

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 8월 27일 (27.08.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/171640 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0562 (2010.01) C01G 25/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2020/002522

(22) 국제출원일:

2020년 2월 21일 (21.02.2020)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0021110 2019년 2월 22일 (22.02.2019) KR

(71) 출원인: 포항공과대학교 산학협력단 (POSTECH RESEARCH AND BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 77, Gyeongsangbuk-do (KR).

(72) 발명자: 강병우 (KANG, Byoung-woo); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155 8동 1703호, Gyeongsangbuk-do (KR). 김아빈 (KIM, A-bin); 32828 충청남도 계룡시 서금암5길 9 209동 402호, Chungcheongnam-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인아이엠 (IAM PATENT FIRM); 06135 서울시 강남구 봉은사로 224, 403호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

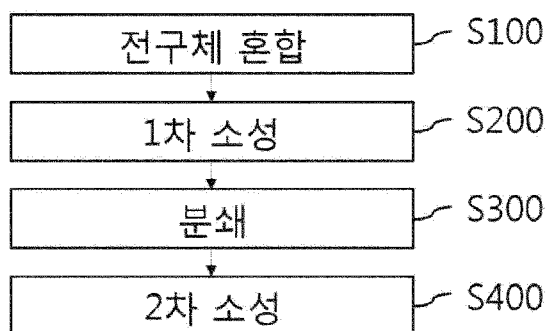
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

— 청구범위 보정서 및 설명서와 함께 (조약 제19조(1))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING SOLID ELECTROLYTE FOR ALL-SOLID BATTERY, AND SOLID ELECTROLYTE

(54) 발명의 명칭: 전고체 전지를 위한 고체 전해질의 제조 방법과 고체 전해질



S100 ... Mix precursors

S200 ... Primary calcination

S300 ... Pulverization

S400 ... Secondary calcination

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a solid electrolyte composition which, compared to conventional garnet-structured solid electrolytes, has good physical contact with a lithium metal and enhanced wetting properties, and particularly, can remarkably enhance critical current density, and thus can inhibit formation of lithium dendrites. In order to achieve the objective of the present invention, a first aspect of the present invention is to provide a composition for a solid electrolyte, the composition having a garnet structure and a composition represented by chemical formula 1 below. [Chemical formula 1] $\text{Li}_{a+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}\text{Al}_y$ wherein $5 \leq a \leq 9$, $0 < x \leq 0.3a$, $0 < y \leq 0.6$, and M comprises one or more selected from among Nb, Zr, Sb, Sn, Hf, Bi, W, Se, Ga, Ge, and Ta.

(57) 요약서: 본 발명의 목적은 종래의 가넷 구조 고체 전해질에 비해, 리튬 금속과의 물리적 접촉이 양호하고, 젖음 특성이 향상되며, 특히 임계전류밀도를 획기적으로 향상시킬 수 있어 리튬 수지상의 생성을 억제할 수 있는 고체 전해질 조성물을 제공하는데 있다. 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제1 측면은, 가넷 구조를 가지고, 하기 [화학식 1]로 표현되는 조성을 갖는 고체 전해질용 조성물을 제공하는 것이다. [화학식 1] $\text{Li}_{a+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}\text{Al}_y$ ($5 \leq a \leq 9$, $0 < x \leq 0.3a$, $0 < y \leq 0.6$, M은 Nb, Zr, Sb, Sn, Hf, Bi, W, Se, Ga, Ge 및 Ta 중에서 선택된 1종 이상)



WO 2020/171640 A1

명세서

발명의 명칭: 전고체 전지를 위한 고체전해질의 제조 방법과 고체전해질

기술분야

- [1] 본 발명은 전고체 리튬 이차전지에 사용되는 고체전해질의 제조방법과 이 방법에 의해 제조된 고체전해질에 관한 것이다.
- [2] 보다 상세하게는, 과량의 리튬 전구체와 알루미늄 전구체를 포함하여 간단한 고상 합성 과정을 통해 이온 전도도가 향상되고 리튬 금속과의 계면 저항과 젖음 특성(wetting property)이 획기적으로 향상된 가넷(garnet) 구조의 산화물계 고체 전해질을 제조할 수 있는 방법과 이 방법에 의해 제조된 고체전해질에 관한 것이다.

[3]

배경기술

- [4] 화석연료의 고갈과 환경오염의 문제로 친환경에너지가 각광을 받고 있으며 전기자동차, 대용량 저장 장치(Large scale Energy Storage System)의 수요가 급증하고 있다. 그에 따라 고용량 에너지 밀도를 가지는 리튬 이차 전지의 필요성이 대두되고 있다. 특히, 중대형 디바이스에 배터리를 사용하기 위해서 고용량을 가지면서 동시에 향상된 안전성을 가지는 리튬 이차전지가 필요하다. 기존의 리튬 이차전지는 유기 액체 전해질을 사용한다. 이는 안전성과 에너지 용량측면에서 근본적인 문제를 야기할 수 있다.
- [5] 유기 액체 전해질은 공기 중에서 누액이 일어날 경우 화재나 폭발의 위험이 존재한다. 또한, 유기 액체 전해질은 분해가 일어나는 전압이 4.5V이므로 그 이상의 전압에서는 전지의 수명이 크게 줄어들게 되어 구동 전압을 4.5V 이하로 제한할 수 밖에 없다. 그에 따라 액체전해질을 사용하는 이차 전지는 사용 가능한 양극 물질이 한정적이며 이에 따라서 에너지 용량을 증가시키는데 근본적인 한계가 있다.
- [6] 또한, 유기 액체 전해질을 사용하면, 리튬 금속을 음극으로 사용할 수 없게 되는 문제가 있다. 리튬 금속은 기존의 리튬 이차전지에 사용되는 음극인 흑연(graphite)보다 약 10배 높은 용량을 가지고 0V의 낮은 전압으로 구동될 수 있어 차세대 음극 소재로 각광 받고 있다. 하지만, 리튬 금속 음극이 전지 내에서 구동되면서 수지상 성장(dendritic growth)이 일어나게 되고 이는 전지 단락(short)의 원인이 된다. 이러한 단락은 안전성의 문제를 일으키게 되어 리튬 금속은 유기 액체 전해질이 사용되는 리튬 이차 전지에서 음극으로 사용되지 못하고, 이는 리튬 이차전지의 에너지 용량을 증가시키지 못하는 원인 중 하나가 된다.
- [7] 이와 같은 유기 액체전해질의 단점들은 고체전해질을 사용할 경우 대부분

해결될 수 있다.

- [8] 고체 전해질은 화재나 폭발의 위험성이 없어 안전하고 사용 가능한 전압의 범위도 5V 이상으로 높아, 고전압에서도 전지의 구동이 가능하여 에너지 용량을 증가시킬 수 있으며, 높은 전압을 가지는 양극 물질도 사용이 가능하여 높은 에너지 용량을 구현할 수 있다.
- [9] 또한, 고체 전해질의 경우 전류가 리튬 이온에 의해서만 이동(이동수(transference number)는 1)되기 때문에, 액체 전해질과 달리 리튬 금속의 수지상 성장을 원천적으로 막을 수 있다.
- [10] 가넷 구조의 고체 전해질은 높은 이온 전도도를 가지며, 리튬 금속과의 높은 화학적, 전기화학적 안정성을 보여주지만 리튬 금속과의 계면 특성이 좋지 못하고 젖음 특성(wetting property)이 나쁘다는 문제점이 있다. 가넷 고체 전해질은 리튬 금속과 화학적으로 안정하고 접촉이 점 접촉(point contact)을 하므로 높은 계면 저항이 생기게 된다. 리튬 금속과 LLZO의 물리적 접촉이 좋지 못하면 $10^2 \sim 10^3 \Omega \text{cm}^2$ 의 매우 높은 계면 저항을 가지게 될 뿐만 아니라 불균일한 전류 분포를 하게 된다. 이와 같이 계면 사이의 좋지 못한 접촉은 실제적으로 전체적인 배터리 구동 시 심각한 문제를 초래할 수 있기 때문에 물리적 접촉을 좋게 하여 계면의 저항을 줄이는 것이 매우 중요하다.
- [11] 이러한 고체 전해질과 리튬 금속의 좋지 못한 계면 접촉을 향상시키기 위해서 온도를 높여서 액체 상태의 리튬 금속과 고체 전해질을 물리적 접촉면을 증가시켜 계면 저항을 낮추려는 시도가 있다. 이러한 경우, 고체 전해질과 리튬 금속과의 젖음 특성이 매우 중요하다.
- [12] 최근에는 가넷 구조의 고체 전해질과 리튬 금속 사이의 젖음 특성을 향상시키고 계면 저항을 줄이기 위해 다양한 연구가 진행되고 있는데, 좀 더 상세하게는 PLD(Physical Vapor Deposition), ALD(Atomic Layer Deposition)를 이용해 Al_2O_3 또는 Ge(germanium) 등의 코팅을 통해 리튬 금속과의 물리적 접촉성을 향상시키는 연구가 보고되고 있다.
- [13] 가넷 구조 고체 전해질에 상기와 같은 물질을 코팅함으로써, 고체 전해질과 코팅 물질 간에 생기는 화합물이 리튬 금속과 젖음 특성이 좋은 것을 이용하거나 또는 코팅 물질 자체가 리튬 금속과 합금(alloy)을 형성하면서 물리적 접촉을 향상시켜 계면의 저항을 감소시킨다.
- [14] 그러나 이러한 방법들은 계면 특성을 개선시키기 위한 방법으로서 고체 전해질에 여러 원소를 코팅해야 하므로, 공정적인 측면에서 복잡하다는 단점을 가진다.
- [15] 또한, 가넷 구조 고체 전해질이 가진 가장 큰 문제는 리튬 수지상의 성장이 이론적 예측과 달리 낮은 전류 밀도에서도 쉽게 전해질 내부에서 일어나 가넷 구조 고체 전해질로 만들어지는 전지에서는 고용량/고출력 구현을 위해 필요한 큰 전류 밀도에서 구동이 어렵다는 것이다. 가넷 구조 고체 전해질이 내부에 리튬 금속의 수지상 성장을 하는 이유는 리튬 금속과의 좋지 못한 접촉 특성과

