(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 4 월 16 일 (16.04.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/076099 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/0565 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/013300

(22) 국제출원일: 2019 년 10 월 10 일 (10.10.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0121266 2018 년 10 월 11 일 (11.10.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 류지훈 (**RYU, Ji-Hoon**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김은비 (**KIM, Eun-Bee**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 이석우 (**LEE, Suk-Woo**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 이정필 (**LEE, Jung-Pil**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (**PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM**); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).

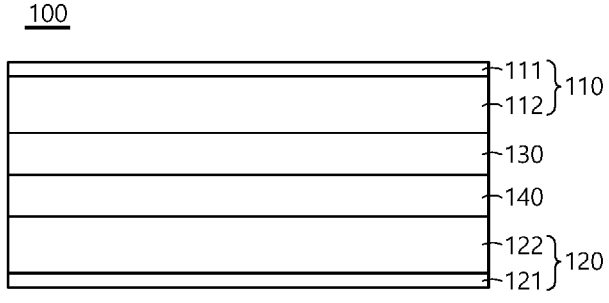
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) **Title:** COMPOSITE ELECTROLYTE MEMBRANE AND ALL-SOLID-STATE BATTERY INCLUDING SAID COMPOSITE ELECTROLYTE MEMBRANE

(54) 발명의 명칭: 복합 전해질막 및 상기 복합 전해질막을 포함하는 전고체 전지



(57) **Abstract:** A composite electrolyte membrane according to the present invention has a phase-change layer disposed on a surface facing an electrode such as a positive electrode. The phase-change layer can lower the resistance at the interface of the electrolyte membrane and the electrode by liquefying a filling material through heating by raising the battery internal temperature, for example, and filling a separated portion (dead space), that is, a portion in which physical contact is severed between the positive electrode and the composite electrolyte membrane.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 복합 전해질막은 전극, 예를 들어 양극과 대면하는 표면에 상변환층이 배치되어 있다. 상기 상변환층은 전지 내부 온도 상승 등 가열에 의해 충진 물질이 액화됨으로써 양극과 복합 전해질막 사이에서 물리적으로 접촉이 단절되어 있는 즉, 이격되어 있는 부분(dead space)을 충진하여 전해질막과 전극의 계면 저항을 낮출 수 있다.

WO 2020/076099 A1

명세서

발명의 명칭: 복합 전해질막 및 상기 복합 전해질막을 포함하는 전고체 전지

기술분야

[1] 본 출원은 2018년 10월 11일에 출원된 한국특허출원 제10-2018-0121266호에 기초한 우선권을 주장한다. 본 발명은 전해질층과 상변환층을 포함하는 복합 고체 전해질 막 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목 받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.

[4] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.

[5] 이러한 리튬 이차전지는 가연성 유기 용매 등의 액체전해질(전해액)이 종래 사용되었다. 그러나 액체 전해질을 이용한 전지에 있어서는 전해액의 누액이나 발화, 폭발 등의 문제를 일으킬 가능성이 있다. 이러한 문제를 해소하여 본질적인 안전성 확보를 위해, 액체전해질 대신에 고체전해질을 사용한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 전해질을 포함한 기타 구성요소 모두를 고체로 구성한 전고체 전지(All Solid State Secondary Battery)라고 한다. 전고체 전지는 안전성, 고에너지 밀도, 고출력, 제조공정의 단순화 등의 관점에서 차세대 리튬 이차전지로 주목받고 있다.

[6] 그러나 이러한 전고체 전지는 전극과 고체 전해질 막이 모두 고체이며 액체 전해질이 없기 때문에 전극과 고체 전해질 막 사이의 계면에서 데드 스페이스(death space), 즉, 이온 전도성이 없는 공극이 발생하는 문제가 있다.

[7] 특히, 전극 활물질의 형태, 도전재의 응집, 또는 바인더 고분자의 들뜸 등으로 인해 전극 표면이 불균일할 경우, 더 많은 데드 스페이스(death space)가 발생하여 전극과 고체 전해질 막 사이의 저항이 커지고 전지의 수명 성능에 악영향을 주는 문제가 발생하고 있다.

[8] 이러한 문제를 해결하기 위하여 전고체 전지에 액체 전해질을 첨가하려는

시도가 있었다. 그러나 액체 전해질 주입은 전극 조립체 조립 이후에 진행하게 되므로 과량으로 주입해야 하며, 주입된 액체 전해질이 고체 전해질 막을 연화시키는 문제가 있다.

