



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0145605
(43) 공개일자 2022년10월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/056 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0052378
(22) 출원일자 2021년04월22일
심사청구일자 2021년04월22일
- (71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
- (72) 발명자
김태현
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203동 1101호(송도동, 송도자이하버뷰2단지아파트)
남재빈
경기도 부천시 송내대로205번길 70, 2505동 1004호(상동, 푸른마을 창보밀레시티)
장원석
서울특별시 강북구 노해로9나길 7, 202호(수유동, 가람빌라)
- (74) 대리인
특허법인이름리온

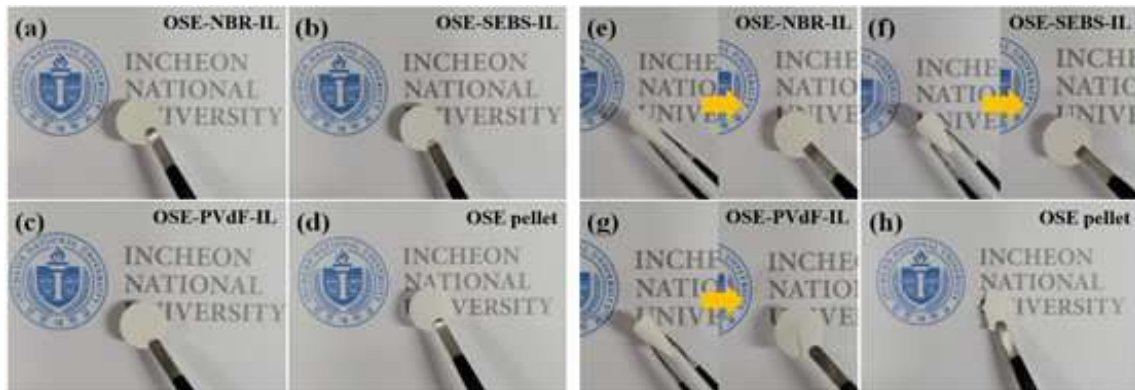
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 산화물계 고체 전해질 시트, 그 제조방법, 상기 산화물계 고체 전해질 시트를 포함하는 전고체 전지 및 상기 전고체 전지의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산화물계 고체 전해질 시트, 그 제조방법, 상기 산화물계 고체 전해질 시트를 포함하는 전고체 전지 및 전고체 전지의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명의 산화물계 고체 전해질 시트는 산화물계 고체 전해질에 고분자 바인더 및 이온성 액체를 적정 비율로 혼합하되, 이온성 액체와 상호작용이 유리하고, 극성 작용기를 갖는 특정 고분자 바인더를 선택적으로 사용함으로써 전기화학적 안정성 및 이온전도도가 우수할 뿐만 아니라 전극과의 접착 강도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/056 (2022.01)

H01M 10/0585 (2013.01)

H01M 2300/0045 (2013.01)

H01M 2300/0071 (2013.01)

H01M 2300/0091 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345295548
과제번호	2017R1A6A1A06015181
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	블루카본 바이오매스 기반 원천소재개발 및 해양자원재활용 플랫폼 구축
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2021.03.02 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

산화물계 고체 전해질;

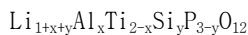
고분자 바인더; 및

이온성 액체;를 포함하는 산화물계 고체 전해질 시트로서,

상기 산화물계 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고,

상기 산화물계 고체 전해질 시트는 산화물계 고체 전해질, 고분자 바인더 및 이온성 액체가 6:2:2 내지 9:0.5:0.5 중량비로 혼합된 것인 산화물계 고체 전해질 시트.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, x는 $0 \leq x \leq 2$ 이고, y는 $0 \leq y \leq 3$ 이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 니트릴부타디엔 고무, 스티렌 에틸렌/부틸렌 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 산화물계 고체 전해질 시트.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, BMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움(1-Ethyl-3-methyl imidazolium), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움(1-Butyl-3-methyl imidazolium), 1-부틸-1-메틸 피롤리디늄(1-Butyl-1-methyl pyrrolidinium), 1-메틸-1-프로플라이 피페리디늄(1-Methyl-1-propyl piperidinium), 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, TFSI) 및 트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 산화물계 고체 전해질 시트.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 산화물계 고체 전해질 시트는 두께가 1 내지 100 μm 인 것인 산화물계 고체 전해질 시트.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산화물계 고체 전해질 시트는 이온전도도가 2×10^{-5} 내지 5×10^{-4} S/cm인 것인 산화물계 고체 전해질 시트.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 산화물계 고체 전해질 시트는 고분자 바인더 및 이온성 액체간의 결합 에너지가 60 내지 180 Kcal/mol이고, 박리 강도가 0.01 내지 0.7 N인 것인 산화물계 고체 전해질 시트.

청구항 7

복합 양극층;

리튬 음극; 및

상기 복합 양극층 및 리튬 음극 사이에 게재되는 제1항 내지 제6항 중에서 선택된 어느 한 항의 산화물계 고체 전해질 시트;를 포함하는 전고체 전지.

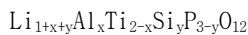
청구항 8

유기용매에 산화물계 고체 전해질, 고분자 바인더 및 이온성 액체를 6:2:2 내지 9:0.5:0.5 중량비로 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합용액을 기관 상에 코팅한 후 건조하여 산화물계 고체 전해질 시트를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 산화물계 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 산화물계 고체 전해질 시트의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, x는 $0 \leq x \leq 2$ 이고, y는 $0 \leq y \leq 3$ 이다.)

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 고분자 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 니트릴부타디엔 고무, 스티렌 에틸렌/부틸렌 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 산화물계 고체 전해질 시트의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, BMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움(1-Ethyl-3-methyl imidazolium), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움(1-Butyl-3-methyl imidazolium), 1-부틸-1-메틸 피롤리디늄(1-Butyl-1-methyl pyrrolidinium), 1-메틸-1-프로플라이 피페리디늄(1-Methyl-1-propyl piperidinium), 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, TFSI) 및 트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 산화물계 고체 전해질 시트의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 산화물계 고체 전해질 시트는 두께가 1 내지 100 μm 인 것인 산화물계 고체 전해질 시트의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 산화물계 고체 전해질 시트는 이온전도도가 2×10^{-5} 내지 5×10^{-4} S/cm인 산화물계 고체 전해질 시트의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 산화물계 고체 전해질 시트는 고분자 바인더 및 이온성 액체간의 결합 에너지가 60 내지 180 Kcal/mol이고, 박리 강도가 0.01 내지 0.7 N인 것인 산화물계 고체 전해질 시트의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈이고,

상기 산화물계 고체 전해질은 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (이때, x는 $0 \leq x \leq 2$ 이고, y는 $0 \leq y \leq 3$ 임)이고,

상기 고분자 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드이고,

상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(BMIM-TFSI)이고,

상기 산화물계 고체 전해질 시트는 산화물계 고체 전해질, 고분자 바인더 및 이온성 액체가 7: 1.5: 1.5 내지 8: 1: 1 중량비로 혼합된 것이고,

상기 산화물계 고체 전해질 시트는 두께가 60 내지 70 μm 이고,

상기 산화물계 고체 전해질 시트는 이온전도도가 1×10^{-4} 내지 2×10^{-4} S/cm이고,

상기 산화물계 고체 전해질 시트는 고분자 바인더 및 이온성 액체간의 결합 에너지가 140 내지 150 Kcal/mol이고, 박리 강도가 0.4 내지 0.5 N인 산화물계 고체 전해질 시트의 제조방법.

