



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0135493  
(43) 공개일자 2015년12월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 10/0562* (2010.01) *H01M 10/0525*  
(2010.01)  
*H01M 12/06* (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01M 10/0562* (2013.01)  
*H01M 10/0525* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7030812
- (22) 출원일자(국제) 2014년03월21일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년10월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/031405
- (87) 국제공개번호 WO 2014/160598  
국제공개일자 2014년10월02일
- (30) 우선권주장  
13/852,491 2013년03월28일 미국(US)

- (71) 출원인  
코닝 인코포레이티드  
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트  
플라자
- (72) 발명자  
배딩, 마이클 에드워드  
미국, 뉴욕 14821, 캠벨, 워터스 로드 5165  
브라운, 잭웰린 레슬리  
미국, 뉴욕 14858, 린들리, 웰티 로드 9970  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
청운특허법인

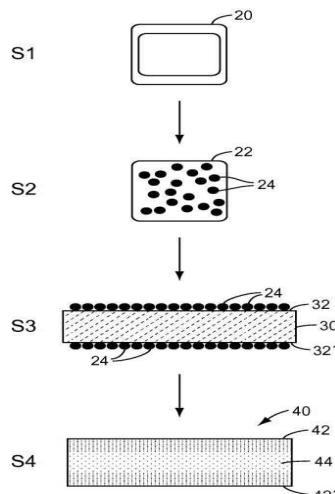
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 개질된 다결정 리튬 금속 포스페이트를 포함하는 세라믹 전해질 물질

### (57) 요 약

리튬-공기 배터리용 다결정 리튬-이온 전도성 막이 기재되며, 상기 다결정 리튬-이온 전도성 막은 적어도 하나의 표면; 결정 입계를 포함하는 다결정 리튬-이온 전도성 물질; 및 적어도 하나의 개질 상을 포함하며, 여기서 (a) 상기 적어도 하나의 개질 상은 상기 결정 입계 내로 포함되어 개질된 결정 입계를 포함하는 개질된 다결정 리튬-이온 전도성 물질을 형성하거나, (b) 상기 적어도 하나의 개질 상은 적어도 하나의 표면 내에 포함되어 개질된 표면을 형성하거나, 또는 (a)와 (b) 모두이다. 리튬 이온, 리튬-공기, 및 리튬-물 배터리를 포함하는 다양한 리튬계 배터리가 개시되며 또한 이러한 배터리 적용에 사용되도록 상기 다결정 리튬-이온 전도성 막을 개질하는 방법이 개시된다.

### 대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류

**H01M 12/06** (2013.01)

**H01M 2/1646** (2013.01)

**Y02E 60/122** (2013.01)

(72) 발명자

**캐스터, 켄릭 웨인**

미국, 뉴욕 14879, 사보나, 벨리 로드 7048

**류, 지뉴안**

미국, 뉴욕 14870, 페인터드 포스트, 우드랜드 웨이 19

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적어도 하나의 표면;

결정 입계를 포함하는 다결정 리튬-이온 전도성 물질; 및

금속 산화물 및 금속 포스페이트로부터 선택된 적어도 하나의 개질상을 포함하는 다결정 리튬-이온 전도성 막으로서, 여기서, 상기 금속은 Ge, Al, Ca, Y, Si, Mg, Ga 또는 2가 양이온, 3가 양이온, 4가 양이온, 및/또는 5가 양이온을 형성할 수 있는 다른 금속, 및 이들의 조합을 포함하며,

여기서 (a) 상기 적어도 하나의 개질상은 상기 결정 입계 내로 포함되어 개질된 결정 입계를 포함하는 개질된 다결정 리튬-이온 전도성 물질을 형성하거나, (b) 상기 적어도 하나의 개질상은 적어도 하나의 표면 내에 포함되어 개질된 표면을 형성하거나, 또는 (a)와 (b) 모두인 다결정 리튬-이온 전도성 막.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 개질된 다결정 리튬-이온 전도성 물질은 (c) 상기 다결정 리튬-이온 전도성 물질보다 낮은 물에 의한 예칭 속도, (d) 상기 다결정 리튬-이온 전도성 물질보다 높은 전기 전도도, 또는 (c)와 (d) 둘 모두 중 하나를 나타내는 다결정 리튬-이온 전도성 막.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 개질된 결정 입계는 상기 다결정 리튬-이온 전도성 물질의 결정 입계보다 낮은 물에 의한 예칭 속도를 나타내는 다결정 리튬-이온 전도성 막.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 다결정 리튬-이온 전도성 물질은  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 를 포함하는 리튬 금속 포스페이트를 포함하며, 여기서  $x > 0$ 인 다결정 리튬-이온 전도성 막.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 개질상은  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ 를 포함하며, 여기서  $0 < x < 0.6$ 이고  $0 < y < 2$ 인 다결정 리튬-이온 전도성 막.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 개질된 표면은 약 15 마이크론 미만의 두께인 다결정 리튬-이온 전도성 막.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 다결정 리튬-이온 전도성 막은 상기 개질상 농도에서의 구배를 갖는 구조를 형성하기 위하여 상기 개질된 다결정 리튬-이온 전도성 막의 2개의 반대 표면 상에 위치된 2개의 개질된 표면을 포함하며, 여기서, 상기 농도는 상기 구조의 중심에서보다 상기 반대 표면에서 높은 다결정 리튬-이온 전도성 막.

**청구항 8**

청구항 1에 있어서,

상기 다결정 리튬-이온 전도성 물질은 상기 다결정 리튬-이온 전도성 물질의 이론적 밀도의 적어도 92%의 밀도를 나타내는 다결정 리튬-이온 전도성 막.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,

상기 다결정 리튬-이온 전도성 막은 약  $5 \mu\text{m}$  내지 약  $500 \mu\text{m}$  범위의 두께를 갖는 다결정 리튬-이온 전도성 막.

**청구항 10**

청구항 1에 있어서,

상기 다결정 리튬-이온 전도성 막은 밀폐되며, 상기 다결정 리튬-이온 전도성 막을 통한 헬륨의 확산이 약  $10^{-2} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{일}$  미만인 다결정 리튬-이온 전도성 막.

**청구항 11**

청구항 1에 있어서,

상기 다결정 리튬-이온 전도성 막은 약  $10^{-4} \text{ S/cm}$ 을 초과하는 전도도를 갖는 다결정 리튬-이온 전도성 막.

**청구항 12**

리튬을 포함하는 애노드;

캐소드; 및

상기 애노드와 캐소드 사이에 위치된 다결정 리튬-이온 전도성 막을 포함하는 리튬 배터리로서,

상기 다결정 리튬-이온 전도성 막은 다음을 포함함:

적어도 하나의 표면;

결정 입계를 포함하는 다결정 리튬-이온 전도성 물질; 및

금속 산화물 및 금속 포스페이트로부터 선택된 적어도 하나의 개질 상, 여기서, 상기 금속은 Ge, Al, Ca, Y, Si, Mg, Ga 또는 2가 양이온, 3가 양이온, 4가 양이온, 및/또는 5가 양이온을 형성할 수 있는 다른 금속, 및 이들의 조합을 포함하며,

여기서 (a) 상기 적어도 하나의 개질 상은 상기 결정 입계 내로 포함되어 개질된 결정 입계를 포함하는 개질된 다결정 리튬-이온 전도성 물질을 형성하거나, (b) 상기 적어도 하나의 개질 상은 적어도 하나의 표면 내에 포함되어 개질된 표면을 형성하거나, 또는 (a)와 (b) 모두인 리튬 배터리.

**청구항 13**

청구항 12에 있어서,

상기 리튬 배터리는 리튬 이온 배터리, 리튬-공기 배터리, 리튬-물 배터리, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 리튬 배터리.

**청구항 14**

적어도 하나의 표면, 및

결정 입계를 포함하는 다결정 리튬-이온 전도성 물질을 포함하는 다결정 리튬-이온 전도성 막을 개질하는 방법으로서, 상기 방법은:

개질 상 또는 개질 상의 전구체를 포함하는 조성물을 준비하는 단계, 여기서 상기 개질 상은 금속 산화물 및 금속 포스페이트로부터 선택되며, 여기서, 상기 금속은 Ge, Al, Ca, Y, Si, Mg, Ga 또는 2가 양이온, 3가 양이온,

4가 양이온, 및/또는 5가 양이온을 형성할 수 있는 다른 금속, 및 이들의 조합을 포함함;

상기 다결정 리튬-이온 전도성 막의 적어도 하나의 표면에 상기 조성물을 적용하여 코팅된 다결정 리튬-이온 전도성 막을 형성하는 단계; 및

상기 코팅된 다결정 리튬-이온 전도성 막을 어닐링하여 (e) 상기 개질 상을 포함하는 개질된 표면, (f) 상기 개질 상을 포함하는 개질된 결정 입계, 또는 (e)와 (f) 모두를 형성하는 단계를 포함하는 다결정 리튬-이온 전도성 막을 개질하는 방법.

### 청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 다결정 리튬-이온 전도성 물질은 리튬 금속 포스페이트를 포함하며, 여기서 상기 개질 상은 Ge를 포함하는 방법.

### 청구항 16

청구항 14에 있어서,

상기 조성물은 게르마늄 이소프로록사이드 전구체를 이용한 콜-겔 공정에 의해 제조된  $\text{GeO}_2$  입자를 포함하는 방법.