결정립계(Grain boundary)등 내부의 결함(defect)를 타고 리튬 금속이 성장할 수 있기 때문이다.

- [16] 또한, 다른 형태의 고체전해질인 LIPON(Lithium phosphorous oxinitride)에 비해서 가넷 구조 고체전해질이 가진 물성 중의 하나인 높은 전자 전도도에 의해 전해질 내부에 쉽게 리튬 금속 수지상이 생기는 것으로 알려져 있다. 따라서 이러한 큰 계면 저항과 리튬 수지상의 성장 문제들을 해결하기 위해서 다양한 연구가 진행되고 있다. 좀더 상세하게는 고온 압착(hot pressing) 등에 의해 결정립(grain)의 크기를 증가시키는 기술 등을 통해서 이러한 문제점들을 해결하려는 연구가 진행되고 있다.

- [17] 그러나, 현재까지는 고체전해질의 결정립 크기를 증가시키거나, 리튬 금속과 고체전해질 사이의 계면 특성을 향상시켜도 수지상 성장에 대한 임계 전류 밀도(Critical Current Density)는 $\sim 1\text{mA}/\text{cm}^2$ 정도로 낮아서 큰 전류 밀도에서 고체 전해질 내부에서의 리튬 수지상 형성을 완벽하게 억제할 수 없는 문제가 있다.

[18]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [19] 본 발명의 목적은 종래의 가넷 구조 고체 전해질에 비해, 리튬 금속과의 물리적 접촉이 양호하고, 젖음 특성이 향상되며, 특히 리튬 수지상의 생성을 억제하여 임계전류밀도를 획기적으로 향상시킬 수 있는 고체 전해질 조성물을 제공하는데 있다.
- [20] 본 발명의 다른 목적은 상기와 같은 특성을 갖는 고체 전해질 조성물을 코팅과 같은 추가 공정을 사용하지 않고 제조할 수 있는 제조방법을 제공하는데 있다.

[21]

과제 해결 수단

- [22] 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제1 측면은, 가넷 구조를 가지고, 하기 [화학식 1]로 표현되는 조성을 갖는 고체 전해질용 조성물을 제공하는 것이다.

[23] [화학식 1]

[24] $\text{Li}_{a+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}\text{Al}_y$

[25] ($5 \leq a \leq 9$, $0 < x \leq 0.3a$, $0 < y \leq 0.6$, M은 Nb, Zr, Sb, Sn, Hf, Bi, W, Se, Ga, Ge 및 Ta 중에서 선택된 1종 이상)

- [26] 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제2 측면은, 가넷 구조를 가지고, 하기 [화학식 2]로 표현되는 조성을 갖는 고체 전해질용 조성물을 제공하는 것이다.

[27] [화학식 2]

[28] $\text{Li}_{a+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}\text{Al}_y + (x'\text{Li} + y'\text{Al})$

[29] ($5 \leq a \leq 9$, $0 < x+x' \leq 0.3a$, $0 < y+y' \leq 0.6$, $x \geq 0$, $x' > 0$, $y \geq 0$, $y' > 0$, M은 Nb, Zr, Sb, Sn, Hf,

Bi, W, Se, Ga, Ge 및 Ta 중에서 선택된 1종 이상)

- [30] 상기 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제3 측면은, Li, La, Al 및 M(Nb, Zr, Sb, Sn, Hf, Bi, W, Se, Ga, Ge 및 Ta 중에서 선택된 1종 이상)을 포함하는 전구체를 혼합하는 단계; 혼합된 전구체를 700°C ~ 900°C의 온도에서 가열하여 합성하는 1차 소성 단계; 1차 소성된 합성물을 분쇄하는 단계; 및 상기 분쇄된 합성물을 1000 ~ 1500°C의 온도에서 가열하는 2차 소성 단계;를 포함하는 상기 고체 전해질용 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.

[31]

발명의 효과

- [32] 본 발명에 따른 고체 전해질용 조성물은 리튬과 알루미늄을 과량으로 포함하는 가넷 구조를 통해, 종래의 가넷 구조 고체 전해질과 달리, 코팅이나 표면처리와 같은 후처리 공정 없이도, 리튬 금속과의 젖음 특성을 양호하게 할 수 있고, 고체 전해질 내부에서 리튬 금속의 수지상 성장을 효과적으로 억제하여 높은 임계 전류 밀도를 구현하게 된다. 이에 따라, 본 발명에 따른 고체 전해질을 적용한 리튬 이차전지는 종래의 가넷 구조 고체 전해질을 적용한 리튬 이차전지에서 구현할 수 없었던 고용량/고출력 전고체 전지를 구현할 수 있을 것이다.
- [33] 또한, 본 발명의 고체 전해질용 조성물의 제조방법에 의하면, 게르마늄, Al_2O_3 등의 표면 코팅과 같이 리튬 금속과 고체 전해질의 계면 특성을 좋게 만들기 위한 추가 공정이나, 고온 압착(hot pressing)과 같은 리튬 금속의 수지상 성장을 막기 위한 추가 공정을 사용하지 않고도, 고체 전해질의 계면 특성을 개선하고 리튬 금속의 수지상 성장을 억제할 수 있어, 종래에 비해 간단하면서도 저비용으로 향상된 특성의 가넷 구조 고체 전해질용 조성물을 제조할 수 있다.

[34]

도면의 간단한 설명

- [35] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 리튬, 알루미늄 과량의 가넷 구조 고체 전해질 합성 공정도이다.
- [36] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고체 전해질용 조성물의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다.
- [37] 도 3은 본 발명의 비교예 1에 따라 제조된 고체 전해질용 조성물의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다.
- [38] 도 4는 본 발명의 비교예 2에 따라 제조된 고체 전해질용 조성물의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다.
- [39] 도 5는 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 2에 따라 제조된 고체 전해질용 조성물로 만들어진 펠렛의 표면에 액상의 리튬 금속을 젖게 한 후의 상태를 나타내는 이미지이다.
- [40] 도 6은 액상의 리튬 금속을 고체 전해질용 조성물 펠렛의 표면에 부착시키는 과정을 설명하는 그림이다.

[41] 도 7은 고상의 리튬 금속을 고체 전해질용 조성물 펠렛의 표면에 부착시키는 과정을 설명하는 그림이다.

[42] 도 8은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고체 전해질용 조성물 펠렛의 표면에 도 6의 방법으로 리튬 금속을 젖게 한 것과, 도 7의 방법으로 리튬 금속층을 부착한 것의 고체 전해질용 조성물 펠렛과 리튬 금속 간의 계면 저항을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

[43] 도 9는 과량 리튬과 알루미늄의 함량에 따른 가넷 구조 고체 전해질의 상(phase)을 나타낸 것이다.

[44] 도 10은 리튬 금속의 수지상 성장 여부를 판단하기 위한 임계 전류 밀도를 측정한 그래프이다.

[45]

발명의 실시를 위한 형태

[46] 이하에서는, 본 발명의 바람직한 실시예에 기초하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 일 예에 불과한 것으로 이에 의해 본 발명의 권리범위가 축소되거나 한정되는 것은 아니다.

[47]

[48] [고체 전해질용 조성물]

[49] 본 발명에 따른 고체 전해질용 조성물은, 리튬과 알루미늄 과량(Li, Al-excess)을 포함시킨 합성 공정을 통해 수득한 것으로, 종래의 가넷 구조의 고체 전해질과 달리, 코팅과 같은 후처리 공정 없이 합성된 상태로, 리튬 금속과의 젖음 특성이 획기적으로 향상될 뿐만 아니라, 높은 임계 전류 밀도에서도 고체 전해질 내부에서의 리튬 금속의 수지상 성장이 억제될 수 있는 우수한 특성을 갖는다.

