



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0148639
(43) 공개일자 2024년10월11일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/48 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C04B 35/48 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0044291
(22) 출원일자 2023년04월04일
심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
에스케이온 주식회사
서울특별시 중로구 종로 51 (종로2가, 종로타워빌딩)
단국대학교 천안캠퍼스 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 단대로 119, 단국대학교천안캠퍼스내(안서동)</p> <p>(72) 발명자
박지영
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK온
허필원
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK온
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인씨엔에스</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 20 항

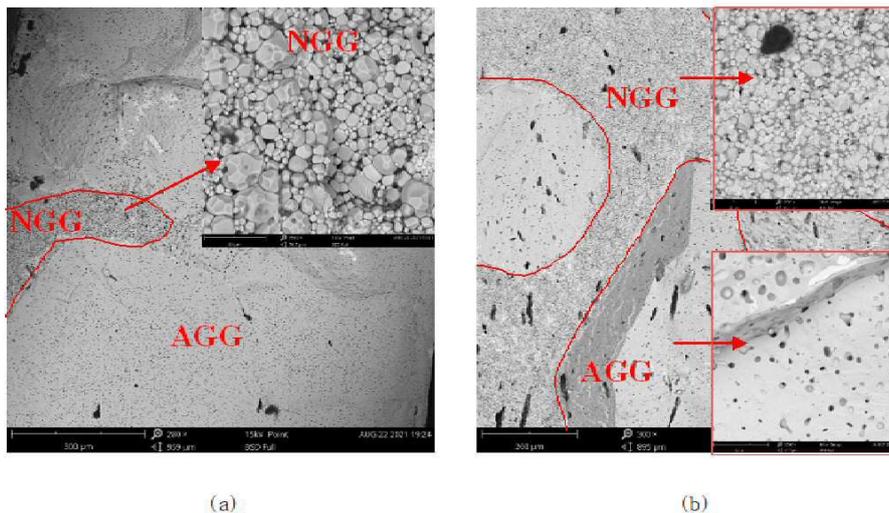
(54) 발명의 명칭 리튬 란탄 지르코늄 산화물계 세라믹스, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 리튬 이차전지

(57) 요약

일 구현예에 따른 LLZO계 세라믹스 제조방법은 리튬, 란탄, 지르코늄 원소를 포함하는 리튬 란탄 지르코늄 산화물(Lithium Lanthanum Zirconium Oxide, LLZO) 분말을 포함하는 산화물 시트를 소결(Sintering)하는 소결 단계;를 포함하며, 상기 소결 단계는 T₁의 온도로 소결하는 제1 소결 단계; 및 T₁보다 낮은 T₂의 온도에서 소결하는 제2 소결 단계;를 포함할 수 있다.

다른 구현예에 따른 LLZO계 세라믹스는 상대밀도가 88% 이상이고, 상기 결정립의 사이즈가 1 내지 10 μ m이며, 상기 결정립 사이즈의 표준편차는 평균 결정립 사이즈의 80% 이하이며, 상기 결정립은 큐빅(Cubic) 결정구조를 가질 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/0562 (2013.01)

C04B 2235/3227 (2013.01)

C04B 2235/6567 (2013.01)

C04B 2235/661 (2013.01)

C04B 2235/764 (2013.01)

C04B 2235/786 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

나사르, 모하마드

충청남도 천안시 동남구 단대로 119, 공학관 신소
재공학과

박희정

충청남도 천안시 동남구 단대로 119 단국대학교천
안캠퍼스

명세서

청구범위

청구항 1

리튬, 란탄, 지르코늄 원소를 포함하는 리튬 란탄 지르코늄 산화물(Lithium Lanthanum Zirconium Oxide, LLZO) 분말을 포함하는 산화물 시트를 소결(Sintering)하는 소결 단계;를 포함하며,
상기 소결 단계는 T_1 의 온도로 소결하는 제1 소결 단계; 및 T_1 보다 낮은 T_2 의 온도에서 소결하는 제2 소결 단계;를 포함하는 LLZO계 세라믹스 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 T_1 은 1050 내지 1400°C이고,
상기 T_2 는 1000 내지 1300°C인, LLZO계 세라믹스 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 제1 소결 단계는 10초 내지 1시간동안 수행되고,
상기 제2 소결 단계는 10분 내지 24시간동안 수행되는 것인, LLZO계 세라믹스 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 산화물 시트는 금속산화물 분말을 더 포함하는, LLZO계 세라믹스 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 금속산화물 분말은 전체 LLZO 분말 내 La를 기준으로 1 내지 10몰%의 함량으로 포함되는, LLZO계 세라믹스 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,
상기 금속산화물 분말은 란탄족 금속의 산화물을 포함하는, LLZO계 세라믹스 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,
상기 금속산화물 분말은 La_2O_3 , Sm_2O_3 및 Gd_2O_3 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, LLZO계 세라믹스 제조방법.

청구항 8

상대밀도가 88% 이상이고,
사이즈가 1 내지 10 μm 인 하나 이상의 결정립을 포함하고,
결정립 사이즈의 표준편차는 평균 결정립 사이즈의 80% 이하이며,

상기 결정립은 큐빅(Cubic) 결정구조를 갖는,
LLZO계 세라믹스.

청구항 9

제8항에 있어서,
평균 결정립 사이즈는 1 내지 10 μ m인, LLZO계 세라믹스.

청구항 10

제8항에 있어서,
평균 결정립 사이즈는 4 내지 9 μ m인, LLZO계 세라믹스.

청구항 11

제8항에 있어서,
상기 결정립 사이즈의 표준편차는 평균 결정립 사이즈의 50% 이하인, LLZO계 세라믹스.

청구항 12

제8항에 있어서,
상기 LLZO계 세라믹스는 리튬, 란탄 및 지르코늄을 포함하는 가넷형 산화물 결정립을 포함하는, LLZO계 세라믹스.

청구항 13

제8항에 있어서,
상기 LLZO계 세라믹스는 리튬 위치(Li-site)가 3가 양이온 금속 원소로 도핑된 결정립을 포함하는, LLZO계 세라믹스.

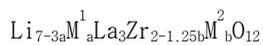
청구항 14

제8항에 있어서,
상기 LLZO계 세라믹스는 리튬 위치(Li-site)가 Al, Ga, In, Sc 및 Y로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 원소로 도핑된 결정립을 포함하는, LLZO계 세라믹스.

청구항 15

제8항에 있어서,
상기 LLZO계 세라믹스는 하기 화학식 1로 표현되는 조성을 갖는 결정립을 포함하는, LLZO계 세라믹스:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $0 < a < 1$, $0 \leq b < 1$ 이고,

M^1 은 Al, Ga, In, Sc 및 Y로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 3가 양이온 금속이고,

M^2 은 Nb, Ta, V로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 5가 양이온 금속이다.

