상태 배터리, 칼륨 고체 상태 배터리, 마그네슘 고체 상태 배터리, 및 칼슘 고체 상태 배터리를 포함한다. 몇몇 구현예에서, 고체 상태 배터리는 리튬 고체 상태 배터리이다. 본 발명의 고체 상태 배터리는 1차 배터리 또는 2차 배터리일 수 있다. 몇몇 구현예에서, 고체 상태 배터리는 2차 배터리이다. 2차 배터리는 반복적으로 충전되고 방전될 수 있으며, 예를 들어, 차량용 배터리로서 유용하다. 고체 상태 배터리의 형태의 예는, 예를 들어, 코인형, 라미네이트형, 원통형, 또는 직사각형(rectangular type)을 포함한다. 고체 상태 배터리를 제조하는 방법은 제한되지 않으며 당업자에게 공지된 방법을 이용하여 제조될 수 있다.

### 캐소드 활성 물질층

[0140] 캐소드 활성 물질층은 적어도 하나의 캐소드 활성 물질을 함유하는 층이며, 도전 재료(conductive material), 바인더(binder), 또는 이들의 조합을 추가로 포함할 수 있다. 캐소드 활성 물질의 유형은 고체 상태 배터리의 유형에 따라 적절히 선택되며, 캐소드 활성 물질의 예는 산화물 활성 물질(oxide active material) 및 황화물 활성 물질(sulfide active material)을 포함한다. 리튬 고체 상태 배터리에 사용되는 캐소드 활성 물질의 예는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ,  $\text{LiVO}_2$ , 및  $\text{LiCrO}_2$ 와 같은 층상(layered) 캐소드 활성 물질;  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoMnO}_4$ , 및  $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 와 같은 스파이널형(spinal type) 캐소드 활성 물질;  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ , 및  $\text{LiFePO}_4$ 와 같은 올리빈형(olivine type) 캐소드 활성 물질; 및  $\text{Li}_3\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 와 같은 NASICON형 캐소드 활성 물질을 포함한다.

### 애노드 활성 물질층

[0141] 애노드 활성 물질층은 적어도 하나의 애노드 활성 물질을 함유하는 층이며 도전 재료, 바인더, 및 이들의 조합을 추가로 포함할 수 있다. 애노드 활성 물질의 유형은 특별히 제한되지 않으며, 애노드 활성 물질의 예는 카본 활성 물질(carbon active material), 산화물 활성 물질, 및 금속 활성 물질을 포함한다. 카본 활성 물질의 예는 메조카본 마이크로비즈(mesocarbon microbead, MCMB), 고-배향성 흑연(hightly-oriented graphite, HOPG), 하드 카본, 및 소프트 카본을 포함한다. 산화물 활성 물질의 예는  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 및  $\text{SiO}$ 를 포함한다. 금속 활성 물질의 예는 In, Al, Si, 및 Sn을 포함한다.

## [0145] 기타 성분

고체 상태 배터리는 캐소드 활성 물질층으로부터 전류를 모으는 캐소드 집전 장치와 애노드 활성 물질층으로부터 전류를 모으는 애노드 집전 장치를 추가로 포함할 수 있다. 캐소드 집전 장치의 재료의 예는 SUS, 알루미늄, 니켈, 철, 티타늄, 및 탄소를 포함한다. 애노드 집전 장치의 재료의 예는 SUS, 구리, 니켈, 및 탄소를 포함한다. 더욱이, 본 발명에 사용되는 배터리 케이스의 경우, 고체 상태 배터리에 일반적으로 사용되는 것이 사용될 수 있다. 이러한 배터리 케이스의 예는 SUS 배터리 케이스를 포함한다.

## [0147] 실시예

[0148] 다음 실시예는 본원에 기술된 생성물 및 방법의 예시적이고 비제한적인 실시예이다. 당해 분야에서 일반적으로 접하게 되고 본 개시내용의 관점에서 당업자에게 명백한, 다양한 조건, 제형, 및 다른 파라미터에 대한 적합한 변형 및 응용은 본 발명의 사상 및 범위 내에 있다.

### [0149] 실시예 1

#### [0150] $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ (LLCZN) 제형화

[0151] LLCZN은 Han, X., et al., *Nature Materials* 16:572–580 (2017)에 기술된 콜-겔법(sol-gel method)을 이용하여 제형화할 수 있다. 출발 물질은  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (99.9%, Alfa Aesar),  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (99.9%, Alfa Aesar),  $\text{LiNO}_3$ (99%, Alfa Aesar),  $\text{NbCl}_5$ (99.99%, Alfa Aesar), 및  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (99.9%, Sigma Aldrich)였다. 화학량론적 양을 이소프로판올에서 24시간 동안 볼 밀링(ball milling)하였고 10% 과량의  $\text{LiNO}_3$ 를 첨가하여 하소(calcination) 및 소결(sintering) 공정 동안 리튬 휘발을 보충하였다. 잘-혼합된 전구체를 건조, 압축하고 900 °C에서 10시간 동안 하소시켰다. 하소된 상태의 펠렛을 분쇄하고 이소프로판올에서 48시간 동안 볼 밀링하였다. 건조된 분말을 500 MPa의 압력으로 압축하여 직경 12.54 mm의 펠렛을 만들었다. 펠렛을 마더 파우더(mother powder)로 완전히 덮어 1050 °C에서 12시간 동안 소결하였다. 모든 열처리는 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 수행하였다. 이후의 리튬 금속 조립 전에, 가넷 전해질의 양쪽 면을 기계적으로 연마하여 깨끗하고 평평한 표면을 생성하였다.