[50] 일반적인 가넷 구조 고체 전해질은 하기 [화학식 3]으로 표현될 수 있다.

[51] [화학식 3]

[52] $\text{Li}_a\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$

[53] (여기서, $5 \leq a \leq 9$, M은 Nb, Zr, Sb, Sn, Hf, Bi, W, Se, Ga, Ge 및 Ta 중에서 선택된 1종 이상)

[54] 이에 비해, 본 발명의 일 실시형태에 따른 가넷 구조 고체 전해질은 하기 [화학식 1]로 표현되는 조성을 가질 수 있다.

[55] [화학식 1]

[56] $\text{Li}_{a+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}\text{Al}_y$

[57] (여기서, $5 \leq a \leq 9$, $0 < x \leq 0.3a$, $0 < y \leq 0.5$, M은 Nb, Zr, Sb, Sn, Hf, Bi, W, Se, Ga, Ge 및 Ta 중에서 선택된 1종 이상)

[58] 상기 [화학식 1]에서, M에 해당하는 원소에 따라 고체 전해질의 전하 균형(charge balance)을 맞추기 위해 a가 변화할 수 있으며, x는 과량 첨가된 리튬의 함량을 나타내고, y는 과량 첨가된 알루미늄의 함량을 나타낸다. 즉, 본

발명에 따른 가넷 구조 고체 전해질은, 종래의 가넷 구조의 고체 전해질의 조성물에서 과량의 리튬과 알루미늄을 포함하여 가넷 구조를 형성하는 것을 특징으로 한다.

[59] 또한, 상기 [화학식 1]의 조성물에 있어서, 과량으로 첨가되는 리튬 및 알루미늄은 $0.02a \leq xy \leq 0.18a$ 의 비율로 포함되는 것이 특성을 향상시키는데 보다 바람직할 수 있다.

[60] 또한, 상기 x 는 $0.15a \sim 0.25a$ 의 범위를 유지하는 것이 바람직하고, 상기 y 는 $0.15 \sim 0.25$ 의 범위를 유지하는 것이 바람직할 수 있다.

[61] 본 발명의 다른 실시형태에 따른 가넷 구조 고체 전해질은 하기 [화학식 2]로 표현되는 조성을 가질 수 있다.

[62] [화학식 2]

[63] $\text{Li}_{a+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}\text{Al}_y + (x'\text{Li} + y'\text{Al})$

[64] ($5 \leq a \leq 9$, $0 < x+x' \leq 0.3a$, $0 < y+y' \leq 0.6$, $x \geq 0$, $x' > 0$, $y \geq 0$, $y' > 0$, M은 Nb, Zr, Sb, Sn, Hf, Bi, W, Se, Ga, Ge 및 Ta 중에서 선택된 1종 이상)

[65] 상기 [화학식 1]에서, M에 해당하는 원소에 따라 고체 전해질의 전하 균형(charge balance)을 맞추기 위해 a 가 변화할 수 있으며, x 는 가넷 구조에 과량 첨가된 리튬의 함량을 나타내고 x' 은 과량 첨가된 리튬이 가넷 구조에서 분리되어 복합체로 존재하는 함량을 나타내고, y 는 가넷 구조에 과량 첨가된 알루미늄의 함량을 나타내고 y' 은 과량 첨가된 알루미늄이 가넷 구조에서 분리되어 복합체로 존재하는 함량을 나타낸 것이다. 상기 [화학식 2]에 나타난 것과 같이, 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물에는 과량 첨가된 리튬과 알루미늄의 전부 또는 일부가 복합체로 존재할 수 있다.

[66] 또한, 상기 [화학식 2]의 조성물에 있어서, 과량으로 첨가되는 리튬 및 알루미늄은 $0.02a \leq (x+x')(y+y') \leq 0.18a$ 의 비율로 포함되는 것이 특성을 향상시키는데 보다 바람직할 수 있다.

[67] 또한, 상기 $x+x'$ 는 $0.15a \sim 0.25a$ 의 범위를 유지하는 것이 바람직하고, 상기 $y+y'$ 는 $0.15 \sim 0.25$ 의 범위를 유지하는 것이 바람직할 수 있다.

[68]

[69] [고체 전해질 조성물의 제조방법]

[70] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 리튬, 알루미늄 과량의 가넷 구조 고체 전해질 합성 공정도이다.

[71] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 리튬, 알루미늄 과량의 가넷 구조 고체 전해질의 합성방법은, 전구체를 혼합하는 단계(S100), 전구체 혼합물을 1차 소성하는 단계(S200), 1차 소성된 물질을 분쇄하는 단계(S300), 분쇄된 물질을 2차 소성하는 단계(S400)을 포함하여 이루어진다.

[72] 상기 전구체를 혼합하는 단계(S100)에서는, 고체 전해질을 형성하기 위한 원소들의 전구체, 예를 들어 리튬 전구체, 알루미늄 전구체, 지르코늄 전구체, 란타늄 전구체를 혼합하는 단계이다.

- [73] 혼합 공정은 공지의 다양한 혼합 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 원료의 혼합 공정은 이소프로판올 용매에 각각의 전구체를 투입한 후 볼밀을 이용하여 혼합할 수 있다. 여기서, 볼밀은 약 6 ~ 24시간 동안 수행할 수 있다. 이때, 볼밀을 6시간 미만으로 수행할 경우, 투입된 전구체의 용해, 분쇄 또는 혼합에 충분하지 않고, 볼밀을 24시간 초과하여 수행할 경우 혼합 효과가 포화됨에 비해 공정시간의 연장으로 경제적으로 불리할 수 있다.
- [74] 또한, 혼합 시에 사용하는 용매로 이소프로판올을 예시하였으나, 전구체를 적절하게 혼합하고 후속 공정에 영향을 미치지 않는 물질이라면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [75] 또한, 혼합이 완료된 후에, 혼합 시에 사용된 용매는 소정 온도로 가열하는 건조 공정을 통해 제거될 수 있다. 이러한 건조 공정에서는 핫 플레이트와 같은 장비를 이용하여 용매를 포함하는 혼합물이 제거될 때까지 약 120°C 이하의 온도로 가열할 수 있다.
- [76] 리튬 전구체로는 Li_2CO_3 , LiOH , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 등이 단독 또는 혼합되어 사용될 수 있고, 알루미늄 전구체로는 Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 등이 단독 또는 혼합되어 사용될 수 있다. 또한, 란타넘이나 함께 첨가되는 금속 성분인 지르코늄과 같은 원소의 경우 가열을 통해 물질의 합성이 가능한 형태의 전구체라면 특별히 제한 없이 사용될 수 있다.
- [77] 상기 1차 소성하는 단계(S200)는, 건조된 전구체 혼합물을 가열하여 고상 반응을 일으키기 위한 것으로, 약 700°C ~ 약 900°C의 온도에서 소성을 행하여, 각각의 전구체에 포함된 질소, 탄소 등을 제거하는 공정이다.
- [78] 상기 1차 소성된 물질을 분쇄하는 단계(S300)는, 2차 소성을 수행하기 위한 입도 수준으로 분쇄함과 동시에 1차 소성된 물질에 기계적으로 에너지를 가하여 활성화시키는 단계이다. 바람직하게, 상기 분쇄 공정은 고에너지 볼 밀(high energy ball mill)을 통해서 수행할 수 있다. 이때, 고에너지 볼 밀 공정은 약 4 ~ 6시간 동안 이루어질 수 있다.
- [79] 한편, 본 발명에서는 고에너지 볼 밀 공정을 통해 분쇄를 수행하였으나, 분말의 입도를 줄일 수 있는 화학적이나 물리적인 다른 공정, 예컨대 고압 수분 밀(high-pressure water milling), 공기 제트 밀(air-jet mill), 롤러 밀(roller mill) 등을 통해서도 분쇄 공정이 이루어질 수 있다.
- [80] 또한, 상기 분쇄 공정을 통해 분쇄된 분말은 후속되는 2차 소성 공정 시에 반응이 균일하게 이루어질 수 있도록, 펠렛화 공정을 수행할 수 있다. 펠렛화 공정을 통해, 예를 들어, 평균 직경 약 1cm 정도의 펠렛을 만들 수 있다. 그러나 펠렛화 공정에서 제작되는 펠렛의 직경은 특별히 한정하지 않는다.
- [81] 상기 2차 소성하는 단계(S400)는, 분쇄된 분말 또는 펠렛화된 분말을 재차 소성하는 단계로, 예를 들어, 약 1000°C 이상에서 합성이 가능한 최대 온도 범위(예를 들어, 1500°C)에서 수행할 수 있다. 이때, 소성 시간이 너무 길어질 경우 리튬 등의 원소의 휘발로 불순물이 생길 수 있으므로, 약 1 ~ 10시간 동안

수행하는 것이 바람직하다. 또한, 리튬의 휘발 손실을 막기 위하여, 2차 소성 시에, 상기 분쇄 공정으로 분쇄된 분말로 펠렛을 덮는 과정을 행할 수 있다.

