



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월28일
(11) 등록번호 10-2449206
(24) 등록일자 2022년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0167832
(22) 출원일자 2018년12월21일
심사청구일자 2020년09월11일
(65) 공개번호 10-2020-0078181
(43) 공개일자 2020년07월01일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010055968 A

(73) 특허권자
주식회사 엘지에너지솔루션
서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동, 파크원)
(72) 발명자
김은비
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)
이정필
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)
(74) 대리인
특허법인필엔은지

전체 청구항 수 : 총 12 항

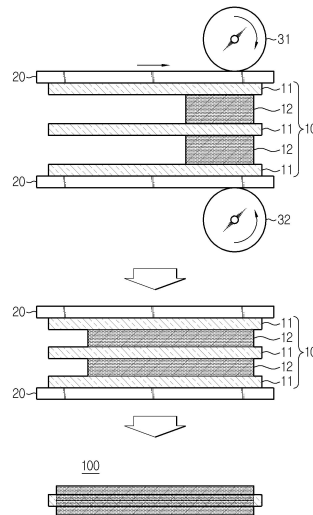
심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 고체 전해질막 및 이를 제조하는 방법 및 이를 포함하는 전고체 전지

(57) 요약

본 발명은 전고체 전지용 전해질막 및 상기 전해질막을 포함하는 전고체 전지 및 상기 전해질막을 제조하는 방법에 대한 것이다. 상기 고체 전해질막은 제1 보호층, 제1 필름 형태의 고체 전해질 재료, 다공성 기재, 제2 필름 상의 고체 전해질 재료, 제2 보호층을 순차적으로 적층하여 적층 구조체를 준비하고, 상기 적층 구조체를 가압하여 상기 제1 및 제2 고체 전해질 재료를 상기 다공성 기재의 내부로 함입시켜 다공성 기재의 기공이 상기 고체 전해질 재료로 충전시킴으로써 제조될 수 있다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0082 (2013.01)

H01M 2300/0094 (2013.01)

(72) 발명자

류지훈

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

이석우

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 보호층, 제1 필름 형태의 고체 전해질 재료, 다공성 기재, 제2 필름상의 고체 전해질 재료, 제2 보호층을 순차적으로 적층하여 적층 구조체를 준비하고,

상기 적층 구조체를 가압하여 상기 제1 및 제2 고체 전해질 재료를 상기 다공성 기재의 내부로 함입시켜 다공성 기재의 기공이 상기 고체 전해질 재료로 충전시키고,

상기 제1 보호층 및 제2 보호층을 제거하는 단계를 포함하며,

상기 제1 보호층 및 제2 보호층은 상기 다공성 기재와 동일한 것을 사용하고, 상기 가압은 롤-프레스 방법으로 수행되는 것인 전고체 전지용 고체 전해질막 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 가압 전 적층 구조체의 양면에 각각 이형 필름을 더 배치하고 가압 후 상기 제1 보호층, 제2 보호층 및 상기 이형 필름을 제거하는 것인 전고체 전지용 고체 전해질막 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 필름 형태의 고체 전해질 재료는 고분자 수지 및 리튬염이 혼합된 것으로서 1×10^{-7} S/cm 이상의 이온 전도도를 나타내는 것인, 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 보호층 및 제2 보호층은 상기 다공성 기재와 성분과 함량의 측면에서 동일한 재료를 사용하여 동일한 공정 조건이 적용되어 제조된 것을 특징으로 하는 것인 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서

상기 다공성 기재, 제1 보호층 및 제2 보호층은 동일한 접촉각을 갖는 것인 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 다공성 기재는 복수의 기공을 가진 고분자 필름 또는 부직포인 것인 고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 고분자 수지는 폴리에테르계 고분자, 폴리카보네이트계 고분자, 아크릴레이트계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌 유도체, 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올 및 폴리 불화 비닐리텐으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것인 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

제1 및 제2 고체 전해질 재료는 서로 동일한 재료를 사용하여 동일한 공정 조건이 적용되어 제조된 것인 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

제1 및 제2 필름 형태의 고체 전해질 재료는 두께가 서로 동일한 것인 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질 재료의 함입은 상기 적층 구조체를 가압하여 수행되며 상기 가압은 롤 프레스에 의해 수행되는 것인 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 고체 전해질 재료 중 적어도 하나는 가압 전 다공성 기재의 표면 중 특정 국소 부분에 편재되어 배치되는 상태로 준비되는 것인 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 가압은 가열 조건에서 수행되는 것인, 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전고체 전지용 전해질막 및 상기 전해질막을 포함하는 전고체 전지 및 상기 전해질막을 제조하는 방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0003] 액체 전해질을 사용하는 리튬 이온 전지는 분리막에 의해 음극과 양극이 구획되는 구조여서 변형이나 외부 충격으로 분리막이 훼손되면 단락이 발생할 수 있으며 이로 인해 과열 또는 폭발 등의 위험으로 이어질 수 있다. 따라서 리튬 이온 이차 전지 분야에서 안전성을 확보할 수 있는 고체 전해질의 개발은 매우 중요한 과제라고 할 수 있다.

[0004] 고체 전해질을 이용한 리튬 이차 전지는 전지의 안전성이 증대되며, 전해액의 누출을 방지할 수 있어 전지의 신뢰성이 향상되며, 박형의 전지 제작이 용이하다는 장점이 있다. 또한, 음극으로 리튬 금속을 사용할 수 있어 에너지 밀도를 향상시킬 수 있으며 이에 따라 소형 이차 전지와 더불어 전기 자동차용의 고용량 이차 전지 등에 응용이 기대되어 차세대 전지로 각광받고 있다.

[0005] 고체 전해질 재료로는 통상적으로 고분자계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질 및 황화물계 고체 전해질 재료가 사용되고 있다. 이 중 고분자계 고체 전해질은 저렴한 가격, 재료의 유연성, 용이한 가공성, 전지의 안정성, 전해질층 및 전지의 박막화로 인한 에너지 밀도 개선과 같은 잇점이 있다.

[0006] 그러나 고분자계 고체 전해질 재료는 강도가 낮아 수십 마이크로 수준으로 박막화하는 경우 전해질막이나 전지 제조 공정 중 찢김이 발생할 수 있다. 또한, 리튬 금속 전지에 전해질막 재료로 적용되는 경우 음극으로부터 형성된 리튬 덴드라이트에 의해 손상되어 음극과 양극의 절연파괴고 단락이 야기될 수 있다. 이에 전고체 전지의 우수한 전기화학 특성 발현을 위해 신규한 구성의 고분자계 고체 전해질이 적용된 고체 전해질막 및 이를 사용한 전고체 전지의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 기술적 과제를 해결하기 위한 것으로서, 고분자계 고체 전해질 재료를 사용하되 얇고 강도가 우수한 전고체 전지용 고체 전해질막 및 이를 포함하는 전고체 전지를 제공하는 것을 본 발명의 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 전술한 특징을 갖는 고체 전해질막 및 이를 포함하는 전고체 전지를 제조하는 방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다. 한편, 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기 설명에 의해서 이해될 수 있을 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허청구범위에 기재된 수단 또는 방법 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 제1 측면은 전고체 전지용 고체 전해질막을 제조하는 방법에 대한 것으로서, 상기 방법은 제1 보호층, 제1 필름 형태의 고체 전해질 재료, 다공성 기재, 제2 필름상의 고체 전해질 재료, 제2 보호층을 순차적으로 적층하여 적층 구조체를 준비하고, 상기 적층 구조체를 가압하여 상기 제1 및 제2 고체 전해질 재료를 상기 다공성 기재의 내부로 함입시켜 다공성 기재의 기공이 상기 고체 전해질 재료로 충전시키고, 상기 제1 보호층 및 제2 보호층을 제거하는 단계를 포함하며, 상기 가압은 롤-프레스 방법으로 수행되는 것이다.

[0011] 본 발명의 제2 측면은 상기 제1 측면에 있어서, 상기 가압 전 적층 구조체의 양면에 각각 이형 필름을 더 배치하고 가압 후 상기 제1 보호층, 제2 보호층 및 상기 이형 필름을 제거하는 것이다.