### [0152] 실시예 2

#### [0153] ZnO 코팅의 ALD

[0154] ZnO 표면 코팅의 증착은 Beneq TFS 500으로 원자층 증착(ALD)을 이용하여 수행하였다. 운반 기체(carrier gas)로서 순수한 질소를 사용하였고 코팅은 전체 공정 동안 150 °C로 예열하였다. 일반적으로, 1 nm의 ZnO 증착을 만들기 위해 5회의 ALD 사이클이 수행되었다. 각각의 사이클은 순수한 질소 기체의 흐름에 의해 분리된 디에틸아연(1.5초, Zn 전구체)과 물(1.5초, 산화제)의 흐름을 교번시키는 과정(각각, 운반 기체 및 세정 기체(cleaning gas)로서, 4 및 10초)을 포함하였다.

### [0155] 실시예 3

#### [0156] 리튬 금속 양의 개질

[0157] 습윤 공정의 메커니즘을 더 잘 이해하기 위해, ZnO 나노 입자로부터 압축된 순수한 ZnO 펠렛을 이용하여 용융 리튬과의 반응을 연구하였다. 도 5a에 도시된 이미지에 따르면, ~250 °C에서 ZnO 펠렛과 접촉한 후, 용융 리튬은 빠르게 ZnO를 습윤시키고 부식시켰다. 약 10분 후, 거의 모든 용융 리튬이 ZnO 펠렛에 의해 흡수된 반면, 대부분의 ZnO는 리튬과 합금된 아연 금속으로 환원되었다. 남아있는 리튬의 양은 ZnO를 아연 금속으로 환원시켜 LiZn 합금을 형성하기에 충분했다. 따라서, 비록 ZnO가 부분적으로 리튬을 산화시켰음에도 불구하고, 최종 생성물은 여전히 광택이 나는 금속 색을 나타냈다. 도 5b에 도시된 바와 같이, 압축된 ZnO 펠렛과 반응시키기 위해 제한된 양의 리튬을 사용하였고, 리튬은 빠르게 ZnO 펠렛의 표면을 습윤시킨 다음 약 1분 내에 펠렛에 의해 완전히 흡수되었다. 생성된 최종 생성물은 더 많은 양의 용융 리튬을 사용하여 제조된 것보다 훨씬 더 어두웠다. 또한 어두운 생성물은 실온에서 가넷 표면 위의 흑색의 리튬화된 ZnO 코팅과 일치한다(도 4a 및 4b). 도 6a에 도시된 Li-Zn 상태도에 따르면, 금속의 상이한 비율로 존재하는 리튬 및 아연에 대한 많은 합금 상(alloy phase)이 있다. 최종 생성물의 조성을 확인하기 위해 X-선 회절을 수행하였다. 도 6b의 "밝은 색"으로 분류된 패턴은 도 5a의 광택이 나는 생성물이고 도 6b의 "어두운 색"으로 분류된 패턴은 도 5b의 어두운 생성물이다. 피크의 상대적인 강도는 다를지라도, 패턴은 LiZn 합금 상으로 확인될 수 있고, 이는 Li-Zn 상태도에서 가장 리튬이 풍부한 합금 상이다(도 6a). 따라서, 리튬의 양과 반응 시간이 LiZn 그레인(grain)의 성장에 유의적으로 영향을 미치기 때문에, 색상의 차이는 조성의 변화가 아닌 LiZn 그레인의 다양한 크기 및 모양에 의해 야기되는

것으로 고려된다.

[0158] 이러한 결과는 초박막 ZnO 코팅의 용융 리튬에 대한 우수한 반응성 및 습윤성으로 인한 리튬 금속과 가넷 전해질 사이의 양호한 접촉을 입증한다.

#### 실시예 4

##### 대칭 셀의 조립

[0161] Li | 가넷 | Li 대칭 셀을 제조하기 위해, ZnO로 코팅된 가넷 펠렛을 2개의 얇은 리튬 디스크(직경이 ~0.5 cm<sup>o</sup>)고 두께가 150 μm임) 사이에 끼웠다. 펠렛을 아르곤이 충전된 글러브박스(glovebox)에서 30분 동안 230 내지 300 °C로 가열하였다. 가열하는 동안, 용융 리튬과 가넷 표면 사이의 양호한 접촉을 보장하기 위해 스테인리스 강 코인 스페이서(stainless steel coin spacer) 3조각을 용융 리튬을 가넷 표면 상에 압축하는데 사용하였다. 대조 샘플의 경우, 동일한 공정을 이용하여 리튬 금속을 표면-광택이 나는 오염되지 않은 가넷(예: ZnO 코팅이 없는 가넷)에 도포하였다.