### 청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기  $\text{GeO}_2$  입자는 20~100 nm 범위의 평균 입경을 갖는 방법.

### 청구항 18

청구항 14에 있어서,

상기 조성물을 적용하는 단계는 상기 다결정 리튬-이온 전도성 막 상에 상기 조성물을 딥-코팅하는 단계를 포함하는 방법.

### 청구항 19

청구항 14에 있어서,

상기 어닐링 이전에 상기 코팅된 다결정 리튬-이온 전도성 막을 건조시키는 단계를 더욱 포함하는 방법.

### 청구항 20

청구항 14에 있어서,

상기 어닐링은 약 700°C 내지 약 1000°C 범위의 온도를 갖는 로 내에서 약 0.5 내지 12시간 범위의 시간 동안 수행되는 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 출원은 35 U.S.C. § 120 하에 2013년 3월 8일자로 출원된 미국 출원번호 제13/852,491호의 우선권을 주장하며, 이러한 출원 특허의 전체 내용은 참조로서 본원에 포함된다.

[0002] 본 기재는 일반적으로 리튬-공기 전지 내에 고체 전해질로서 사용하기 위한 개질된 다결정 물질에 관한 것이다. 예시적인 구현예는 상기 다결정 물질의 결정 입계를 따라 또는 표면에서 적어도 하나의 개질 상의 증가된 농도를 갖는 다결정 물질을 포함한다.

### 배경 기술

[0003] 리튬 배터리는 높은 이론 에너지 밀도 및 비용률을 가지며, 따라서 하이브리드, 고급 전기 자동차 및 재생 가능

한 에너지로의 잠재적 적용용으로 전세계적인 관심을 끌고 있다.

[0004] 리튬-공기("Li-공기"), 리튬-물("Li-물"), 또는 하이브리드 Li-공기/Li-물 배터리 중 어느 하나에서, 리튬 금속 애노드가 사용될 수 있으며, 양호한 전기화학적 성질에 기인하여 종종 바람직하다. 그러나, 리튬 금속은 물과 높은 반응성을 나타내는 반응성 알칼리 금속이며, 환경으로부터 리튬 금속을 분리시키는 것이 유익하다. 하나의 접근법은 상기 애노드와 캐소드 사이에 밀폐된 밀봉을 제공하는 고체 전해질을 사용하는 것을 포함할 수 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 이전의 고체 전해질은 불량한 환경 안정성, 예를 들어, 용해, 저하 또는 물에 노출되거나 침지 시 감소된 전도성을 나타내었다. 이러한 불량한 환경 안정성은 감소된 배터리 성능으로 초래될 뿐 아니라, 제대로 발휘되지 않는 밀폐된 밀봉으로 수분이 리튬 금속 애노드에 다다를 수 있다면 잠재적으로 안정성 문제를 야기시킬 수 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0006] 본 기재는 다양한 구현예에서 리튬-공기 ("Li-공기"), 리튬-물 ("Li-물"), 및/또는 하이브리드 Li-공기/Li-물 전지용 고체 전해질로서 사용하기 위한 다결정 리튬-이온 전도성 막에 관한 것이다. 상기 다결정 리튬-이온 전도성 막은 결정 입계를 갖는 복수의 그레인(grain)을 포함하며, 금속 산화물 또는 포스페이트로부터 선택된 적어도 하나의 개질 상을 더욱 포함하며, 여기서, 상기 금속은 Ge, Al, Ca, Y, Si, Mg, Ga 또는 2가 양이온, 3가 양이온, 4가 양이온, 및/또는 5가 양이온을 형성할 수 있는 다른 금속, 및 이들의 조합을 포함하며, 여기서, 상기 적어도 하나의 개질 상은: 상기 결정 입계 내로 포함되어 개질된 결정 입계를 포함하는 개질된 다결정 리튬-이온 전도성 물질을 형성하거나, 적어도 하나의 표면 내에 포함되어 개질된 표면을 형성하거나, 또는 결정 입계와 적어도 하나의 표면 모두 내에 포함된다.

[0007] 다양한 구현예에서, 상기 다결정 리튬-이온 전도성 막은 상기 비개질된 다결정 리튬-이온 전도성 물질보다 낮은, 물에 의한 애칭 속도, 및/또는 상기 비개질된 다결정 리튬-이온 전도성 물질보다 높은 전기 전도성을 나타낸다. 특정 구현예에서, 상기 개질된 결정 입계는 상기 다결정 리튬-이온 전도성 물질보다 낮은, 물에 의한 애칭 속도를 나타낸다.

[0008] 일 구현예에서, 상기 다결정 리튬-이온 전도성 물질은  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 를 포함하는 리튬 금속 포스페이트이며, 여기서  $0 < x < 0.6$ 이다. 일 구현예에서, 상기 개질된 표면 상은  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ 를 포함하며, 여기서  $0 < x < 0.6$ 이고  $0 < y < 2$ 이며, 상기 개질된 결정 입계 상은 산화물 또는 포스페이트 상 또는 게르마늄, 예를 들어,  $\text{GeO}_2$ 가 풍부한 상을 포함한다.

[0009] 다양한 구현예에서, 상기 개질된 표면은 약 15 마이크론 미만의 두께이다. 일 구현예에서, 상기 다결정 리튬-이온 전도성 막은 상기 개질 상 농도에서의 구배를 갖는 구조를 형성하기 위하여 상기 개질된 다결정 리튬-이온 전도성 막의 2개의 반대 표면 상에 위치된 2개의 개질된 표면을 포함하며, 여기서, 상기 농도는 상기 구조의 중심에서보다 상기 반대 면들에서 높다.

[0010] 다양한 구현예에서, 상기 다결정 리튬-이온 전도성 물질은 상기 다결정 리튬-이온 전도성 물질의 이론적 밀도의 적어도 92%의 밀도를 나타내며, 약  $5 \mu\text{m}$  내지 약  $500 \mu\text{m}$ 의 두께를 가지며, 상기 다결정 리튬-이온 전도성 막을 통한 헬륨의 확산이 약  $10^{-2} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{일}$  미만이도록 밀폐되며, 및/또는 약  $10^{-4} \text{ S/cm}$ 을 초과하는 전도도를 갖는다.

[0011] 고체 전해질로서 상기 다결정 리튬-이온 전도성 막을 포함하는 리튬 배터리가 또한 개시된다. 상기 리튬 배터리는 리튬 이온 배터리, 리튬-공기 배터리 및/또는 리튬-물 배터리일 수 있다.

[0012] 또한 다결정 리튬-이온 전도성 막을 개질하는 방법이 개시된다. 상기 방법은 금속 산화물 또는 포스페이트 또는 이들의 전구체를 포함하는 조성물을 제조하는 단계, 여기서 상기 금속은 Ge, Al, Ca, Y, Si, Mg, Ga 또는 2가 양이온, 3가 양이온, 4가 양이온, 및/또는 5가 양이온을 형성할 수 있는 다른 금속, 및 이들의 조합을 포함함; 상기 다결정 리튬-이온 전도성 막의 적어도 하나의 표면에 상기 조성물을 적용하여 코팅된 다결정 리튬-이

온 전도성 막을 형성하는 단계; 및 상기 코팅된 다결정 리튬-이온 전도성 막을 어닐링하여 개질 상을 포함하는 개질된 표면, 개질 상을 포함하는 개질된 결정 입계, 또는 개질된 표면과 개질된 결정 입계 모두를 형성하는 단계를 포함한다.

[0013] 일 구현예에서, 상기 조성물은 게르마늄 이소프로록사이드 전구체를 이용한 졸-겔 공정에 의해 제조된 GeO<sub>2</sub> 입자 (particles)를 포함한다. 상기 GeO<sub>2</sub> 입자는 20-100 nm 범위의 평균 입경을 가질 수 있다.

[0014] 일 구현예에서, 상기 어닐링은 약 700°C 내지 약 1000°C 범위의 온도를 갖는 로 내에서 약 0.5 내지 12시간 범위의 시간 동안 수행된다.

[0015] 추가적인 목적 및 이점은 다음의 설명에서 부분적으로 설명될 것이며, 부분적으로는 상기 설명에 의해 명백해지거나 또는 상기 기재를 실시함으로써 억힐 수 있을 것이다. 상기 목적 및 이점은 첨부된 청구항에서 특별히 지시된 성분 및 조합에 의해 달성되고 얻어질 것이다.

[0016] 상기 일반적인 설명과 아래 상세한 설명 모두는 단지 예시적인 것이며, 청구범위의 특성과 특질의 전반적인 이해나 또는 개괄적인 이해를 돋기 위한 것임을 알 수 있을 것이다.

[0017] 첨부한 도면은 이해를 더욱 돋기 위해 포함되어 있고, 본 명세서의 일부를 이룬다. 도면은 하나 이상의 구현예를 나타내고 있고, 상세한 설명과 함께 다양한 구현예의 원리 및 작동을 설명하기 위해 사용된다.