청구항 16

제8항에 있어서,
상기 LLZO계 세라믹스는 란탄족 금속 산화물을 더 포함하는, LLZO계 세라믹스.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 란탄족 금속 산화물은 La_2O_3 , Sm_2O_3 및 Gd_2O_3 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 결정상을 갖는, LLZO계 세라믹스.

청구항 18

제8항에 있어서,

상기 LLZO계 세라믹스는 하기 화학식 1-1로 표현되는 조성을 갖는, LLZO계 세라믹스:

[화학식 1-1]



상기 화학식 1-1에서, $0 < c < 1$, $0 \leq d < 1$, $0.001 \leq e < 0.1$ 이고,

M^3 은 Al, Ga, In, Sc 및 Y로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 3가 양이온 금속이고,

M^4 는 Nb, Ta 및 V으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 5가 양이온 금속이다.

청구항 19

제8항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 LLZO계 세라믹스를 포함하는, 산화물계 전해질,

청구항 20

제19항에 따른 산화물계 전해질을 포함하는, 전고체 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 리튬 란탄 지르코늄 산화물(LLZO)계 세라믹스, 이의 제조방법, 란탄 및 상기 리튬 란탄 지르코늄 산화물 세라믹스를 포함하는 전고체 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적인 리튬 이온 배터리(lithium ion battery, LIB)는 액체전해질을 사용한다. 이로 인해, 상기 액체전해질은 음극과 양극의 공극 내에 침투하여 리튬 이온의 전도 경로로써 기능을 수행한다.

[0003] 종래 사용되고 있는 액체전해질을 사용한 리튬 이온 전지의 경우 상기 액체전해질이 누액되거나 이차전지가 폭발 또는 발화하는 등의 안전성에 대한 위험이 존재한다.

[0004] 반면, 전고체전지 배터리(All-solid-state batteries)는 고체 전해질을 사용하기 때문에 누액 및 팽창의 위험이 없어 안전성이 뛰어나고 분리막이 불필요하여 구조 개선을 통한 출력 향상 및 다양한 형상 구현이 가능하다는 장점이 있어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0005] 여러 종류의 고체전해질 소재 중, 특히 가넷 구조의 리튬 란탄 지르코늄 산화물(LLZO)계 세라믹스는 열적, 전기화학적 안정성과 상대적으로 작은 입계 저항, 높은 이온전도도, 리튬 음극과의 안정성 등의 이유로 차세대 전지를 위한 고체전해질로서 관심을 끌고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 일 구현예의 목적은 치밀하면서 조대 결정립 성장(Abnormal Grain Growth, AGG)이 억제된 LLZO계 세라믹스를 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 일 구현예의 다른 목적은 우수한 성능을 갖는 LLZO계 세라믹스를 포함하여 안전성, 에너지 밀도 등이 향상된 전고체 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 구현예의 LLZO계 세라믹스 제조방법은 리튬, 란탄, 지르코늄 원소를 포함하는 리튬 란탄 지르코늄 산화물 (Lithium Lanthanum Zirconium Oxide, LLZO) 분말을 포함하는 산화물 시트를 소결(Sintering)하는 소결 단계; 를 포함하며, 상기 소결 단계는 T₁의 온도로 소결하는 제1 소결 단계; 및 T₁보다 낮은 T₂의 온도에서 소결하는 제2 소결 단계;를 포함한다.

[0009] 상기 T₁은 1050 내지 1400℃일 수 있고, 상기 T₂는 1000 내지 1300℃일 수 있다.

[0010] 상기 제1 소결 단계는 10초 내지 1시간동안 수행될 수 있고, 상기 제2 소결 단계는 10분 내지 24시간동안 수행될 수 있다.

[0011] 상기 산화물 시트는 금속산화물 분말을 더 포함할 수 있다.

[0012] 상기 금속산화물 분말은 전체 LLZO 분말 내 La를 기준으로 1 내지 10몰%의 함량으로 포함될 수 있다.

[0013] 상기 금속산화물 분말은 란탄족 금속의 산화물을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 금속산화물 분말은 La₂O₃, Sm₂O₃ 및 Gd₂O₃로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[0015] 일 구현예의 LLZO계 세라믹스는 상대밀도가 88% 이상이고, 사이즈가 1 내지 10μm인 하나 이상의 결정립을 포함하고, 결정립 사이즈의 표준편차는 평균 결정립 사이즈의 80% 이하이며,상기 결정립은 큐빅(Cubic) 결정구조를 갖는다.

[0016] 평균 결정립 사이즈는 1 내지 10μm일 수 있다.

[0017] 평균 결정립 사이즈는 4 내지 9μm일 수 있다.

[0018] 상기 결정립 사이즈의 표준편차는 평균 결정립 사이즈의 50% 이하일 수 있다.

[0019] 상기 LLZO계 세라믹스는 리튬, 란탄 및 지르코늄을 포함하는 가넷형 산화물 결정립을 포함할 수 있다.

[0020] 상기 LLZO계 세라믹스는 리튬 위치(Li-site)가 3가 양이온 금속 원소로 도핑된 결정립을 포함할 수 있다.

[0021] 상기 LLZO계 세라믹스는 리튬 위치(Li-site)가 Al, Ga, In, Sc 및 Y로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 원소로 도핑된 결정립을 포함할 수 있다.

[0022] 상기 LLZO계 세라믹스는 하기 화학식 1로 표현되는 조성을 갖는 결정립을 포함할 수 있다.

[0023] [화학식 1]



[0025] 상기 화학식 1에서, 0<a<1, 0≦b<1일 수 있고, M¹은 Al, Ga, In, Sc 및 Y로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 3가 양이온 금속일 수 있고, M²는 Nb, Ta, V로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 5가 양이온 금속일 수 있다.

[0026] 상기 LLZO계 세라믹스는 란탄족 금속 산화물을 더 포함할 수 있다.

[0027] 상기 란탄족 금속 산화물은 La₂O₃, Sm₂O₃ 및 Gd₂O₃로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 결정상을 가질 수 있다.

[0028] 상기 LLZO계 세라믹스는 하기 화학식 1-1로 표현되는 조성을 가질 수 있다.

[0029] [화학식 1-1]



[0031] 상기 화학식 1-1에서, $0 < c < 1$, $0 \leq d < 1$, $0.001 \leq e < 0.1$ 일 수 있고, M^3 은 Al, Ga, In, Sc 및 Y로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 3가 양이온 금속일 수 있고, M^4 는 Nb, Ta 및 V으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 5가 양이온 금속일 수 있다.