[82] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 그러나, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이에 의해 본 발명의 제한되지 않으며, 다양한 변형예가 가능하다.

[83]

[84] [실시예]

[85] 본 발명의 실시예 1에서는 공지의 가넷 구조 고체 전해질 조성물인 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 에 상기 [화학식 1]에서 x가 1.4, y가 0.2가 과량 함유될 수 있도록 전구체를 준비하여, 도 1에 도시된 공정을 수행하여 고체 전해질 조성물을 합성하였다.

[86] 고상 반응을 위한 전구체로는, Li_2CO_3 (준세이, 순도 99%이상), Al_2O_3 (알파 에이사, 순도 99%이상), La_2O_3 (알파 에이사, 순도 99%이상), ZrO_2 (알파 에이사, 순도 99%이상)를 준비하였다. 준비한 전구체들을 Li_2CO_3 1.552g, La_2O_3 2.444g, ZrO_2 1.232g, Al_2O_3 0.051g의 비율로 혼합하였다.

[87] 이와 같이 준비한 전구체를 이소프로판올 용매에 투입한 후, 약 12시간 동안 볼 밀링을 수행하여 균일하게 혼합된 혼합물을 제조하였다. 볼 밀링에는 직경 3.5mm 및 10mm의 지르코니아 볼을 사용하였다. 볼 밀을 통해 제조된 혼합물은 120°C로 가열하여 건조시켰다.

[88] 이와 같이 제조한 혼합물을 알루미나 도가니에 넣고 공기 분위기에서 900°C에서 약 9시간 동안 소성 공정을 하였다. 이때 가열 속도는 5°C/min 이고, 가열 후에는 소성로 안에서 자연 냉각시키는 방법으로 1차 소성 공정을 수행하였다.

[89] 1차 소성 공정을 수득한 분말을 고에너지 볼 밀을 사용하여, 4시간 동안 분쇄하였고, 이때 용매로 이소프로판올을 사용하였고, 직경 1mm의 지르코니아 볼을 사용하였다. 고에너지 볼 밀을 통해 분쇄된 분말을 펠렛화 장치를 사용하여, 평균 직경 약 1cm의 펠렛으로 만들었다.

[90] 제조된 펠렛을 알루미나 도가니에 넣고, 고에너지 볼 밀링을 통해 수득한 분말로 펠렛의 상부를 덮고, 공기 분위기 1150°C에서 소성 공정을 약 6시간 동안 하였다. 이때 가열속도는 5°C/min 이고, 가열 후에는 소성로 안에서 자연 냉각시켰다.

[91]

[92] [비교예 1]

[93] 비교예 1에서는, 가넷 구조 고체 전해질 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 에서, 상기 [화학식 1]에서 x가 1.4, y가 0이 되도록(즉, 리튬만이 과량 첨가될 수 있도록), 전구체를 준비하여, 도 1에 도시된 공정을 수행하여 고체 전해질 조성물을 합성하였다.

[94] 고상 반응을 위한 전구체로는, Li_2CO_3 (준세이, 순도 99%이상), Al_2O_3 (알파 에이사, 순도 99%이상), La_2O_3 (알파 에이사, 순도 99%이상), ZrO_2 (알파 에이사, 순도 99%이상)를 준비하였다. 준비한 전구체들을 Li_2CO_3 1.552g, La_2O_3 2.444g,

ZrO₂ 1.232g의 비율로 혼합하였다.

[95] 이후의 제조방법은 실시예 1과 동일하게 수행하여, 고체 전해질 조성물의 펠렛을 제조하였다.

[96]

[97] [비교예 2]

[98] 비교예 2에서는, 가넷 구조 고체 전해질 Li₇La₃Zr₂O₁₂에서, 상기 [화학식 1]에서 x가 0, y가 0.2가 되도록(즉, 알루미늄만이 첨가될 수 있도록), 전구체를 준비하여, 도 1에 도시된 공정을 수행하여 고체 전해질 조성물을 합성하였다.

[99] 고상 반응을 위한 전구체로는, Li₂CO₃(준세이, 순도 99%이상), Al₂O₃(알파 에이사, 순도 99%이상), La₂O₃(알파 에이사, 순도 99%이상), ZrO₂(알파 에이사, 순도 99%이상)를 준비하였다. 준비한 전구체들을 Li₂CO₃ 1.4224g, La₂O₃ 2.444g, ZrO₂ 1.232g, Al₂O₃ 0.051g의 비율로 혼합하였다.

[100] 이후의 제조방법은 실시예 1과 동일하게 수행하여, 고체 전해질 조성물의 펠렛을 제조하였다.

[101]

[102] XRD 분석 결과

[103] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조한 펠렛을 분쇄하여 XRD 분석을 수행한 결과를 나타낸 것이고, 도 3은 본 발명의 비교예 1에 따라 제조한 펠렛을 분쇄하여 XRD 분석을 수행한 결과를 나타낸 것이며, 도 4는 본 발명의 비교예 2에 따라 제조한 펠렛을 분쇄하여 XRD 분석을 수행한 결과를 나타낸 것이다.

[104] 도 2에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 조성물의 펠렛은 일반적으로 합성하는 가넷 구조의 고체전해질인 Li₇La₃Zr₂O₁₂의 XRD 패턴과 유사한 것을 알 수 있다.

[105] 또한, 도 3에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 비교예 1에 따라 제조된 조성물의 펠렛은 일반적으로 합성하는 가넷 구조의 고체전해질인 Li₇La₃Zr₂O₁₂의 XRD 패턴과 유사한 것을 알 수 있다.

[106] 한편, 도 4에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 비교예 2에 따라 제조된 조성물의 펠렛은 일반적으로 합성하는 가넷 구조의 고체전해질인 Li₇La₃Zr₂O₁₂의 XRD 패턴과 유사하였으나, 리튬 양의 감소로 인해 불순물이 추가적으로 생성되었음이 확인되었다.

[107]

[108] 젖음성 평가 결과

[109] 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 2에 따라 합성된 조성물에 의한 펠렛의 리튬 금속과의 젖음 특성을 확인하기 위해 도 6과 같이 리튬 금속을 200 ~ 300°C에서 녹인 후, 녹인 리튬 금속을 펠렛에 접촉시키는 방법을 통해 젖음성을 확인하였다. 도 5는 그 결과를 나타낸 것이다.

[110] 도 5에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라 합성된 펠렛의 겉면은 리튬 금속이 고르게 감싼 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 젖음 특성이

향상되었음을 확인할 수 있었다.

[111] 한편, 비교예 1을 통해 얻어진 펠렛의 경우, 펠렛의 표면에 리튬 금속이 거의 남아 있지 않아, 비교예 1의 조성물에 따른 펠렛은 리튬 금속과의 젖음 특성이 좋지 않음을 알 수 있다. 이를 통해, 과량의 리튬뿐만 아니라 알루미늄이 함께 포함되어야 리튬 금속과의 젖음 특성이 개선된다는 것을 알 수 있다.

[112] 또한, 비교예 2에 따라 얻어진 펠렛의 경우에도, 펠렛의 표면에 리튬 금속이 거의 남아 있지 않아, 비교예 2의 조성물에 따른 펠렛은 리튬 금속과의 젖음 특성이 좋지 않음을 알 수 있다. 이를 통해, 알루미늄뿐만 아니라 과량의 리튬이 함께 포함되어야 리튬 금속과의 젖음 특성이 개선된다는 것을 알 수 있다.

[113]

[114] 리튬 금속과 고체전해질 계면 저항 분석 결과

[115] 본 발명의 실시예에 따라 제조된 조성물에 따른 펠렛의 리튬 금속 부착 상태에 따른 계면 저항을 측정하였다.

[116] 실시예에 따라 합성된 펠렛의 리튬 금속과의 젖음 특성 개선을 통해 계면의 저항 감소가 일어났는지를 측정하기 위하여, 도 6과 같이 리튬 금속을 200~300°C에서 녹여 펠렛에 젖어 들게 하는 한 것과, 도 7과 같이 펠렛에 리튬 금속을 단순히 물리적으로 부착한 것의 계면 저항을 비교하였다. 도 8은 계면 저항을 나타내는 EIS 데이터 결과 그래프이다.

[117] 도 8에서 확인되는 바와 같이, 액상의 리튬 금속을 사용하여 리튬 금속을 부착시킨 것의 경우, 리튬/고체전해질 계면 저항(interface resistance)이 약 $65\Omega\text{cm}^2$ 으로 나타났다. 이에 비해, 도 7과 같은 방법으로 리튬 금속을 붙인 펠렛은 리튬/고체전해질 계면저항이 약 $10\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 으로 매우 높은 것으로 나타났다.

[118] 이는 리튬 금속을 도 6과 같은 방식으로 고체 전해질에 부착시켰을 때, 리튬 금속과 고체 전해질의 계면 저항을 획기적으로 감소시킬 수 있다는 것을 나타낸다.