#### 실시예 5

##### 대칭 셀의 특성

[0164] 리튬 배터리 적용 시의 애노드 및 전해질로서, 이러한 물질들의 양호한 전기 화학적 작용을 보장하는 것도 중요하다. 전기 화학적 공정 동안의 계면 특성을 더 연구하기 위해, 전기 화학적 측정법을 이용하여 실시예 4의 Li | 가넷 | Li 대칭 셀을 연구하였다. 사용된 가넷 전해질의 전도성은 약  $2.2 \times 10^{-4}$  S/cm로 측정되었다. 가넷 전해질의 형태는 도 13에 도시된 SEM 단면 이미지에서 볼 수 있다. 셀의 결정학적 구조는 XRD 패턴(도 12)에 따라 입방정계 가넷 상으로 결정되었다. 깨끗한 리튬 펠렛으로부터 압축된 리튬 금속 시트에 ~0.2 cm<sup>2</sup> 면적의 리튬 원형 조각 2개의 구멍을 뚫고, 리튬 원형 조각을 ALD를 이용하여 ~10 nm ZnO로 코팅된 ~0.5 cm<sup>2</sup> 가넷 표면에서 용융시켰다. 리튬과 가넷 고체 상태 전해질 사이의 계면 저항을 측정하기 위해 전기 화학 임피던스 분광법이 사용되었다. 도 7a는 상이한 조건을 이용하여 처리된 Li | 가넷 | Li 대칭 셀의 나이퀴스트 선도를 보여준다. 비계면 저항(specific interfacial resistant, SIR)은 낮은 주파수에서 나이퀴스트 선도의 반원의 실수 축(real axis)의 값으로부터 계산된다. 가넷 전해질(~200 μm 두께)의 벌크 저항(~90 Ω · cm<sup>2</sup>)을 뺀 후, 2개의 Li/가넷 계면을 셀의 한 쪽 면으로 간주하여, SIR은 낮은 저항에 전극 재료의 면적을 곱한 값의 절반으로 결정되었다. 표면 처리를 하지 않은 샘플의 경우, 표 1에 나타난 바와 같이 300 °C에서 30분 동안 어닐링 한 후 SIR은 1900 Ω · cm<sup>2</sup> 정도로 높았다. 10 nm ZnO 표면 개질층을 사용하면, 심지어 230 °C 정도의 낮은 가열 온도에서도, SIR이 약 450 Ω · cm<sup>2</sup>로 급격히 떨어진다. 이 경우, ZnO 코팅은 도 4a 및 5b에 도시된 바와 같이 예비-리튬화되어 어두운상을 형성한 것으로 고려되며, 이는 도 5a의 리튬이 풍부한 광택이 나는 합금 상보다 더 낮은 전기 전도성(도 4a의 리튬화된 어두운 ZnO 코팅의 경우 ~kΩ/□)을 갖는 것으로 밝혀졌다. 또한 등각의 ZnO 코팅으로부터의 산소는 리튬 내에서 일부 산화를 일으켜 Li<sub>2</sub>O를 형성하고 계면층으로의 리튬 확산을 느리게 할 수 있다. 게다가, 300 °C에서 30분 동안 더 가열한 후, 계면은 리튬이 풍부한 합금 상으로 완전히 리튬화되었고, SIR은 ~100 Ω · cm<sup>2</sup> 만큼 감소하였는데(표 1), 이는 표면 처리를 하지 않은 샘플의 SIR보다 거의 20배 더 낮은 값이다. 0.1 mA/cm<sup>2</sup>의 일정한 전류 밀도에서, 2개의 전극 사이에 리튬이 앞뒤로 도금된 셀에 정전류 사이클링(Galvanostatic cycling)을 수행하였다. 약 50시간의 박리-도금 사이클 후, 계면 저항은 약 20 Ω · cm<sup>2</sup>까지 더욱 감소하였다(표 1). 이러한 감소는 박리-도금 공정 동안의 계면층의 더 많은 리튬화 및 활성화 때문일 수 있으며, Sharafi, A., et al., *J. Power Sources* 302: 135–139 (2016)의 결과와 일치한다. 계면 활성화 과정은 박리-도금의 전압 프로파일(도 8)로부터 볼 수 있는데, 여기서 전압은 처음 10시간 동안 약 40 mV에서 ~10 mV로 서서히 감소한 다음 안정화된다.