[9] 또한, 음극 활물질로 리튬 금속을 사용하는 경우, 충방전이 거듭됨에 따라 음극 표면에 덴드라이트(dendrite)가 형성되어 전극 두께가 두꺼워지고 사이클 특성이 낮아지는 등의 문제가 있다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하고자, 상변환층을 포함하는 복합 전해질막을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 상기 복합 전해질막을 포함하는 전고체 전지를 제공하는 것을 본 발명의 또 다른 목적으로 한다. 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기 설명에 의해서 이해될 수 있을 것이다. 한편, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허청구범위에서 기재되는 수단 또는 방법, 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

[12]

과제 해결 수단

[13] 본 발명은 전술한 과제를 해결하기 위한 것으로서, 전고체 전지용 복합 전해질막에 대한 것이다. 본 발명의 제1 측면은 상기 복합 전해질막에 대한 것으로서, 상기 복합 전해질막은 전해질층 및 상변환층이 순차적으로 적층되어 있으며, 상기 상변환층은 복수의 기공을 포함하며 고분자 수지를 포함하는 다공성 시트 및 상기 다공성 시트의 기공을 충진하는 충진 물질을 포함하는 것으로서, 상기 충진 물질은 26℃ 이하에서는 고체 상태로 존재하고, 35℃ 이상의 온도에서는 액체 상태로 존재하는 것이다.

[14] 본 발명의 제2 측면은 상기 제1 측면에 있어서, 상기 충진 재료는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 중량 평균 분자량이 1,000 이상인 폴리에틸렌글리콜(poly ethylene glycol, PEG), 숙시노니트릴(succinonitrile, SN) 및 사이클릭 포스페이트(cyclic phosphate, CP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것이다.

[15] 본 발명의 제3 측면은, 상기 제1 또는 제2 측면에 있어서, 상기 전해질층은 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질 및 고분자계 고체 전해질을 포함하며, 상기 고분자계 고체 전해질은 고분자 수지와 리튬염을 포함하는 것이다.

[16] 본 발명의 제4 측면은, 상기 제1 내지 제3 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 전해질층은 고분자 수지를 포함하는 고분자 수지층 및 상기 고분자 수지층의 양 측면 중 상변환층과 대면하는 표면의 전부 또는 적어도 일부에 리튬염이 코팅된 리튬염층이 형성되어 있는 것이다.

[17] 본 발명의 제5 측면은, 상기 제1 내지 제4 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 전해질층은 고분자 수지와 리튬염을 포함하며, 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 비닐리덴 중 선택된 1이상을 포함하며, 여기에서 리튬염과 고분자 수지는 몰비로 1:5 내지 1:30의 비율로 혼합되는 것이다.

[18] 본 발명의 제6 측면은, 상기 제1 내지 제5 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 다공성 시트는 폴리올레핀계 고분자 수지를 포함하며, 기공도가 30vol% 내지 80vol%인 필름 또는 부직포인 것이다.

[19] 본 발명의 제7 측면은 전고체 전지에 대한 것으로서, 상기 전고체 전지는 음극, 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 개재되는 복합 전해질막을 포함하며, 상기 복합 전해질막의 전해질층은 음극과 대면하고, 상변환층은 양극과 대면하도록 배치되는 것이며, 상기 복합 전해질막은 전술한 제1 내지 제6 측면 중 어느 하나에 따른 것이다.

[20] 본 발명의 제8 측면은 상기 제7 측면에 있어서, 상기 상변환층의 충진 물질은 리튬염과 반응하여 액화된 후 액화된 상태가 유지되며, 액화된 충진 재료가 상변환층과 전해질층 사이 및 상변환층과 양극 사이의 계면을 충진하도록 유지되는 것이다.

[21] 또한, 본 발명은 전고체 전지 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 제9 측면은 상기 전지 제조 방법에 대한 것으로서, 상기 방법은 (S1) 음극을 준비하는 단계, (S2) 음극의 표면에 고체 전해질층을 형성하는 단계, (S3) 다공성 시트를 준비하고 이를 액상의 충진 물질로 함침하는 단계, (S4) (S3)의 결과물을 냉각하여 충진 재료를 고화시켜 상변환층을 형성하는 단계, (S5) 상기 상변환층을 전해질층 상에 적층시키는 단계, 및 (S6) 양극을 준비하여 상기 상변환층 상에 적층시키는 단계를 포함한다.