[0012] 본 발명의 제3 측면은 상기 제1 및 제2 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 필름 형태의 고체 전해질 재료는 고분자 수지 및 리튬염이 혼합된 것으로서 1×10^{-7} S/cm 이상의 이온 전도도를 나타내는 것이다.

[0013] 본 발명의 제4 측면은 상기 제1 내지 제3 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 제1 보호층 및 제2 보호층은 상기 다공성 기재와 동일한 것을 사용하는 것이다.

[0014] 본 발명의 제5 측면은 상기 제1 내지 제4 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 제1 보호층 및 제2 보호층은 상기 다공성 기재와 성분과 함량의 측면에서 동일한 재료를 사용하여 동일한 공정 조건이 적용되어 제조된

것이다.

- [0015] 본 발명의 제6 측면은 상기 제5 측면에 있어서, 상기 다공성 기재, 제1 보호층 및 제2 보호층은 동일한 접착각을 갖는 것이다.
- [0016] 본 발명의 제7 측면은 상기 제1 내지 제6 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 다공성 기재는 복수의 기공을 가진 고분자 필름 또는 부직포인 것이다.
- [0017] 본 발명의 제8 측면은 상기 제3 측면에 있어서, 상기 고분자 수지는 폴리에테르계 고분자, 폴리카보네이트계 고분자, 아크릴레이트계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌옥사이드와 같은 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올 및 폴리 불화 비닐리덴으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것이다.
- [0018] 본 발명의 제9 측면은, 상기 제1 내지 제8 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 제1 및 제2 고체 전해질 재료는 서로 동일한 재료를 사용하여 동일한 공정 조건이 적용되어 제조된 것이다.
- [0019] 본 발명의 제10 측면은, 상기 제1 내지 제9 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 제1 및 제2 필름 형태의 고체 전해질 재료는 두께가 서로 동일한 것이다.
- [0020] 본 발명의 제11 측면은 상기 제1 내지 제10 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 고체 전해질 재료의 함입은 상기 적층 구조체를 가압하여 수행되며 상기 가압은 롤 프레스에 의해 수행되는 것이다.
- [0021] 본 발명의 제12 측면은 상기 제1 내지 제11 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 제1 및 제2 고체 전해질 재료 중 적어도 하나는 가압 전 다공성 기재의 표면 중 특정 국소 부분에 편재되어 배치되는 상태로 준비되는 것이다.
- [0022] 본 발명의 제13 측면은 상기 제1 내지 제12 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 가압은 가열 조건에서 수행되는 것이다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따른 고체 전해질막은 고분자계 고체 전해질을 사용함으로써 제조 비용을 절감할 수 있으며, 형태 변형이 용이하므로 다양한 모양의 전지에 적용하는 경우 가공이 용이하다. 또한, 본 발명에 따른 고체 전해질막은 부직포 등 다공질의 고분자 재료와 고체 전해질 재료가 복합화되어 있어 강도가 우수하면서도 70 μ m 이하의 박막 형태로 제조될 수 있어 전지의 에너지 밀도 향상에 유리하다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 본 명세서에 첨부되는 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시한 것이며, 진술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 잘 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되는 것은 아니다. 한편, 본 명세서에 수록된 도면에서의 요소의 형상, 크기, 축척 또는 비율 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장될 수 있다.

도 1a는 및 도 1b는 본 발명에 따른 고체 전해질막의 제조 방법을 개략적으로 도식화하여 나타낸 공정 흐름도이다.

도 2는 실시예 1 에 따른 방법으로 수득된 고체 전해질막의 이미지이다.

도 3 및 도 4는 비교예 4에 따른 방법으로 수득된 고체 전해질막의 이미지이다.

도 5는 비교예 1에서 수득된 고체 전해질막의 사진 이미지를 나타낸 것이다.

도 6은 비교예 2에서 수득된 고체 전해질막의 사진 이미지를 나타낸 것이다.

도 7은 실시예 1에 따른 전지의 충방전 프로필을 확인하여 나타낸 것이다.

도 8 및 도 9는 각각 비교예 1 및 비교예 2에 따른 전지의 충방전 프로필을 확인하여 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하 본 발명의 구현예를 상세히 설명한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적

이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0029] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다」고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0031] 또한, 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0033] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.

[0035] 이어지는 상세한 설명에서 사용된 특정한 용어는 편의를 위한 것이지 제한적인 것은 아니다. '상', '하', '좌', '우', '상면' 및 '하면'의 단어들은 참조가 이루어진 도면들에서의 방향을 나타낸다. '내측으로' 및 '외측으로'의 단어들은 각각 지정된 장치, 시스템 및 그 부재들의 기하학적 중심을 향하거나 그로부터 멀어지는 방향을 나타낸다. '전방', '후방', '상방', '하방' 및 그 관련 단어들 및 어구들은 참조가 이루어진 도면에서의 위치들 및 방위들을 나타내며 제한적이어서는 안된다. 이러한 용어들은 위에서 열거된 단어들, 그 파생어 및 유사한 의미의 단어들도 포함한다.

[0037] 본 발명은 전고체 전지용 전해질막 및 이를 포함하는 전고체 전지에 대한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 전해질막을 제조하는 방법에 대한 것이다. 본 발명에 따른 전고체 전지는 전해질막의 두께를 70 μ m 이하로 박막화 할 수 있어 이온 전도도가 높고 전지의 에너지 밀도를 높일 수 있으며, 얇지만 고체 전해질막의 강도가 높아 제조 공정이나 전지 사용 중 손상이 적다.

[0039] 도 1a 및 도 1b는 본 발명에 따른 고체 전해질막 및 상기 고체 전해질을 제조하는 방법을 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다. 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0041] **전고체 전지용 전해질막**

[0042] 도 1a는 본 발명의 일 실시양태에 따른 전해질막(100)의 개략적인 구성을 나타내는 단면 모식도이다. 본 발명의 전해질막은 제1 전해질층 및 제2 전해질층의 사이에 기재층이 삽입되어 있는 모양으로 구성되어 있다. 상기 기재층은 다공성 기재와 상기 다공성 기재의 기공에 고체 전해질 재료가 충전되어 복합화되어 있는 것이다. 상기 전해질막은 후술하는 바와 같이 상기 제1 전해질층 및 제2 전해질층이 상기 다공성 기재의 상면 및 하면에 적층된 후 가압에 의해 전해질층의 일부 두께가 다공성 기재 내로 압입되고 다공성 기재의 기공이 상기 전해질층으로 충전되어 형성된 것으로 다공성 기재의 내부 기공의 적어도 일부가 충전되고 제1 전해질층 및 제2 전해질층의 일부 두께가 기재 외부에 유지된 형태이다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 가압 정도나 다공성 기재의 두께, 다공성 기재의 기공도, 제1 및 제2 전해질층의 두께 등 재료적 특성이나 공정 조건에 따라 상기 제1 전해질층 및 제2 전해질층은 기재층 외부에 유지되지 않고 전해질층 전부가 기재층 내로 압입된 형태의 전해질막도 가능하다.

[0044] 상기 다공성 기재는 음극과 양극 사이의 전기적 접촉을 차단하면서 이온을 통과시키는 이온 전도성 배리어(porous ion-conducting barrier)로 내부에 복수의 기공이 형성된 시트(sheet)를 의미한다. 상기 기공들은 상호간에 서로 연결된 구조로 되어 있어서 기재의 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면으로 기체 또는 액체가 통과 가능한 것이다.

[0046] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 기재는 고분자 재료를 포함하며, 상기 고분자 재료는 폴리에틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴레페닐렌옥사이드, 폴레페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌과 같은 고분자 수지 중 적어도 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 다공성 기재는 고분자 필라멘트를 압착하여 형성된 부직포일 수 있으며 또는 고분자 재료를 용융 및 연신하여 성막한 다공성 고분자 필름일 수 있다.

[0047] 구체적으로 상기 다공성 고분자 기재는 다공성 필름으로 하기 a) 내지 e) 중 어느 하나인 것이다.