청구항 15

제8항 내지 제14항 중에서 선택된 어느 한 항의 산화물계 고체 전해질 시트를 제조하는 단계;

유기용매에 양극 활물질, 산화물계 고체 전해질, 도전제, 고분자 바인더 및 이온성 액체를 혼합하여 복합 양극 슬러리를 제조하는 단계;

기관 상에 상기 양극 슬러리를 코팅하여 복합 양극층을 형성하는 단계;

상기 복합 양극층 상에 상기 산화물계 고체 전해질 시트를 형성하는 단계;

상기 산화물계 고체 전해질 시트 상에 리튬 음극층을 형성하여 전고체 전지를 제조하는 단계; 및

상기 전고체 전지를 건조하는 단계;

를 포함하는 전고체 전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화물계 고체 전해질 시트, 그 제조방법, 상기 산화물계 고체 전해질 시트를 포함하는 전고체 전지 및 상기 전고체 전지의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 소형 휴대용 기기들을 넘어 에너지 저장 시스템(Energy storage systems, ESSs)과 전기 자동차(Electric vehicles, EVs)에서도 리튬이온전지(Li-ion batteries, LIBs)가 널리 사용됨에 따라 고에너지 밀도와 안정성을 보장할 수 있는 기술이 요구되고 있다. 이러한 측면에서 전고체 전지(All-solid-state batteries, ASSBs)는 가장 유망한 차세대 전지 시스템 중 하나로 여겨지고 있는데, 이는 가연성 유기 용매를 액체 전해질로 사용하는 기존의 리튬이온전지와는 다르게 고체 상태의 전해질을 사용하는 전고체 전지는 손상 시 폭발이나 화재의 위험성을 제거할 뿐 아니라, 액체 전해질 전지 시스템에서 안전성을 높이기 위해서 사용되는 부품들을 줄이고 전지의 용량을 결정하는 활물질의 늘릴 수 있어 리튬이온전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있기 때문이다. 추가적으로, 전지 내 부품 수의 감소는 바이폴라 구조(bipolar structure)의 전지를 구성하기에도 유리하기 때문에 부피당 에너지 밀도를 효율적으로 높일 수 있다.

[0003] 전고체 전지 시스템에 사용되는 고체 전해질 소재 중에서는 무기계 고체 전해질이 액체 전해질에 버금가는 이온 전도도를 나타내기 때문에 해당 소재를 활용하기 위한 많은 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 여전히 벌크형(bulk-type) 전지에서는 두꺼운 펠렛형(pellet-type) 고체 전해질을 사용하기에 에너지 밀도 향상에 한계점을 나타내고 있으며, 고체 전해질의 낮은 기계적 안정성(physical stability) 때문에 대면적 가공에 어려움을 보이고 있다.

[0004] 반면에 무기계 고체 전해질과 고분자 바인더 소재를 함께 활용한 시트형(sheet-type) 고체 전해질은 기계적 안정성을 효과적으로 향상시킬 수 있어 대면적의 얇은 고체 전해질 층 제작에 적합하며, 고분자 바인더 소재를 통한 유연성(flexibility)을 기반으로 전극과 계면(interface) 접촉을 개선할 수 있고 그 접촉 상태를 보다 안정하게 유지할 수 있는 장점을 갖는다.

[0005] 그러나 이러한 장점들에도 불구하고, 고분자 소재는 일반적으로 이온 전도 과정을 수행하지 못하는 저항체로 작용하기 때문에 고체 전해질 시트는 펠렛형 고체 전해질에 비해 감소된 이온 전도도 성능을 나타낸다. 이에 따라 고체 전해질 층 내의 고분자 영역에 의한 저항 작용을 최소화할 방법이 요구된다.

[0006] 이와 같이, 전고체 전지 개발에 대한 연구는 대부분 전극 물질과 고체 전해질 소재의 개질화에 한정되어 있으며, 고분자 소재에 관련된 연구는 고체 전해질과의 조성에 따른 복합 전해질의 성능 변화를 분석하는 접근법이 주로 이루어져 왔다. 하지만 전고체 전지 시스템에서는 복합 전해질뿐만 아니라 고체 전해질을 포함하는 복합 양극이 필수적으로 요구되기 때문에 두 조건에서 모두 효과적으로 사용될 수 있는 고분자 소재에 대한 연구는 전무한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1752866호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 본 발명은 전기화학적 안정성 및 이온전도도가 우수할 뿐만 아니라 전극과의 접착 강도가 향상된 산화물계 고체 전해질 시트를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 산화물계 고체 전해질 시트를 포함하는 전고체 전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 산화물계 고체 전해질 시트의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 전고체 전지의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 산화물계 고체 전해질; 고분자 바인더; 및 이온성 액체;를 포함하는 산화물계 고체 전해질 시트로서, 상기 산화물계 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고, 상기 산화물계 고체 전해질 시트는 산화물계 고체 전해질, 고분자 바인더 및 이온성 액체가 6:2:2 내지 9:0.5:0.5 중량비로 혼합된 것인 산화물계 고체 전해질 시트를 제공한다.

[0013] [화학식 1]

[0014] $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$

[0015] (상기 화학식 1에서, x는 $0 \leq x \leq 2$ 이고, y는 $0 \leq y \leq 3$ 이다.)

[0016] 또한 본 발명은 복합 양극층; 리튬 음극; 및 상기 복합 양극층 및 리튬 음극 사이에 게재되는 상기 산화물계 고체 전해질 시트;를 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

[0017] 또한 본 발명은 유기용매에 산화물계 고체 전해질, 고분자 바인더 및 이온성 액체를 6:2:2 내지 9:0.5:0.5 중량비로 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합용액을 기판 상에 코팅한 후 건조하여 산화물계 고체 전해질 시트를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 산화물계 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 산화물계 고체 전해질 시트의 제조방법을 제공한다.

[0018] [화학식 1]

[0019] $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$

[0020] (상기 화학식 1에서, x는 $0 \leq x \leq 2$ 이고, y는 $0 \leq y \leq 3$ 이다.)