[0165]

200  $\mu\text{m}$  가넷 펠렛의 벌크 및 계면 저항

벌크 저항 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	처리를 하지 않은 경 우 SIR ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	ZnO, 230 °C로 처리한 경우 SIR ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	ZnO, 300 °C로 처리한 경우 SIR ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	ZnO, 300 °C로 처리하고 사이클 수 행한 경우 SIR ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
90	1900	450	100	20

[0166] 실시예 6

## 용액-기반 표면 코팅

용액 공정에 의한 가넷의 표면 개질은 에탄올 용액 중의 ~40  $\mu\text{L}$ 의 100 mg/mL Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>을 다공성 가넷 펠렛(두께 800  $\mu\text{m}$ , 직경 0.8 cm, 다공률 ~65%) 위에 떨어뜨림으로써 수행하였다. 그 다음에 가넷을 ~100 °C에서 건조 시켜 균일한 층(uniform layer)을 형성하였다. 이후, 표면-코팅된 다공성 가넷을 ~500 °C에서 아르곤이 충전된 글러브박스에서 약 10분 동안 어닐링하였다. 이 시간 동안, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>은 ZnO 코팅으로 분해되었다. 마지막으로, ZnO로 코팅된 다공성 가넷을 약 250 °C에서 용융 리튬에 넣고 용융 리튬이 다공성 가넷에 침투되게 하였다.

[0169] 실시예 7

## 용액-기반 표면 코팅을 이용하여 코팅된 전해질의 특성

ALD를 이용하면, ZnO 코팅층의 훨씬 더 큰 두께 제어를 달성할 수 있다. ALD는 또한 다공성 구조의 3D 등각 코팅(3D conformal coating)에 효과적인 방법이다. 또한 대규모의 비용 효율이 높은 제조를 위해, 용액-기반 공정(solution-based process)이 이용될 수 있다.

일반적인 금속 산화물로서, ZnO는 용액 속에서 가넷 전해질의 표면에 코팅될 수 있는 질산아연 염의 직접적인 열분해로부터 제조될 수 있다. 용액 공정의 장점은 모세관 현상으로 인해 가넷의 내부 다공성 구조에 쉽게 접근하여 등각층(conformal layer)을 형성할 수 있다는 점이며, 이는 리튬 금속으로의 침투를 가능하게 한다. 리튬 배터리의 충전-방전 과정 동안 리튬 애노드의 부피 변화를 고려할 때, 배터리의 구조를 유지하고 리튬 애노드와 전해질 사이의 양호한 접촉을 유지하기 위해 지지 물질(supporting material)이 필요하다. 이러한 이유로, 다공성 구조는 리튬에 더 많은 접촉면을 제공하고 애노드의 부피를 유지하면서 계면 저항을 더욱 감소시킬 수 있기 때문에, 다공성의 이온 전도성 고체 상태 전해질은 리튬 애노드를 위한 이상적인 지지 물질이 될 수 있다. 그러나, 용융 리튬과 고체 상태 전해질 사이의 불량한 습윤성 때문에, 표면 개질 없이 다공성 가넷 내로 리튬을 직접 침투시키는 것은 어렵다. 표면 처리를 하더라도, 대부분의 표면 개질 기술은 높은 비틀림을 갖는 다공성 구조의 표면을 쉽게 코팅할 수 없다. 용액 공정을 이용하면, 다공성 구조의 내부 표면을 균일하게 코팅할 수 있으며, 코팅 공정은 대규모로 수행될 수 있다. 도 9는 표면 처리를 하거나 하지 않은 다공성 가넷 내로의 리튬 침투의 개략도를 도시하며, 도 10a, 10b, 11a, 및 11b는 상응하는 SEM 단면 이미지이다. 다공성 가넷은 상호 연결된 많은 마이크로-크기의 세공으로 이루어지는데(도 10a), 이는 높은 비틀림 때문에 용융 리튬에 의해 습윤 및 침투될 수 없다. 도 10b에 도시된 바와 같이, 대부분의 리튬은 내부 세공에 침투하지 않고 다공성 가넷의 표면에 잔류한다. 용액 공정을 이용하여, 다공성 가넷을 100 mg/mL Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액에 담가 ZnO의 얇은 층으로 등각 코팅하고, 500 °C에서 10분 동안 하소하였다. ZnO 표면 개질층으로 코팅한 후, 가넷 전해질의 다공성 구조는 여전히 남아있다(도 11a). 도 11b와 이에 삽입된 그림으로부터, 거의 모든 세공이 리튬 금속으로 채워진 것을 명확히 볼 수 있었는데, 이는 ZnO 코팅층이 리튬 금속에 대한 가넷 전해질의 습윤성을 유의적으로 개선시킬 수 있음을 나타낸다. 다공성 가넷의 표면적을 얻기가 어렵기 때문에, Li 금속과 가넷 사이의 SIR은 연구되지 않았다. 그러나, Li 금속 및 ZnO로 코팅된 고밀도 가넷 전해질 펠렛과 유사하게 계면 저항이 감소할 것으로 예상된다.

[0173] 실시예 8

## 가넷 고체 상태 전해질의 특징

Hitachi SU-70 FEG-SEM을 사용하여 10 kV에서 가넷 고체 상태 전해질의 형태 및 샘플의 원소 맵핑의 관찰을 수행하였다. 상 분석은 40 kV 및 40 mA에서 작동하는 Cu K $\alpha$  방사선원(radiation source)을 이용하여 C2 Discover 회절계(Bruker AXS, WI, USA) 상에서 X-선 회절(XRD)로 수행하였다.