- [0049] a) 고분자 수지를 용융/압출하여 성막한 다공성 필름,
- [0050] b) 상기 a)의 다공성 필름이 2층 이상 적층된 다층막,
- [0051] c) 고분자 수지를 용융/방사하여 얻은 필라멘트를 집적하여 제조된 부직포 웹,
- [0052] d) 상기 b)의 부직포 웹이 2층 이상 적층된 다층막,
- [0053] e) 상기 a) 내지 d) 중 둘 이상을 포함하는 다층 구조의 다공성 복합막.
- [0055] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 기재는 두께가 10 μ m 내지 100 μ m일 수 있으며 이온 전도도나 에너지 밀도의 측면에서 50 μ m이하, 또는 30 μ m이하인 것이 바람직하다. 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 기재는 기공도가 20% 내지 70%인 것이며 바람직하게는 30% 내지 50%의 범위로 제어할 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 기공의 직경(mean pore size)는 10 μ m 이하인 것이며, tensile strength는 50 내지 300gf/cm²인 것이다.
- [0056] 한편, 본 발명에 있어서, 기공도와 기공의 크기는 질소 등의 흡착 기체를 이용하여 BEL JAPAN사의 BELSORP (BET 장비)를 이용하여 측정하거나 수은 압입법(Mercury intrusion porosimetry) 또는 캐필러리 흐름 측정방법(capillary flow porosimetry)과 같은 방법으로 측정될 수 있다. 또는 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 수득된 코팅층의 두께와 무게를 측정하여 이를 코팅층의 이론 밀도로부터 기공도를 계산할 수 있다.
- [0057] 상기 제1 및 제2 전해질층은 이온 전도성의 전해질 재료를 포함하는 것으로서 상기 고체 전해질 재료는 약 1x10⁻⁷ S/cm 이상, 바람직하게는 약 1x10⁻⁵ S/cm 이상의 이온 전도도를 갖는 것이다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전해질 재료는 고분자계 고체 전해질 재료를 포함하며, 상기 고분자계 고체 전해질은 용매화된 리튬염에 고분자 수지가 첨가되어 형성된 형태의 고분자 전해질인 것이다.
- [0058] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 고분자 수지는 열가소성 소재인 것으로서, 분자량(Mw)이 약 10만 내지 60만인 것이다. 후술하는 바와 같이 본 발명에 따른 고체 전해질막은 고분자 전해질이 필름 형태로 제막된 후 다공성 시트에 압입되는 방법으로 얻어지는 것으로 상기 조건들을 만족하는 경우 압입 공정이 용이하게 수행될 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고분자 수지는 상기 조건을 만족하는 것으로서, 예를 들어 폴리에테르계 고분자, 폴리카보네이트계 고분자, 아크릴레이트계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌옥사이드와 같은 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 있으며 이 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 고분자 전해질은 고분자 수지로서 PEO(poly ethylene oxide) 주쇄에 PMMA, 폴리카보네이트, 폴리실록산(pdms) 및/또는 포스파젠과 같은 무정형 고분자를 공단량체로 공중합시킨 가지형 공중합체, 빗형 고분자 수지 (comb-like polymer) 및 가교 고분자 수지 등을 예로 들 수 있으며 이 중 1종 이상이 포함될 수 있다.
- [0060] 본 발명의 전해질에 있어서, 전술한 리튬염은 이온화 가능한 리튬염으로서 Li⁺X⁻로 표현할 수 있다. 이러한 리튬염의 음이온으로는 특별히 제한되지 않으나, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻, (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻ 등을 예시할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 제1 전해질층과 제2 전해질층은 서로 동일한 것이거나 성분, 이온 전도도 등 물성 측면에서 서로 다른 것일 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 고체 전해질막은 고분자 전해질 재료를 이용하여 필름 형태의 고체 전해질 재료인 전해질 필름을 제조한 뒤 제조된 2매의 전해질 필름을 상기 다공성 기재의 일측 및 타측 표면에 각각 배치하고 가압하여 전해질 필름이 다공성 기재의 내부로 인입되면서 다공성 기재의 기공을 충전하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0065] 도 1a 및 도 1b를 참조하여 본 발명의 전해질막의 제조 방법을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0067] 우선, 전해질 필름을 준비한다. 상기 전해질 필름은 필름 형태로 제조된 고체 전해질 재료인 것으로서 상기 전해질 필름은 다음과 같은 방식으로 준비될 수 있다. 고분자 전해질을 용매와 혼합하여 전해질 필름 제조용 슬러

리를 제조한다. 상기 용매는 사용되는 고분자 전해질에 따라 적절한 것이 선택될 수 있다. 예를 들어, 고분자 수지로 에틸렌옥사이드(PEO)와 같은 알킬렌 옥사이드계 전해질을 사용하는 경우에는 용매로 아세토니트릴(Acetonitrile)을 사용할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 슬러리 중 고형분의 농도는 약 5wt% 내지 15wt%일 수 있으며, 이때 슬러리의 온도를 높여 40℃ 내지 60℃로 하여 용매와 고분자 전해질의 균일한 혼합을 촉진할 수 있다.

[0068] 다음으로 상기 슬러리를 테레프탈레이트 필름과 같은 이형판에 도포하고 소정의 두께를 갖는 필름의 모양으로 성형한다. 상기 도포 및 성형은 닥터 블레이드와 같은 공지의 코팅 방법을 사용할 수 있다. 이후 건조하여 용매를 제거하고 전해질 필름을 수득한다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전해질 필름은 서로 동일한 고체 전해질 재료를 포함하거나 또는 서로 다른 고체 전해질 재료를 포함할 수 있다. 또한, 상기 서로 동일한 재료를 사용하여 동일한 공정 조건이 적용되어 제조된 것일 수 있다.

[0070] 다음으로 상기와 같이 수득된 전해질 필름을 다공성 기재의 양면에 배치하고 전해질 필름의 표면에 각각 제1 및 제2 보호층을 더 배치하여 적층 구조체를 준비한다. 즉, 상기 적층 구조체는 제1 보호층, 제1 전해질 필름, 다공성 기재, 제2 전해질 필름, 제2 보호층이 순차적으로 적층된 것이다. 이후 상기 적층 구조체의 일측면 또는 양측면을 가압하여 제1 및 제2 전해질 필름이 상기 다공성 기재 내로 압입되도록 한다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 제1 및 제2 전해질 필름은 두께가 서로 동일한 것일 수 있다.

[0072] 한편, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 적층 구조체를 준비하는 경우 고체 전해질 필름을 부직포 기재 상의 특정 부분에 치우쳐서 배치할 수 있다. 후술하는 바와 같이 상기 적층 구조체에 압력이 인가되어 전해질 필름이 다공성 시트의 내부로 압입되는 가압 공정이 수행되며 예를 들어 상기 가압은 롤 프레스에 의해 수행될 수 있다. 이와 같이 롤 프레스의 방법으로 가압 공정을 수행하는 경우 적층 구조체 중 롤 프레스에 먼저 투입되는 부분 쪽으로 전해질 필름을 편재시켜 배치할 수 있다. 이러한 방식으로 전해질 필름이 배치되는 경우 롤 프레스 공정에서 적층 구조체가 진행되는 방향의 반대 방향으로 롤러의 가압에 의해 전해질 필름이 연신되어 퍼지면서 다공성 시트의 내부로 압입되어 충전된다. 도 1a는 적층 구조체에서 전해질 필름이 한쪽 방향으로 편재되어 배치되어 있는 모습을 개략적으로 도시하고 있다.

[0074] 또한, 상기 적층 구조체의 표면을 보호하고 전해질 재료가 가압 부재의 표면에 묻어나는 것을 방지하기 위해 상기 적층 구조체의 양면에 테레프탈레이트 필름과 같은 이형 필름을 배치할 수 있다. 상기 이형 필름은 특히 롤 프레스의 방법에 의해 가압이 수행되는 경우 롤 프레스의 강한 선압에 의해 제1 및 제2 보호층이 손상되지 않도록 보호하는 역할을 수행할 수 있다.