[0021] 또한 본 발명은 상기 산화물계 고체 전해질 시트를 제조하는 단계; 유기용매에 양극 활물질, 산화물계 고체 전해질, 도전제, 고분자 바인더 및 이온성 액체를 혼합하여 복합 양극 슬러리를 제조하는 단계; 기판 상에 상기 양극 슬러리를 코팅하여 복합 양극층을 형성하는 단계; 상기 복합 양극층 상에 상기 산화물계 고체 전해질 시트를 형성하는 단계; 상기 산화물계 고체 전해질 시트 상에 리튬 음극층을 형성하여 전고체 전지를 제조하는 단계; 및 상기 전고체 전지를 건조하는 단계;를 포함하는 전고체 전지의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 산화물계 고체 전해질 시트는 산화물계 고체 전해질에 고분자 바인더 및 이온성 액체를 적정 비율로 혼합하되, 이온성 액체와 상호작용이 유리하고, 극성 작용기를 갖는 특정 고분자 바인더를 선택적으로 사용함으로써 전기화학적 안정성 및 이온전도도가 우수할 뿐만 아니라 전극과의 접촉 강도를 현저하게 향상시킬 수 있다. 나아가 이를 전고체 전지에 적용 시 충방전 성능을 개선할 수 있다.

[0023] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질 시트와 비교예 1의 펠렛형 고체 전해질에 대하여 각 고체 전해질의 자립특성(a 내지 d)과 굽힘 시험 평가(e 내지 h) 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질 시트와 산화물 고체 전해질(OSE) 분말의 XRD 패턴(a)과 고체 전해질 시트의 선형 스윙 전압전류법(LSV)(b)를 측정된 결과 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질 시트와 비교예 1의 펠렛형 고체 전해질의 EIS 분석 그래프(a)와 25 °C에서의 이온전도도(b)를 측정된 결과 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 사용된 PVdF, NBR 및 SEBS 바인더와 이온성 액체(BMIM-TFSI)간의 상호작용 시뮬레이션 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질 시트와 NCM811 복합 음극간의 힘-변위 곡선(a)과 박

리 강도(b)를 측정한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 3의 고체 전해질 시트를 이용하여 제조된 전고체 전지의 1회 충방전 곡선(@ 0.1C, 27 °C)(a) 및 60회 충방전 사이클 성능(@ 0.2C, 25 °C)(b) 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하 본 발명을 실시예 및 도면과 함께 상세하게 설명한다.
- [0026] 본 발명은 산화물계 고체 전해질 시트, 그 제조방법, 상기 산화물계 고체 전해질 시트를 포함하는 전고체 전지 및 상기 전고체 전지의 제조방법에 관한 것이다.
- [0027] 앞서 설명한 바와 같이, 기존의 전고체 전지용 고체 전해질은 두꺼운 펠렛형 고체 전해질을 사용하여 에너지 밀도 향상에 한계점이 있으며, 낮은 기계적 안정성으로 인해 대면적 가공이 어려운 단점이 있었다. 최근에는 펠렛형 고체 전해질의 단점을 보완하기 위해 시트형 고체 전해질이 활발히 연구되고 있으나, 펠렛형 고체 전해질에 비해 낮은 이온 전도도 성능을 갖는 문제가 있다.
- [0028] 한편, 종래에는 전고체 전지용 무기계 고체 전해질의 성능을 개선하기 위해 LiTFSI 또는 LiClO₄와 같은 리튬염을 무기계 고체 전해질과 함께 사용하여 고분자 영역에서의 이온 전도 경로를 형성하는 접근법들이 이루어져 왔다. 이때, 고분자 바인더로는 대부분의 리튬염들과 좋은 용해성을 갖는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO)를 사용하였다. 그러나 폴리에틸렌 옥사이드는 제한적인 이온 전도도를 나타내고, 딱딱한 물성을 보이는 단점이 있었다.
- [0029] 이에 본 발명에서는 산화물계 고체 전해질에 고분자 바인더 및 이온성 액체를 적정 비율로 혼합하되, 이온성 액체와 상호작용이 유리하고, 극성 작용기를 갖는 특정 고분자 바인더를 선택적으로 사용하여 산화물계 고체 전해질 시트를 제조함으로써 전기화학적 안정성 및 이온전도도가 우수할 뿐만 아니라 전극과의 접촉 강도를 현저하게 향상시킬 수 있다. 나아가 이를 전고체 전지에 적용 시 충방전 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0030] 구체적으로 본 발명은 산화물계 고체 전해질; 고분자 바인더; 및 이온성 액체;를 포함하는 산화물계 고체 전해질 시트로서, 상기 산화물계 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고, 상기 산화물계 고체 전해질 시트는 산화물계 고체 전해질, 고분자 바인더 및 이온성 액체가 6:2:2 내지 9:0.5:0.5 중량비로 혼합된 것인 산화물계 고체 전해질 시트를 제공한다.
- [0031] [화학식 1]
- [0032] $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$
- [0033] (상기 화학식 1에서, x는 $0 \leq x \leq 2$ 이고, y는 $0 \leq y \leq 3$ 이다.)
- [0034] 상기 산화물계 고체 전해질은 기존의 황화물계 고체 전해질에 비해서 높은 화학적 안정성을 가지기 때문에 공정 과정이 용이하고 용매의 사용이 상대적으로 자유로운 이점이 있다. 다만, 상기 산화물계 고체 전해질은 높은 입자 경계 저항(grain boundary resistance)으로 인하여 고체 전해질 입자 간의 효율적인 이온 전도가 가능한 접촉을 형성시키기 위해서는 고온 소결 과정이 요구되는 단점을 갖는다.
- [0035] 본 발명에서는 이러한 단점을 보완하기 위해 상기 산화물계 고체 전해질에 이온성 액체와 고분자 바인더를 필수 구성으로 포함하되, 고분자 바인더의 종류를 이온성 액체와 상호작용이 유리하고, 극성 작용기를 갖는 특정 고분자 바인더를 선택적으로 혼합함으로써 슬러리 캐스팅 방법만을 이용하여 고온 소결 공정 없이도 고체 전해질 내에 이온 전도 경로를 확보하여 전기화학적 안정성 및 이온전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0036] 상기 산화물계 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0037] [화학식 1]
- [0038] $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$
- [0039] (상기 화학식 1에서, x는 $0 \leq x \leq 2$ 이고, y는 $0 \leq y \leq 3$ 이다.)
- [0040] 상기 고분자 바인더는 상기 산화물계 고체 전해질과 함께 우수한 전기화학적 안정성과 기계적 안정성을 갖는 고분자를 사용하는 것이 좋으며, 바람직하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드(poly(vinylidene fluoride, PVdF), 니트릴부타디엔 고무(nitrile butadiene rubber, NBR), 스티렌 에틸렌/부틸렌 스티렌(styrene ethylene butylene

styrene, SEBS)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드일 수 있다. 특히 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드는 상기 이온성 액체와의 극성 상호작용이 가능한 플루오르를 포함하고 있어 다른 고분자 바인더에 비해 훨씬 더 높은 접착력을 가지는 이점이 있다.