[0176] 실시예 9

[0177]

**전기 화학적 측정**

[0178]

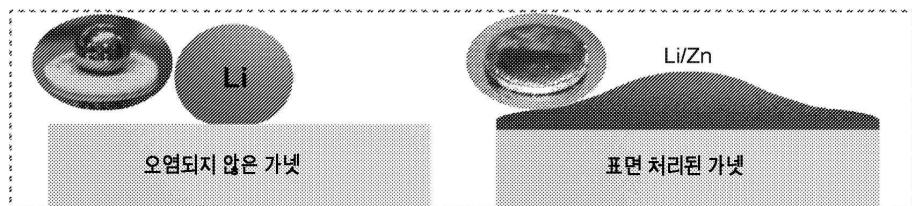
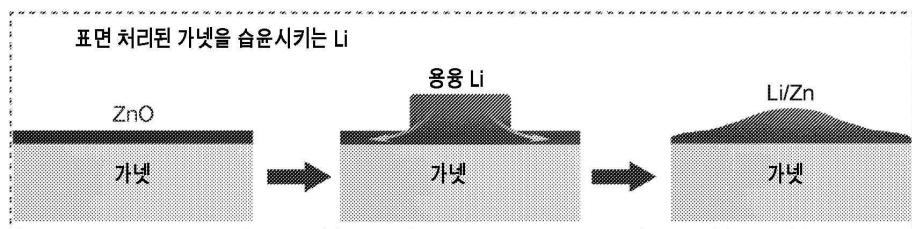
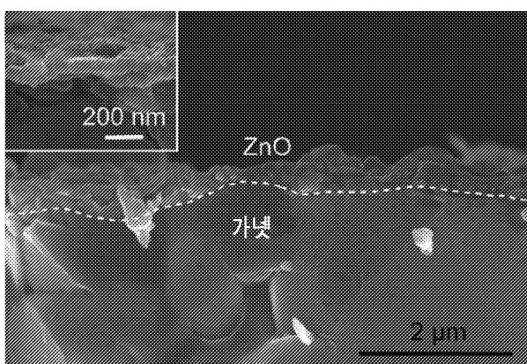
전기 화학적 테스트를 BioLogic VMP3 포텐시오스탯(potentiostat)에서 수행하였다. 전기 화학적 임피던스 스펙트럼(EIS)을 30 mV AC 진폭으로 100 mHz 내지 1 MHz의 주파수 범위에서 측정하였다. 대칭 셀의 정전류 박리-도금 사이클링은  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류 밀도에서 기록하였다. 모든 측정은 아르곤이 충전된 글러브박스에서 수행하였다.

[0179]

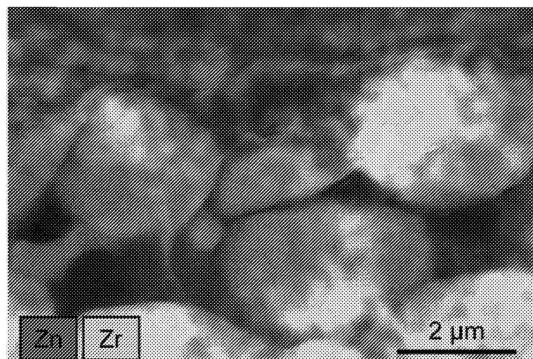
본 발명의 다양한 구현예가 앞에서 기술되었지만, 이들은 단지 예로서 제시된 것이지, 제한이 아님을 이해하여야 한다. 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 형태 및 세부 사항에서 다양한 변화가 이루어질 수 있음을 관련 기술 분야의 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 폭 및 범위는 전술한 예시적인 임의의 구현 예에 의해 제한되어서는 안 되며, 오직 다음의 청구범위 및 그 균등 범위에 따라서만 정의되어야 한다.

[0180]

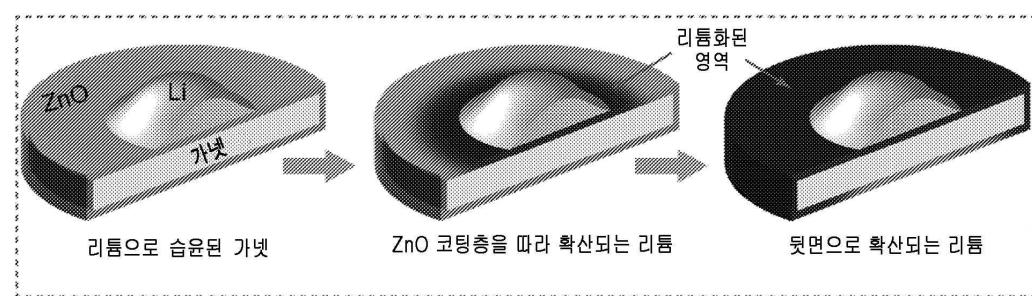
본 명세서에서 언급된 모든 간행물, 특히, 및 특허 출원은 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자의 수준을 나타내며, 각각의 개별 간행물, 특히 또는 특허 출원이 구체적으로 및 개별적으로 참고 문헌으로서 포함되어 나타난 것과 동일한 정도로 참고 문헌으로서 본원에 포함된다.