[0075] 상기 제 1 보호층, 제2 보호층 및 상기 이형 필름은 가압 후 고체 전해질막으로부터 제거되는 것으로서 고체 전해질막의 구성에는 포함되지 않는다.

[0077] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 제1 및 제2 보호층은 사용되는 다공성 기재와 동일한 소재를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 제1 및 제2 보호층은 상기 다공성 기재와 성분과 함량의 측면에서 동일한 재료를 사용하여 동일한 공정 조건이 적용되어 제조된 것일 수 있다. 또는 단일의 다공성 고분자 시트에서 다공성 기재, 제1 보호층 및 제2 보호층이 모두 수득된 것일 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 기재, 제1 보호층 및 제2 보호층은 동일한 접촉각(contact angle)을 갖는 것이 바람직하다. 이와 같이 각 접촉각이 동일한 경우 고체 전해질막과 다공성 기재, 제1 보호층 및 제2 보호층 각각에 대해 동일한 친화도를 갖기 때문에 후술하는 가압 공정에서 다공성 기재 방향으로 균일하게 압력이 인가될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 접촉각은 물방울 접촉각인 것으로서 상기 다공성 기재, 제1 및 제2 보호층의 표면에 물방울이 열역학적으로 평형을 이룰 때 물방울과 표면이 이루는 각도를 의미한다. 즉, 상기 접촉각은 액체-고체-기체의 접합점에서 물방울 곡선의 끝점과 고체(즉, 다공성 기재, 제1 및 제2 보호층) 표면의 접촉점에서 측정되는 것이다.

[0078] 만일 제1 및 제2 보호층이 부가되지 않고 이형 필름만이 사용되거나 제1 및 제2 보호층이 다공성 기재와 동일한 소재가 아닌 경우에는 전해질층의 다공성 기재에 대한 친화도(affinity)와 전해질층의 이형 필름 및/또는 제1 및 제2 보호층에 대한 친화도가 동일하지 않아 전해질층이 다공성 기재로 인입되지 않고 오히려 이형 필름이나 제1 및 제2 보호층에 부착되는 문제가 발생한다. 이에 본 발명자들은 이러한 문제점에 착안하여 다공성 기재와 동일한 소재를 전해질층의 표면에 배치하여 각 전해질층의 양면에 동일한 친화도를 부가하였다. 후술하는 바와 같이 본 발명의 고체 전해질막 제조 방법에 따르면 실시예의 경우 제1 및 제2 전해질층이 중앙부에 배치된 다공성 기재의 전면에 걸쳐 고르게 내부로 인입되는 효율이 높은 것으로 확인되었다.

- [0080] 상기 가압은 롤 프레스, 핫 프레스, 일축 프레스, 지그 등 통상의 가압 부재를 사용하여 수행될 수 있다. 이때, 롤러나 지그의 간격, 인가되는 압력, 온도와 같은 공정 조건을 제어함으로써 전해질막이 적절한 두께 및/또는 기공도를 갖도록 할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 가압은 핫 프레스, 롤 프레스 및 지그 등 공지의 가압 부재 중 적절한 것을 선택하여 이루어질 수 있으며 이때, 상기 가압 부재는 전해질 필름과 대면하는 부재의 표면이 가열될 수 있도록 별도의 가열 부재가 더 구비될 수 있다. 이와 같이 가압 부재에 의해 전해질 필름이 가열되어 연성이 높아지므로 상대적으로 낮은 압력 조건하에서도 전해질 필름이 시트 내로 잘 압입될 수 있다.
- [0083] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 가압은 롤 프레스에 의해 수행되는 것이 바람직하다. 롤 프레스 공정 조건들은 사용되는 고체 전해질 재료나 다공성 기체를 이루는 성분 등을 고려하여 적절하게 제어될 수 있다. 예를 들어 상기 롤 프레스 공정은 적층 구조체가 약 60°C 내지 150°C가 되도록 열을 가한 상태에서 수행될 수 있다. 또한, 롤러의 회전 속도는 약 0.2m/min 내지 2m/min의 범위로 조절될 수 있다. 한편, 적층 구조체가 최초 롤 프레스에 투입되는 경우 롤러 사이의 간격은 적층 구조체 전체 두께를 $A_{\mu m}$ 라고 했을 때 약 $A+20_{\mu m}$ 이 상인 것이 바람직하다. 상기 롤 프레스 공정은 롤러의 간격을 좁혀가며 수회 반복할 수 있는데 횟수를 반복하는 경우 롤러의 간격을 점차 좁히는 것이 바람직하다. 예를 들어 롤러의 간격은 이전 가압시 롤러의 간격에서 약 7 μm 내지 12 μm 만큼 감소될 수 있다. 상기 롤 프레스 공정은 5회 내지 15회의 범위에서 적절한 수로 진행될 수 있다. 도 1b는 이와 같이 다단의 롤 프레스 공정이 수행되는 것을 도식화하여 개략적으로 나타낸 것이다.
- [0084] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전해질층은 제조 후 압입 공정에 투입되기 전에 재료의 연성을 높여 재료가 다공성 기체의 기공 내로 유입되는 것을 촉진하기 위해 60°C 내지 150°C로 가온될 수 있으며, 이러한 가온 방법은 특정한 방법으로 한정되는 것은 아니나 상기 전해질층을 소정 온도로 가온된 오븐이나 챔버에서 수 시간 정치 시키는 방법으로 진행될 수 있다.
- [0086] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 기체는 압입 공정에 투입되기 전에 표면의 친수성 또는 소수성 특성을 높이기 위해 표면 개질 공정에 제공될 수 있다. 예를 들어 고분자 필름으로 PEO가 사용되는 경우 상기 다공성 기체에 대해 친수성 표면 개질 처리를 수행하여 PEO와의 친화도를 높일 수 있다. 이와 같이 인입되는 전해질 재료와의 친화도를 높임으로써 다공성 기체 내로 전해질층의 인입을 촉진하고 전해질층과 다공성 기체의 밀착력을 높일 수 있다. 상기 친수성 표면 개질 처리는 특정한 방법으로 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 UV 조사, 플라즈마 처리, 산처리, 오존 처리와 같은 공지의 방법에서 적절한 방법을 선택하여 수행할 수 있다.
- [0088] 한편, 상기 압입 공정 후 수득된 고체 전해질막은 적절한 크기로 재단하여 전지에 적용된다. 또한, 상기 압입 공정에서 고체 전해질막의 가장자리 부분은 고체 전해질 재료로 충분히 충전되지 않은 상태로 남아 있을 수 있다. 따라서 본 재단 공정에서 이러한 불충분하게 충전된 부분을 제거할 수 있다.
- [0090] 또한, 본 발명은 전술한 고체 전해질막을 포함하는 전고체 전지에 대한 것이다. 상기 전고체 전지는 양극, 음극 및 고체 전해질막을 포함한다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 고체 전해질막은 전술한 방법에 의해 만들어진 것으로서, 내부에 다공성 기체가 포함되어 있으며 상기 다공성 기체는 고체 전해질 재료로 이의 기공이 고체 전해질 재료로 충전되어 있는 것이다.
- [0092] 본 발명에 있어서, 상기 양극과 음극은 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 전극 활물질층이 형성되어 있으며, 상기 활물질층은 복수의 전극 활물질 입자 및 고체 전해질을 포함한다. 또한, 상기 전극은 필요에 따라 도전재 및 바인더 수지 중 하나 이상을 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 전극은 전극의 물리화학적 특성의 보완이나 개선의 목적으로 다양한 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0094] 본 발명에 있어서, 음극 활물질로는 리튬이온 이차 전지의 음극 활물질로 사용 가능한 물질이면 어느 것이나 사용될 수 있다. 예를 들어 상기 음극 활물질은 난환연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $Li_xFe_yO_3$ ($0 < x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 < x \leq 1$), $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_2$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x < 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, 및 Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물 등에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 음극 활물질은 탄소계 물질 및/또는 Si 을 포함할 수 있다.
- [0096] 양극의 경우, 전극 활물질은 리튬이온 이차 전지의 양극 활물질로 사용 가능한 것이면 제한 없이 사용할 수 있

다. 예를 들어, 상기 양극 활물질은, 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄(여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li₂CuO₂); LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅, Cu₂V₂O₇등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi_{1-x}M_xO₂(여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn_{2-x}M_xO₂(여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 Li₂Mn₃MO₈(여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; LiNi_xMn_{2-x}O₄로 표현되는 스핀넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn₂O₄; 디설파이드 화합물; Fe₂(MoO₄)₃등을 포함할 수 있다. 그러나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0098] 본 발명에 있어서 상기 집전체는 금속판 등 전기 전도성을 나타내는 것으로서 이차 전지 분야에서 공지된 집전체 전극의 극성에 따라 적절한 것을 사용할 수 있다.