- [0041] 상기 이온성 액체는 고온의 소결 과정 없이 슬러리 캐스팅 방법만을 통해 상기 고분자 바인더 및 산화물계 고체 전해질과 혼합하여 산화물계 고체 전해질 시트를 형성할 수 있다. 상기 이온성 액체는 낮은 휘발성(low volatility), 우수한 열적 안정성(thermal stability) 및 고전압에서의 전기화학적 안정성(high-voltage electrochemical stability)이 우수하면서도 상기 산화물계 고체 전해질 시트 내 고분자 바인더에서의 이온 전도 경로를 형성하는 역할을 할 수 있다.
- [0042] 상기 이온성 액체의 구체적인 예로는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, BMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움(1-Ethyl-3-methyl imidazolium), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움(1-Butyl-3-methyl imidazolium), 1-부틸-1-메틸 피롤리디늄(1-Butyl-1-methyl pyrrolidinium), 1-메틸-1-프로필라이 피페리디늄(1-Methyl-1-propyl piperidinium), 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, TFSI) 및 트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0043] 바람직하게는 상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(BMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 및 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(BMIM-TFSI)일 수 있다.
- [0044] 상기 산화물계 고체 전해질 시트는 산화물계 고체 전해질, 고분자 바인더 및 이온성 액체가 6:2:2 내지 9:0.5:0.5 중량비, 바람직하게는 7: 1.5: 1.5 내지 8: 1: 1 중량비, 가장 바람직하게는 8: 1: 1 중량비로 혼합된 것일 수 있다. 특히, 상기 고분자 바인더의 함량이 2 중량비 초과이면 상기 고분자 바인더의 극성 작용기가 이온성 액체 뿐만 아니라 상기 산화물계 고체 전해질과 지나치게 결합되어 전기화학적 안정성이 저하될 수 있다. 반대로 상기 고분자 바인더의 함량이 0.5 중량비 미만이면 상기 이온성 액체와의 상호작용이 좋지 않아 이온 전도 통로를 확보하는 것이 어려울 수 있고, 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [0045] 상기 산화물계 고체 전해질 시트는 두께가 1 내지 100 μm , 바람직하게는 30 내지 90 μm , 더욱 바람직하게는 50 내지 80 μm , 가장 바람직하게는 60 내지 70 μm 일 수 있다. 이때, 상기 산화물계 고체 전해질 시트의 두께가 1 μm 미만이면 접착 강도 및 기계적 물성이 저하될 수 있고, 반대로 100 μm 초과이면 이온 전도도가 저하되고, 지나치게 두꺼운 시트 두께로 인해 충방전 과정에서 크랙이 발생할 수 있다.
- [0046] 상기 산화물계 고체 전해질 시트는 이온전도도가 2×10^{-5} 내지 5×10^{-4} S/cm, 바람직하게는 5×10^{-5} 내지 4×10^{-4} S/cm, 더욱 바람직하게는 8×10^{-5} 내지 3×10^{-4} S/cm, 가장 바람직하게는 1×10^{-4} 내지 2×10^{-4} S/cm일 수 있다.
- [0047] 상기 산화물계 고체 전해질 시트는 고분자 바인더 및 이온성 액체간의 결합 에너지가 60 내지 180 Kcal/mol이고, 박리 강도가 0.01 내지 0.7 N일 수 있다.
- [0048] 상기 고분자 바인더 및 이온성 액체간의 결합 에너지는 60 내지 180 Kcal/mol, 바람직하게는 100 내지 170 Kcal/mol, 더욱 바람직하게는 120 내지 160 Kcal/mol, 가장 바람직하게는 140 내지 150 Kcal/mol일 수 있다. 또한 상기 박리 강도는 0.01 내지 0.7 N, 바람직하게는 0.1 내지 0.6 N, 가장 바람직하게는 0.4 내지 0.5 N일 수 있다. 특히 상기 결합 에너지 및 박리 강도는 상기한 범위를 모두 만족하여 우수한 수치를 나타낼 때, 극성기를 주쇄에 많이 포함하는 고분자 바인더로 인해 이온성 액체와의 상호작용 뿐만 아니라 산화물계 고체 전해질과의 상호작용도 유리하게 작용하여 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0049] 한편, 본 발명은 복합 양극층; 리튬 음극; 및 상기 복합 양극층 및 리튬 음극 사이에 게재되는 상기 산화물계 고체 전해질 시트;를 포함하는 전고체 전지를 제공한다.
- [0050] 상기 복합 양극층은 양극 활물질, 산화물계 고체 전해질, 도전제, 고분자 바인더 및 이온성 액체를 포함할 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명은 유기용매에 산화물계 고체 전해질, 고분자 바인더 및 이온성 액체를 6:2:2 내지 9:0.5:0.5 중량비로 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합용액을 기판 상에 코팅한 후 건조하여 산화물계 고체 전해질 시트를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 산화물계 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인

것인 산화물계 고체 전해질 시트의 제조방법을 제공한다.