**도면****도면 1a****도면 1b****도면 2a**

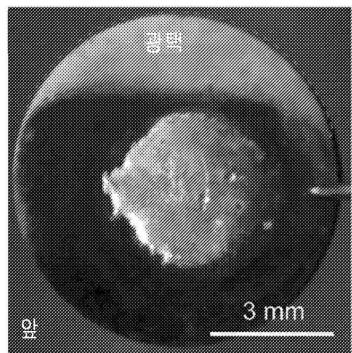
도면2b



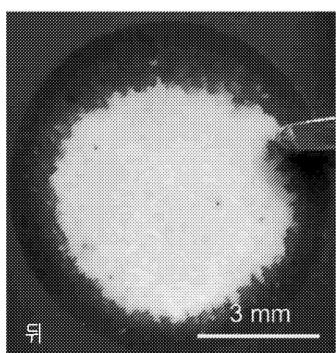
도면3



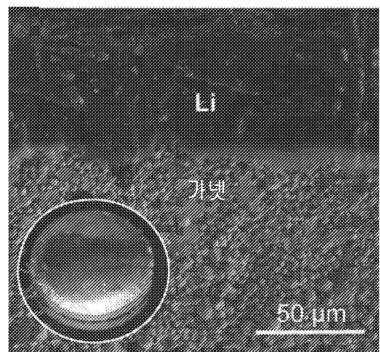
도면4a



도면4b



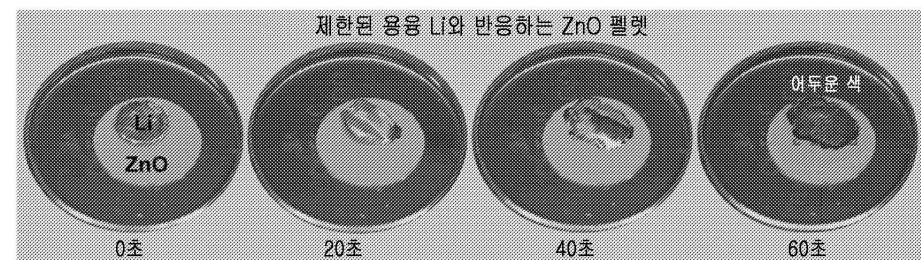
도면4c



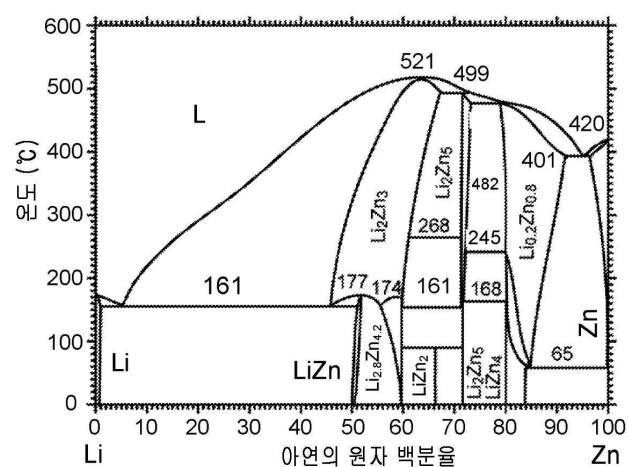