[0032] 일 구현예의 산화물계 전해질은 상술한 LLZO계 세라믹스를 포함한다.

[0033] 일 구현예의 전고체 리튬 이차전지는 상술한 산화물계 전해질을 포함한다.

발명의 효과

[0034] 일 구현예에 따른 LLZO계 세라믹스의 제조방법에 따라 제조된 LLZO계 세라믹스는 치밀하면서 조대 결정립 성장(Abnormal Grain Growth, AGG)이 억제될 수 있다.

[0035] 일 구현예에 따른 LLZO계 세라믹스의 제조방법에 따라 제조된 LLZO계 세라믹스는 1 내지 $10\mu\text{m}$ 크기의 결정립을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 실시예 1 및 2의 LLZO계 세라믹스의 파단면을 SEM을 이용하여 촬영한 사진이다.

도 2는 실시예 3 및 4의 LLZO계 세라믹스의 파단면을 SEM을 이용하여 촬영한 사진이다.

도 3은 실시예 5 및 6의 LLZO계 세라믹스의 파단면을 SEM을 이용하여 촬영한 사진이다.

도 4는 비교예 1 및 2의 LLZO계 세라믹스의 파단면을 SEM을 이용하여 촬영한 사진이다.

도 5는 실시예 1의 LLZO계 세라믹스의 XRD 패턴 결과 및 이의 일부 영역을 확대한 그래프이다.

도 6은 실시예 5 및 6의 LLZO계 세라믹스의 XRD 패턴 결과 및 이의 일부 영역을 확대한 그래프이다.

도 7은 실시예 5의 La-excess LLZO 시편의 교류 임피던스 저항 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 다양한 실시예를 참조하여 본 개시의 실시 형태를 설명한다. 그러나, 본 개시의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 개시의 범위가 이하에서 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.

[0038] 본 개시에서 '소결(Sintering)'이라 함은, 외부 에너지에 의해 분말 형태의 입자들이 서로 단단하게 밀착하여 고결하는 현상을 의미하며, 예를 들어, 분말 및 바인더를 포함하는 슬러리를 이용하여 소정 형상의 성형체를 제조한 후에, 성형체에 포함된 상기 분말 형태의 입자들이 열적 활성화 과정을 통해 밀착되어 하나의 덩어리로 되는 과정을 의미할 수 있다.

[0039] 본 개시에서 세라믹스는 상기 성형체가 소결된 다결정체(Poly-Crystalline)를 의미 할 수 있다.

[0040] LLZO계 세라믹스는 분말 입자 크기가 클(coarsening) 경우, 소결 시 치밀화가 어려울 수 있고, 분말이 미분일 경우 조대 결정립 성장(Abnormal Grain Growth, AGG)이 발생하는 등, 난소결성으로 인해 그 제조 공정이 복잡하고 까다롭다.

[0041] 일 구현예는 치밀하면서 동시에 결정립의 크기가 제어된 LLZO계 세라믹스 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0042] 일 구현예의 LLZO계 세라믹스의 제조방법은 Target 형상 제작, 그린 밀도 증대 등을 위한 성형(Shape Forming)하는 성형 단계, 성형체 치밀화(Densification)를 위해 LLZO 분말을 포함하는 시트를 열처리하는 소결(Sintering) 단계를 포함할 수 있다.

[0043] 또한, 일 구현예의 LLZO계 세라믹스의 제조방법은 상기 성형 단계 및 소결 단계의 전처리 과정으로서, LLZO 원료분말의 분말 형상, 입도 및 분포 제어를 위해 원료분말을 믹싱 및/또는 밀링하는 분말 준비 단계, 목적하는 상(Target Phase)의 확보 및 세라믹스 상의 불순물 제거를 위한 하소 단계를 더 포함할 수 있다.

[0044] 일 구현예의 LLZO계 세라믹스의 제조방법은 치밀하면서 동시에 AGG가 억제된 LLZO계 세라믹스를 제조하기 위해, LLZO계 세라믹스의 소결은 2 단계로 수행할 수 있다. 구체적으로, LLZO 분말을 포함하는 산화물 시트를 T_1 의 온도로 소결하는 제1 소결 단계 및 상기 T_1 과는 상이한 T_2 의 온도에서 소결하는 제2 소결 단계를 포함하는 2단계

소결(two-step sintering)을 할 수 있다.