- [0052] [화학식 1]
- [0053] $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$
- [0054] (상기 화학식 1에서, x 는 $0 \leq x \leq 2$ 이고, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 이다.)
- [0055] 상기 유기용매는 아크릴로니트릴(acrylonitrile, ACN), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 디클로로에탄(dichloroethane, DCE) 및 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 사용할 수 있고, 바람직하게는 N-메틸-2-피롤리돈을 사용할 수 있다.
- [0056] 상기 고분자 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 니트릴부타디엔 고무, 스티렌 에틸렌/부틸렌 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드일 수 있다.
- [0057] 상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, BMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움(1-Ethyl-3-methyl imidazolium), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움(1-Butyl-3-methyl imidazolium), 1-부틸-1-메틸 피롤리디늄(1-Butyl-1-methyl pyrrolidinium), 1-메틸-1-프로플라이 피페리디늄(1-Methyl-1-propyl piperidinium), 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, TFSI) 및 트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0058] 바람직하게는 상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(BMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 및 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(BMIM-TFSI)일 수 있다.
- [0059] 상기 산화물계 고체 전해질 시트는 두께가 1 내지 100 μm , 바람직하게는 30 내지 90 μm , 더욱 바람직하게는 50 내지 80 μm , 가장 바람직하게는 60 내지 70 μm 일 수 있다.
- [0060] 상기 산화물계 고체 전해질 시트는 이온전도도가 2×10^{-5} 내지 5×10^{-4} S/cm, 바람직하게는 5×10^{-5} 내지 4×10^{-4} S/cm, 더욱 바람직하게는 8×10^{-5} 내지 3×10^{-4} S/cm, 가장 바람직하게는 1×10^{-4} 내지 2×10^{-4} S/cm일 수 있다.
- [0061] 상기 산화물계 고체 전해질 시트는 고분자 바인더 및 이온성 액체간의 결합 에너지가 60 내지 180 Kcal/mol이고, 박리 강도가 0.01 내지 0.7 N일 수 있다. 상기 결합 에너지는 60 내지 180 Kcal/mol, 바람직하게는 100 내지 170 Kcal/mol, 더욱 바람직하게는 120 내지 160 Kcal/mol, 가장 바람직하게는 140 내지 150 Kcal/mol일 수 있다. 또한 상기 박리 강도는 0.01 내지 0.7 N, 바람직하게는 0.1 내지 0.6 N, 가장 바람직하게는 0.4 내지 0.5 N일 수 있다.
- [0062] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 산화물계 고체 전해질 시트를 제조하는 과정에서 하기 8가지 조건들을 달리하여 산화물계 고체 전해질 시트를 제조한 후 이를 이용하여 전고체 전지를 제조하였다. 제조된 전고체 전지에 대하여 상온에서 1000회 충방전 사이클을 수행하였다.
- [0063] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 8가지 조건을 모두 만족하였을 때 1000회 충방전 후에도 고온 소결 공정을 거치지 않아 상기 산화물계 고체 전해질 시트의 박리, 변형, 크랙 등이 전혀 형성되지 않았으며, 전극과 전해질 시트간의 안정성이 우수하여 계면 저항이 발생하지 않았다. 뿐만 아니라 전고체 전지의 충방전 용량과 수명 특성이 장시간 동안 높은 수준으로 유지되는 것을 확인하였다.
- [0064] ① 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈이고, ② 상기 산화물계 고체 전해질은 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (이때, x 는 $0 \leq x \leq 2$ 이고, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 임)이고, ③ 상기 고분자 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드이고, ④ 상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(BMIM-TFSI)이고, ⑤ 상기 산화물계 고체 전해질 시트는 산화물계 고체 전해질, 고분자 바인더 및 이온성 액체가 7: 1.5: 1.5 내지 8: 1: 1 중량비로 혼합된 것이고, ⑥ 상기 산화물계 고체 전해질 시트는 두께가 60 내지 70 μm 이고, ⑦ 상기 산화물계 고체 전해질 시트는 이온전도도가 1×10^{-4} 내지 2×10^{-4} S/cm이고, ⑧ 상기 산화물계 고체 전해질 시트는 고분자 바인더 및 이온성 액체간의 결합 에너지가 140 내지 150 Kcal/mol이고, 박리 강도가 0.4 내지 0.5 N일 수 있다.
- [0065] 다만, 상기 8가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 전극과 전해질 시트간 계면 저항의 증가로

산화물계 고체 전해질 시트에 박리 및 크랙이 발생하였고, 500회 충방전 이후부터는 전고체 전지의 충방전 용량 및 수명 특성이 절반 이하로 급격하게 저하되었다.

[0066] 또한, 본 발명은 상기 산화물계 고체 전해질 시트를 제조하는 단계; 유기용매에 양극 활물질, 산화물계 고체 전해질, 도전재, 고분자 바인더 및 이온성 액체를 혼합하여 복합 양극 슬러리를 제조하는 단계; 기판 상에 상기 양극 슬러리를 코팅하여 복합 양극층을 형성하는 단계; 상기 복합 양극층 상에 상기 산화물계 고체 전해질 시트를 형성하는 단계; 상기 산화물계 고체 전해질 시트 상에 리튬 음극층을 형성하여 전고체 전지를 제조하는 단계; 및 상기 전고체 전지를 건조하는 단계;를 포함하는 전고체 전지의 제조방법을 제공한다.

[0067] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 상세히 설명하겠으나, 다음 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0068] **실시예 1: OSE-PVdF-IL 고체전해질을 이용한 전고체 전지 제조**

[0069] (1) 고체 전해질 시트의 제조

[0070] 실험에 사용된 각 고분자 바인더 재료로는 NBR(nitrile butadiene rubber), SEBS(Styrene Ethylene/Butylene Styrene) 및 PVDF(Polyvinylidene fluoride)를 사용하였다. 또한 산화물 고체 전해질(OSE)은 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ (x 는 $0 \leq x \leq 2$ 이고, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 임, 입자크기: $0.4 \mu m$)을 사용하였고, 이온성 액체는 BMIM-TFSI를 사용하였다. 또한 고분자 바인더와 이온성 액체를 혼합하기 위해 유기 용매로 N-메틸-2-피롤리돈을 각각 PVdF, NBR 및 SEBS에 대한 용매로 사용하여 슬러리 캐스팅(slurry casting) 방법을 이용하여 전고체 전지를 제조하였다.

[0071] 고체 전해질 시트의 제조공정은 다음과 같이 수행하였다. 구체적으로 PVDF는 열처리를 통해 적절한 양의 ACN/THF(1:3 부피%), DCE 및 NMP에 용해하였다. 그 다음 산화물 고체 전해질(OSE), 고분자 바인더 및 BMIM-TFSI를 8 : 1 : 1 중량비로 혼합하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액은 교반 믹서에서 30 분 동안 추가로 분산시킨 다음 Ni 호일에 코팅하였다. 슬러리 주조가 완료된 후 $120^\circ C$ 에서 진공 건조하여 60 내지 $70 \mu m$ 두께의 고체 전해질 시트를 제조하였다. 상기 고체 전해질 시트층은 60 내지 $70 \mu m$ 의 얇은 두께 조건에서도 자립형(self-standing) 막의 형태를 유지하였으며, OSE-PVdF-IL이라 명명하였다.

[0072] (2) 복합전극 및 전고체 전지 제조

[0073] 전고체 전지의 전기 화학적 성능 평가를 위해 NCM811, OSE, Super P, 고분자 바인더(PVdF, NBR 또는 SEBS) 및 BMIM-TFSI를 고체 전해질 시트 제조 공정과 동일한 용매를 사용하여 65 : 20 : 5 : 5 : 5 중량%의 비율로 교반하여 전극 슬러리를 제조하였다. 상기 전극 슬러리는 교반 믹서에서 30 분 동안 분산시키고, 생성된 전극 슬러리를 $3.0 mg/cm^2$ 의 제어된 질량 부하로 Al 집전체에 코팅한 다음, $120^\circ C$ 에서 3 시간 동안 건조시켰다. 그 다음 롤프레스 기계를 사용하여 형성된 전극을 압축하여 패킹 밀도를 개선하였다. 마지막으로 전지를 만들기 전에 $120^\circ C$ 에서 10 시간 동안 진공 건조를 수행하였다. NCM 811 복합 음극층/고체 전해질 시트층/Li 양극층이 형성된 전고체 전지는 Ar-filler 글러브 박스에 다른 액체 전해질을 사용하지 않고 2032 코인형 셀에 조립하였다.