### 도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬-공기 ("Li-공기"), 리튬-물 ("Li-물"), 및/또는 하이브리드 Li-공기/Li-물 전지를 개략적으로 나타낸 도면이고;

도 2는 다결정 리튬 금속 포스페이트 물질을 게르마늄으로 개질하는 공정을 개략적으로 나타낸 도면이고;

도 3a 및 도 3b는 SEM 이미지이고, 도 3c는 졸겔 방법으로부터 합성된 GeO<sub>2</sub> 나노입자의 에너지 분산형 X-선 분광학 ("EDX") 스펙트럼이며;

도 4a 및 4b는 비교예 1 및 실시예 1에 따른 비개질 및 개질된 LATP 물질의 표면 상에서 취해진 X-선 회절 ("XRD") 패턴의 그래프를 나타낸 것이고;

도 5a-5d는 a) 비교예 1에 따른 비개질 LATP 물질 및 b) 실시예 1에 따른 개질된 LATP 물질의 표면의 SEM 이미지, c) 비교예 1에 따른 비개질된 LATP 물질 및 d) 실시예 1에 따른 개질된 LATP 물질의 파단면의 SEM 이미지를 나타낸 도면이고;

도 6a-6b는 비교예 1 및 실시예 1에 따른 a) 비개질 및 b) 개질된 LATP 물질의 표면의 EDX 스펙트럼이며;

도 7a-7c는 실시예 1에 따른 개질된 LATP 물질의 파단면의 b) 영역 1 및 c) 영역 3의 a) SEM 이미지 및 EDX 스펙트럼이고;

도 8은 비교예 1 및 실시예 1에 따른 3개의 비개질 및 3개의 개질된 LATP 물질에 대해서 텔염수에서 침출수 (leachate)의 시간에 따른 전도도를 나타낸 도면이며;

도 9는 비교예 1 및 실시예 1에 따른 비개질 및 개질된 LATP 물질에 대한 AC 임피던스를 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 첨부된 도면에서 기술되는 실시예인 본 기재의 본 구현예를 상세히 설명하기 위하여 참조부호가 주어질 것이다. 가능하다면, 도면을 통해서 동일하거나 유사한 부재에 대하여 동일한 참조부호가 사용될 것이다.

[0020] 여기서, 사용되는 바에 따라, 용어 "리튬-공기 전지", "Li-공기 전지", "Li-공기 배터리" 및 이들의 변형은 리튬계 전극, 예를 들어, 애노드; 전해질; 및 다공성 전극, 예를 들어, 산소를 함유하는 공기 또는 기체에 오픈된 캐소드를 포함하는 전기화학적 전지를 의미한다.

[0021] 여기서 사용되는 바에 따라, 용어 "리튬-물 전지", "Li-물 전지", "Li-물 배터리" 및 이들의 변형은 리튬-계 전극, 예를 들어 애노드; 전해질; 및 전극, 예를 들어 산소 함유 물 또는 수용액에 오픈된 캐소드를 포함하는 전기화학적 전지를 의미한다.

[0022] 여기서 사용되는 바에 따라, 용어 "리튬-이온 전지", "Li-이온 전지", "Li-이온 배터리", 및 이들의 변형은 전

기화학적 전지를 의미한다.

[0023] 여기서 사용되는 바에 따라, 용어 "전해질" 및 이들의 변형은 리튬 이온을 수송할 수 있는 물질을 의미한다.

[0024] 여기서 사용되는 바에 따라, 용어 "캐소드", "공기 전극", "물 전극" 및 이들의 변형은 전지의 방전 시 산소의 환원이 일어나고 전지의 충전 시 O<sub>2</sub> 생성이 발생하는 Li-공기 전지, Li-물, 및/또는 하이브리드 Li-공기/Li-물 전지의 전극을 의미한다.

[0025] 여기서 사용되는 바에 따라, 용어 "개질 상" 및 이들의 변형은 개질될 벌크 물질의 조성물과 상이한 전체 조성물을 갖는 고체 상태의 물질을 의미한다.

[0026] 여기서 사용되는 바에 따라, 용어 "다결정" 및 이들의 변형은 크기 및 배향을 달리하는 수 많은 그레인 또는 결정영역으로 구성된 물질을 의미한다. 여기서 사용되는 바에 따라, "결정 입계" 및 이들의 변형은 다결정 물질에서 2개의 그레인 또는 결정영역 사이의 계면을 의미한다.

[0027] 여기서 사용되는 바에 따라, 용어 "밀폐" 및 이들의 변형은 실질적으로 기밀 및/또는 실질적으로 수분이 투과하지 않는 물질을 의미한다.

[0028] 본 기재는 다양한 예시적인 구현예에서 리튬-공기 ("Li-공기"), 리튬-물 ("Li-물"), 및/또는 하이브리드 Li-공기/Li-물 전지용 고체 전해질로서 사용하기 위한 개질된 다결정 물질에 관한 것이다. 상기 개질 상을 갖는 다결정 물질의 개질은 비개질된 다결정 물질보다 낮은, 물에 의한 에칭 속도, 및/또는 비개질된 다결정 물질보다 높은 전기 전도도를 나타내는 개질된 다결정 물질, 개질 상으로 개질된 결정 입계 및/또는 개질 상으로 개질된 표면 또는 영역으로 귀결될 수 있다. 특정 구현예에서, 상기 개질된 다결정 물질의 낮은 에칭 속도는 적어도 부분적으로는 상기 비개질된 다결정 물질의 결정 입계보다 낮은 물에 의한 에칭 속도를 나타내는 개질된 결정 입계에 기인한다.

[0029] 수 많은 실질적인 전기화학 커플 중, Li-공기가 가장 큰 비용량 및 에너지 밀도를 갖는다. 상기 Li-공기 배터리는 전해질의 성질 및 반응 생성물에 따라서 5,800~11,400 Wh/kg의 이론적인 비에너지 밀도를 가지며, 이는 약 400Wh/kg의 리튬 이온 이론적 에너지를 크게 초과하는 것이다. 따라서, Li-공기 전지는 전세계적으로 관심을 끌어 왔으며, 하이브리드 및 고급 전기 자동차 및 재생가능한 에너지에서의 큰 잠재적인 적용을 가지고 있다.

[0030] Li-공기 전지에서, 리튬은 리튬 금속 애노드에서 산화되며, 환경으로부터 직접적으로 취해진 산소는 공기 캐소드에서 환원되어 방전 시 전류를 생성한다. 전해질은 상기 전극들 사이에서 리튬 이온을 수송한다.

[0031] 반양성자성, 수성, 혼합된 수성-반양성자성, 및 고체 상태를 포함하는 4가지 타입의 Li-공기 전지가 있다. 반양성자성 Li-공기 전지는 일반적으로 리튬 금속 애노드, 액체 유기질 및/또는 비-수성 전해질, 및 다공성 탄소 캐소드를 포함한다. 수성 Li-공기 전지는 수성 전해질이 사용되는 것을 제외하고는 반양성자성 전지와 유사하다. 혼합된 수성-반양성자성 Li-공기 전지는 통상적으로 상기 리튬 금속 애노드 면 상의 유기 전해질, 상기 캐소드 면 상의 수성 전해질, 및 상기 수성 전해질로부터 상기 유기 전해질을 분리하는 리튬-전도성 막을 포함한다. 고체 상태의 Li-공기 전지는 리튬 애노드, 세라믹 및/또는 유리로 이루어진 고체 전해질, 및 다공성 탄소 캐소드를 포함한다.

[0032] Li-물 전지는 또한 매우 높은 에너지 밀도 및 큰 비용량을 갖는다. Li-물 배터리 내에서, 리튬은 리튬-금속 애노드에서 산화되고, 물 또는 소금물 또는 바닷물과 같은 수용액에서 취해진 산소는 물 캐소드에서 환원되어 방전 시 전류를 생성한다. Li-공기 배터리 내에서와 같이, 전해질이 전극들 사이에서 리튬 이온을 수송한다. Li-물 배터리 중 하나의 타입은 하이브리드 Li-공기/Li-물 전지이며, 이는 리튬 금속 애노드와 선택적인 고체 또는 액체 중간층(interlayer)을 포함하는 Li-공기 면 및 고체 전해질과 물 캐소드를 포함하는 Li-물 면을 포함한다. 상기 리튬 금속 애노드와 고체 전해질 사이 또는 상기 리튬 금속 애노드와 캐소드 사이에 위치된 선택적인 고체 또는 액체 중간층은 상기 Li-물 면으로부터 리튬 금속 애노드를 분리시킬 수 있다.

[0033] Li-공기, Li-물, 또는 하이브리드 Li-공기/Li-물 전지 중 어느 하나 내에서, 리튬 금속 애노드가 사용될 수 있으며, 바람직한 전기화학적 성질에 기인하여 종종 바람직하다. 그러나, 리튬 금속은 물과 높은 반응성을 나타내는 반응성 알칼리 금속이며, 상기 리튬 금속 애노드로부터 수분을 멀리해야만 한다. 비록 드라이 순수 산소 또는 드라이 산소 및 질소 혼합물 기체 하에서 얻어진 것이기는 하나, Li-공기 배터리가 갖는 매력적인 전기 성능 결과가 나타났다. 수 많은 실질적인 적용에서, 예를 들어, 전기 자동차에서, 상기 공기 캐소드 상에서 공기 내의 모든 수분을 피하는 것은 어렵고, 상기 전해질은 또한 본질적으로 또는 상기 캐소드로부터의 물의 수송을 통해서 중 어느 하나로 물을 함유할 수 있다. 물 캐소드로부터의 수분의 함량은 상기 리튬 금속 애노드로부터

와 유사하게 격리되어야 한다.

[0034] 따라서, 실제 작업을 위한 Li-공기, Li-물, 및 하이브리드 Li-공기/Li-물 배터리의 실제 사용을 제한할 수 있는 도전은 물 및/또는 수분을 함유하는 조건 내에서 리튬 애노드의 안정성이다. 이러한 도전에 대한 하나의 해결 방법은 상기 애노드와 캐소드 사이에 밀폐된 밀봉을 제공하는 고체 전해질을 사용하는 것을 포함할 수 있다.