- [0045] 상기 T₂는 T₁보다 낮은 온도일 수 있다. 상기 제2 소결 단계의 온도를 제1 소결 단계의 온도보다 낮은 온도로 소결함으로써 세라믹스 입자(grain)의 과도한 성장을 억제하여 AGG를 억제할 수 있다. 예를 들어, 상기 T₁은 1050 내지 1400℃일 때, 상기 T₂는 1000 내지 1300℃일 수 있으며, 구체적으로 상기 T₁이 1050 내지 1300℃일 때, 상기 T₂는 1000 내지 1250℃일 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 T₁이 1050 내지 1250℃일 때, 상기 T₂는 1000 내지 1200℃일 수 있다.
- [0046] 보다 구체적으로, 상기 제1 소결 단계의 수행 시간은 상기 제2 소결 단계의 수행 시간보다 같거나 짧게 열처리할 수 있다. 상기 제1 소결 단계 수행 시간이 상기 제2 소결 단계보다 같거나 짧게 수행 될 경우, 세라믹스 입자의 과도한 성장을 억제하여 AGG를 억제할 수 있다. 상기 제1 소결 단계가 10초 내지 1시간동안 수행되는 동안 상기 제2 소결 단계는 10분 내지 24시간동안 수행될 수 있고, 구체적으로 상기 제1 소결 단계가 1분 내지 30분 동안 수행되는 동안 상기 제2 소결 단계는 1시간 내지 6시간동안 수행될 수 있고, 보다 구체적으로 제1 소결 단계가 5분 내지 20분동안 수행되는 동안, 상기 제2 소결 단계는 2시간 내지 4시간동안 수행될 수 있다.
- [0047] 상기 LLZO 분말은 이종원소에 의해 도핑된 LLZO를 포함할 수 있다. 상기 도핑된 LLZO는 리튬 위치(Li-site), 란탄 위치(La-site) 및 지르코늄 위치(Zr-site) 중 적어도 하나 이상의 위치에 이종원소가 도핑 될 수 있으며, 구체적으로, 리튬 위치(Li-site)에 이종원소가 도핑될 수 있고, 또는 리튬 위치(Li-site) 및 지르코늄 위치(Zr-site)에 이종원소가 도핑될 수 있다. 구체적으로 리튬 위치(Li-site)에 이종원소가 치환 도핑될 수 있다.
- [0048] 예를 들어, 리튬 위치에 도핑될 수 있는 이종원소는 3가 양이온 금속일 수 있고, 예를 들어, Al, Ga, In, Sc, Y 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으며, 구체적으로 Ga 일 수 있다.
- [0049] 상기 Ga 원소의 경우, 도핑 원료로 사용될 수 있는 Ga 원료는, 질산 갈륨, 염화 갈륨, 황산 갈륨 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 예를 들어, 란탄 위치에 도핑될 수 있는 이종원소로는 Ca, Sr, Ce Ba 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 예를 들어, 지르코늄 위치에 도핑될 수 있는 이종원소로는 5가 양이온 금속일 수 있고, 예를 들어, Nb, Ta, V 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 일 구현예의 LLZO계 세라믹스 및 이의 제조방법에서, LLZO 분말은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0053] [화학식 1]
- [0054]
$$\text{Li}_{7-3a}\text{M}^1_a\text{La}_3\text{Zr}_{2-1.25b}\text{M}^2_b\text{O}_{12}$$
- [0055] 상기 화학식 1에서, $0 < a < 1$, $0 \leq b < 1$ 일 수 있고,
- [0056] M¹은 Al, Ga, In, Sc, Y 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 3가 양이온 금속일 수 있고,
- [0057] M²는 Nb, Ta, V 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 5가 양이온 금속일 수 있다.
- [0058] 일 구현예의 LLZO 분말을 포함하는 시트는 금속산화물 분말을 더 포함할 수 있다. 상기 LLZO 분말을 포함하는 시트는 금속산화물 분말을 더 포함함으로써 LLZO 소결 시 미반응 이차상을 형성하여 입자 성장을 억제할 수 있다.
- [0059] 상기 금속산화물 분말은 란탄족의 금속 산화물 분말일 수 있으며, 구체적으로, La₂O₃, Sm₂O₃, Gd₂O₃ 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종일 수 있으며, 구체적으로 La₂O₃일 수 있다.
- [0060] 상기 금속산화물 분말은 전체 LLZO 분말 내 La를 기준으로 1 내지 10몰%의 함량으로 더 포함될 수 있으며, 구체적으로 1 내지 5몰%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0061] 일 구현예는 LLZO계 세라믹스를 제공한다. 상기 LLZO계 세라믹스는 상술한 LLZO계 세라믹스 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

- [0062] 상기 LLZO계 세라믹스는 상대밀도가 88% 이상이고, 구체적으로 90% 이상일 수 있다.
- [0063] 상기 LLZO계 세라믹스는 사이즈가 1 내지 10 μ m인 하나 이상의 결정립을 포함할 수 있고, LLZO계 세라믹스의 상대밀도 및 결정립 사이즈는 이하의 실시예에 기재된 측정방법에 의해 측정될 수 있다.
- [0064] 상기 결정립 사이즈의 표준편차는 평균 결정립 사이즈의 80% 이하일 수 있으며, 구체적으로 70% 이하, 보다 구체적으로 60% 이하, 더욱 구체적으로는 50% 이하일 수 있다.
- [0065] 상기 평균 결정립 사이즈는 1 내지 10 μ m일 수 있으며, 구체적으로 4 내지 9 μ m일 수 있다.
- [0066] 상기 LLZO계 세라믹스에 포함된 결정립은 큐빅(Cubic) 결정 구조를 가질 수 있고, 이에 따라 이온전도도가 우수할 수 있다.
- [0067] 일 구현예에서, 상기 LLZO계 세라믹스는 리튬, 란탄 및 지르코늄을 포함하는 가넷형 산화물 결정립을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 LLZO계 세라믹스는 이종원소에 의해 도핑된 LLZO계 결정립을 포함할 수 있다. 상기 결정립은 리튬 위치(Li-site), 란탄 위치(La-site) 및 지르코늄 위치(Zr-site) 중 적어도 하나 이상의 위치에 이종원소가 도핑될 수 있으며, 구체적으로, 리튬 위치(Li-site)에 이종원소가 도핑될 수 있고, 또는 리튬 위치(Li-site) 및 지르코늄 위치(Zr-site)에 이종원소가 도핑될 수 있다. 구체적으로 리튬 위치(Li-site)에 이종원소가 치환 도핑될 수 있다.
- [0068] 구체적으로, 상기 LLZO계 세라믹스는 리튬 위치(Li-site)가 3가 양이온 금속 원소로 도핑된 가넷형 산화물 결정립을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 LLZO계 세라믹스는 리튬 위치(Li-site)가 Al, Ga, In, Sc, Y 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종으로 도핑된 결정립을 포함할 수 있고, 더욱 구체적으로, 리튬 위치(Li-site)가 Ga로 도핑된 결정립을 포함할 수 있다
- [0069] 예를 들어, 란탄 위치에 도핑될 수 있는 이종원소로는 Ca, Sr, Ce Ba 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 예를 들어, 지르코늄 위치에 도핑될 수 있는 이종원소로는 5가 양이온 금속일 수 있고, 예를 들어, Nb, Ta, V 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 예를 들어, 상기 LLZO계 세라믹스는 리튬 위치(Li-site)가 Ga으로 도핑된 결정립, 리튬 위치(Li-site)가 Ga으로 도핑되고 지르코늄 위치(Zr-site)가 Ta로 도핑된 결정립, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 LLZO계 세라믹스는 리튬 위치(Li-site)가 Ga으로 도핑된 결정립을 포함할 수 있고, 리튬 이온 전도도가 더욱 우수할 수 있다.
- [0072] 더욱 구체적으로, 상기 LLZO계 세라믹스는 상술한 화학식 1로 표현되는 결정립을 포함할 수 있다.
- [0073] 상기 LLZO계 세라믹스는 란탄족 금속 산화물을 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 란탄족 금속 산화물은 La₂O₃, Sm₂O₃ 및 Gd₂O₃로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 란탄족 금속 산화물을 포함할 수 있다. 상기 란탄족 금속 산화물을 포함함으로써 LLZO계 세라믹스는 이차상을 가질 수 있다.
- [0074] 상기 란탄족 금속 산화물을 더 포함하는 LLZO계 세라믹스는 하기 화학식 1-1로 표현되는 조성을 가질 수 있다.
- [0075] [화학식 1-1]
- [0076] $Li_{7-3c}M^3_cLa_3Zr_{2-1.25d}M^4_dO_{12} \cdot e(La_2O_3)$
- [0077] 상기 화학식 1-1에서, $0 < c < 1$, $0 \leq d < 1$, $0 \leq e < 0.1$ 일 수 있다. 구체적으로, $0 < c \leq 0.5$ 일 수 있고, $0.001 \leq e < 0.1$ 일 수 있고, 보다 구체적으로 $0.001 \leq e \leq 0.05$ 일 수 있고, 더욱 구체적으로 $0.001 \leq e \leq 0.03$ 일 수 있다.
- [0078] M³은 Al, Ga, In, Sc, Y 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 3가 양이온 금속일 수 있다.
- [0079] M⁴는 Nb, Ta, V 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 5가 양이온 금속일 수 있다.
- [0080] 상기 LLZO계 세라믹스 내 원소 분포는 EDS(Energy Dispersive x-ray Spectroscopy), EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)등의 표면 분석 방법을 통하여 첨가된 물질의 함량을 정량적으로 분석하여 확인할 수 있다. 구체적으로, 상기 LLZO계 세라믹스의 표면에 대하여 두께 방향(즉, 기관과 맞닿는 면을 기준으로 평행한 면)으