[119] 여기서, 보드 플랏(bode plot)에서 $\text{Log}(\text{freq})$ 의 범위가 5~6 사이로 낮아지는 것은 실시예의 방법으로 만들어진 펠렛의 벌크(bulk)의 특성을 나타내며, 두 펠렛이 동일하게 $\text{Log}(\text{frequency})$ 의 범위가 5 ~ 6사이에 있다는 것을 확인할 수 있다.

[120]

[121] 리튬 수지상 성장 임계 전류 밀도 측정

[122] 실시예에 따라 합성된 조성물(펠렛 상태)이 리튬 금속의 수지상 성장에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 본 발명의 실시예에 따른 조성물의 경우 도 3에 도시된 것과 같이 리튬 금속을 200 ~ 300°C에서 녹인 후 합성된 조성물의 펠렛에 젖어 들게 한 샘플을 사용하여 임계전류밀도를 측정하였다. 한편, 비교예 1 및 2의 조성물에 따른 펠렛의 경우, 액상 리튬 금속과의 젖음성이 좋지 않아, 도 5에 도시된 것과 리튬 금속층을 부착한 샘플을 사용하여 임계전류밀도를 측정하였다.

[123] 측정은 30분씩 번갈아가며 전류를 가하였으며, 전류의 크기는 0.1, 0.2, 1.0, 2.0,

5.0, 10.0, 15.0, 20.0 mA/cm²로 점차 높여가며 인가하였다. 그 결과를 도 10에 나타내었다.

- [124] 도 10을 통해, 실시예에 따른 조성물에 의한 펄렛은 15 mA/cm²의 전류 밀도에서도 수지상 성장에 따른 단락이 일어나지 않아 임계 전류 밀도는 15 mA/cm² 이상이었지만, 비교예 1 및 2에 따른 조성물에 의한 펄렛은 0.2 mA/cm² 이하의 전류 밀도에서도 수지상 성장에 따른 단락이 일어나, 임계 전류 밀도는 0.2 mA/cm² 이하임을 알 수 있었다. 이를 통해, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 조성물이 리튬 금속의 수지상 성장을 효과적으로 막을 수 있다는 것을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 가넷 구조를 가지고, 하기 [화학식 1]로 표현되는 조성을 갖는 고체 전해질용 조성물.
[화학식 1]
$$\text{Li}_{a+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}\text{Al}_y$$

($5 \leq a \leq 9$, $0 < x \leq 0.3a$, $0 < y \leq 0.6$, M은 Nb, Zr, Sb, Sn, Hf, Bi, W, Se, Ga, Ge 및 Ta 중에서 선택된 1종 이상)
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 $0.02a \leq xy \leq 0.18a$ 의 비율로 리튬과 알루미늄이 과량 함유되는, 고체 전해질용 조성물.
- [청구항 3] 가넷 구조를 가지고, 하기 [화학식 2]로 표현되는 조성을 갖는 고체 전해질용 조성물.
[화학식 2]
$$\text{Li}_{a+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}\text{Al}_y + (x'\text{Li} + y'\text{Al})$$

($5 \leq a \leq 9$, $0 < x+x' \leq 0.3a$, $0 < y+y' \leq 0.6$, $x \geq 0$, $x' > 0$, $y \geq 0$, $y' > 0$, M은 Nb, Zr, Sb, Sn, Hf, Bi, W, Se, Ga, Ge 및 Ta 중에서 선택된 1종 이상)
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
 $0.02a \leq (x+x')(y+y') \leq 0.18a$ 의 비율로 리튬과 알루미늄이 과량 함유되는, 고체 전해질용 조성물.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 조성물의 제조방법으로, Li, La, Al 및 M(Nb, Zr, Sb, Sn, Hf, Bi, W, Se, Ga, Ge 및 Ta 중에서 선택된 1종 이상)을 포함하는 전구체를 혼합하는 단계;
혼합된 전구체를 700°C ~ 900°C의 온도에서 가열하여 합성하는 1차 소성 단계;
1차 소성된 합성물을 분쇄하는 단계; 및
상기 분쇄된 합성물을 1000 ~ 1500°C의 온도에서 가열하는 2차 소성 단계;를 포함하는, 고체 전해질용 조성물의 제조방법..
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 1차 소성된 합성물을 분쇄하는 단계는 고에너지 볼 밀을 통해 수행되는, 고체 전해질용 조성물의 제조방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 1차 소성된 합성물을 분쇄하는 단계를 수행한 후, 분쇄된 분말을 펠렛화하는 공정을 더 포함하는, 고체 전해질용 조성물의 제조방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 2차 소성 단계는 펠렛화된 분말의 표면에 펠렛화하지 않은 분쇄된 분말을 덮은 상태에서 수행하는, 고체 전해질용 조성물의 제조방법.

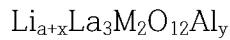
청구범위 보정서
국제사무국 접수일: 2020 년 07 월 09 일 (09.07.2020)

청구범위

[청구항 1] (보정)

가넷 구조를 가지고, 하기 [화학식 1]로 표현되는 조성을 갖는 고체전해질용 조성물.

[화학식 1]



($5 \leq a \leq 9$, $0 < x \leq 0.3a$, $0 < y \leq 0.6$, $0.02a \leq xy \leq 0.18a$, M은 Nb, Zr, Sb, Sn, Hf, Bi, W, Se, Ga, Ge 및 Ta 중에서 선택된 1종 이상이고, 상기 M에 해당하는 원소에 따라 고체 전해질의 전하균형(charge balance)을 맞추기 위해 a가 변화할 수 있으며, x는 가넷 구조에 과량 첨가된 리튬의 함량을 나타냄)

[청구항 2] (보정)

제1항에 있어서, 상기 x는 $0.15a \sim 0.25a$ 의 범위를 유지하고, 상기 y는 $0.15 \sim 0.25$ 의 범위를 유지하는, 고체 전해질용 조성물.

[청구항 3] (보정)

가넷 구조를 가지고, 하기 [화학식 2]로 표현되는 조성을 갖는 고체전해질용 조성물.

[화학식 2]



($5 \leq a \leq 9$, $0 < x+x' \leq 0.3a$, $0 < y+y' \leq 0.6$, $x \geq 0$, $x' > 0$, $y \geq 0$, $y' > 0$, $0.02a \leq (x+x')(y+y') \leq 0.18a$, M은 Nb, Zr, Sb, Sn, Hf, Bi, W, Se, Ga, Ge 및 Ta 중에서 선택된 1종 이상이고, 상기 M에 해당하는 원소에 따라 고체 전해질의 전하균형(charge balance)을 맞추기 위해 a가 변화할 수 있으며, x는 가넷 구조에 과량 첨가된 리튬의 함량을 나타내고, x'은 과량 첨가된 리튬이 가넷 구조에서 분리되어 복합체로 존재하는 함량을 나타내고, y'은 과량 첨가된 알루미늄이 가넷 구조에서 분리되어 복합체로 존재하는 함량을 나타냄)

[청구항 4] (보정)

제3항에 있어서, 상기 $x+x'$ 는 $0.15a \sim 0.25a$ 의 범위를 유지하고, 상기 $y+y'$ 는 $0.15 \sim 0.25$ 의 범위를 유지하는, 고체 전해질용 조성물.

[청구항 5] (삭제)

[청구항 6] (삭제)

[청구항 7] (삭제)

[청구항 8] (삭제)

조약 제19조(1) 규정의 설명서

본건 PCT/KR2020/002522호(출원인: 포항공과대학교 산학협력단)는 2020년 02월 21일 (21.02.2020)자로 국제출원되어, 2020년 5월 27일(27.05.2020)자로 국제조사보고서 및 국제조사기관의 견해서를 접수한 바, 견해서의 주요내용은 청구항 1~8의 기재발명은 인용문헌 D1 및 D2에 의하여 자명하므로 진보성이 없다는 것입니다.

이에 대하여, 본 출원인은 D1과 D2에 대한 본원발명의 구성적 특징이 보다 분명하게 구별될 수 있도록, 청구항 1 내지 청구항 4를 보정하고, 청구항 5~8을 삭제하였습니다.

구체적으로, 청구항 1의 보정은 보정 전 청구항 2의 구성과, 상세한 설명 [58]에 기재된 구성을 부가하여 한정한 것입니다.

청구항 2의 보정은 청구항 1에 병합된 구성을 상세한 설명 [60]에 기재된 구성으로 대체한 것입니다.

청구항 3의 보정은 보정 전 청구항 4의 구성과, 상세한 설명 [65]에 기재된 구성을 부가하여 한정한 것입니다.