[0035] 상기 캐소드는 공기에 오픈된 공기 캐소드 또는 산화제, 예를 들어, 산소를 함유하는 다른 기체에 오픈된 공기 캐소드, 또는 물 또는 산화제, 예를 들어 산소를 함유하는 수용액에 오픈된 물 캐소드일 수 있다. 상기 공기, 기체, 물 및/또는 수용액으로부터의 수분은 상기 캐소드를 투과하여 상기 고체 전해질에 다다를 수 있다. 따라서, 실제 작업을 위한 Li-공기, Li-물 및 하이브리드 Li-공기/Li-물 배터리의 실제 사용을 제한하는 또 다른 도전은 물 및/또는 수분을 함유하는 조건에서 고체 전해질의 안정성이다.

[0036] 하나의 제안된 해결법은 나시콘-타입  $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ 에 기초한 물-안정성 리튬 전도성 고체 전해질로 보호된 리튬 전극("PLE")을 형성하는 것을 포함하며, 여기서, M은 Ti, Ge, Sn, Zr, 및/또는 Hf이다. 상기 구조는  $\text{MO}_6$  팔면체 및  $\text{PO}_4$  사면체의 오픈 3차원-디멘션 프레임워크로 구성된다. 이러한 다면체는 코너가 연결되어 리튬 이온이 이동할 수 있는 3차원 채널을 제공하는  $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ 의 단단한 골격을 제공한다. 상기 PLE 배터리 시스템에서 주요한 성분은 높은 리튬 전도성, 밀폐 막 및 물 내에서의 높은 안정성을 요구하는 고체 전해질이다. 도 1은 보호된 리튬 전극 (PLE) 배터리를 개략적으로 나타낸 도면이다. 그러나, 적합하고 물 안정성의 고체 전해질의 부족은 이러한 PLE 배터리의 개발을 지연시켜 왔다.

[0037] Li, Al, Ti 및 P를 포함하는 고체 전해질의 안정성은 물에 노출될 때 악영향을 받을 수 있는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 상기 고체 전해질  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ 는 1달 동안 물 내에 침지 후 전도도에서의 저하를 나타내거나 또는 콜겔 공정된 LATP ( $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ )가 100시간 동안 중류수 내에 침지 후 그 중량의 심각한 감소를 나타낼 수 있다. 유리-세라믹 공정에 의해 제조된 LATP 막에서의 작은 저하조차도 수돗물에 65일 노출 후 발생하였다.

[0038]  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  ("LATP"),  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 유도체의 세라믹 막은  $>10^{-4}\text{S/cm}$ 의 높은 전도도, 낮은 다공성을 나타내며 염료 테스트를 통해서 어떠한 유출도 나타내지 않는다. 그러나, 리튬 배터리 세라믹 전해질로서 LATP 막의 안정성 테스트는 LATP 막이 실온에서 수성 전해질 내에서 테스트될 때 용해에 기인하여 리튬 및 인이 상당량 침출되는 것을 나타내었다.

[0039] 대안적인 고체 전해질 막,  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  ("LAGP")는 2000 시간을 초과하는 수성 전해질 테스트에서 낮은 침출이 증명되었다. 따라서, LAGP가 Li-공기, Li-물 및/또는 하이브리드 Li-공기/Li-물 전지에서의 사용을 위하여 높은 안정성을 갖는 유망한 세라믹 전해질이다. 그러나, LAGP를 제조하는데 사용되는 게르마늄의 고가가 그 경제적 효율성을 낮추며 대규모의 상업적 실행을 막을 수 있다.

[0040] 따라서, 별크 조성물 및 세라믹 전해질의 구조를 변화시키기보다는 환경적 안정성을 향상시키기 위하여 예를 들어 표면 개질에 의해 LATP 막을 개질시키는 것이 바람직하다.

[0041] 최근의 표면 개질 전략은 3개의 카테고리로 대략 분류될 수 있다: 1) 표면에 바람직한 물질 기능을 부가하는 것, 2) 좀 더 바람직한 조성물 및/또는 지형 내로 기존의 표면을 전환시키는 것, 및 3) 표면 물질을 제거하여 표면 지형을 변화시키는 것. 물리 기상 증착, 플라즈마 스프레이 코팅, 이온 주입, 표면 가공, 그릿 블라스팅, 펄스 레이저 증착, 압축-몰딩 공정, 나노- 및 마이크로- 압입, 스퍼터링, 전기화학 증착, 화학 기상 증착, 화학 에칭, 콜겔 공정 및 폴리머 흡착을 포함하는 다양한 물리적 그리고 화학적 기술이 적용되어 왔다.

[0042] 이러한 기술 중, 상기 콜겔 공정은 독특한 특징에 기인하여 매우 매력적이다. 물리 기상 증착 또는 화학 기상 증착법에 비하여, 콜겔 기술은 어떠한 높은 진공 시스템도 요구하지 않으며, 다양한 기판 상에 코팅을 적용하기 쉬움; 대면적 기판의 코팅의 가능성; 비용 효율성; 요구되는 전구체의 작은 양; 결과물인 얇고 치밀하며 균질한 필름; 저온 공정; 낮은 크랙을 나타내는 코팅; 기판에 대한 강한 접합; 표면 물질 성질을 변화시키는 큰 잠재력과 같은 몇 가지 다른 이점을 갖는다.

[0043] 다양한 콜겔 방법이 게르마늄 이소프로록사이드 및 2-프로판올을 사용하는 방법을 포함하는  $\text{GeO}_2$ 를 제조하는데 청해질 수 있으며, 이는 ITO 및/또는 유리 기판 상에 전구체 콜을 스핀 증착하는 단계, 및 결과물인 필름을 500

℃ 내지 700℃의 다양한 온도에서 어닐링하는 단계를 포함한다. 추가로, 마이크론-스케일 내지 서브마이크론의  $\text{GeO}_2$  섬유들은 전기-스피닝에 이은 고온 하소에 의해 폴리(비닐 아세테이트) 및 게르마늄 디옥사이드 콜을 이용하여 합성될 수 있다. 게르마늄 메톡사이드의 조절된 가수분해에 이은 상기 반응 용매 아세토니트릴의 빠른 초임계 추출에 의한 모놀리식 3차원  $\text{GeO}_2$  나노구조화 에어로겔의 콜겔 합성이 보고되어 왔다. 콜겔 유래  $\text{GeO}_2:\text{SiO}_2$  유리질 필름이 개발되어 왔으며, 광학 적용을 위하여 실리콘 또는 III-V 기판 상에 스펀 코팅되었다. 다른 적용은 PVP 콜-겔 코팅 법을 이용하여  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  고체 전해질 상에  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박-막 전극의 제조; 및  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  파우더를 LATP 코팅 용액 내로 혼합한 다음 상기 물질을 어닐링하여  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ -코팅된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박-막 전극의 제조를 포함한다. 마지막으로, LATP-폴리아크릴로니트릴("PAN") 복합 섬유에 기초한 부식 막을 PAN 용액 내에서 LATP 입자를 전기-스피닝 분산시켜 제조할 수 있다.

[0044] 표면 개질이 Li-공기, Li-물, 및/또는 하이브리드 Li-공기/Li-물 전지에서의 고체 전해질 막의 안정성을 향상시킬 수 있으나, 표면 개질 단독으로는 별크 성질에 대한 이점, 예를 들어 향상된 전기 전도성을 충분히 제공할 수 없을 것이다. 따라서, 별크 조성물 및 세라믹 전해질의 구조를 변화시키지 않고 환경적 안정성 및 다른 별크 성질을 향상시키도록 LATP 막을 개질하는 것이 바람직하다.

[0045] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬-공기 ("Li-공기"), 리튬-물 ("Li-물"), 및/또는 하이브리드 Li-공기/Li-물 전지(10)를 개략적으로 나타낸 도면이다. 애노드(1) 및 캐소드(2)가 전해질(3) 및 선택적으로 중간층(4)에 의해 분리된다. 특정 구현예에서, 상기 애노드(1)는 리튬-계 애노드, 예를 들어 리튬 금속 애노드이다. 다양한 구현 예에서, 상기 캐소드(2)는 공기 전극, 물 전극, 및 바닷물 전극에서 선택된다. 예시적인 구현예에서, 상기 전해질(3)은 고체 전해질이다. 상기 선택적인 중간층(4)은 기판, 예를 들어, 물 또는 수분으로부터 상기 애노드(1)를 분리시키되 리튬 이온은 통과시키는 고체 또는 액체층이다.

[0046] 다양한 구현예에서, 상기 고체 전해질은 다결정 물질을 포함하는 막(membrane)이다. 상기 다결정 물질은 리튬-이온 전도성을 가지며, 상기 전극들 사이에서 리튬 이온의 수송을 가능하게 한다. 특정 구현예에서, 상기 막은 상기 캐소드로부터 상기 애노드의 물리적 및 화학적 분리를 제공한다.

[0047] 특정 구현예에서, 상기 고체 전해질은 상기 애노드 및 수분 사이에 밀폐된 베리어(barrier)를 제공한다. 다양한 예시적인 구현예에서, 상기 막은 수송 및/또는 상기 막을 통한 헬륨의 확산을 약  $10^{-2}$   $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{일}$  미만, 또는 약  $10^{-3}$   $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{일}$  미만으로 제한할 수 있다.