[0100] 본 발명에 있어서 상기 도전재는 통상적으로 전극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0102] 본 발명에 있어서, 상기 바인더 수지는 활물질과 도전재 등의 결합 및 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 폴리불화비닐리덴 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다. 상기 바인더 수지는 통상적으로 전극층 100 중량% 대비 1 내지 30 중량%, 또는 1 내지 10중량%의 범위로 포함될 수 있다.

[0104] 한편 본 발명에 있어서, 상기 전극 활물질층은 필요에 따라서 산화안정 첨가제, 환원 안정 첨가제, 난연제, 열안정제, 무적제(antifogging agent) 등과 같은 첨가제를 1종 이상 포함할 수 있다.

[0106] 본 발명에 있어서, 상기 고체 전해질은 고분자계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질 및 황화물계 고체 전해질 중 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

[0108] 본 발명에 있어서 상기 고체 전해질은 양극, 음극 및 고체 전해질막에 대해 서로 다른 것이거나 둘 이상의 전지 소자에 대해 동일한 것을 사용할 수 있다. 예를 들어 양극의 경우 고체 전해질로는 산화 안정성이 우수한 고분자 전해질을 사용할 수 있다. 또한, 음극의 경우에는 고체 전해질로 환원 안정성이 우수한 고분자 전해질을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니며 전극에서 주로 리튬 이온의 전달 역할을 하기 때문에 이온 전도도가 높은 소재, 예를 들어 또는 10⁻⁷ S/cm 이상 또는 10⁻⁷ S/cm 이상인 것이면 어느 것이나 사용 가능하며, 특정한 성분으로 한정되는 것은 아니다.

[0110] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 전해질은 각각 독립적으로 용매화된 리튬염에 고분자 수지가 첨가되어 형성된 고체 고분자 전해질이거나, 유기 용매와 리튬염을 함유한 유기 전해액을 고분자 수지에 함유시킨 고분자 겔 전해질일 수 있다.

[0111] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 전해질은 고체 전해질막에 대해 설명한 내용을 참조할 수 있다.

[0113] 상기 황화물계 고체 전해질은 황(S)을 함유하고 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 갖는 것으로서, Li-P-S계 유리나 Li-P-S계 유리 세라믹을 포함할 수 있다. 이러한 황화물계 고체 전해질의 비제한적인 예로는 Li₂S-P₂S₅, Li₂S-LiI-P₂S₅, Li₂S-LiI-Li₂O-P₂S₅, Li₂S-LiBr-P₂S₅, Li₂S-Li₂O-P₂S₅, Li₂S-Li₃PO₄-P₂S₅, Li₂S-P₂S₅-P₂O₅, Li₂S-P₂S₅-Si₂, Li₂S-P₂S₅-SnS, Li₂S-P₂S₅-Al₂S₃, Li₂S-GeS₂, Li₂S-GeS₂-ZnS 등을 들 수 있으며, 이 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0114] 또한, 상기 산화물계 고체 전해질은 산소(O)를 포함하고 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도

성을 갖는 것이다. 이의 비제한적인 예로는 LLTO계 화합물, $Li_6La_2CaTa_2O_{12}$, $Li_6La_2ANb_2O_{12}$ (A는 Ca 또는 Sr), $Li_2Nd_3TeSbO_{12}$, $Li_3BO_{2.5}N_{0.5}$, Li_9SiAlO_8 , LAGP계 화합물, LATP계 화합물, $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_xSi_y(PO_4)_{3-y}$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), $LiAl_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), $LiTi_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), LISICON계 화합물, LIPON계 화합물, 페롭스카이트계 화합물, 나시콘계 화합물, 및 LLZO계 화합물 중 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0116] 또한, 본 발명은 전술한 구조를 갖는 이차 전지를 제공한다. 또한, 본 발명은, 상기 이차 전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩, 및 상기 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스를 제공한다. 이 때, 상기 디바이스의 구체적인 예로는, 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0118] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0120] 1. 고체 전해질막의 제조

[0121] 실시예 1 내지 4

[0122] 폴리에틸렌옥사이드(Mw=1,000,000)를 준비하였으며 이를 LiTFSI와 혼합하여 고분자 전해질을 수득하였다. 상기 고분자 전해질에서 PEO와 LiTFSI는 9:1의 몰비로 준비되었다. 상기 고분자 전해질을 아세트니트릴과 60℃ 조건에서 밤샘 교반하여 약 10wt%의 고분자 용액을 준비하였다. 다음으로 상온에서 테레프탈레이트 이형 필름에 상기 고분자 용액을 닥터 블레이드를 이용해서 도포하고 건조하여 약 100 μ m 두께의 전해질 필름을 수득하였다. 이와 같은 전해질 필름을 2매 준비하였다.

[0123] 다음으로 부직포 기재(기공도 48%, 기공 크기(mean pore size) 10 μ m, tensile strength 900gf/cm², 두께 13 μ m, 폴리에틸렌테레프탈레이트 소재) 3매를 준비하고 부직포 기재(제1 보호층)/전해질 필름/부직포 기재/전해질 필름/부직포 기재(제2 보호층)의 순서로 적층하여 적층 구조체를 준비하였다. 이때 상기 각 전해질 필름은 부직포 기재의 표면 중 롤 프레스가 최초로 적용되는 측단부에 치우쳐 배치되었다. 다음으로 상기 적층 구조체의 양면에 테레프탈레이트 이형 필름(두께 50 μ m)을 배치하였다. 이를 롤 프레스에 투입하여 전해질 필름을 이에 개재된 부직포 기재 내로 압입시켜 약 50 μ m 두께의 전해질막을 수득하였다. 실시예 1 내지 4의 상기 롤 프레스 공정은 각각 아래 표 1의 온도 조건 및 롤 프레스 속도 조건에서 수행되었다. 이때 롤 사이의 간격은 투입되는 적층 구조체의 두께 + 20 μ m으로부터 10 μ m씩 감소시켰으며, 아래 [표 1]의 반복 횟수만큼 다단으로 진행하였다. 가압 공정 후에 이형 필름, 제1 및 제2 보호층을 제거하였다. 수득된 고체 전해질은 기공도 및 이온 전도도는 아래 [표 2]에 정리하여 나타내었다.

표 1

[0125]

	가열 온도 (℃)	롤 프레스 반복 횟수	롤 프레스 속도 (M/min)	고체 전해질막 면적 (cmxcm)
실시예 1	80	10	0.5	8x10
실시예 2	80	10	1	8x8
실시예 3	60	10	0.5	8x8
실시예 4	80	15	0.5	10x10

표 2

[0126]

	이온 전도도 (S/cm)	기공도(%)
실시예 1	9X10 ⁻⁵	4
실시예 2	9X10 ⁻⁵	4
실시예 3	9X10 ⁻⁵	3.5

실시예 4	8×10^{-5}	5
-------	--------------------	---

[0128] **비교예 1**

[0129] 분말 형태의 고분자(poly(ethylene oxide), PEO, Mw=600,000g/mol) 및 리튬염(LiTFSI)을 용매(아세토니트릴) 투입하고 혼합하여 고분자 용액을 제조하였다. 이때 고형분의 함량은 50%였으며, PEO와 LiTFS는 $[EO]/[Li^+]=14:1$ (몰비)로 하였다.