도면5a



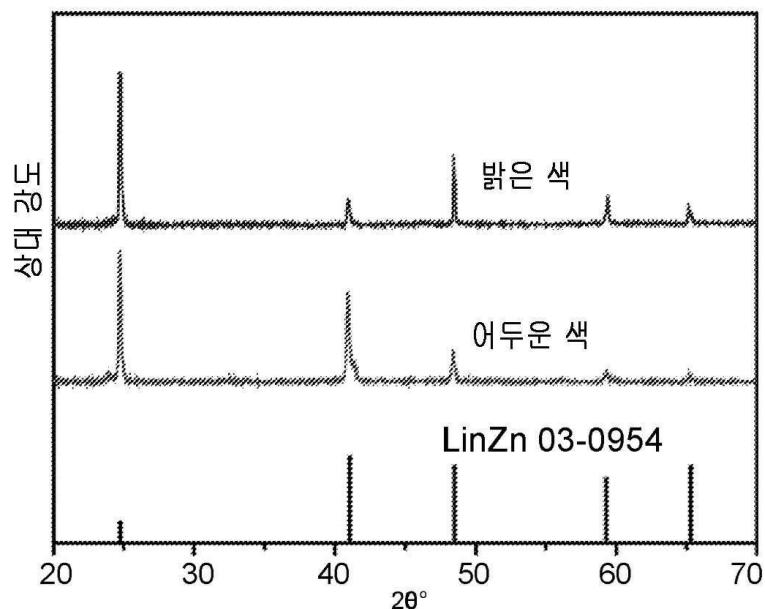
도면5b



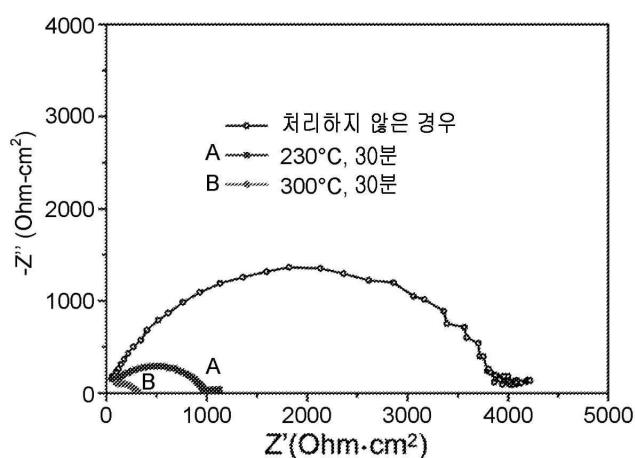
도면6a



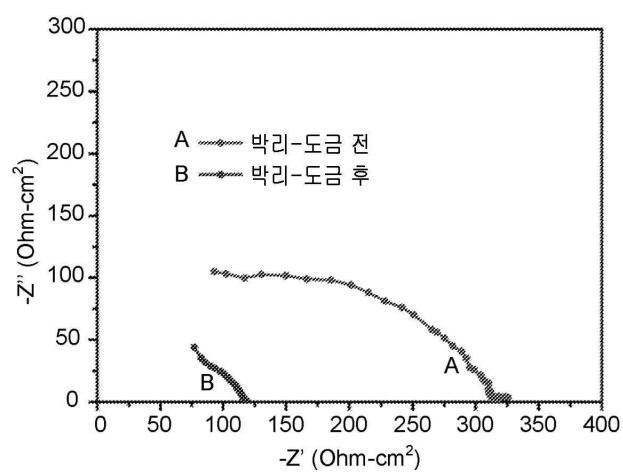
도면6b



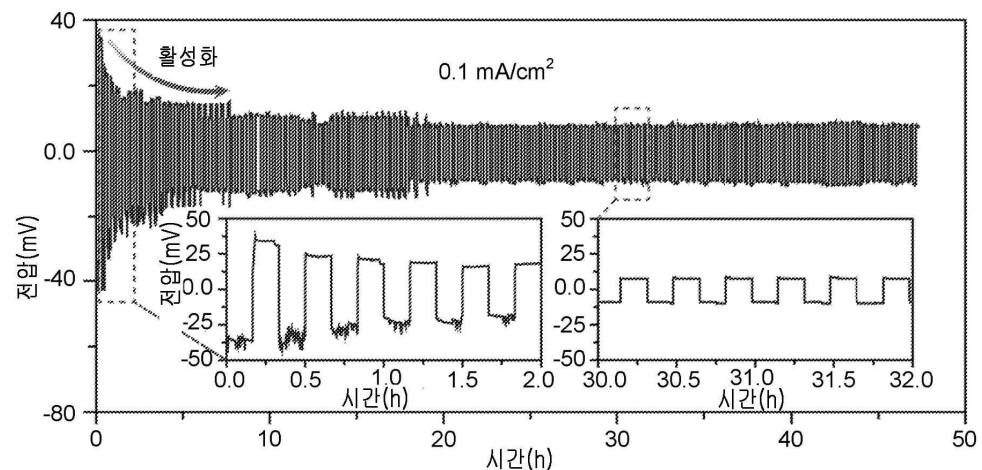
도면7a



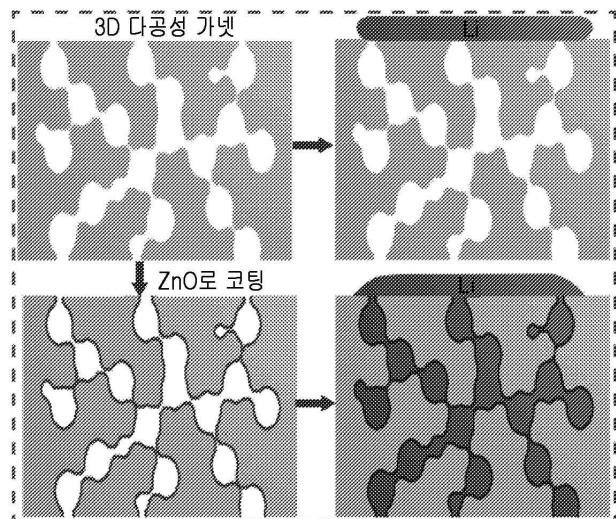
도면7b