[0048] 다양한 구현예에서, 상기 막은 상기 막이 형성되는 물질의 이론적 밀도의 적어도 약 92%, 적어도 약 95%, 적어도 약 97%, 또는 적어도 약 99%인 밀도를 갖는다. 상기 막의 밀도가 막이 형성되는 물질의 이론적 밀도의 약 92% 미만인 경우, 상기 막은 밀폐된 베리어 또는 또는 밀봉을 제공하지 못할 수 있다. 특정 예시적인 구현예에서, 상기 막은 상기 막이 형성되는 물질의 이론적 밀도의 적어도 95%인 밀도를 갖는다.

[0049] 특정 구현예에서, 상기 막은 약 1  $\mu\text{m}$  내지 약 500  $\mu\text{m}$ , 약 5  $\mu\text{m}$  내지 약 400  $\mu\text{m}$ , 약 10  $\mu\text{m}$  내지 약 300  $\mu\text{m}$ , 또는 약 50  $\mu\text{m}$  내지 약 200  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다.

[0050] 다양한 예시적인 구현예에서, 상기 막은 적어도  $1 \times 10^{-4}$   $\text{S}/\text{cm}$ , 적어도  $2 \times 10^{-4}$   $\text{S}/\text{cm}$ , 적어도  $3 \times 10^{-4}$   $\text{S}/\text{cm}$ , 적어도  $4 \times 10^{-4}$   $\text{S}/\text{cm}$ , 또는 적어도  $5 \times 10^{-4}$   $\text{S}/\text{cm}$ 의 전도도를 갖는다.

[0051] 특정 구현예에서, 상기 다결정 물질은 리튬 금속 포스페이트를 포함한다. 일부 예시적인 구현예에서, 상기 리튬 금속 포스페이트는  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 를 포함하고, 여기서  $x > 0$ 이다.

[0052] 다양한 구현예에서, 개질된 다결정 물질은 적어도 하나의 개질 상을 포함하는 적어도 하나의 개질된 영역을 갖는다. 일부 예시적인 구현예에서, 상기 개질 상은 금속 산화물 또는 포스페이트로부터 선택되며, 여기서 상기 금속은 Ge, Al, Ca, Y, 또는 2가 양이온, 3가 양이온, 4가 양이온, 및/또는 5가 양이온을 형성할 수 있는 다른 금속, 및 이들의 조합을 포함한다. 특정 구현예에서, 상기 개질된 영역은 표면 및/또는 결정 입계이다. 일부 구현예에서, 상기 개질 상은 상기 다결정 물질의 결정 입계 내로 포함된다. 다양한 구현예에서, 상기 개질 상은 상기 다결정 물질의 개질된 표면층 내로 포함된다.

[0053] 일부 예시적인 구현예에서, 상기 개질 상은 Ge, 예를 들어,  $\text{GeO}_2$ 를 포함하며, 상기 개질된 결정 입계 및/또는 표면층은  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ 을 포함하며, 여기서  $0 < x < 0.6$  및  $0 < y < 2$ 이다.

- [0054] 다양한 예시적인 구현예에서, 상기 개질 상의 농도 구배가 상기 표면 부근에서 가장 높은 놓도로, 그리고 상기 다결정 물질의 코어 부근에서 가장 낮은 놓도로 존재한다. 일부 구현예에서, 상기 개질 상의 가장 높은 놓도는 제1표면 부근이며, 상기 가장 낮은 놓도는 상기 다결정 물질의 제2표면 부근이다. 다른 구현예에서, 상기 개질 상은 상기 다결정 물질을 통해서 상기 결정 입계 내에 균일하거나 또는 거의 균일하게 분포된다.
- [0055] 일부 구현예에서, 상기 표면에서부터 상기 다결정 물질의 코어까지의 상기 결정 입계 내에서의 개질 상의 놓도 구배는 특정 성질, 예를 들어 환경 안정성, 물 내에서 침출 또는 에칭에 대한 내성, 및/또는 전기 전도성에 대해서 상기 결정 입계 내에서 상기 개질 상의 균일한 놓도와 관련하여 이점을 제공한다.
- [0056] 다양한 구현예는 상기 다결정 물질을 개질하는 방법을 포함한다. 상기 개질 공정의 특정 구현예는 다결정 물질을 제공하는 단계, 상기 다결정 물질의 적어도 하나의 표면에 상기 개질 상 또는 전구체를 도입하는 단계, 및 상기 다결정 물질을 가열하는 단계를 포함한다.
- [0057] 특정 구현예에서, 상기 다결정 물질은 리튬 금속 포스페이트 막을 소성함으로써 제조된다. 일부 구현예에서, 상기 소성은 상기 리튬 금속 포스페이트 막의 미세구조를 변화시키거나 또는 실질적으로 변화시킬 수 있다.
- [0058] 다양한 구현예에서, 상기 개질 상은 상기 개질 상 또는 상기 개질 상의 전구체를 포함하는 조성물을 제조하는 단계 및 상기 다결정 물질에 상기 조성물을 적용하여 코팅된 다결정 물질을 형성하는 단계에 의해 상기 다결정 물질에 도입된다. 특정 구현예에서, 상기 조성물은 상기 다결정 물질 상에 상기 조성물을 딥-코팅, 스프레이-코팅, 스판 코팅에 의해 적용된다. 다른 구현예에서, 상기 조성물은 스퍼터링과 같은 물리 기상 증착 기술을 통해서 적용될 수 있다.
- [0059] 일부 예시적인 구현예에서, 상기 조성물은 상기 개질 상 또는 상기 개질 상의 전구체를 포함하는 콜겔이다. 일부 구현예에서, 상기 조성물은 입자, 예를 들어, 나노입자를 포함한다.
- [0060] 다양한 구현예에서, 상기 가열은 개질된 결정 입계를 형성하기 위하여 상기 다결정 물질의 결정 입계 내로 상기 개질 상을 상기 표면으로부터 형성하거나 및/또는 분산시키는 어닐링이다.
- [0061] 일부 예시적인 구현예에서, 상기 가열은 약 700°C 내지 약 1000°C의 범위의 온도를 갖는 로 내에서 약 0.5-12 시간의 범위의 시간 동안 수행된다.
- [0062] 상기 가열 시간 및 온도는 상기 결정 입계 내의 및/또는 상기 다결정 물질의 표면 상의 개질 상의 분포 및/또는 균일성에 영향을 미칠 수 있다.
- [0063] 일부 구현예에서, 상기 가열은 상기 다결정 물질의 미세구조를 변화시키거나 또는 실질적으로 변화시킬 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 가열은 상기 다결정 물질의 미세구조를 변화시키지 않거나 또는 실질적으로 변화시키지 않을 수 있다.
- [0064] 도 2는 콜겔 공정으로부터 합성된 산화 게르마늄 ("GeO<sub>2</sub>")으로 다결정 리튬 금속 포스페이트 물질을 개질시키기 위한 공정을 개략적으로 나타낸 도면이다. 단계 1에서, 전구체 용액(20)은 에탄올과 물의 혼합물에 추가된 게르마늄 이소프로록사이드를 포함한다. 단계 2에서 축합반응이 일어나고, GeO<sub>2</sub> 나노입자(24)가 결과물인 콜(22) 내에 형성된다. 단계 3에서, 리튬 금속 포스페이트 기판(30)이 일면 또는 양면(32, 32) 상에 상기 콜(22)로 코팅되어 상기 리튬 금속 포스페이트 기판(30)의 표면(32, 32) 상에 GeO<sub>2</sub> 나노입자(24)의 층을 형성한다. 상기 코팅된 기판은 단계 4에서 어닐링되어 상기 리튬 금속 포스페이트 기판(30)의 결정 입계 내로 Ge의 확산을 유도 한다. 결과물인 개질된 리튬 금속 포스페이트 기판(40)은 결정 입계 내로 포함된 Ge를 포함한다. Ge의 놓도 구배는 상기 개질된 리튬 금속 포스페이트 기판(40)의 표면(42, 42) 부근의 결정 입계 내와 상기 표면(42, 42) 및 상에 높은 놓도의 Ge를 가지며, 상기 개질된 리튬 금속 포스페이트 기판(40)의 코어(44) 부근의 결정 입계 내에 낮은 놓도의 Ge로 귀결될 수 있다.
- [0065] 실시예
- [0066] GeO<sub>2</sub> 나노입자의 제조
- [0067] 나노 산화 게르마늄 ("GeO<sub>2</sub>") 콜로이드 콜을 다음의 콜겔 방법에 따라 제조하였다. 게르마늄 (IV) 이소프로록사이드를 에탄올과 탈염수의 용액에 방울방울 첨가하고 격렬하게 자석으로 교반하여 슬러리 용액을 형성하였다. 에탄올과 탈염수의 물비가 1:50-100:10이었다. HCl의 양을 상기 슬러리 용액에 첨가하여 용액의 pH를 약 3으로 조절하여 pH-조절된 용액을 형성하였다. 상기 pH-조절된 용액을 덮고 실온에서 24시간 동안 연속적으로 교반하

여 졸 용액을 형성하였다. 알루미늄 주사형 전자 현미경 ("SEM") 부분 상에 졸 용액 한 방울을 건조시키고 50 °C에서 약 10분 동안 오븐에서 건조하여 샘플을 제조하였다. 전도성 탄소 코팅을 상기 샘플 상에서 증발시켜 충전을 감소시켰다. 이에 따라 제조된 산화 게르마늄의 형태학을 차이스 1550VP SEM 상에서 관찰하였다.