[22] 본 발명의 제10 측면은 상기 제9 측면에 있어서, (S7) 상기 단계 (S5) 수행 전 전해질층 상에 리튬염을 도포하여 리튬염층을 형성하는 단계를 더 수행하는 것이다.

[23] 본 발명의 제11 측면은 상기 제9 또는 제10 측면에 있어서, 상기 (S6) 단계 수행 후 제조된 전지를 가열하고 소정 시간 정치시켜 충진 물질 들을 액화시키는 단계(S8)를 더 수행하는 것이다.

[24]

발명의 효과

[25] 본 발명에 따른 복합 전해질막은 전극, 예를 들어 양극과 대면하는 표면에 상변환층이 배치되어 있다. 상기 상변환층은 전지 내부 온도 상승 등 가열에

의해 충진 물질이 액화됨으로써 양극과 복합 전해질막 사이에서 물리적으로 접촉이 단절되어 있는 즉, 이격되어 있는 부분(dead space)을 충진하여 전해질막과 전극의 계면 저항을 낮출 수 있다.

[26] 또한, 상기 상변환층의 충진 물질이 액화되어 복합 전해질막과 전극 계면의 dead space를 저감시킴으로써 복합 전해질막과 전극 표면의 접촉 불균일성을 낮출 수 있다. 이에 따라, 전극과 다공성 고분자 시트층 사이의 밀착력을 높이고, 다공성 고분자 시트층과 전해질층 사이의 계면 저항을 낮출 수 있다.

[27] 상기 상변환층은 충진된 충진 물질이 액화되어 전극 내 데드 스페이스(death space)를 메울 수 있다. 이에 따라 리튬 이온의 이온 전도성을 높이고 저항을 낮출 수 있으며, 전지의 수명 성능을 개선할 수 있다.

[28] 상기 상변환층은 충진된 충진 액화되어 음극 내 음극 활물질층과 반응하여 음극의 표면에 SEI 피막을 형성하여 전지의 수명 성능을 높일 수 있다.

[29] 상기 상변환층은 이를 충진하고 있는 충진 물질이 액화되어 액체 전해질로서 기능하므로, 전지의 이온 전도성을 높여 전지의 출력을 향상시킬 수 있다.

[30] 본 발명에 따른 전고체 전지는 다공성 시트층을 포함하기 때문에 액화된 액체 전해질이 전해질층과 접촉하여 발생되는 고분자 전해질의 연화 및 이로 인한 기계적 물성 저하를 방지할 수 있다. 또한 상기 다공성 시트층을 포함함으로써 리튬 덴드라이트의 성장을 감소시킬 수 있다.

[31] 본 발명은 안전성이 개선된 전고체 전지를 제공할 수 있다.

[32]

도면의 간단한 설명

[33] 본 명세서에 첨부되는 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시한 것이며, 전술한 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.

[34] 도 1a는 본 발명의 일 실시양태에 따른 전고체 전지의 단면을 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다.

[35] 도 1b는 본 발명의 일 실시양태에 따른 전고체 전지의 단면으로 상변환층의 충진 물질이 액화된 상태를 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다.

[36] 도 2a는 본 발명의 일 실시양태에 따른 전고체 전지의 단면을 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다.

[37] 도 2b는 본 발명의 일 실시양태에 따른 전고체 전지의 단면으로 상변환층의 충진 물질이 액화된 상태를 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다.

[38] 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전지의 용량 유지율 평가 실험 결과를 나타낸 것이다.

[39]

발명의 실시를 위한 형태

[40] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 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 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[41]

[42] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 「연결」 되어 있다고 할 때, 이는 「직접적으로 연결되어 있는 경우」 뿐만 아니라 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 「전기적으로 연결」 되어 있는 경우도 포함한다.

[43]

[44] 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.

[45]

[46] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표면에 포함된 「이들의 조합(들)」의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[47]

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

[49]

[50] 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 「포함한다(comprise, include)」 및/또는 「포함하는(comprising, including) 」은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.

[51]

[52] 액체 전해질이 아닌 고체 타입의 전해질을 사용하는 전고체 전지는 양극과 음극 사이에 고체 전해질을 포함하는 전해질막이 배치되어있으며, 상기 전해질막은 양극과 음극을 전기적으로 절연시키는 분리막의 역할 및 전지의

과열을 방지하는 안전 장치로서의 역할을 한다. 또한, 이러한 전해질막은 이온 전도성층으로 리튬 이온이 이동할 수 있으므로 전지의 충전과 방전을 가능하게 한다.