로 EDS 분석을 실시하여 분석할 수 있다.

- [0081] 다른 구현에는 상기 LLZO계 세라믹스를 포함하는 산화물계 전해질, 및 상기 산화물계 전해질을 포함하는 전고체 리튬 이차전지를 제공한다. 상기 전고체 리튬 이차전지는 전고체 리튬 이차전지용 양극 및 음극 사이에 상기 산화물계 전해질을 고체전해질로 포함할 수도 있고, 양극에 포함될 수도 있다.
- [0082] 상기 양극은 특별히 제한되지 않으며, 양극 활물질로 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 망간 산화물(LiMn₂O₄) 또는 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 리튬-전이금속 산화물, 또는 이들 전이금속의 일부가 다른 전이금속으로 치환된 리튬-전이금속 복합 산화물을 포함할 수 있다.
- [0083] 예를 들면, 상기 리튬-전이금속 산화물은 니켈(Ni)을 포함하며, 코발트(Co) 또는 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 활물질은 NCM계 양극 활물질; Mn-rich계 양극 활물질; 또는 LLO(Li rich layered oxides, Over Lithiated Oxides, Over-lithiated layered oxide, OLO, LLOs)계 양극 활물질을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 리튬-전이금속 산화물은 하기의 화학식 2 내지 3으로 표시되는 구조를 가질 수 있다.
- [0084] [화학식 2]
- [0085] $Li_aNi_bM_{1-b}O_2$
- [0086] 상기 화학식 2에서, $0.9 \leq a \leq 1.2$, $b \geq 0.5$ 이고, M은 Na, Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Co, Fe, Cu, Ag, Zn, B, Al, Ga, C, Si, Sn, Ba 및 Zr 중 적어도 하나이다. 구체적으로, 상기 화학식 2에서 $0.95 \leq a \leq 1.08$ 일 수 있고, b는 0.6 이상, 0.8 이상, 0.8 초과, 0.9 이상 또는 0.98 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 2에서 M은 Co, Mn 또는 Al을 포함할 수 있고, 더욱 구체적으로, M은 Co 및 Mn을 포함하고 선택에 따라 Al을 더 포함할 수 있다.
- [0087] [화학식 3]
- [0088] $pLi_2MnO_3 \cdot (1-p)Li_qJO_2$
- [0089] 상기 화학식 3 중, $0 < p < 1$ 이고, $0.9 \leq q \leq 1.2$ 이며, J는 Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn, Ti, Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소일 수 있다.
- [0090] [화학식 4]
- [0091] $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$
- [0092] 상기 화학식 4에서, $0 \leq x \leq 0.4$ 이고, M은 Na, Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ni, Mn, Co, Fe, Cu, Ag, Zn, B, Al, Ga, C, Si, Sn, Ba 및 Zr 중 적어도 하나이다. 구체적으로, 상기 화학식 4에서 M은 Ni, Co, Mn, 또는 Al을 포함할 수 있고, 더욱 구체적으로, Ni, Co 및 Mn을 포함하고 선택에 따라 Al을 더 포함할 수 있다.
- [0093] 또한, 상기 양극 활물질은 LiFePO₄의 화학식으로 표시되는 리튬인산철(LFP)계 양극 활물질일 수도 있다.
- [0094] 또한, 상기 리튬-전이금속 산화물은 복수의 1차 입자들이 조립 또는 응집되어 실질적으로 하나의 입자로 형성된 2차 입자일 수도 있고, 단일 입자 형태일 수도 있다. 상기 단일 입자 형태는 예를 들면, 복수의 1차 입자들(예를 들면, 10개 초과)이 조립 또는 응집되어 실질적으로 하나의 입자로 형성된 2차 입자를 배제하는 의미일 수 있다. 다만, 상기 단일 입자 형태는 2 내지 10개 범위의 단일 입자들이 서로 부착 또는 밀착되어 실질적으로 단일체 형태(예를 들어 단일 입자로 변환된 구조)를 갖는 것을 배제하는 것은 아니다. 일부 실시예들에 있어서, 상기 양극 활물질은 2차 입자 형태와 단일 입자 형태를 모두 포함할 수도 있다.
- [0095] 상기 음극은 특별히 제한되지 않으며, 음극 활물질로 인조 흑연, 천연 흑연 등의 탄소계 활물질, 실리콘 산화물(SiO_x; $0 < x < 2$), Si-C 복합체, pure Si 등의 규소계 활물질, 리튬 메탈, 리튬-메탈 합금 등의 금속을 포함할 수 있다.
- [0096] 한편, 상기 전고체 리튬 이차전지는 무음극 이차전지일 수 있다. 즉, 전지 조립과정에서 음극집전체 상에 음극 활물질층을 형성하지 않은 전지일 수 있다. 무음극 리튬이차전지를 초기충전 혹은 최초 충전하면, 메인 양극 활물질과 희생 양극활물질은 탈리튬화되고, 양극활물질로부터 생성된 리튬이온은 음극 집전체 상에서 환원되

어 리튬메탈층 혹은 고체리튬층의 리튬층을 형성할 수 있다.

[0097] 상기 전고체 리튬 이차전지의 제조방법은 특별히 한정되지 않으나, 집전체 상에 음극 또는 양극 활물질을 포함하는 슬러리를 도포한 후 건조 및 압연 공정을 거쳐 음극 또는 양극을 각각 제조하고, 상기 음극 또는 양극 상에 산화물 입자 등을 포함하는 슬러리를 도포한 후 건조하여 형성된 산화물계 박막 시트에 대하여 광소결 공정을 진행하여 산화물계 고체전해질 시트를 형성하는 방식을 통해 상기 전고체 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[0098] 상기 전고체 리튬 이차전지가 위에서 설명한 산화물계 고체전해질 시트를 포함할 경우, 전해질의 누출로 인한 발화 위험성 등이 없고, 고에너지 밀도 등의 우수한 성능을 가질 수 있다.