[0068] 도 3 (a) 및 (b)는 졸겔 방법으로 합성된  $\text{GeO}_2$  나노입자의 SEM 이미지 및 (c) 에너지-분산형 X-선 분광학 ("EDX") 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 도 3a는 치밀하게 채워진 입자 집합체의 대표적인 이미지를 나타낸 것이고, 나아가 졸겔 공법으로부터 합성된 나노입자의 확대된 생성물을 나타낸 것이다. 상기 도면은 졸겔 공정을 이용한  $\text{GeO}_2$  나노입자의 합성법이 예를 들어 대규모 제조로 확장가능함을 제시한다. 도 3b는 제조된 개별적인 나노입경이 약 20 nm 내지 약 100 nm 범위임을 나타낸다. 도 3c는 상기 나노입자 내에 단지 Ge 와 O 만이 존재함을 나타내며, 이는 제조된 졸의 조성물이 산화 게르마늄임을 보여준다.

## 비교예 1

[0070] 150 마이크론 두께의 다결정 막을  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  ("LATP") 분말의 테이프 캐시팅에 의해 제조하였다. 상기 막을 900°C에서 2시간 동안 소결하였다.

## 실시예 1

[0071] [0072] 상기 졸 용액 내에 LATP 물질을 약 5분 동안 디핑하여 비교예 1의 다결정 LATP 물질 상에 상기 게르마늄 졸 용액을 딥-코팅하고, 상기 졸 용액으로부터 약 6 내지 약 30 mm/분의 속도에서 상기 LATP 물질을 회수하였다. 상기 딥-코팅된 LATP를 50°C에서 1시간 동안 공기에서 건조하였다. 상기 건조 코팅된 LATP 물질을 850°C의 로 내에서 2시간 동안 어닐하여 산화 게르마늄 나노입자가 상기 LATP와 반응하여 상기 LATP 물질의 결정 입계 내에 그리고 상기 표면 상에 리튬 알루미늄 게르마늄 티타늄 포스페이트 ("LAGTP")를 형성하였다.

[0073] Ge에 의한 개질 이전 (비교예 1)과 개질 이후 (실시예 1)의 조성물을 40kV 40mA 파워 세팅의 Bruker D4 Endeavor X-선 회절계를 이용하여 특성화하였다. 도 4a 및 4b는 비교예 1 및 실시예 1에 따른 비개질 및 개질된 LATP 물질의 표면에서 취해진 X-선 회절 ("XRD") 패턴의 그래프를 나타낸 것이다. 도 4a에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 Ge-개질 LATP 표면은 비교예 1의 비개질된 LATP 샘플과 유사한 회절 패턴을 나타내며, 둘 모두는  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  능면체 상 ( $\text{R}3\text{c}$ ) (PCPDF # 01-072-6140)으로서 용이하게 색인될 수 있다. 도 4b는 비교예 1에 비해서 작은 격자 파라미터 방향으로 약간의 피크 시프트를 갖는 실시예 1의 Ge-개질된 LATP 표면을 보여준다. 실시예 1과 비교예 1의 상기 계산된 격자 상수  $a$  및  $c$ , 및 계산된 전지 부피를 표 1에 나타낸다. 실시예 1은 비교예 1에 비하여 약 0.6%의 단위 전지 부피 감소를 나타내며, 이는 LATP 표면 상에 얇은 LAGTP 코팅이 형성되었음을 나타낸다.

표 1

샘플	격자 상수 $a$ Å	격자 상수 $c$ Å	계산된 전지 부피 Å <sup>3</sup>
실시예 1	8.48	20.80	1295
비교예 1	8.49	20.87	1303

[0074]

[0075] 도 5는 a) 비교예 1에 따른 비개질된 LATP 물질 및 b) 실시예 1에 따른 개질된 LATP 물질의 표면의 SEM 이미지, 및 c) 비교예 1에 따른 비개질된 LATP 물질 및 d) 실시예 1에 따른 개질된 LATP 물질의 파단면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 5에서 볼 수 있는 바와 같이, b) 및 d)에 도시된 바에 따라, 상기 실시예 1의 개질된 LATP는, a) 및 c)에 도시된 바에 따라, 비교예 1의 비개질된 LATP와 대조할 때 막 결정 사이 또는 그 상부에 분명한 형태학상 차이를 나타내지 않았다. a) 및 b)에 도시된 모두의 표면 및 c) 및 d)에 도시된 단면은 실시예 1 및 비교예 1에서 유사한 결정 형태학 및 구조를 갖는다.

[0076] 도 6은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 a) 비개질된 및 b) 개질된 LATP 물질의 표면의 에너지-분산형 X-선 분광학 ("EDX") 스펙트럼이다. 상기 EDX 분석은 a)에서 도시된 바에 따라 실시예 1의 개질된 LATP의 표면에서 게르마늄을 검출한 반면, b)에 나타낸 바에 따라 비교예 1의 비개질된 LATP 표면 상에서는 어떠한 게르마늄도 검출되

지 않았다.

[0077] 실시예 1의 개질된 LATP의 파단면 상에서 수행된 EDX 분석을 도 7에 나타낸다. 도 7a는 실시예 1에 따른 개질된 LATP 물질의 파단면의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 7a 상에 마크된 영역 1 및 3의 EDX 스펙트럼을 도 7b 및 7c에 각각 나타낸다. 실시예 1의 개질된 LATP의 표면 가까이에서 샘플링된 영역 1에서 게르마늄이 검출된 반면, 개질된 LATP의 표면으로부터 약  $15\mu\text{m}$ 를 초과하는 EDX에 의해서는 게르마늄이 검출되지 않았다. 도 6 및 7에 도시된 상기 EDX 결과는 도 4에서 단지 약간의 피크 시프트가 나타난 XRD 관찰과 부합하며, 이는 상기 개질된 LATP의 표면 상에 LAGTP의 매우 얇은 층을 제시한다. 영역 2에서부터 수집된 상기 EDX 데이터(도시되지 않음)는 영역 1에서의 데이터와 유사하였다.

[0078] 물 또는 수분 노출에 기인한 고체 전해질의 저하는 용해에 의해 초래될 수 있으므로, 실시예 1 및 비교예 1의 안정성을 상기 다결정 물질의 탈염수에의 노출 및 결과물인 침출수(leachate)의 전도도 측정에 의해 결정되었다. 용해된 다결정 물질은 상기 침출수의 전도도를 증가시킬 수 있다. 침출수 전도도에서의 실질적인 증가는 상기 샘플이 물 내에 불안정한 것으로 고려될 수 있음을 나타낸다. 낮은 침출수 전도도는 물 내에서 용해가 덜 일어남을 나타내며, 이는 리튬-공기 또는 리튬-물 전지 내에서 고체 전해질로서 사용될 때 상기 다결정 물질의 저하가 작음을 제시한다. 따라서, 낮은 침출수 전도도는 좀 더 안정한 전해질 물질을 제시한다. 상기 침출 실험에서, 실시예 1 및 비교예 1의 약 50 mg의 개질 및 비개질된 LATP 막을 각각 약 30ml 탈염수 ("DI H<sub>2</sub>O") 내에 침지한 다음 침출수의 전도도를 시간에 따라 측정하였다.

[0079] 도 8은 비교예 1 및 실시예 1에 따른 비개질 및 개질된 LATP 물질 (각각 3개의 샘플)에 대하여 탈염수 내에서의 시간-의존 침출수 전도도를 나타낸다. 도 8에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 개질된 LATP는 비교예 1의 비개질된 LATP에 비해서 감소된 침출수 전도도를 나타낸다. 약 400 시간 동안 DI H<sub>2</sub>O 내에서의 침지 후, 상기 개질 및 비개질된 샘플들 사이에서 LATP1에 대한 상기 침출수 전도도는 약 50.8% 감소하였고, LATP2에 대한 침출수 전도도는 약 58.3% 감소하였다. DI H<sub>2</sub>O 내에서 침지의 약 700시간 후, 개질된 LATP1는 비개질된 LATP1(도시되지 않음)에 비해서 약 54.3%의 침출수 전도도에서의 감소를 나타내었다. 상기 침출 테스트 결과는 상기 다결정 물질의 개시된 표면 및/또는 결정 입계 개질이 수성 또는 수분 환경 내에서의 안정성을 향상시키는 유용한 접근법이라는 것을 나타낸다.

[0080] 도 9는 비교예 1 및 실시예 1에 따른 비개질 및 개질된 LATP 물질에 대한 AC 임피던스를 나타낸 그래프이다. 도 9 및 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 개질된 LATP에 대해서 임피던스 분광학에 의해 측정된 총 리튬 이온 전도도는 비교예 1의 비개질된 LATP에 비해서 실질적으로 높았다. 표 2의 개질된 LATP2 물질은 비개질된 LATP2 물질에 비해서 전도도에서 20% 증가를 나타내었다.