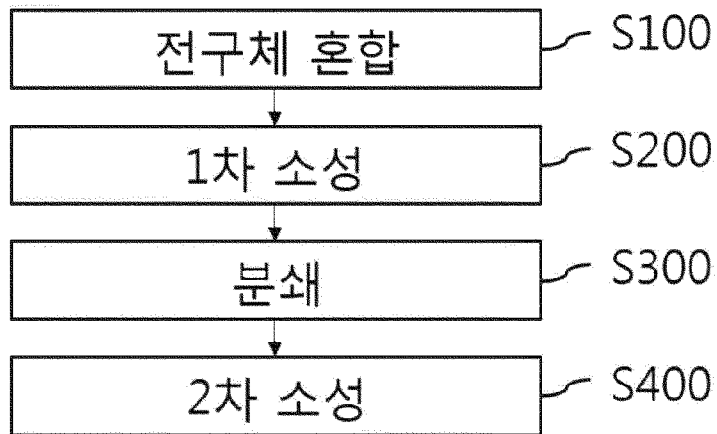
청구항 4의 보정은 청구항 3에 병합된 구성을 상세한 설명 [66]에 기재된 구성으로 대체한 것입니다.

이상과 같은 보정은 모두 출원 당시의 청구범위와 상세한 설명에 기재된 구성에 근거한 것이므로, 신규사항에 해당하지 않습니다. 이에 본 설명서와 함께 제출되는 청구범위 보정서를 수리하여 주시길 바랍니다.

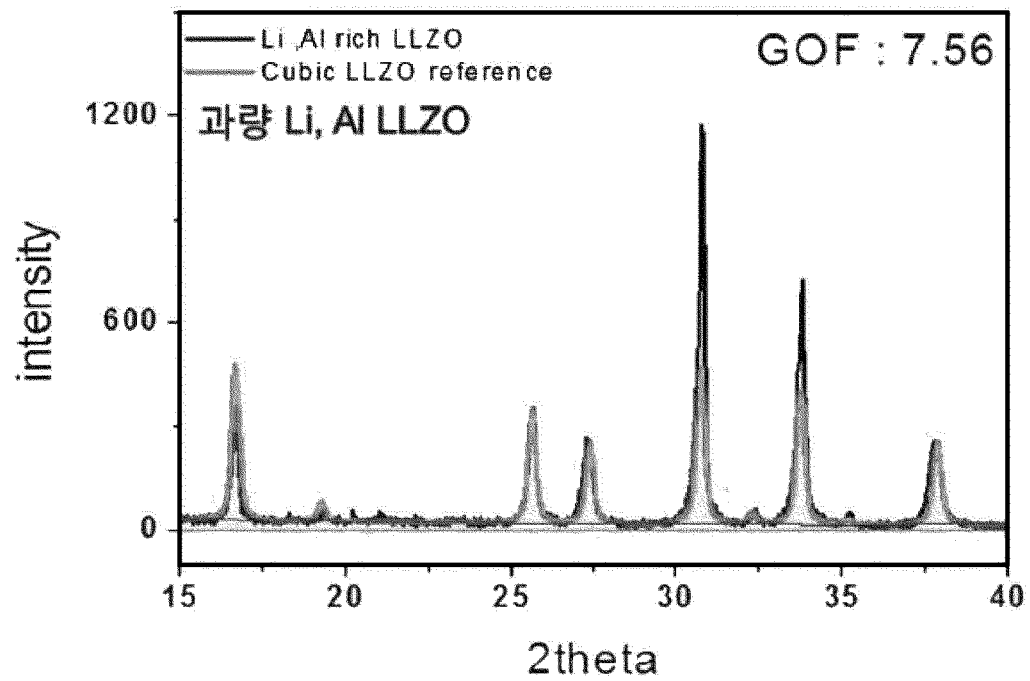
견해서와 관련하여, D1에는 Al을 도핑한 LLZO 조성물이 개시되어 있으나, 본원 청구항 1, 3과 같이 리튬과 알루미늄이 동시에 과량으로 첨가된다는 내용은 개시되어 있지 않으며, 본원 청구항 3과 같이 과량 첨가된 리튬이 가넷구조에서 분리되어 복합체로 존재하는 것에 대해서 개시되어 있지 않습니다.

또한, D2에는 Li을 Al로 치환한다는 내용은 개시되어 있으나, 본원 청구항 1, 3과 같이 리튬과 알루미늄이 동시에 과량으로 첨가된다는 내용은 개시되어 있지 않으며, 본원 청구항 3과 같이 과량 첨가된 리튬이 가넷구조에서 분리되어 복합체로 존재하는 것에 대해서 개시되어 있지 않습니다.

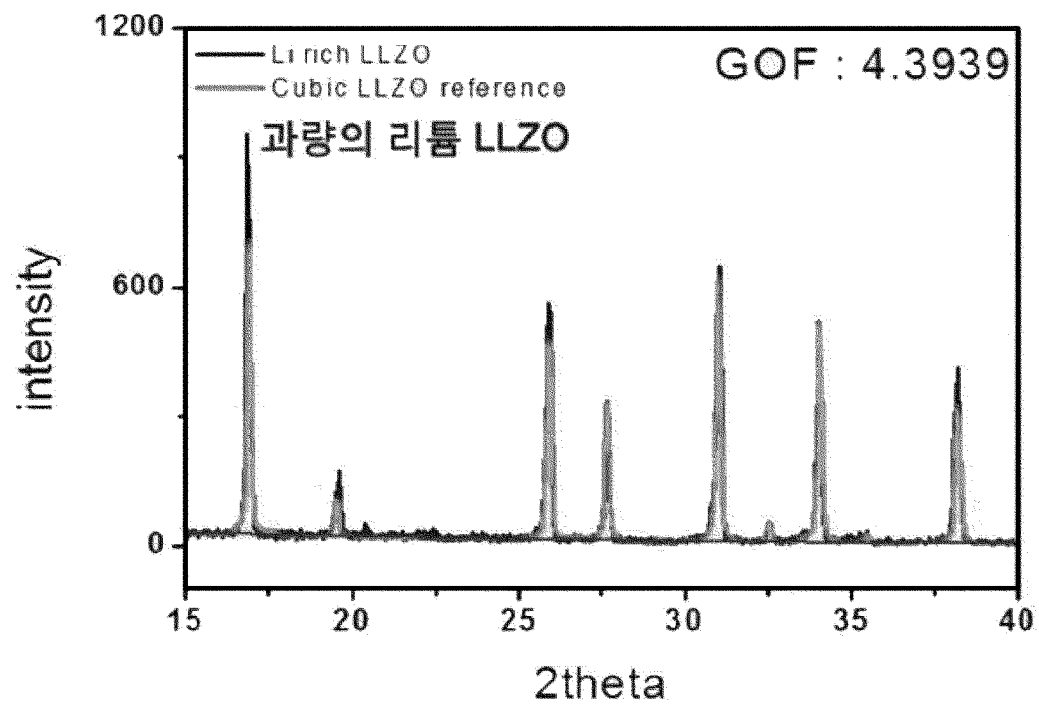
[도1]



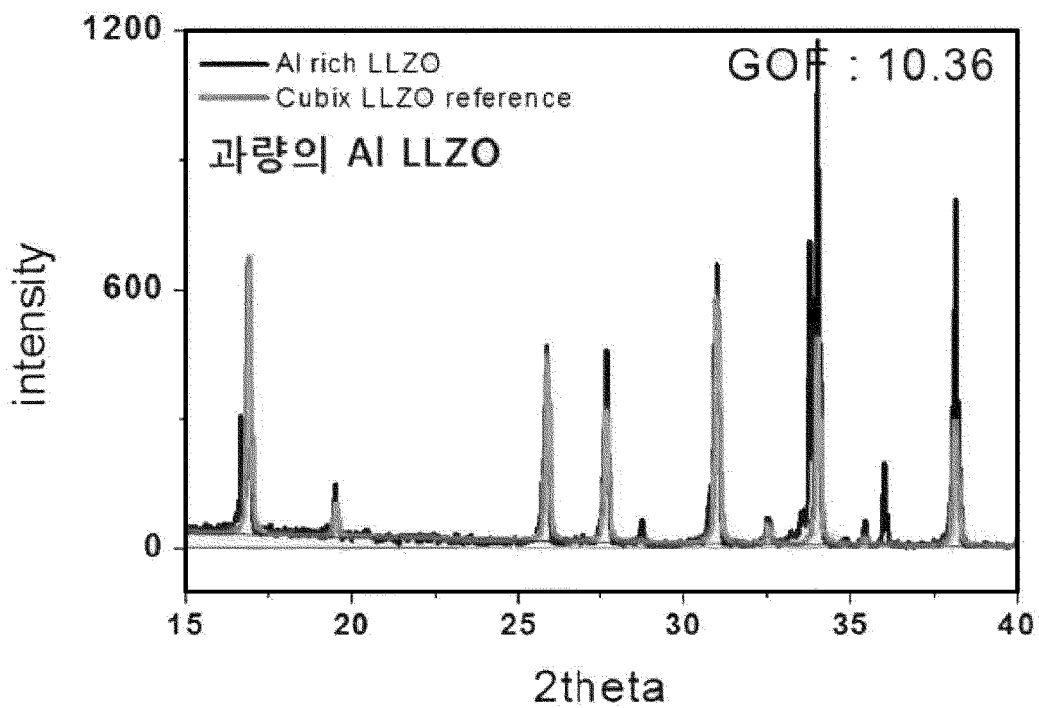
[도2]