[0074] **실시예 2: OSE-NBR-IL 고체전해질을 이용한 전고체 전지 제조**

[0075] 고분자 바인더 재료로 NBR(nitrile butadiene rubber)을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 고체 전해질 시트와 이를 이용한 전고체 전지를 제조하였다. 이때, 고체 전해질 시트는 OSE-NBR-IL이라 명명하였다.

[0076] **실시예 3: OSE-SEBS-IL 고체전해질을 이용한 전고체 전지 제조**

[0077] 고분자 바인더 재료로 SEBS(Styrene Ethylene/Butylene Styrene)을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 고체 전해질 시트와 이를 이용한 전고체 전지를 제조하였다. 이때, 고체 전해질 시트는 OSE-SEBS-IL이라 명명하였다.

[0078] **비교예 1: OSE pellet 고체 전해질을 이용한 전고체 전지 제조**

[0079] 산화물계 고체 전해질(OSE)인 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ (x 는 $0 \leq x \leq 2$ 이고, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 이고, 입자크기: $0.4 \mu m$ 임)만을 30 Mpa에서 냉간 압축(cold-pressing) 방법으로 제작한 $150 \mu m$ 두께의 펠렛형 고체 전해질층을 대조군으로 제작하였으며, OSE pellet이라 명명하였다.

[0080] **실험예 1: 고체 전해질 시트의 NMR분석**

- [0081] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질 시트와 비교예 1의 펠렛형 고체 전해질에 대하여 각 고체 전해질의 유연성을 확인하기 위해 핀셋(tweezer)을 통해 구부림(bending) 과정 이후 상태 변화를 관찰하였으며, 그 결과는 도 1에 나타내었다.
- [0082] 도 1은 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질 시트와 비교예 1의 펠렛형 고체 전해질에 대하여 각 고체 전해질의 자립특성(a 내지 d)과 굽힘 시험 평가(e 내지 h) 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 1을 참조하면, 상기 실시예 2의 OSE-NBR-IL과 실시예 3의 OSE-SEBS-IL은 구부림 과정 이후에도 그 형태를 안정하게 유지하며 유연한 성질을 나타내었다. 한편, 상기 실시예 1의 OSE-PVdF-IL은 구부러진 영역에 갈라짐(cracking)이 발생하며 약간의 딱딱한(rigid) 물성을 나타내었다.
- [0083] 반면에 대조군인 상기 비교예 1의 OSE pellet은 매우 딱딱한 물성을 보이며 구부림 과정 이후에는 절반의 영역이 깨지며 그 형태를 유지하지 못하였다. 결과적으로, 고분자 소재를 통해 얇은 두께에서도 안정한 전해질층 제작이 가능한 것을 알 수 있었다.
- [0084] **실험예 2: 고체 전해질 시트의 XRD 및 LSV 분석**
- [0085] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질 시트와 산화물 고체 전해질(OSE) 분말에 대하여 결정구조를 확인하기 위해 XRD(X-ray diffraction) 및 LSV(linear sweep voltammetry) 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 2에 나타내었다.
- [0086] 도 2는 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질 시트와 산화물 고체 전해질(OSE) 분말의 XRD 패턴(a)과 고체 전해질 시트의 선형 스위프 전압전류법(LSV)(b)를 측정한 결과 그래프이다. 상기 도 2의 (a)를 참조하면, 산화물계 고체 전해질(OSE) 분말에서 기인되는 회절 피크(diffraction peaks)가 상기 실시예 1 내지 3의 고체 전해질 시트에서 모두 어떠한 변화 없이 유지됨을 확인하였다. 이러한 결과는 제조과정에서 고분자 바인더 및 이온성 액체뿐 아니라 강한 극성의 유기 용매가 사용됨에도 고체 전해질 입자의 결정 구조가 안정함을 의미하며, 이는 산화물계 고체 전해질과 해당 소재들이 서로 적합(compatible)함을 의미하였다.
- [0087] 상기 도 2의 (b)는 리튬 전지의 안정성과 성능을 유지하기 위해서는 전지의 구동 전압 범위(battery operating voltage window) 내에서 전해질의 전기화학적 안정성이 보장되어야 하는데, 이를 확인하기 위해 2.5 내지 6.0 V (vs. Li/Li^+) 전압 범위에서 선형 스위프 전압전류법(LSV) 측정을 통하여 고체 전해질 시트의 전기화학적 안정성을 평가한 결과이다. 그 결과, 상기 실시예 2(OSE-NBR-IL), 실시예 3(OSE-SEBS-IL) 및 실시예 1(OSE-PVdF-IL)의 산화 전류 피크(anodic current peak)가 각각 5.33, 5.05 및 5.01 V에서 관찰되었으며, 세 전해질 모두 5 V까지 어떠한 분해 피크도 나타내지 않았다. 이러한 결과는 고전압 양극 소재를 사용한 리튬 전지 시스템에도 적합함을 의미하였다.
- [0088] **실험예 3: 고체 전해질 시트의 EIS 분석**
- [0089] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질 시트와 비교예 1의 펠렛형 고체 전해질에 대하여 이온전도도를 확인하기 위해 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 이용하여 분석하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다. 모든 측정은 압력 셀(press cell)과 25 내지 80 °C의 온도 조건에서 수행하였다.
- [0090] 도 3은 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질 시트와 비교예 1의 펠렛형 고체 전해질의 EIS 분석 그래프(a)와 25 °C에서의 이온전도도(b)를 측정한 결과 그래프이다. 상기 도 3의 (a)를 참조하면, 고온 소결(sintering at high temperature) 없이 압축 과정(pressing process)만으로 제작된 상기 비교예 1의 OSE pellet은 고체 전해질 입자 간의 높은 경계 저항으로 인해서 상온에서 $1.80 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 의 매우 낮은 이온 전도도를 나타내었다.
- [0091] 반면에 서로 다른 바인더로 제작된 상기 실시예 1 내지 3의 고체 전해질 시트들은 모든 온도에서 상기 비교예 1의 OSE pellet에 비해 월등히 향상된 이온 전도도를 나타내었고, 이는 고체 전해질 시트들이 고온의 소결 과정 없이도 고분자 소재와 이온성 액체의 활용을 통해 전해질층 내 이온 전도 경로를 효과적으로 형성할 수 있음을 의미하였다. 뿐만 아니라, 동일한 상온 조건에서 상기 실시예 1(OSE-PVdF-IL), 실시예 2(OSE-NBR-IL), 실시예 3(OSE-SEBS-IL) 시트형 전해질층은 각각 $1.15 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, $5.01 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 및 $3.48 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 의 순서로 높은 이온 전도도를 나타내었다. 이러한 결과는 시트형 전해질 제작에 사용된 3가지 서로 다른 작용기를 갖는 고분자들의 구조에 의한 것임을 알 수 있었다. 즉, 상기 PVdF 고분자의 경우 그 주쇄가 모두 이온성 액체와 상호

작용이 유리한 비닐리덴 플루오라이드(vinylidene fluoride)로 이루어져 있으며, 상기 NBR 고분자는 극성 작용기를 갖는 아크릴로니트릴 유닛(acrylonitrile unit)을 37 내지 39 중량%를 포함하여 고분자층에서 더욱 효과적인 이온 전도 경로가 형성된 것임을 알 수 있었다. 반면에 상기 SEBS 고분자는 그 구조가 상대적으로 무극성인 스티렌(styrene)과 부타디엔(butadiene)으로 이루어져 있어 이온성 액체와의 상호작용이 불리하여 상대적으로 낮은 이온 전도도를 나타낸 것임을 알 수 있었다.