## 표 2

샘플	전도도 S/cm
실시예 1	$3.04 \times 10^{-4}$
비교예 1	$5.71 \times 10^{-5}$
개질된 LATP2	$1.41 \times 10^{-4}$
비개질된 LATP2	$1.17 \times 10^{-4}$

[0081]

[0082] 여기에서 사용되는 바에 따라, 용어, "일(a)", "일(an)" 및 "상기(the)"는 단일 뿐 아니라 복수를 포함한다. 다시 말해, 단지 참고의 용이함을 위하여, 용어 "일(a)", "일(an)" 및 "상기(the)"는 여기서 "일 다결정 물질", "일 부재", 및 "상기 캐소드" 등과 같이 사용될 수 있으나, 다르게 명시되지 않는 한, "적어도 하나의 다결정 물질", "적어도 하나의 부재", "적어도 하나의 캐소드"와 같이 "적어도 하나"를 의미하는 것으로 사용될 수 있다. 이는 일 예에서 "적어도 하나가" 사용된 경우에도 다른 경우, 예를 들어, 동일 어구 또는 섹션에서 "일" 또는 "일(an)" 또는 "상기"가 사용될 수 있음을 의미한다. 나아가, 여기서 사용되는 바에 따라, 어구 "적어도

"하나"는 하나 이상을 의미하며, 따라서, 개별적인 성분 뿐 아니라 혼합물 및/또는 조합을 포함한다.

[0083] 여기서 사용되는 바에 따라, 용어 "포함하는(comprising)"(및 그 문법적 변형)은 "갖는" 또는 "포함하는(including)"을 포괄하여 사용되며, 상호 교환적으로 사용될 수 있다. 이러한 용어는 다르게 명시되지 않는 한 "단지 구성되는"을 배제하지 않는다.

[0084] 다르게 명시되지 않는 한, 재료의 양 및/또는 반응 조건의 모든 수치 표현은 용어 "약"에 의해 모든 경우에 한정될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 이는 "모든" 또는 "어느 것도(none)" 및 그 변형과 같은 용어를 포함한다. 여기서 사용되는 바에 따라, 상기 한정어 "약"은 정의된 특정 양과 관련하여 당업자에게 예측될 수 있는 한계 내에서를 의미하며; 이는 예를 들어, 다양한 구현예에서, 제시된 수의 ±10%, 제시된 수의 ±5%, 제시된 수의 ±2%, 제시된 수의 ±1%, 제시된 수의 ±0.5%, 또는 제시된 수의 ±0.1%일 수 있다.

[0085] 나아가, 주어진 범위에서, 상기 범위의 종점(endpoint)은 부가적인 구현예를 한정하며, 명시되지 않은 이를 포함하는 부분범위가 또한 추가적인 구현예를 포함하도록 의도된 것으로 이해된다.

[0086] 여기서 사용되는 바에 따라, "로부터 형성된", "의해 발생된" 및 이들의 변형은 화학 반응으로부터 얻어지는 것을 의미하며, 여기서, "화학 반응"은 자발적 화학 반응 및 유도된 화학 반응을 포함한다. 여기서 사용되는 바에 따라, 어구 "로부터 형성된", "의해 발생된"은 확장 가능하며, 상기 조성물의 성분을 제시된 것들로 한정하지 않는다.

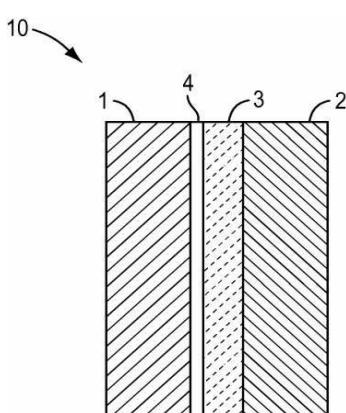
[0087] 본 기재에 따른 조성물 및 방법은 여기에 기술된 부재 및 한정 뿐 아니라, 모든 추가적이거나 또는 선택적인 재료, 성분, 및 여기에 기술된 한정 또는 당업계에 공지된 것들을 포함하거나, 구성되거나, 필수적으로 구성될 수 있다.

[0088] 특별히 다르게 명시되지 않는 한, 여기에 기술된 다양한 방법들의 단계가 모든 순서로 수행될 수 있으며, 모든 단계가 수행되어야 하는 것은 아니며, 상기 방법들은 여전히 본 기재의 범위 내로 의도되는 것으로 이해되어야 한다.

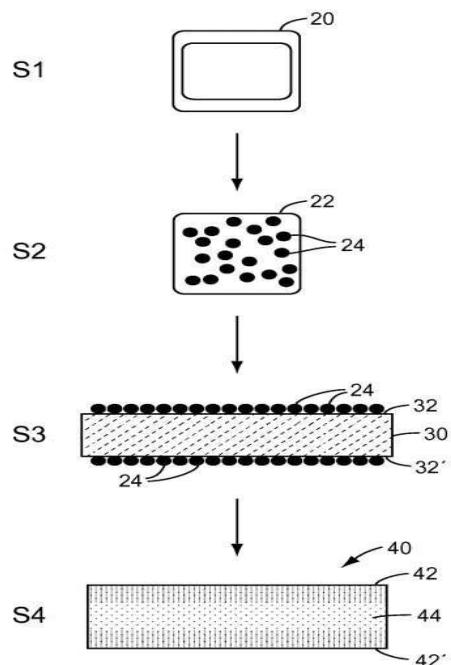
[0089] 상기 기재 및 기타 특징 및 기능 또는 이들의 대안에 대한 변형이 수 많은 기타 상이한 시스템 또는 적용에 결합될 수 있음이 이해될 수 있을 것이다. 다양한 현재 예기치못하거나 또는 기대하지 않은 대안, 변형 및 변경 또는 향상이 당업자에 의해 이후 이루어질 수 있으며, 이는 또한 다음의 청구항에 포함되는 것으로 의도된다.