[0099] **실시예**

[0100] 이하, 본 개시를 실시예를 들어, 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 일 구현예의 구체적인 일 예를 나타내는 것으로서, 이에 의해 일 구현예를 한정하고자 하는 것이 아니다.

[0101] **실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2**

[0102] 리튬 위치(Li-site)에 Ga 원소가 도핑된 LLZO계 세라믹스의 제조

[0103] 원료분말로 Li₂CO₃ (DAE JUNG, 98%), La₂O₃ (STREM, 99.9%), Ga₂O₃ (Sigma, 99.99%), ZrO₂ (Kanto, 99%)을 그들의 금속원소인 Li : La : Zr : Ga의 몰비율이 6.25 : 3.00 : 2.00 : 0.25가 되도록 준비하였다.

[0104] 150 RPM으로 24 시간동안 세라믹 볼밀(ball-mill)로 볼밀링을 실시하여 원료를 균일하게 혼합하였다. 상기 혼합물을 900℃에서 6 시간 동안 하소한 후, 금속몰드를 이용하여 성형하고, 밀도를 높이기 위해 200 MPa의 압력으로 냉간 정수압 프레스싱(Cold Isostatic Pressing, CIP)을 한 후, 분쇄하여 분말을 제조하였다.

[0105] 상기 하소된 분말에 대해 성형 몰드로 산화물 시트를 제작하였다.

[0106] 상기 시트를 하기 표 1의 조건에 따라, 전기로를 이용하여 제1 소결 단계만으로 소결하거나 또는 제1 소결 단계 및 제2 소결 단계로 소결하여 Li_{6.25}Ga_{0.25}La₃Zr₂O₁₂ 의 LLZO계 세라믹스를 제조하였다.

[0107] **실시예 5 및 6**

[0108] 리튬 위치(Li-site)에 Ga 원소가 도핑 되고, La-excess한 LLZO계 세라믹스의 제조

[0109] 원료분말로 Li₂CO₃ (DAE JUNG, 98%), La₂O₃ (STREM, 99.9%), Ga₂O₃ (Sigma, 99.99%), ZrO₂ (Kanto, 99%)을 그들의 금속원소인 Li : La : Zr : Ga의 몰비율이 6.25 : 3.03 : 2.00 : 0.25가 되도록 준비하였다.

[0110] 150 RPM으로 24 시간동안 세라믹 볼밀(ball-mill)로 볼밀링을 실시하여 원료를 균일하게 혼합하였다. 상기 혼합물을 900℃에서 6 시간 동안 하소한 후, 금속몰드를 이용하여 성형하고, 밀도를 높이기 위해 200 MPa의 압력으로 냉간 정수압 프레스싱(Cold Isostatic Pressing, CIP)을 한 후, 분쇄하여 고체전해질을 제조하였다.

[0111] 상기 하소된 분말에 대해 성형 몰드로 산화물 시트를 제작하였다.

[0112] 상기 시트를 하기 표 1의 조건에 따라, 전기로를 이용하여 제1 소결 단계만으로 소결하거나 또는 제1 소결 단계 및 제2 소결 단계로 소결하여 La-excess한 Li_{6.25}Ga_{0.25}La₃Zr₂O₁₂ · 0.015(La₂O₃) 의 LLZO계 세라믹스를 제조하였다.

표 1

[0113]

	조성	소결 방법	소결 온도(℃)	소결 시간(min)
실시예 1	Li _{6.25} Ga _{0.25} La ₃ Zr ₂ O ₁₂	2단계 소결	1200	10
			1050	180
실시예 2	Li _{6.25} Ga _{0.25} La ₃ Zr ₂ O ₁₂	2단계 소결	1200	10
			1000	180
실시예 3	Li _{6.25} Ga _{0.25} La ₃ Zr ₂ O ₁₂	2단계 소결	1150	10
			1050	180
실시예 4	Li _{6.25} Ga _{0.25} La ₃ Zr ₂ O ₁₂	2단계 소결	1100	10
			1050	180
실시예 5	Li _{6.25} Ga _{0.25} La ₃ Zr ₂ O ₁₂ · 0.015(La ₂ O ₃)	2단계 소결	1200	10

			1150	180
실시예 6	$\text{Li}_{6.25}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.015(\text{La}_2\text{O}_3)$	2단계 소결	1150	10
			1050	180
비교예 1	$\text{Li}_{6.25}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	1단계 소결	1050	180
비교예 2	$\text{Li}_{6.25}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	1단계 소결	1100	180

[0114] **평가예**

[0115] 아래 물성 평가 방법에 따라 상술한 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 LLZO계 세라믹스의 물성을 평가하였다.

[0116] (1) 상대 밀도 측정

[0117] 상술한 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 LLZO계 세라믹스를 아르키메디안 비중측정법에 따라 시료밀도/이론밀도를 상대밀도로 하여 하기 표 2에 나타내었다. 이론밀도는 5.11 g/cm^3 이다.

[0118] (2) 미세구조 및 결정구조 분석

[0119] 상술한 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 LLZO계 세라믹스의 파단면을 SEM (scanning electron microscope)을 이용하여 촬영하였다. 실시예 1은 도 1의 (a), 실시예 2는 도 1의 (b), 실시예 3은 도 2의 (a), 실시예 4는 도 2의 (b), 실시예 5는 도 3의 (a), 실시예 6은 도 3의 (b)에 각각 나타내었다.

[0120] 또한, 상술한 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 LLZO계 세라믹스를 -SEM으로 분석하여 미세구조를 관찰하여 표 2에 나타내었다.

[0121] 나아가, LLZO계 세라믹스와 La-excess LLZO계 세라믹스의 XRD 패턴에 다른 결과를 각각 도 5 및 도 6에 나타내었다. 도 5의 (a) 및 (b)는 각각 실시예 1의 LLZO계 세라믹스의 XRD 패턴 분석 결과와, 그 일부 영역의 확대를 나타낸 것이며, 도 6의 (a) 및 (b)는 각각 실시예 5 및 6의 LLZO계 세라믹스의 XRD 패턴 분석 결과와, 그 일부 영역의 확대를 나타낸 것이다.

[0122] (3) 이온 전도도 측정

[0123] 상술한 실시예 5의 LLZO의 리튬 이온 전도도를 측정하기 위해 시료의 저항을 MFIA analyzer (Zurich instruments) 장비를 이용하여 교류 임피던스를 측정하였다. 상기 측정 결과를 도 7에 나타내었다.