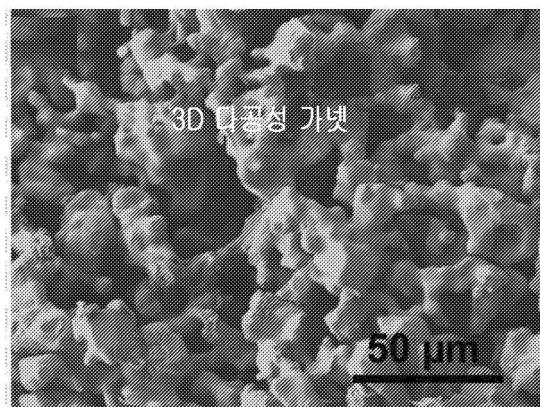
도면8



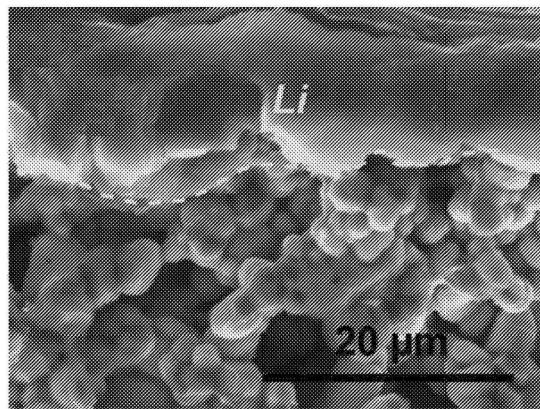
도면9



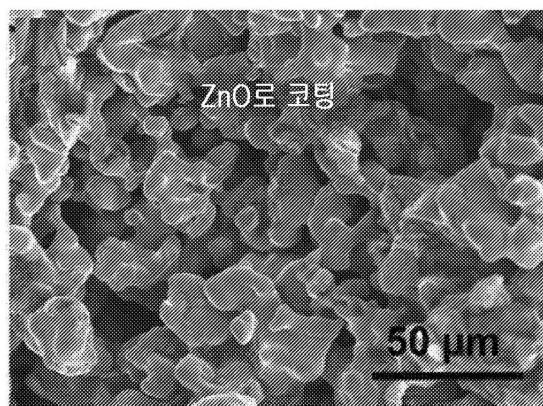
도면10a



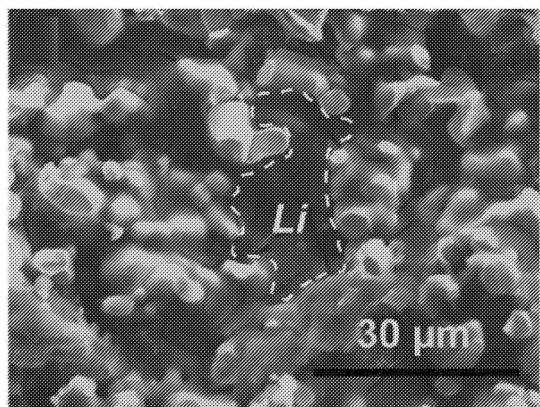
도면 10b



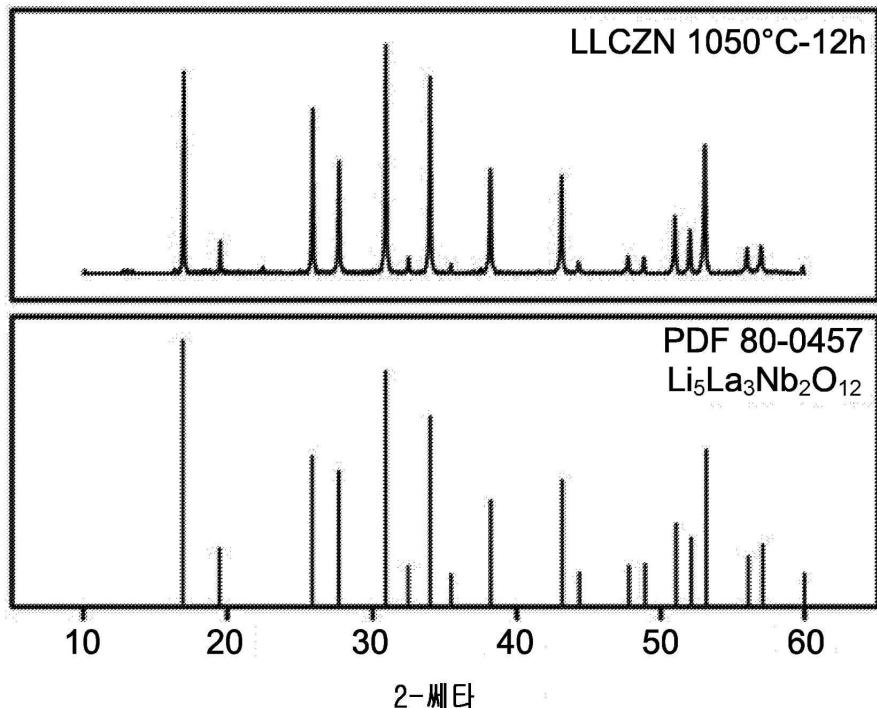
도면 11a



도면 11b



도면12



도면13