[도3]

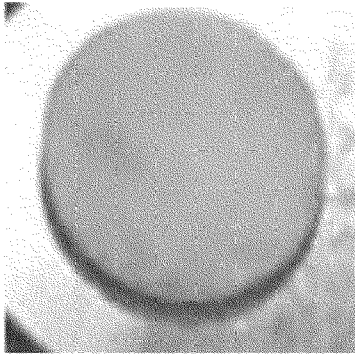


[도4]

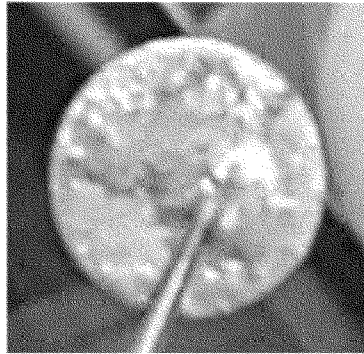


[도5]

실시예

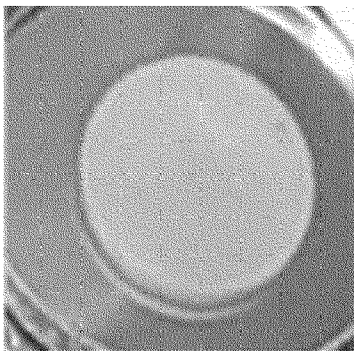


접촉 전

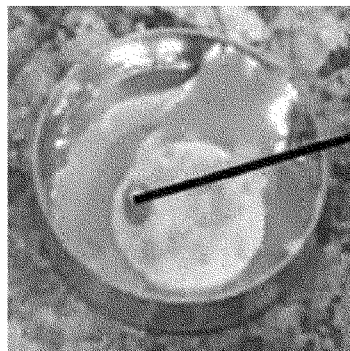


접촉 후

비교예 1



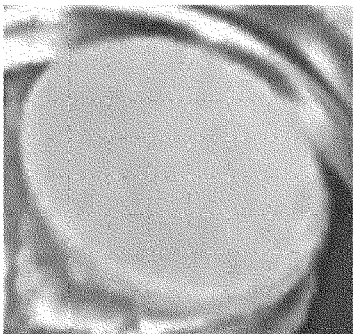
접촉 전



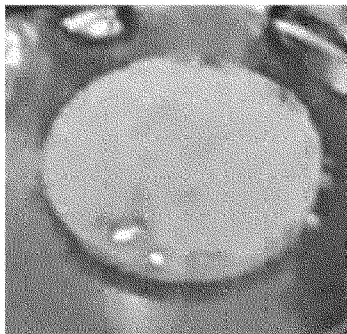
접촉 후

Ni 금속

비교예 2

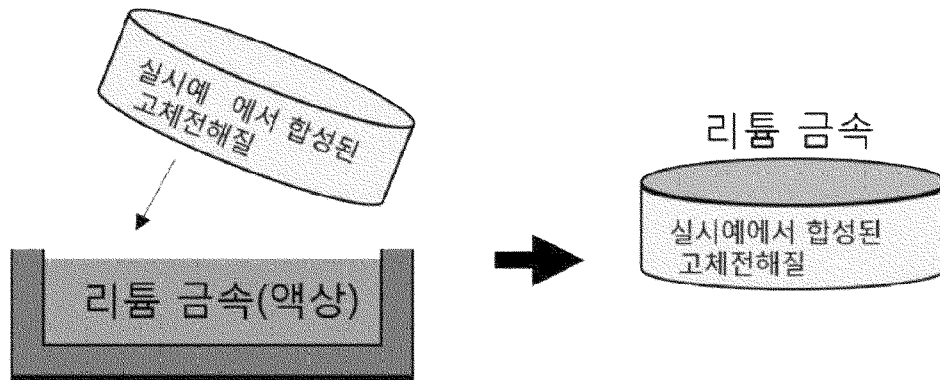


접촉 전

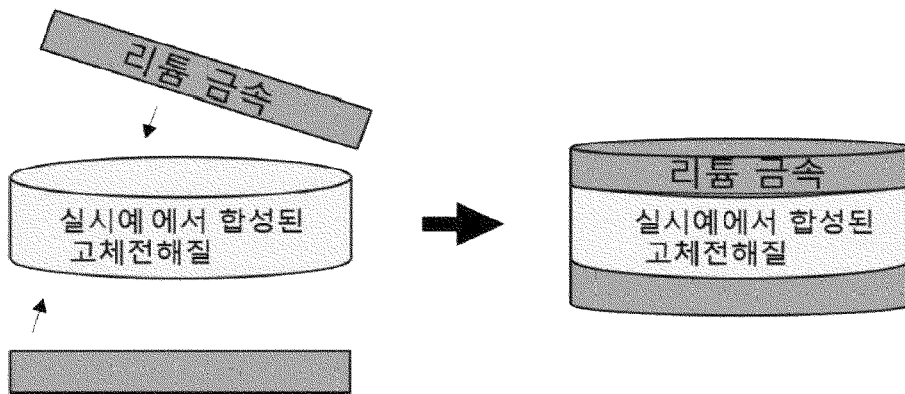


접촉 후

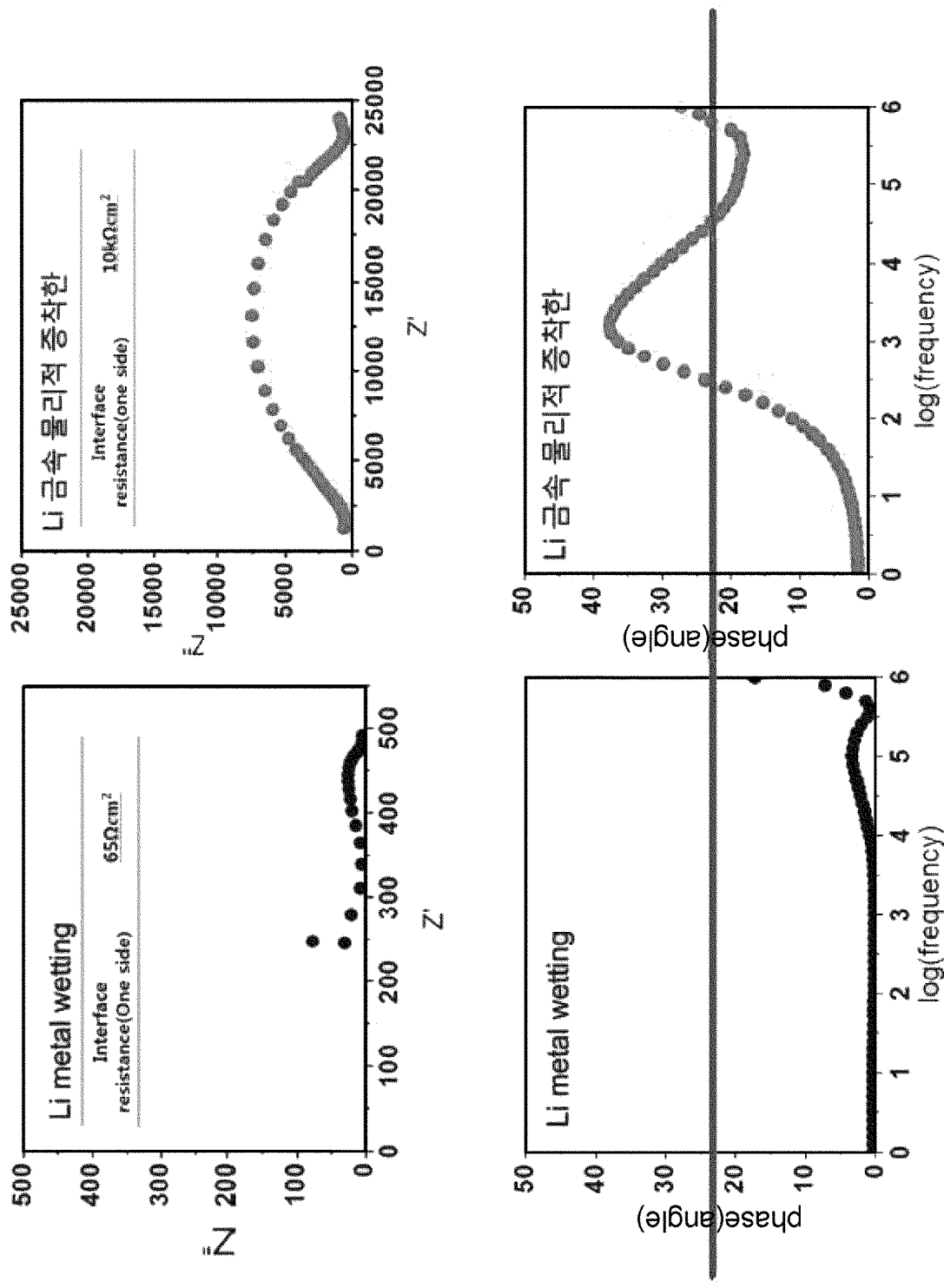
[도6]