[53] 그러나 전해질막은 고체이기 때문에 전해질막과 대면하는 전지 요소, 예를 들어 고체 전해질막과 전극과의 사이에 이격이 발생할 수 있으며 이것은 이온 전도성이 없는 공극, 즉, death space가 된다. 이러한 경우, 전류가 데드 스페이스(death space)가 아닌 부분으로 집중되며 이에 따라 리튬 덴드라이트의 생성이 가속화될 수 있다. 또한, 덴드라이트의 성장에 의해 내부 단락이 발생하기도 한다.

[54] 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 전해질막의 표면에 상변환층이 배치된 복합 전해질막을 고안하였다.

[55]

[56] 이하 본 명세서에 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[57] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 복합 전해질막은 전해질층 및 상변환층이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 상기 복합 전해질막은 전고체 전지용 전해질막으로 사용되는 것으로서, 상기 전해질층은 고체 전해질 재료를 포함한다. 여기에서 상기 상변환층은 다공성 시트 및 상기 다공성 시트의 기공을 충진하는 충진 물질을 포함하며, 상기 충진 물질은 상온 또는 그 이하에서는 고체 상태로 존재하고, 30℃ 이상의 온도에서는 유동성이 있는 액체 상태로 상이 변화하는 물질을 의미한다. 본 명세서에서 상온은 23℃ 내지 26℃를 의미하며 상기 범위 내에서 24℃ 이상일 수 있다. 상기 복합 전해질막은 양극 및 음극 사이에 배치되어 전고체 전지용 전해질막으로 적용될 수 있다. 상기 상변환층은 전극과 대면하도록 배치될 수 있으며, 예를 들어 양극과 대면하도록 배치될 수 있다. 도 1a는 본 발명의 일 실시양태에 따른 복합 전해질막 및 이를 포함하는 전지(100)의 단면을 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 양극(110)과 음극(120) 사이에 상변환층(130)과 전해질층(40)이 개재되어 있으며, 상기 상변환층은 양극과 대면할 수 있도록 배치된다.

[58] 상기 전해질층은 고체 전해질 재료를 포함한다. 상기 고체 전해질 재료는 고분자계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질 및 황화물계 고체 전해질 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 본 발명의 고체 고분자 전해질은 전극 내에서 리튬 이온을 전달하는 역할을 하기 때문에, 이온 전도도가 높은 소재, 예를 들어, 10^{-6} s/cm이상, 10^{-5}s/cm이상, 또는 10^{-4}s/cm이상인 것이면 어느 것이나 사용 가능하다.

[59] 본 발명에 있어서, 상기 고체 전해질 재료는 고분자계 고체 전해질 재료를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 고분자계 고체 전해질은 용매화된 리튬염에 고분자 수지가 첨가되어 형성된 고분자 고체 전해질이거나, 유기용매와 리튬염을 함유한 유기 전해액, 이온성 액체, 모노머 또는 올리고머 등을 고분자 수지에 함유시킨 고분자 겔 전해질일 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고분자계 고체 전해질은 고분자

수지로 예를 들어, 폴리에테르계 고분자, 폴리카보네이트계 고분자, 아크릴레이트계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌 유도체, PEO(Polyethyleye oxide) 등 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등을 포함할 수 있다. 그리고, 상기 고분자 고체 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 등이 포함될 수 있고, 상기 고분자 들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[60] 또한, 상기 고분자 겔 전해질은 리튬염을 포함하는 유기 전해액과 고분자 수지를 포함하는 것으로서, 상기 유기 전해액은 고분자 수지의 중량 대비 60~400 중량부를 포함하는 것이다. 겔 전해질에 적용되는 고분자는 특정한 성분으로 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 폴리에테르계, PVC계, PMMA계, 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리불화비닐리덴-육불화프로필렌(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene:PVdF-HFP등이 포함될 수 있다. 그리고 상기 고분자들의 혼합물일 수 있다.

[61] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 리튬염은 Li^+X^-로 표현할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 리튬염은 양이온으로 Li^+를 포함하고, 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, $SbF6^-$, AsF_6^-, $F_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(F_2SO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[62] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전해질층이 고분자 수지와 리튬염을 포함하는 경우 리튬염과 고분자 수지는 몰비를 기준으로 1: 5 내지 1:30의 비율로 포함될 수 있다. 예를 들어서 고분자 수지가 폴리에틸렌옥사이드인 경우 [EO]:[Li^+]가 몰비로 5:1 내지 30:1의 범위를 가질 수 있다.