[0124] (4) 기계적 강도 측정

[0125] Micro Indentation법을 이용하여 비교예 2(AGG 시료), 실시예 1(AGG+NGG 시료) 및 실시예 5(NGG 시료)의 평균 탄성 계수(Average Elastic Modulus)를 측정하였으며, 이를 하기 표 3에 나타내었다.

[0126] AGG 시료는 조대 결정립 성장이 일어난 시료이며, NGG 시료는 조대 결정립 성장이 일어나지 않은 정상 결정립 성장(Normal Grain Growth) 시료이며, AGG+NGG 시료는 AGG 시료 및 NGG 시료가 70 : 30 내지 30 : 70으로 혼합된 구조를 의미한다.

표 2

	상대 밀도(%)	미세구조
실시예 1	93	NGG+AGG
실시예 2	92	NGG+AGG
실시예 3	90	NGG+AGG
실시예 4	88	NGG+AGG
실시예 5	94	NGG
실시예 6	93	NGG
비교예 1	86	NGG
비교예 2	94	AGG

[0127]

표 3

	평균 탄성 계수(GPa)
실시예 1(AGG + NGG 시료)	121
실시예 5(NGG 시료)	140
비교예 2(AGG 시료)	117

[0129] 도 1의 (a)는 실시예 1, 도 1의 (b)는 실시예 2, 도 2의 (a)는 실시예 3, 도 2의 (b)는 실시예 4, 도 3의 (a)는 실시예 5, 도 3의 (b)는 실시예 6을 나타낸다. 상기 표 2 및 도 1 내지 3을 참조하면, 2단계 소결을 진행한 실시예 1 내지 6의 LLZO계 세라믹스는 상대밀도가 우수하며, NGG만이 나타나거나, 일부 영역에서 AGG가 나타나고 일부 영역에서 NGG가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0130] 또한, 도 3은 La-excess LLZO계 세라믹스의 효과를 보여주는 사진으로, 최대 소결 온도 1200 °C 및 1150 °C에 노출되었음에도 불구하고 AGG는 나타나지 않았으며, 전 영역에서 NGG가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 도 3의 (a) 및 (b)를 Image-J 프로그램을 이용하여 측정된 평균 결정립 크기는 각각 7.8µm 및 6.4µm이고, 표준편차는 각각 2.6µm 및 2.1µm이다.

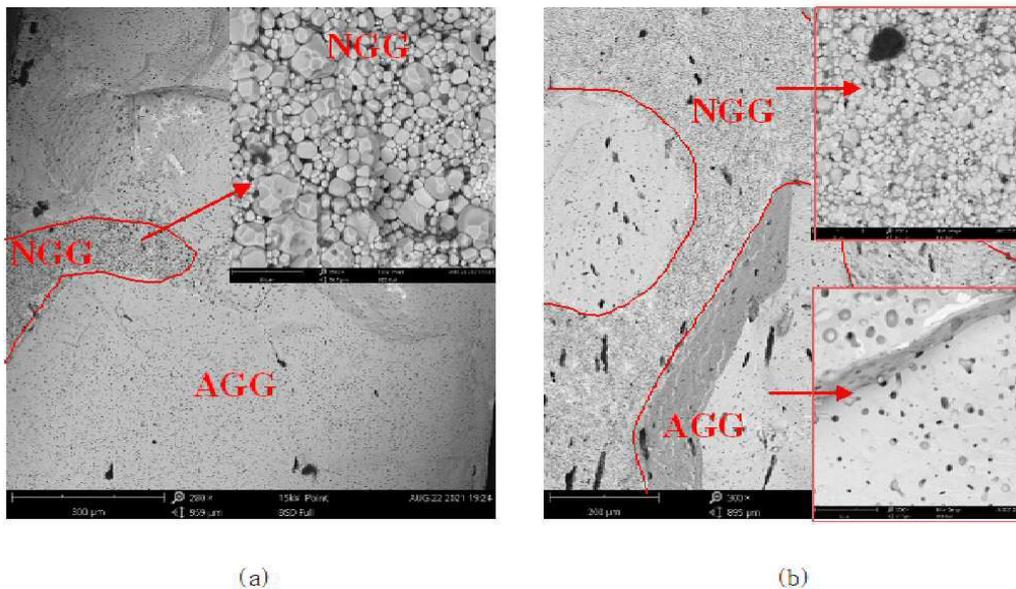
[0131] 실시예인 도 1 내지 도 3과 비교예인 도 4를 비교하면, 일반 소결만을 진행한 비교예 1은 1050 °C 소결 시 LLZO계 세라믹스는 치밀화되지 않음을 확인할 수 있으며, 비교예 2는 1100 °C 소결 시 시료는 치밀화 되었으나, AGG이 일어났음을 확인할 수 있다. 이는 50°C의 작은 소결 온도 차이에도 시료의 소결성이 급격히 변하는 것을 확인할 수 있다.

[0132] 도 5에 따르면, LLZO계 세라믹스는 큐빅 결정구조(cubic crystal structure)임을 확인할 수 있다. 도 6에 따르면, La-excess LLZO계 세라믹스도 큐빅 결정구조 (cubic crystal structure)를 포함함을 확인할 수 있다. 도 5 및 도 6의 저각 부분의 XRD 결과를 확대하여 비교해보면, LLZO계 세라믹스는 La₂O₃ 상 (phase)를 포함하여 다른 어떠한 이차상도 관찰되지 않았으나, La-excess LLZO계 세라믹스는 큐빅 결정구조를 가지고 있으며 La₂O₃ 이차상이 공존하고 있음을 확인할 수 있다.

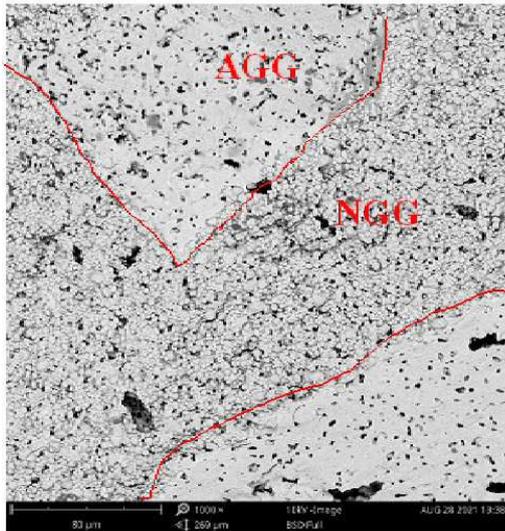
[0133] 도 7에 따르면, 상술한 실시예 5의 LLZO의 리튬 이온 전도도는 30°C에서 약 1 mS/cm임을 확인할 수 있다. 이는 실시예 5 및 6의 LLZO가 큐빅 결정구조를 갖는 것임을 확인할 수 있다.