[0092] **실험예 4: 고분자 바인더와 이온성 액체간의 상호작용 분석**

[0093] 상기 실시예 1 내지 3에서 사용된 PVdF, NBR 및 SEBS 바인더와 이온성 액체(BMIM-TFSI)간의 상호작용 시뮬레이션을 확인하기 위해 이들의 결합 에너지를 측정하였다. 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0094] 도 4는 상기 실시예 1 내지 3에서 사용된 PVdF, NBR 및 SEBS 바인더와 이온성 액체(BMIM-TFSI)간의 상호작용 시뮬레이션 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 4를 참조하면, 상기 실시예 1 내지 3의 고분자 바인더와 BMIM-TFSI간의 결합 에너지(binding energy)를 측정한 결과, PVdF ($143.28 \text{ Kcal mol}^{-1}$) > NBR ($124.82 \text{ Kcal mol}^{-1}$) > SEBS ($77.25 \text{ Kcal mol}^{-1}$) 순서로 높은 결합 에너지 값을 나타내었다. 이러한 결과는 극성 구조를 주쇄에 많이 포함하는 고분자 소재일수록 이온성 액체와의 상호작용이 유리함을 보여준다. 또한 시뮬레이션에서 계산된 바인더와 이온성 액체 간의 상호작용 세기는 상기 실험예 3에서 얻은 이온 전도도 경향과 일치하였다.

[0095] **실험예 5: 고체 전해질 시트의 접착성 및 박리강도 분석**

[0096] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질 시트와 NCM811 복합전극에 대한 접착특성 및 박리 강도를 확인하였다. 전고체 전지 시스템에서는 전극 내부에서의 이온 전도를 위해서 고체 전해질 소재를 포함하는 복합전극(composite cathode)이 요구된다. 따라서 NCM 811 전극 활물질과 함께 시트형 전해질 제작에 사용된 동일한 바인더 소재와 이온성 액체를 활용하여 복합 양극을 제작하였다. 복합 양극의 구성 요소들의 비는 양극 활물질(NCM811): 산화물계 고체 전해질: 도전재(conducting agent): 고분자 바인더: 이온성 액체 = 65 : 20 : 5 : 5 : 5 중량%으로 고정하였다. 그 다음 상기 복합 양극 상에 상기 고체 전해질 시트를 적층 형성한 후 통상의 방법에 고분자 소재에 따른 복합 양극의 접착 특성(adhesive property)를 확인하기 위하여 180° peel-off 테스트를 진행하였다. 고체 전해질을 포함하는 복합 양극은 전자뿐만 아니라 이온의 전도 역시 입자간의 접촉(particle-to-particle contacts)을 통해서 이루어지기 때문에 전극 구성 요소간의 약한 접착(adhesion)은 사이클 과정에서의 계면 저항을 빠르게 향상시키게 된다. 그 결과는 도 5에 나타내었다.

[0097] 도 5는 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질 시트와 NCM811 복합 음극간의 힘-변위 곡선(a)과 박리 강도(b)를 측정한 그래프이다. 상기 도 5를 참조하면, 상기 실시예 1(OSE-PVdF-IL) (0.45 N) > 실시예 2(OSE-NBR-IL) (0.12 N) > 실시예 3(OSE-SEBS-IL) (0.01 N) 순서로 높은 접착력(adhesive force)을 보였다. 집전체로 사용된 Al foil 표면의 산화 피막(Al_2O_3)과의 상호작용이 강할수록 전극은 높은 접착력을 나타내기 때문에 이러한 결과 역시 사용된 고분자 소재가 갖는 구조에 의한 것임을 알 수 있었다. 즉, 상기 PVdF 고분자는 Al_2O_3 와의 상호작용이 유리한 플루오르(fluorine)를 모든 구조 내에 포함하고, 상기 NBR 고분자 역시 극성 상호작용이 가능한 아세토니트릴(acetonitrile) 작용기($\text{C}\equiv\text{N}$)를 포함하는 유닛(unit)을 약 38 중량% 비율로 가지기 때문이다. 반면에 상기 SEBS 고분자는 모든 구조가 무극성의 탄화수소만으로 이루어졌기 때문에 현저히 낮은 접착력을 나타낸 것임을 알 수 있었다.

[0098] **실험예 6: 전고체 전지의 충방전 성능 평가**

[0099] 상기 실시예 1 내지 3의 고체 전해질 시트를 이용하여 제조된 전고체 전지에 대하여 충방전 사이클 성능을 평가하였다. 구체적으로 복합 양극/고체 전해질 시트/리튬 금속으로 이루어진 전고체 전지의 사이클 성능을 평가하였다. 충/방전은 0.1 C 전류밀도에서 2번의 형성 주기(formation cycle) 이후, 0.2 C 의 전류밀도, 25°C 조건에서 진행되었다. 그 결과는 도 6에 나타내었다.

[0100] 도 6은 상기 실시예 1 내지 3의 고체 전해질 시트를 이용하여 제조된 전고체 전지의 1회 충방전 곡선(@ 0.1C , 27°C)(a) 및 60회 충방전 사이클 성능(@ 0.2C , 25°C)(b) 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 6의 (a)를 참조하면, 첫번째 충-방전 곡선에서는 상기 실시예 1(OSE-PVdF-IL)(176.4 mAh/g) > 실시예 2(OSE-NBR-IL)(171.0 mAh/g) > 실시예 3(OSE-SEBS-IL)(158.4 mAh/g) 순서로 높은 방전 용량(discharge capacity)을 나타내었으며, 이는 고체 전해질의 이온 전도도 경향성과 일치하였다. 복합 양극과 고체 전해질은 동일한 고분자와 이온성 액체로 제작되었기 때문에 전해질층과 전극 내부에서의 이온 전도가 유리할수록 높은 가역적 용량을 나타내었다.