[63] 상기 상변환층은 다공성 시트 및 상기 다공성 시트의 기공을 충진하고 있는 충진 물질을 포함한다.

[64] 상기 다공성 시트는 고분자 재료를 포함하며 복수의 기공을 포함하는 다공성의 필름이나 부직포 재료인 것이다. 특히 전기화학소자용 분리막 소재로 사용될 수 있는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 상기 기공들은 상호간에 서로 연결된 구조로 되어 있어서 기재의 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면으로 기체 또는 액체가 통과 가능한 것이다.

[65] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 시트는 5㎛ 내지 50㎛의 두께를

가질 수 있다. 다공성 시트의 두께가 상기 수치범위를 만족하는 경우, 액상화된 충진 물질이 충분히 함침될 수 있으며, 리튬 이온이 이동하는 거리가 짧아 복합 전해질막의 이온 전도도가 소망하는 수준으로 유지될 수 있다.

[66] 상기 다공성 시트의 기공도는 30vol% 내지 80vol%의 범위를 가질 수 있다. 상기 범위 내에서 상기 기공도는 60vol% 이하, 50vol% 이하, 또는 40vol% 이하, 또는 30vol% 이하의 값을 가질 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서 상기 기공도는 20vol% 이상, 30vol% 이상, 40vol% 이상, 또는 60vol% 이상의 값을 가질 수 있다. 예를 들어 상기 기공도는 30vol% 내지 60vol%의 값을 가질 수 있다. 본 발명에서 사용되는 충진 물질은 고분자 재료를 연화시키는 가소제로서의 기능을 나타낼 수 있다. 따라서 기공도가 지나치게 높은 경우에는 다공성 시트의 기공을 통해 액화된 충진 물질이 전해질층으로 다량 유입될 수 있으며, 만일 전해질층이 고분자계 고체 전해질을 포함하는 경우에는 충진 물질에 의해 고체 전해질이 연화되어 물리적인 특성이 저하될 수 있다. 다만, 기공도가 너무 낮은 경우에는 리튬 이온의 이동이 저하될 수 있다. 따라서, 상기 기공도 범위를 만족하는 경우 액화된 충진 물질이 다공성 시트의 기공을 통과하여 전해질층이 연화되는 것을 방지하고, 동시에 전지의 이온 전도도를 바람직한 수준으로 유지할 수 있다. 본 발명에 있어서, 본 발명에서 기공도는 다음과 같은 방법으로 측정할 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 기공도의 측정방법은 ASTM D 4284-92기준에 의해 일정압력에서 수은에 의해 채워지는 세공의 직경을 측정하였으며, 인가한 압력의 범위는 0.5~60,000 psi 사이에서 연속적으로 압력을 인가하면서 각 일정압력에서의 세공을 측정하고 이때 분리막에 채워지는 수은의 부피를 측정하여 기공도가 측정된다. 상기 기공도 측정은 자동적으로 측정되어 계산한 값이 출력되도록 되어 있다. 사용할 수 있는 장비는 Micrometrics 사의 Autopore IV 9500이며, 측정 가능한 기공의 크기 범위는 0.003㎛ 내지 360㎛이다.

[67] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 시트는 폴리에틸렌; 폴리프로필렌; 폴리부틸렌; 폴리펜텐; 폴리헥센; 폴리옥센; 또는 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 4-메틸펜텐, 헥센, 및 옥텐 중 2종 이상의 공중합체; 중 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니다.

[68] 또한, 상기 다공성 시트는 리튬 덴드라이트의 성장을 감소시킬 수 있으며, 복합 전해질막의 기계적 강도를 증가시킬 수 있다. 이는 상기 다공성 고분자 시트층 자체가 지지층의 역할을 하는 것과 동시에 상기 다공성 고분자 시트층에 액상화된 가소제와 리튬염이 함침되어 상기 다공성 고분자 시트층 내 기공을 충진하고 있기 때문인 것으로 보인다.

[69]

[70] 상기 충진 물질은 본 기술 분야에서 액체 전해질용 유기 용매로 사용될 수 있으며, 상온에서 고체 상태이고 온도가 상승함에 따라 예를 들어 약 30℃ 이상의

조건에서 용융되어 액상화되는 것이다.