[0130] 다음으로 실시예 1에서 사용된 부직포를 평평하게 고정시킨 후 상기 고분자 용액을 상기 기재 위에 붓고 닥터 블레이드를 이용해서 고르게 도포하였다. 이를 60°C에서 진공 건조하여 분리막을 수득하였다. 수득된 분리막의 두께는 100 μ m 였다.

[0131] 도 5는 비교예 1에서 수득된 고체 전해질막의 사진 이미지인 것으로서, 고체 전해질이 충전되지 않은 미합침 부분이 상대적으로 밝게 표현된 것을 확인할 수 있다. 수득된 고체 전해질은 기공도가 약 18% 였으며 이온 전도도는 5×10^{-5} S/cm였다. 비교예 1에서 수득된 고체 전해질막은 용매 건조 후 분리막 내에 기공이 다량 잔존하며 고형분이 기재 내로 충분히 함침되지 않아 고밀도의 전해질막을 수득하기 어려운 점이 있었다.

[0133] **비교예 2**

[0134] 실시예 1과 동일한 방법으로 전해질 필름을 수득하였다. 다음으로 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 부직포의 일측 표면에만 상기 전해질 필름을 적층시켜 적층 구조체를 수득하였다. 다음으로 상기 적층 구조체의 양측 표면을 이형 필름으로 덮은 후 실시예와 동일한 조건으로 롤 프레스 공정을 수행하여 전해질막을 수득하였다.

[0135] 비교예 2에서 수득된 고체 전해질막의 경우 전해질 필름이 적층된 부직포의 일측면은 전해질 필름이 충분히 압입되었으나 타측면은 편홀 및 기공이 확인되는 등 전해질 필름의 충전량이 상기 일측면에 비해 부족하였다(도 6). 이와 같이 전해질막 양측에서 전해질 충전량이 상이하였으며 충진이 충분히 이루어지 않은 타측면은 전극과의 계면 저항이 높게 나타났다. 도 2와 도 6을 비교해보면, 도 6의 경우에는 고체 전해질 막의 표면에 부직포 자체의 색상인 백색이 비쳐 보이는 반면 도 2는 전해질 재료가 고르게 충전되어 고체 전해질막 전면에 균일하게 매우 짙은 검은색(고체 전해질의 색상)이 나타나는 것으로 확인되었다. 수득된 고체 전해질은 기공도가 약 11% 였으며 이온 전도도는 6×10^{-5} S/cm였다.

[0137] **비교예 3-1 내지 비교예 3-4**

[0138] 실시예 1과 동일한 방법으로 적층 구조체를 수득하였다. 이의 양측에 이형 필름을 배치하고 핫 프레스 공정을 이용하여 전해질 필름을 부직포 내로 압입하여 부직포를 충전시켰다. 핫 프레스 공정은 아래 표 3과 같았다. 수득된 고체 전해질막들은 기공도가 약 8% 였으며 이온 전도도는 약 5×10^{-5} S/cm였다. 그러나, 핫 프레스 공정에 의해서는 면적 4.5x4.5cm 이상의 전해질막의 제조가 어려웠으며 대면적의 박막 고체 전해질막 제조 공정으로 바람직하지 않았다.

표 3

[0140]	제작 조건			제작된 샘플의 크기 (cm x cm)
	온도 (°C)	압력 (MPa)	가압 시간 (hr)	
비교예 3-1	80	200	1	4x4
비교예 3-2	100	200	1	4.5x4.5
비교예 3-3	80	200	1	4.5x4.5
비교예 3-4	80	200	5	4x4

[0142] **비교예 4**

[0143] 실시예 1과 동일한 방법으로 고체 전해질 필름 2매를 수득하였다. 부직포를 준비하고 상기 부직포의 양면에 각각 고체 전해질 필름을 배치하여 적층 구조체를 준비하고 상기 적층 구조체의 양면에 이형 필름을 배치하였다. 이를 실시예 1과 동일한 방법으로 롤 프레스 공정을 수행하여 전해질막을 수득하였다. 도 3 및 도 4는 비교예 4를 통해 수득된 고체 전해질막의 사진 이미지를 도시한 것이다. 이를 참조하면 비교예 4의 경우 전해질 필름과

이형 필름이 접착되어 부직포 기재 내로 전해질 필름이 충분히 충전되지 않았다.

[0145]

2. 이온 전도도 측정 방법

[0146]

상기 각 실시예 및 비교예에서 취득된 고체 고체 전해질막 1.7671cm²의 크기로 절단하였다. 이를 두 장의 스텐레스 스틸(SUS) 사이에 배치하여 코인셀을 제작하였다. 이를 분석 장치(VMP3, Bio logic science instrument)를 사용하여, 60℃에서 amplitude 10mV 및 scan range 500khz 내지 0.1mHz 조건으로 전기화학적 임피던스를 측정하였다.

[0148]

3. 기공도 측정 방법

[0149]

상기 각 실시예 및 비교예에서 취득된 고체 고체 전해질막을 1.7671cm²의 크기로 절단하고 이의 무게와 부피를 측정 후(겉보기 밀도 측정) 이를 설계 치수(진밀도)와 비교하여 기공도를 계산하였다. 즉, 취득된 고체 전해질막에 포함된 재료들의 조성비와 각 성분들의 밀도로부터 각 고체 전해질막의 진밀도를 계산하고 겉보기 밀도(apparent density)와 진밀도(true density)의 차이로부터 기공도를 계산 하였다.

[0151]

4. 전지의 충/방전 프로파일 확인

[0152]

양극 활물질로 NCM811(LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂), 도전재로 VGCF(Vapor grown carbon fiber) 및 고분자 고체 전해질(PEO와 LiTFSI(CF₃SO₂NLiSO₂CF₃)의 혼합물, PEO:LiTFSI의 몰비 = 9:1)을 80:3:17의 중량비로 혼합하여 아세토니트릴에 투입하고 교반하여 전극 슬러리를 제조하였다. 두께가 20μm인 알루미늄 집전체를 준비하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 이용하여 상기 집전체에 도포하고 그 결과물을 120℃에서 4시간 동안 진공 건조시켰다. 롤 프레스 장치를 이용하여 압연 공정을 진행하여, 3mAh/cm²의 전극 로딩, 전극 활물질층의 두께가 86μm, 기공도가 16%인 전극(양극)이 취득되었다. 이를 1.4875cm²의 원형으로 타발하여 준비하였다. 또한, 1.7671cm²의 원형으로 절단된 음극을 준비하였다. 상기 음극은 10μm 두께의 구리 소재 집전체의 표면에 40μm 두께의 리튬 금속이 접합된 것이다. 이 두 전극 사이에 상기 각 실시예 1 내지 4, 비교예 1 및 비교예 2에서 취득된 고체 고체 전해질막을 1.7671cm²의 크기로 절단하고 상기 양극과 음극 사이에 게재시켜 전지를 제조하였다. 제조된 전지를 약 60℃ 조건에서 충방전을 수행하여 초기 방전 용량을 평가하였다.

[0153]

- 충전 조건: CC (정전류)/CV(정전압), (4.25V, 0.005C current cut-off)

[0154]

- 방전 조건: CC (정전류) 3V

[0155]

하기 표 4는 실시예 1 내지 4의 고체 전해질을 포함하는 전지에 대한 방전 용량을 정리하여 나타낸 것으로서, 모두 200mAh/g의 우수한 방전 용량을 나타내었다.

표 4

[0157]

	방전 용량(mAh/g)
실시예 1	210
실시예 2	208
실시예 3	208
실시예 4	205

[0159]

도 7은 실시예 1의 충방전 프로파일을 확인하여 나타낸 것이다. 이와 같이 실시예 1의 경우 충방전 프로파일이 양호하여 전지 구동이 가능한 것으로 확인되었다. 한편, 도 8 및 도 9는 각각 비교예 1 및 비교예 2의 충방전 프로파일을 확인하여 나타낸 것이다. 이와 같이 비교예 1 및 2의 고체 전해질막을 사용한 전지는 초기 충전 프로파일의 전압에서 계면 저항 증가에 따른 과전압이 커지면서 정상적으로 구동하지 않았다.