[도7]



[도8]



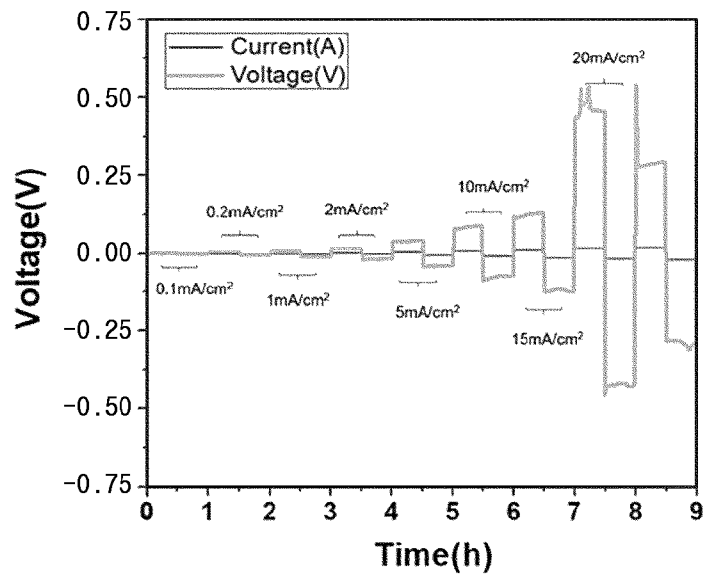
[도9]

과량 리튬과 알루미늄의 양에 따른 가넷 구조 고체전해질의 상

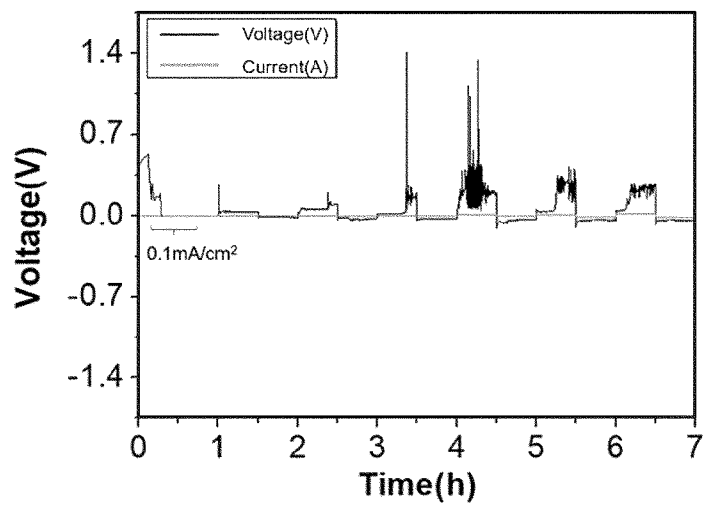
과량 리튬 \ 과량 알루미늄	0mole	0.2mole	0.3mole
0mole	Tetragonal	Cubic	Cubic
1.4mole	Cubic	Cubic	Cubic
2.1mole	Tetragonal	Cubic	Cubic
2.8mole	Tetragonal	Tetragonal +Cubic	Tetragonal +Cubic

[도10]

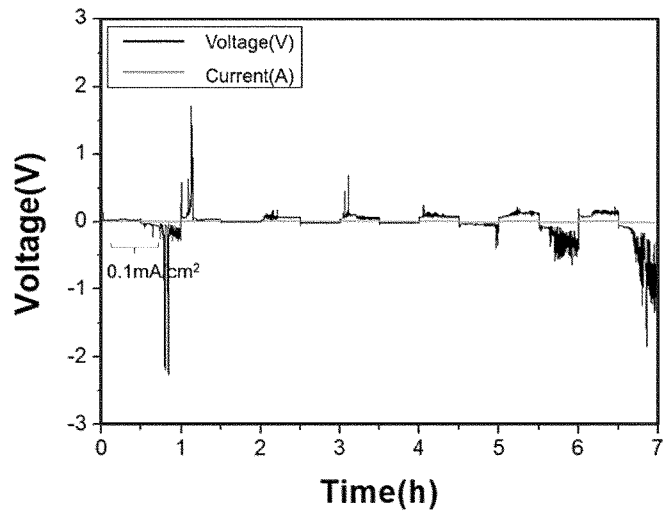
실시예 Li, Al rich LLZO



비교예1 Li rich LLZO



비교예2 Al rich LLZO



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/002522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0562(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 25/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0562; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 10/056; C01G 25/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: solid electrolyte, garnet, dendritic growth, wetting property, lithium, aluminum, excess

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1793168 B1 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 20 November 2017 See claims 1-3; paragraphs [0110]-[0113].	1-4
Y		5-8
Y	KR 10-2015-0054462 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 20 May 2015 See claims 1, 2, 5; paragraphs [0001], [0029].	5-8
A	KR 10-1592752 B1 (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 12 February 2016 See claim 10; paragraph [0035].	1-8
A	IL'INA, E. A. et al. Lithium-Ion solid electrolytes Li ₈ La ₃ Zr ₂ -0.75xAlxO _{12.5} and Li ₉ La ₃ Zr ₂ -0.75xAlxO ₁₃ . Russian Journal of Applied Chemistry. 2015, vol. 88, no. 5, pages 775-781 See abstract; pages 775-776.	1-8
A	KR 10-2015-0018409 A (HITACHI, LTD.) 23 February 2015 See claims 1-4.	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 MAY 2020 (27.05.2020)

Date of mailing of the international search report

28 MAY 2020 (28.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/002522

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1793168 B1	20/11/2017	JP 2019-505074 A	21/02/2019
		JP 6652752 B2	26/02/2020
		KR 10-2017-0092262 A	11/08/2017
		US 2019-0051934 A1	14/02/2019
		WO 2017-135553 A1	10/08/2017
		WO 2017-135553 A8	24/01/2019
KR 10-2015-0054462 A	20/05/2015	CN 104628381 A	20/05/2015
		DE 102014211157 A1	13/05/2015
		JP 2015-093828 A	18/05/2015
		KR 10-1526703 B1	05/06/2015
		US 2015-0130115 A1	14/05/2015
KR 10-1592752 B1	12/02/2016	US 10008740 B2	26/06/2018
		US 2016-0049688 A1	18/02/2016
		US 2018-0294519 A1	11/10/2018
KR 10-2015-0018409 A	23/02/2015	JP 2015-035334 A	19/02/2015
		JP 6165546 B2	19/07/2017
		KR 10-1633718 B1	27/06/2016
		US 2015-0044575 A1	12/02/2015
		US 9853322 B2	26/12/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0562(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 25/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0562; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 10/056; C01G 25/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 고체 전해질(solid electrolyte), 가넷(garnet), 수지상 성장(dendritic growth), 젖음 특성(wetting property), 리튬(lithium), 알루미늄(aluminum), 과량(excess)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1793168 B1 (한국생산기술연구원) 2017.11.20 청구항 1-3; 단락 [0110]-[0113]	1-4
Y		5-8
Y	KR 10-2015-0054462 A (현대자동차주식회사) 2015.05.20 청구항 1, 2, 5; 단락 [0001], [0029]	5-8
A	KR 10-1592752 B1 (현대자동차주식회사) 2016.02.12 청구항 10; 단락 [0035]	1-8
A	IL' INA, E. A., 등, "Lithium-Ion solid electrolytes Li ₈ La ₃ Zr ₂ -0.75xAlxO _{12.5} and Li ₉ La ₃ Zr ₂ -0.75xAlxO ₁₃ ", Russian Journal of Applied Chemistry, 2015, 88권, 5호, 페이지 775-781 초록; 페이지 775-776	1-8
A	KR 10-2015-0018409 A (가부시키가이샤 히다치 세이사꾸쇼) 2015.02.23 청구항 1-4	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 05월 27일 (27.05.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 05월 28일 (28.05.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

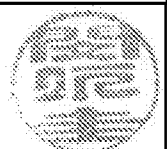
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1793168 B1	2017/11/20	JP 2019-505074 A JP 6652752 B2 KR 10-2017-0092262 A US 2019-0051934 A1 WO 2017-135553 A1 WO 2017-135553 A8	2019/02/21 2020/02/26 2017/08/11 2019/02/14 2017/08/10 2019/01/24
KR 10-2015-0054462 A	2015/05/20	CN 104628381 A DE 102014211157 A1 JP 2015-093828 A KR 10-1526703 B1 US 2015-0130115 A1	2015/05/20 2015/05/13 2015/05/18 2015/06/05 2015/05/14
KR 10-1592752 B1	2016/02/12	US 10008740 B2 US 2016-0049688 A1 US 2018-0294519 A1	2018/06/26 2016/02/18 2018/10/11
KR 10-2015-0018409 A	2015/02/23	JP 2015-035334 A JP 6165546 B2 KR 10-1633718 B1 US 2015-0044575 A1 US 9853322 B2	2015/02/19 2017/07/19 2016/06/27 2015/02/12 2017/12/26