[71] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 충진 물질은 상온 이하의 온도에서는 고체 상태를 유지하지만, 전지의 에이징 단계나 전지 구동 중 내부 온도가 상승해서 특정 온도 조건 이상이 되면 융융되어 액상으로 변화한다. 예를 들어서, 전지 조립 후 약 60℃에서 약 10초간 에이징이 수행되는 경우 상기 충진 물질이 액화될 수 있다. 이 때, 액화된 충진 물질은 리튬염의 용매로 작용할 수 있다. 즉, 액화된 충진 물질과 접촉한 리튬염이 이에 용해되어 액체 전해질화 된다. 한편, 상기 충진 물질은 온도가 낮아지는 경우 다시 고화되는 특성이 있으나, 액상화된 후 리튬염과 혼합된 경우에는 온도가 융점 이하로 떨어지더라도 고화되지 않고 액체 상태가 유지된다. 이는 충진 물질이 리튬염과 혼합되면서 녹는점이 낮아지기 때문이다.

[72] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 충진 물질이 일단 액체 상태로 변하는 경우, 전지 구동시 전지의 온도가 반드시 충진 물질의 녹는점 이상일 필요는 없다.

[73] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 충진 물질은 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate), 중량 평균 분자량이 1,000 이상인 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol), 숙시노니트릴(Succinonitrile), 또는 환형 포스페이트(Cyclic phosphate) 등을 들 수 있으며 이 중 하나 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 본 발명에 있어서 에틸렌 카보네이트는 약 37℃의 녹는점을 가지며, 폴리에틸렌글리콜(Mw 1000 이상)은 약 35℃, 숙시노니트릴은 약 57℃, 환형 포스페이트는 약 65℃의 녹는점을 갖는다.

[74] 한편, 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 중량 평균 분자량이 1,000 미만, 특히 600 이하인 폴리에틸렌글리콜(poly ethylene glycol, PEG), 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르(poly ethylene glycol dimethyl ether, PEGDME) 및 디에틸프탈레이트(diethyl phthalate, DEP) 등은 액체 전해질용 유기 용매로 사용되는 물질들이나 상온에서 액체 상태로 존재하기 때문에, 본 발명의 충진 물질로 적용되지 않는다.

[75] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 충진 물질은 에틸렌 카보네이트 일 수 있다. 상기 에틸렌 카보네이트는 융점이 약 37℃로 상온에서 고체 상태로 존재한다. 에틸렌 카보네이트는 융점 이상의 온도 조건에서 액상화되며, 액화된 에틸렌 카보네이트는 주변의 고체 리튬염을 용해시켜 액체 전해질로 기능할 수 있으며, 불순물의 혼입이 적은 장점이 있다. 특히, 이러한 에틸렌 카보네이트는 비수 전해액 중 이온 전도성 및 산화반응성(6.2V)이 높아, SEI 피막 형성 이후, 전지의 성능을 향상시키는데 도움이 된다.

[76] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서 액화된 충진 물질 중의 리튬염 농도는 약 0.05몰%(mol%) 내지 5.0몰%일 수 있으며 상기 범위 내에서 0.1몰% 이상, 0.5몰% 이상, 1.0몰% 이상 또는 2.0몰% 이상일 수 있으며, 상기 범위 내에서 4.0몰% 이하, 3.0 몰% 이하, 또는 2.0몰% 이하일 수 있다. 예를 들어 상기 리튬염의

농도는 0.1% 내지 2.5몰%, 1.5몰% 내지 2.5몰% 또는 1.0몰% 내지 2.0몰%일 수 있다.

[77] 상기 리튬염의 농도가 상기 수치 범위를 만족하는 경우, 액상화된 충진 물질이 추후 온도가 내려가더라도 다시 고상화되지 않을 수 있다. 또한, 리튬염이 농도가 상기 수치 범위를 만족함으로써, 액상화된 혼합물 내 리튬염의 점도가 적절히 유지되어 저온 출력이 낮아지며, 경제성 면에서 유리할 수 있다. 또한, 상기 수치범위 내인 경우 액체 전해질로 사용되기에 적합한 이온 전도도를 가지며, 전극과의 계면 저항을 줄이기에 적합한 농도를 가질 수 있다. 도 1b는 상변환층의 충진 물질이 액화된 상태를 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다. 이를 참조하면 이를 참조하면, 양극(110)과 음극(120) 사이에 상변환층(130)과 전해질층(40)이 개재되어 있으며, 상기 상변환층은 양극과 대면할 수 있도록 배치되어 있다. 여기에서 상기 상변환층(130)은 충진 물질이 전지 내부 온도의 상승에 따라 액화된 상태(130a)를 갖는다.