도면

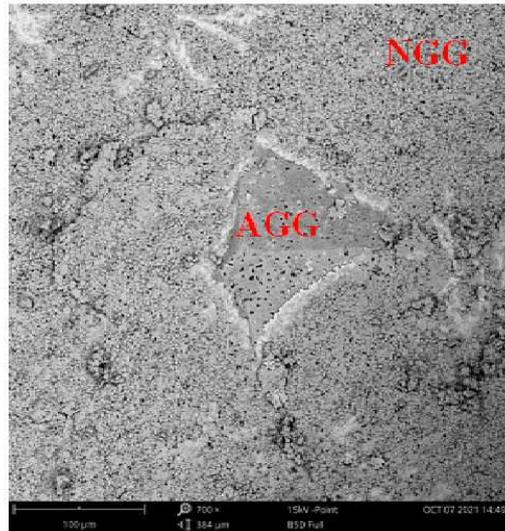
도면1



도면2

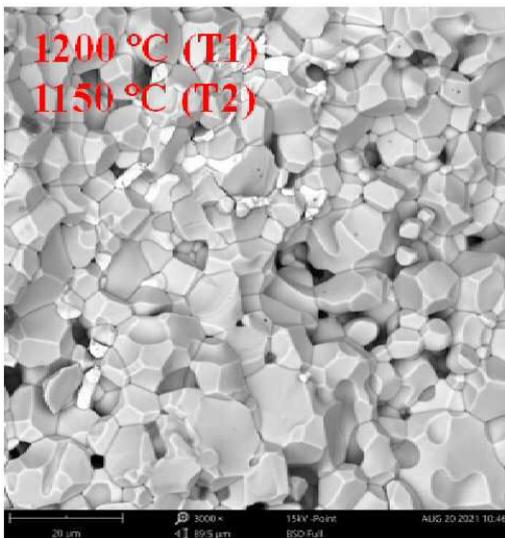


(a)

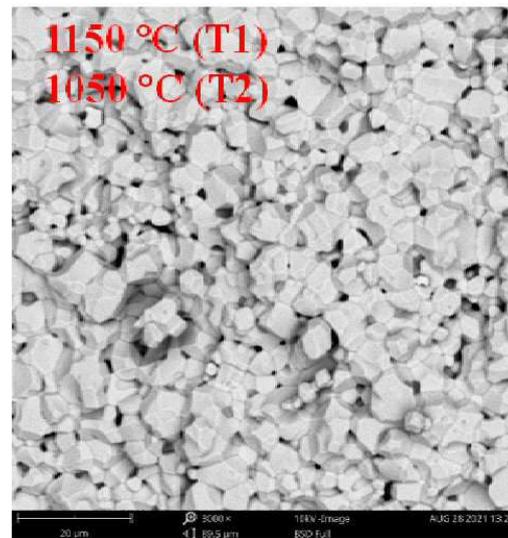


(b)

도면3

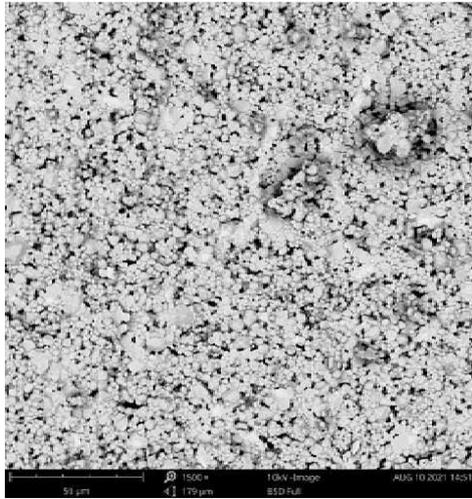


(a)

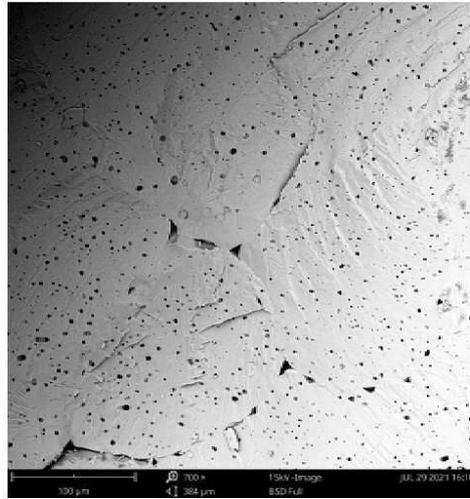


(b)

도면4

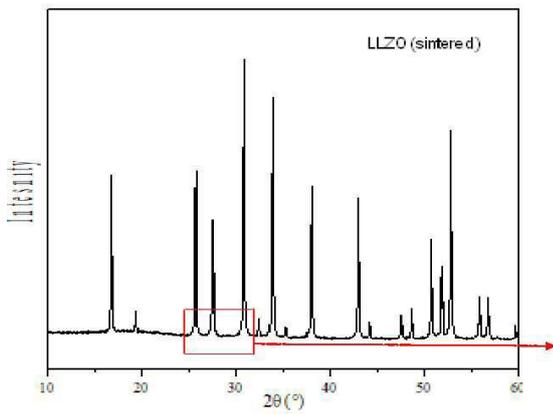


(a)



(b)

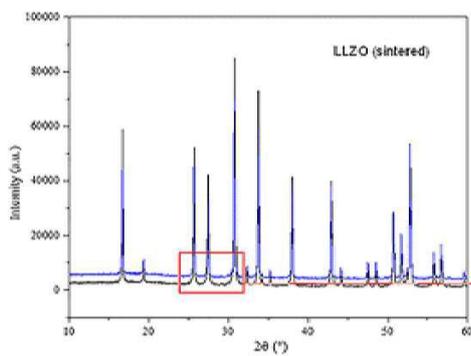
도면5



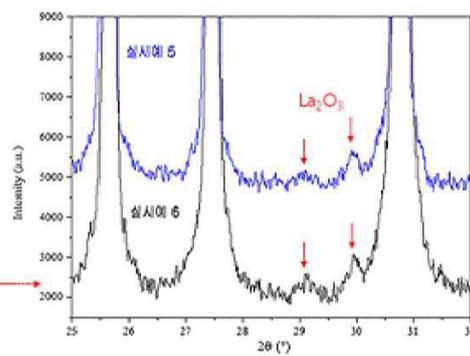
(a)

(b)

도면6



(a)



(b)

도면7