[0161]

[부호의 설명]

[0162]

10... 적층 구조체

[0163]

11... 제1 보호층, 제2 보호층 및 다공성 기재

[0164]

12 ...전해질 필름

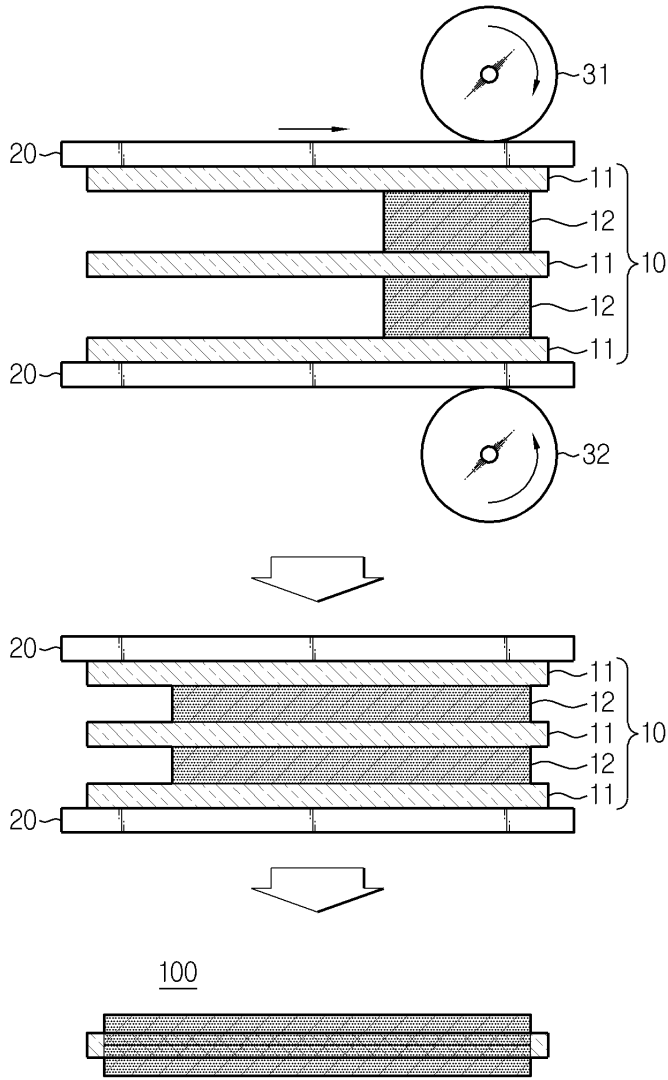
[0165]

20 ...이형 필름

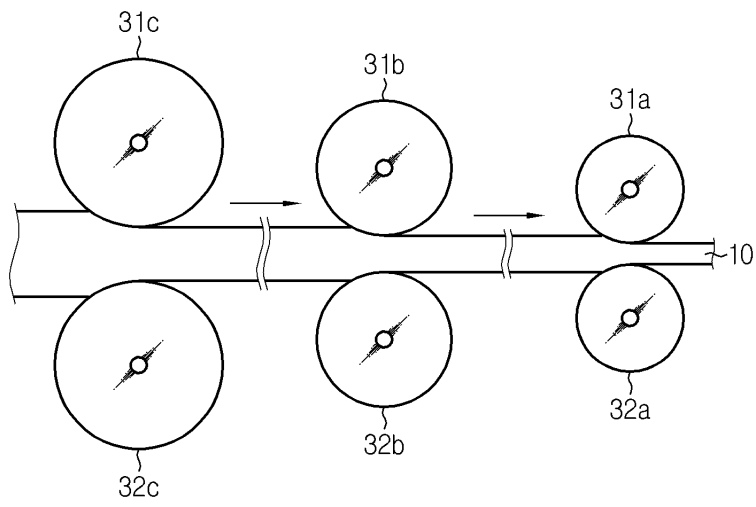
- [0166] 31, 32... 가압 롤러
- [0167] 100 ...고체 전해질막