[78] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전해질층은 양측 표면 중 상변환층과 대면하는 일측 표면의 전부 또는 적어도 일부가 리튬염으로 코팅되어 있을 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 상기 충진 물질은 액화된 후 리튬염과 혼합되면 온도가 낮아지더라도 액화 상태가 유지된다. 이에 전해질층의 표면에 리튬염을 코팅함으로써 용융된 충진 물질이 리튬염과 쉽게 혼합될 수 있다. 또한, 본 발명의 다른 실시양태에 있어서, 특히, 고체 전해질 재료로 고분자계 고체 전해질을 사용하는 경우에는 고분자 수지와 리튬염을 혼합하지 않고 고분자 수지층을 형성한 후 이의 표면에 리튬염을 코팅하여 리튬염층을 형성하는 방법으로 전해질층을 형성할 수 있다. 상기 리튬염은 액화된 충진 물질과 혼합되고 이온화된 상태로 존재할 수 있는 것이면 제한없이 사용 가능하며, 전술한 내용을 참조할 수 있다.

[79] 도 2a는 양극(210)과 음극(220) 사이에 전해질층과 상변환층(230)이 개재되어 있는 것으로서, 전해질층이 고분자 수지층(240) 및 리튬염층(250)이 순차적으로 적층된 적층 구조로 리튬염층(250)이 상변환층(230)과 대면하도록 배치된 복합 전해질막 및 이를 포함하는 전지(200)의 구성을 도식화하여 나타낸 것이다. 여기에서 상기 고분자 수지층은 리튬염을 포함하거나 또는 포함하지 않을 수 있다. 상기 리튬염층은 리튬염으로 고분자 수지층 표면을 전부 또는 적어도 일부 피복하도록 형성되어 있는 것이다.

[80] 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 복합 전해질막은 전지 충방전시 내부 온도 상승 등 온도가 증가함에 따라 상기 충진 물질이 용융되어 액상화된다. 도 2b를 참조하면, 충진 물질이 액화되어(230a, 250a) 상기 액화된 충진 물질이 상변환층(230)을 충진한다.

[81] 이후 주변의 리튬염을 용해하여 액화된 충진 물질과 리튬염이 혼합됨으로써 온도가 저하되더라도 충진 물질이 다시 고화되지 않고 액체 상태를 유지할 수 있다. 액화된 충진 물질은 리튬염의 혼합으로 액체 전해질로의 역할을

수행함으로써 전극과 복합 전해질막 사이의 계면 저항을 감소시킬 수 있다. 또한, 이렇게 생성된 액체 전해질은 다공성 시트의 기공뿐만 아니라 복합 전해질막과 전극 사이의 데드 스페이스(death space)를 충진함으로써 이온 전도성이 없는 데드 스페이스(dead space)가 제거되어 이온 전도도가 향상되며 전극과 복합 전해질막 사이의 접착력이 개선되는 효과가 있다.

[82] 한편, 본 명세서에서 액화, 액상화, 액화된 상태, 및 액상화된 상태는 고체 상태의 충진 물질이 용융되어 유동성을 갖는 상태를 의미할 수 있다.

[83]

[84] 또한, 본 발명은 상기 복합 전해질막을 포함하는 전고체 전지를 제공한다. 상기 전고체 전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 상기 복합 전해질막이 개재된 것이며, 바람직하게는 상기 상변환층이 상기 양극을 대면하도록 배치된다.

[85]

[86] 본 발명에 있어서, 양극은 양극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 양극 활물질, 도전재 및 고체 전해질을 포함하는 양극 활물질층을 구비한다. 상기 양극 활물질층은 필요에 따라 바인더 수지를 더 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질은 리튬 망간복합 산화물($LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$ 등), 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$)등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$(여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8, LiV_3O_4, V_2O_5, $Cu_2V_2O_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_xCo_yMn_zO2$(여기서 x+y+z=1, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1), 화학식 $LiNi_{1-x}M_xO_2$(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 $LiMn_{2-x}M_xO_2$(여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임), $Li_2Mn_3MO_8$(여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임), $Li_aNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$(0.5<a<1.5, x+y<1, 0<[x,y]<1) 으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$중 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[87]

[88] 본 발명에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 음극 활물질, 도전재 및 고체 전해질을 포함하는 음극 활물질층을 구비한다. 상기 음극 활물질층은 필요에 따라 바인더 수지를 더 포함할 수 있다. 상기 음극은 음극 활물질로 리튬 금속산화물, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $Li_xFe_2O_3$(0≤x≤1), Li_xWO_2(0≤x≤1), $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$(Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로겐; 0<x≤1; 1≤y≤3; 1≤z≤8) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO_2, PbO, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4, Sb_2O_3, Sb_2O_4, Sb_2O_5, GeO, GeO_2, Bi_2O_3, Bi_2