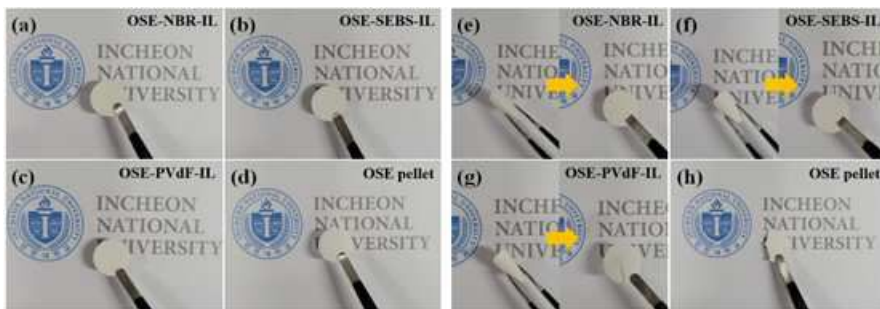
[0101] 또한 상기 도 6의 (b)를 참조하면, 0.2 C의 전류 속도, 60회 사이클에서도 역시 상기 실시예 1(OSE-PVdF-IL)(113.4 mAh/g) > 실시예 2(OSE-NBR-IL)(97.5 mAh/g) > 실시예 3(OSE-SEBS-IL)(9.03 mAh/g) 순서로 높은 가역적 용량을 유지하였다. 이러한 성능 평가를 통하여 고분자에 따른 이온 전도도와 접착 성능에 따른 사이클 성능의 변화를 확인할 수 있었다.

[0102] 이상과 같이, 본 발명의 고체 전해질 시트는 용액 캐스팅(solution casting) 방법을 통하여 산화물계 고체 전해질, 고분자 바인더 및 이온성 액체를 포함하여 유연한(flexible) 고체 전해질 시트를 제작하였다. 본 발명의 고체 전해질 시트는 서로 다른 주쇄(main chain)를 갖는 고분자 바인더를 포함한 고체 전해질 시트들은 모두 5 V 이상의 우수한 전기화학적 안정성을 나타내었다. 또한 이온 전도성 평가에서는 바인더 소재에 따라서 그 성능의 차이를 보였으며, 그 중에서 상기 실시예 1(OSE-PVdF-IL)의 고체 전해질 시트는 고온의 소결 과정 없이도 상온에서 1.15×10^{-4} S/cm의 가장 높은 이온 전도성을 나타내었다.

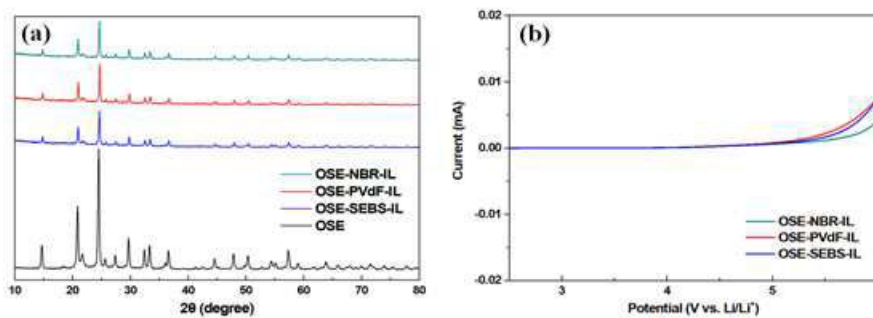
[0103] 이러한 결과는 분자동역학 시뮬레이션(molecular dynamic simulations)을 통하여 바인더 구조에 따른 이온성 액체와의 상호작용을 비교 분석하여 확인한 결과로 3.0 내지 4.3 V의 전압 범위와 상온에서 NCM811 복합 양극/고체 전해질 시트/Li의 전고체 전지는 176.4 mAh/g의 우수한 가역적인 용량을 나타내었다. 이러한 우수한 전지 성능은 고분자 소재에 따른 높은 이온 전도도와 복합 양극의 접착 특성으로부터 기인된 것임을 확인하였다. 이를 통해 전고체 전지 시스템을 위한 고분자 바인더 소재 선택의 중요성을 증명할 수 있으며, 향후 전고체 전지용 고분자 바인더의 개발에 중요한 방향을 제시할 수 있다.

도면

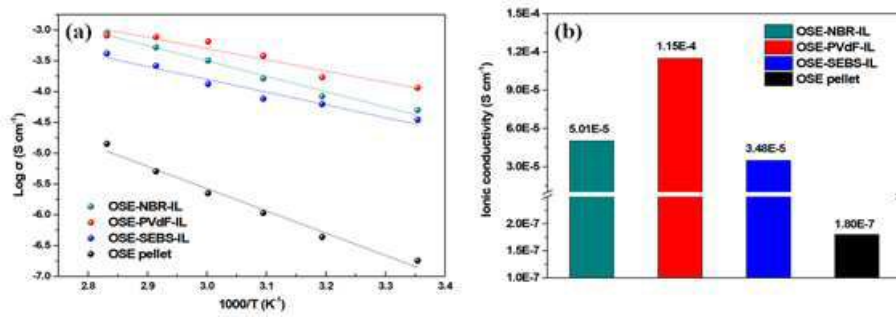
도면1



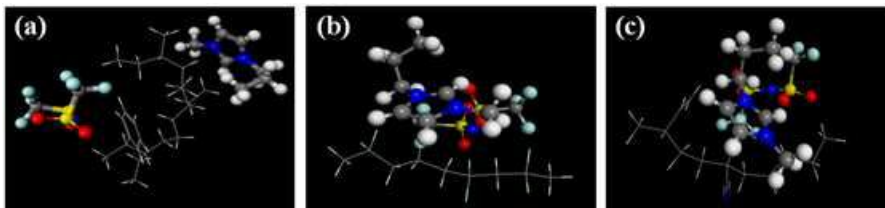
도면2



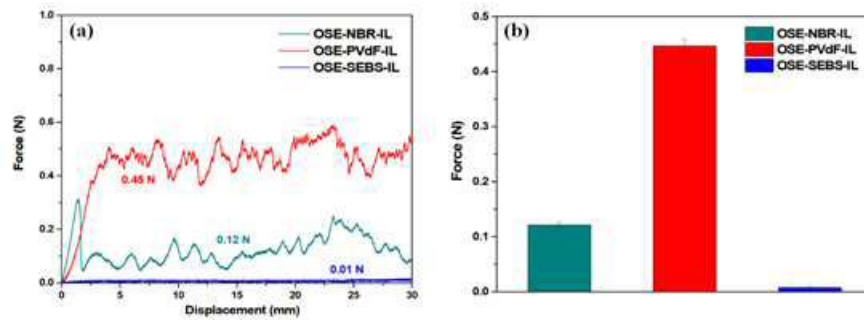
도면3



도면4



도면5



도면6