## 도면

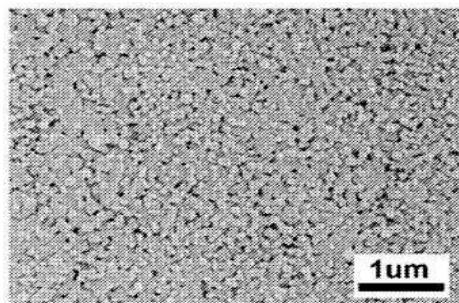
### 도면1



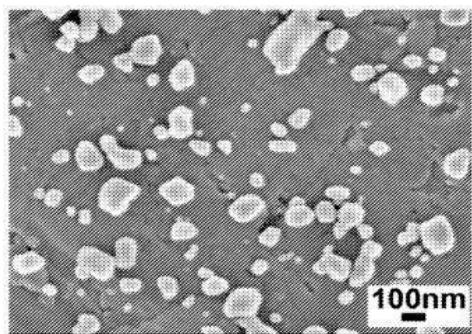
도면2



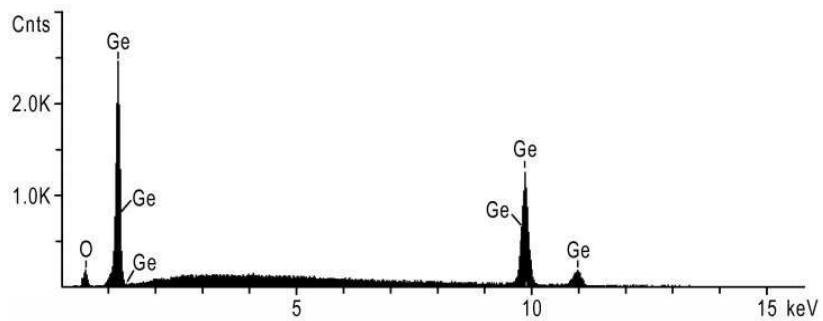
도면3a



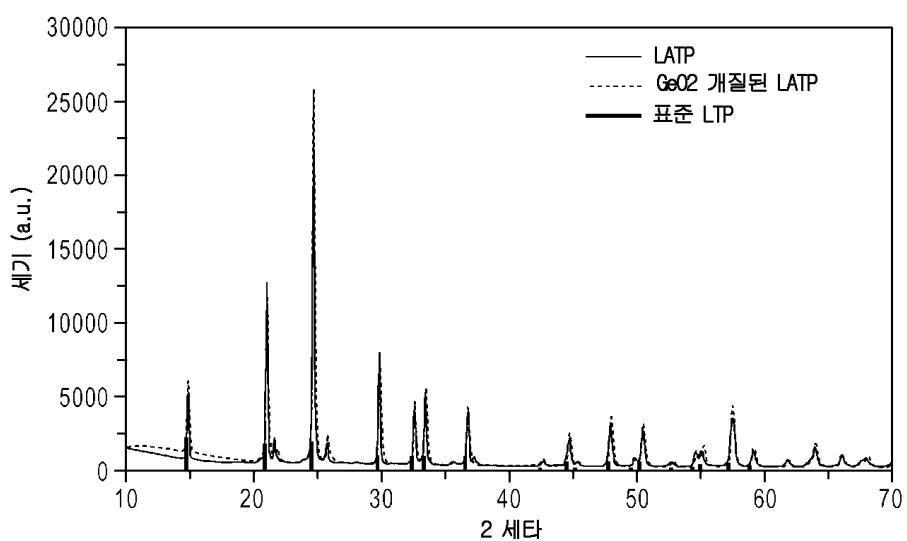
도면3b



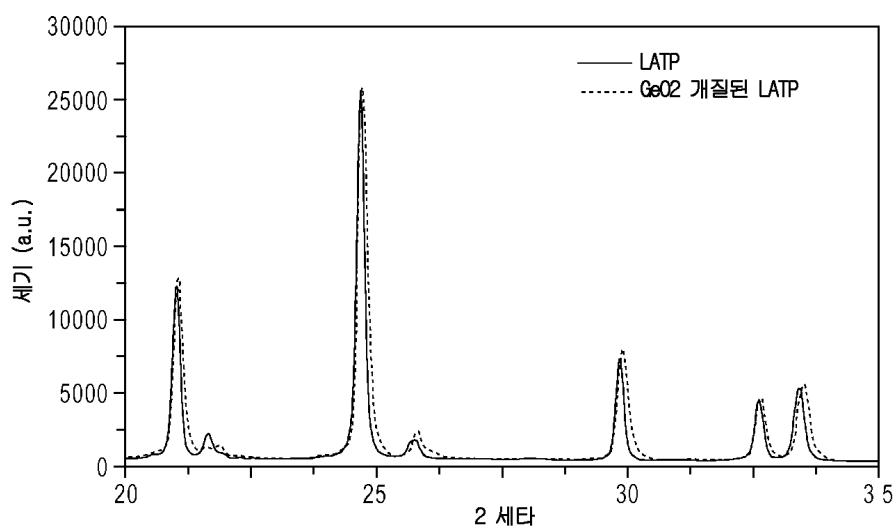
도면3c



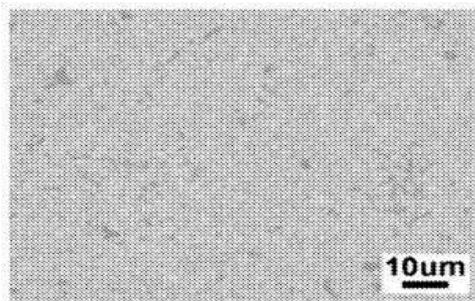
도면4a



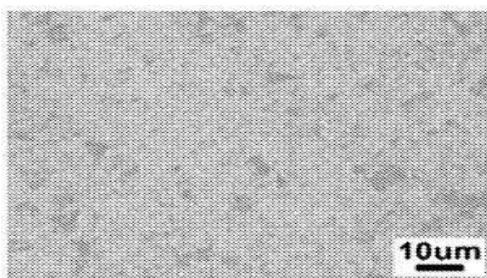
도면4b



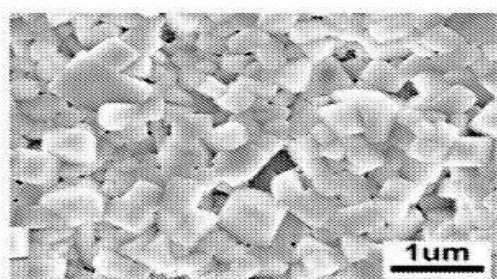
도면5a



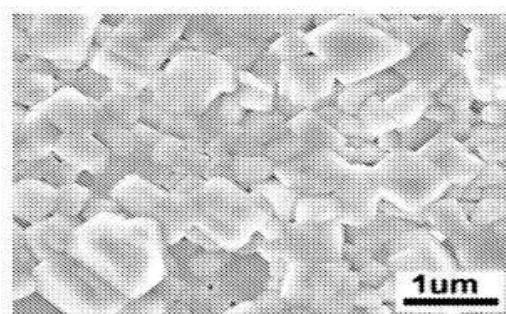
도면5b



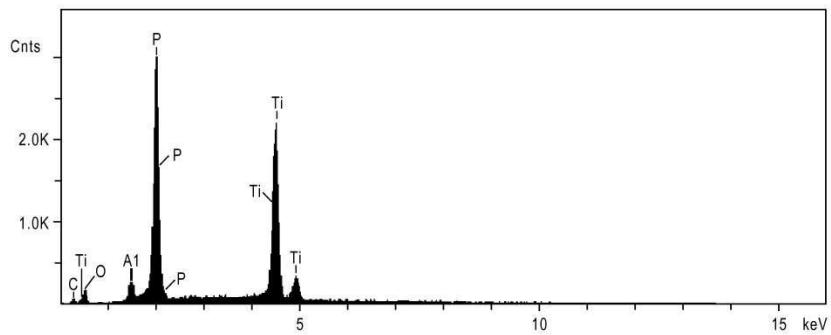
도면5c



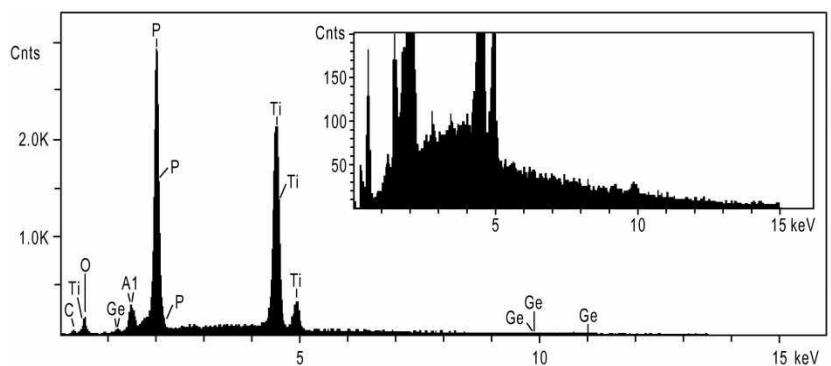
도면5d



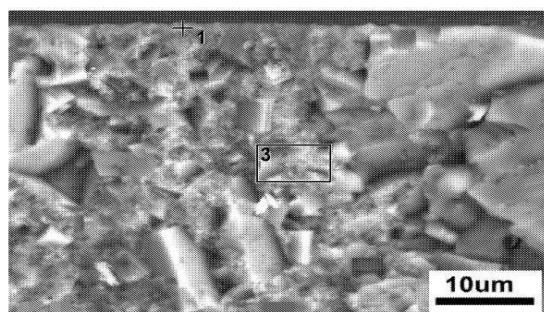
도면6a



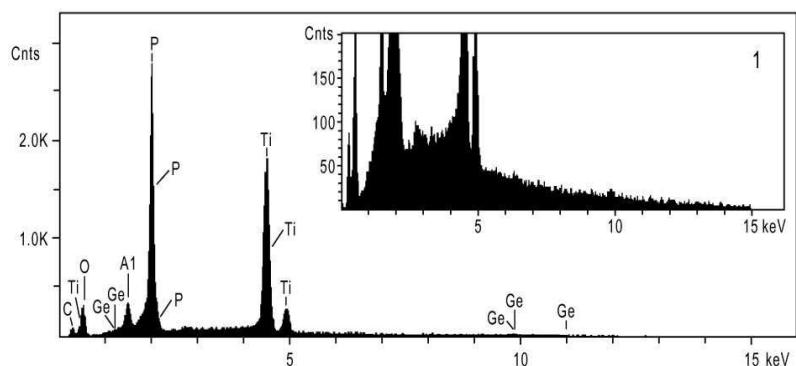
도면6b



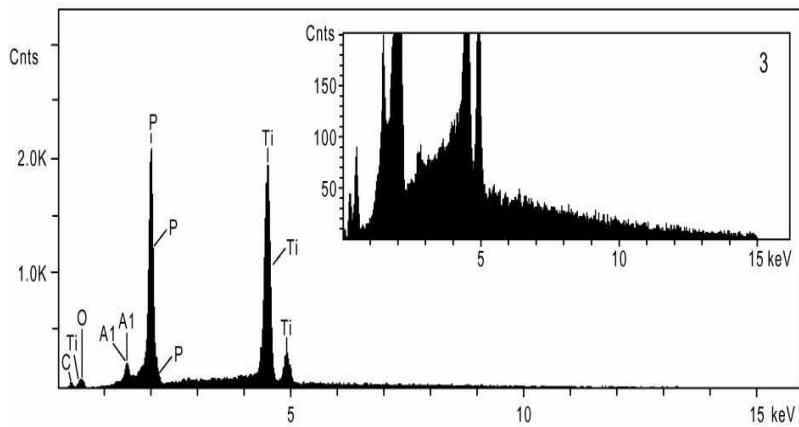
도면7a



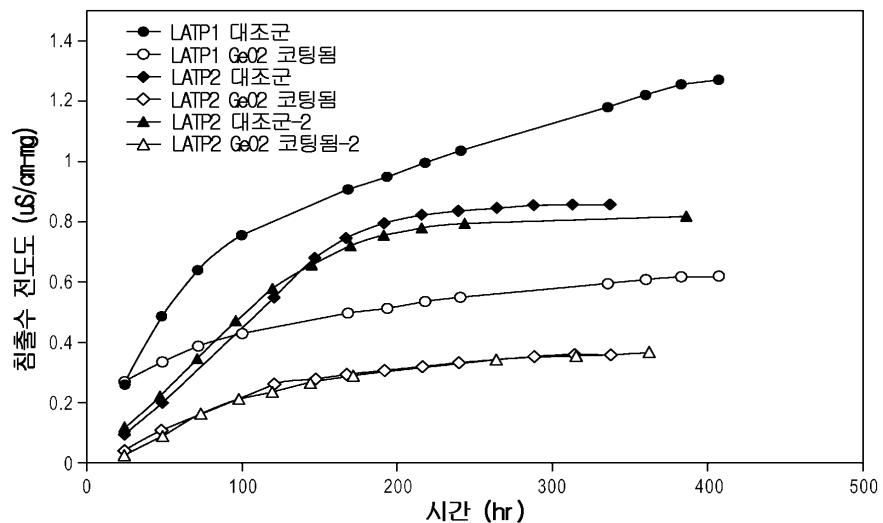
도면7b



도면7c



도면8



도면9