도면

도면1a



도면1b



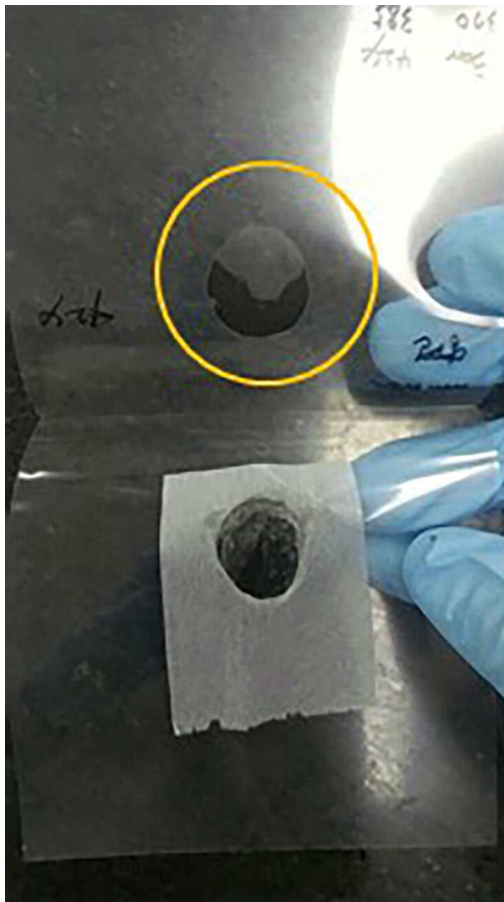
도면2



도면3



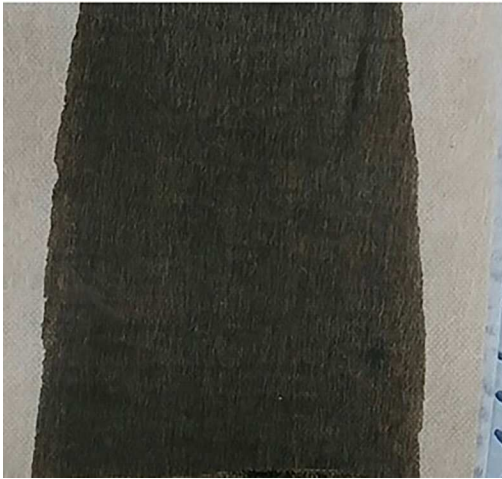
도면4



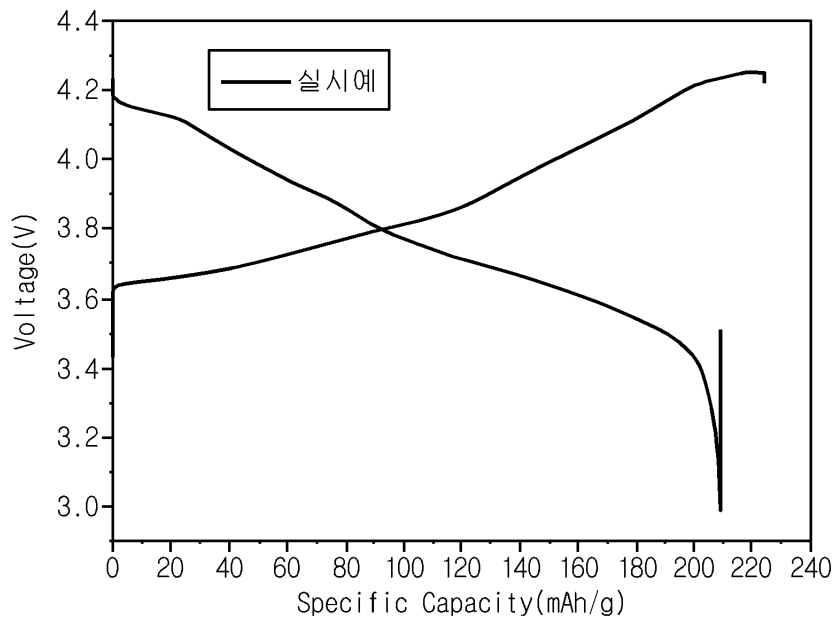
도면5



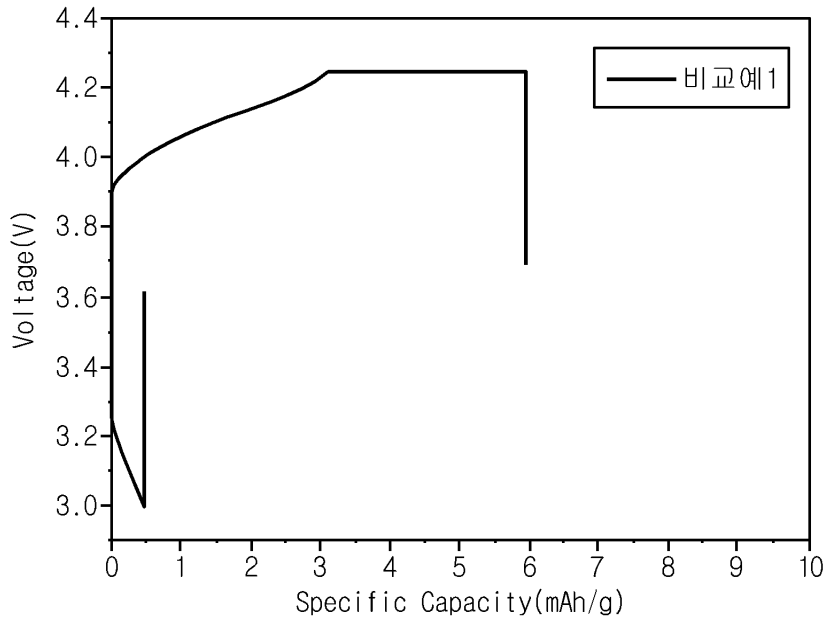
도면6



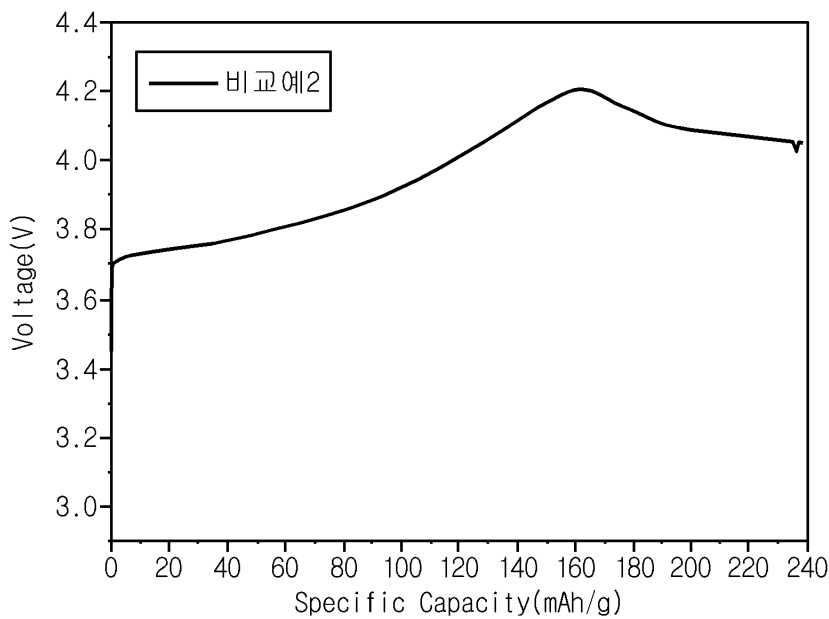
도면7



도면8



도면9



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 3

【변경전】

제1항에 있어서,

상기 필름 형태의 고체 전해질 재료는 고분자 수지 및 리튬염이 혼합된 것으로서 1×10^{-7} S/cm 이상의 이온 전도도를 나타내는 것인, 전고체 전지용 전해질막의 제조 방법.

【변경후】

제1항에 있어서,

상기 필름 형태의 고체 전해질 재료는 고분자 수지 및 리튬염이 혼합된 것으로서 1×10^{-7} S/cm 이상의 이온 전도도를 나타내는 것인, 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 5

【변경전】

제1항에 있어서,

상기 제1 보호층 및 제2 보호층은 상기 다공성 기재와 성분과 함량의 측면에서 동일한 재료를 사용하여 동일한 공정 조건이 적용되어 제조된 것을 특징으로 하는 것인 전고체 전지용 전해질막의 제조 방법.

【변경후】

제1항에 있어서,

상기 제1 보호층 및 제2 보호층은 상기 다공성 기재와 성분과 함량의 측면에서 동일한 재료를 사용하여 동일한 공정 조건이 적용되어 제조된 것을 특징으로 하는 것인 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 6

【변경전】

제5항에 있어서

상기 다공성 기재, 제1 보호층 및 제2 보호층은 동일한 접촉각을 갖는 것인 전고체 전지용 전해질막의 제조방법.

【변경후】

제5항에 있어서

상기 다공성 기재, 제1 보호층 및 제2 보호층은 동일한 접촉각을 갖는 것인 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조방법.

【직권보정 4】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 7

【변경전】

제1항에 있어서,

상기 다공성 기재는 복수의 기공을 가진 고분자 필름 또는 부직포인 것인 고체 전지용 전해질막의 제조 방법.

【변경후】

제1항에 있어서,

상기 다공성 기재는 복수의 기공을 가진 고분자 필름 또는 부직포인 것인 고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

【직권보정 5】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 8

【변경전】

제3항에 있어서,

상기 고분자 수지는 폴리에테르계 고분자, 폴리카보네이트계 고분자, 아크릴레이트계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌옥사이드와 같은 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올 및 폴리 불화 비닐리덴으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것인 전고체 전지용 전해질막의 제조 방법.

【변경후】

제3항에 있어서,

상기 고분자 수지는 폴리에테르계 고분자, 폴리카보네이트계 고분자, 아크릴레이트계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌 유도체, 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올 및 폴리 불화 비닐리덴으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것인 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

【직권보정 6】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 9

【변경전】

제1항에 있어서,

제1 및 제2 고체 전해질 재료는 서로 동일한 재료를 사용하여 동일한 공정 조건이 적용되어 제조된 것인 전고체 전지용 전해질막의 제조 방법.

【변경후】

제1항에 있어서,

제1 및 제2 고체 전해질 재료는 서로 동일한 재료를 사용하여 동일한 공정 조건이 적용되어 제조된 것인 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

【직권보정 7】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 10

【변경전】

제9항에 있어서,

제1 및 제2 필름 형태의 고체 전해질 재료는 두께가 서로 동일한 것인 전고체 전지용 전해질막의 제조 방법.

【변경후】

제9항에 있어서,

제1 및 제2 필름 형태의 고체 전해질 재료는 두께가 서로 동일한 것인 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

【식권보정 8】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 11

【변경전】

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질 재료의 함입은 상기 적층 구조체를 가압하여 수행되며 상기 가압은 롤 프레스에 의해 수행되는 것인 전고체 전지용 전해질막의 제조 방법.

【변경후】

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질 재료의 함입은 상기 적층 구조체를 가압하여 수행되며 상기 가압은 롤 프레스에 의해 수행되는 것인 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

【식권보정 9】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 12

【변경전】

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 고체 전해질 재료 중 적어도 하나는 가압 전 다공성 기재의 표면 중 특정 국소 부분에 편재되어 배치되는 상태로 준비되는 것인 전고체 전지용 전해질막의 제조 방법.

【변경후】

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 고체 전해질 재료 중 적어도 하나는 가압 전 다공성 기재의 표면 중 특정 국소 부분에 편재되어 배치되는 상태로 준비되는 것인 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.

【식권보정 10】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 13

【변경전】

제1항에 있어서,

상기 가압은 가열 조건에서 수행되는 것인, 전고체 전지용 전해질막의 제조 방법.

【변경후】

제1항에 있어서,

상기 가압은 가열 조건에서 수행되는 것인, 전고체 전지용 고체 전해질막의 제조 방법.