O_4 및 Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[89]

[90] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 도전재는, 예를 들어, 흑연, 카본블랙, 탄소 섬유 또는 금속 섬유, 금속 분말, 도전성 위스커, 도전성 금속 산화물, 활성 카본(activated carbon) 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다. 더욱 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연, 슈퍼 피(super-p), 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 덴카(denka) 블랙, 알루미늄 분말, 니켈 분말, 산화 아연, 티탄산 칼륨 및 산화 티탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다.

[91]

[92] 상기 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 구리, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[93]

[94] 상기 바인더 수지로는 당업계에서 전극에 통상적으로 사용되는 고분자를 사용할 수 있다. 이러한 바인더 수지의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-cotrichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트(polyetylexyl acrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetatepropionate), 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀 룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)등을 들 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[95]

[96] 상기 양극이나 음극에 포함되는 고체 전해질은 고분자계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질 중 선택된 1종 이상을 포함할 수

있으며, 전해질층에 대해 설명한 내용을 참조할 수 있다.

[97]

[98] 한편, 전고체 전지는 예를 들어 아래와 같은 방법으로 제조될 수 있다. 우선, 음극을 준비하고, 다음으로 상기 음극의 표면에 전해질층을 형성한다. 이후 상기 전해질층의 표면에 상변환층을 형성한다. 상기 상변환층은 우선 충진 물질을 용융시켜 액체 상태로 준비하고 여기에 다공성 시트를 함침하여 다공성 시트가 액상의 충진 물질로 충진되도록 한다. 이후 상기 충진 물질로 충진된 다공성 시트를 냉각하여 충진 물질을 다시 고화시킨다. 이렇게 준비된 상변환층을 상기 전해질층의 표면에 적층하여 복합 전해질막을 형성할 수 있다. 다음으로 양극을 준비하여 상기 상변환층의 표면에 적층시킨다. 이러한 방법으로 전고체 전지용 전극 조립체가 수득되면 이를 적절한 케이스에 넣고 밀봉하여 전고체 전지를 제조할 수 있다. 제조된 전지는 이후 활성화 공정에 투입되어 에이징 및 초회 충방전 단계가 수행될 수 있다. 이러한 활성화 공성에서 전지 내부 온도가 충진 물질의 용융 온도 이상 상승할 수 있으며, 이에 따라 다공성 시트의 충진 물질이 액상화 되고 리튬염과 혼합됨으로써 영구적으로 액상화 된 상태가 유지될 수 있다.

[99]

[100] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[101]

[102] **실시예 1**

[103] 1) 음극의 제조

[104] 음극 활물질(인조흑연), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 전해질 염으로서 LITFSI, 도전재(Super C65), 바인더 고분자로 스티렌부타디엔 고무(SBR) 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 중량비를 기준으로 80:9:3.5:3:3:1.5의 비율로 혼합한 후, 점도를 고려하여 용매 AN(Acetonitrile)를 더 추가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 음극 활물질 슬러리를 두께가 20㎛인 구리 집전체에 도포한 다음, 100℃에서 24 시간 동안 진공 건조시켜 음극을 제조하였다.

[105]

[106] 2) 복합 전해질막의 제조

[107] 폴리에틸렌옥사이드(PEO)를 아세토니트릴(AN)에 용해시켜 고형분 40wt% 농도의 고분자 용액을 제조하였다. 상기 고분자 용액을 닥터블레이드를 이용해서 이를 상기 음극의 표면에 두께 약 40㎛으로 코팅하고 건조하여 고분자 수지층을 형성하였다. 다음으로 LiTFSI을 아세토니트릴과 50wt%의 농도로

혼합하여 코팅 용액을 준비하고 상기 코팅 용액을 상기 고분자 수지층의 표면에 도포하고 건조하여 전해질층을 형성하였다. 이때 상기 전해질층에서 PEO와 리튬염은 몰농도로 [EO]:[Li +] 가20:1의 함량비를 갖도록 하였다.

[108] 60℃ 항온조를 준비하고 여기에서 에틸렌 카보네이트를 투입하고 용융시켰다. 이렇게 액상으로 준비된 에틸렌 카보네이트에 다공성 시트(폴리에틸렌 소재, 기공도 40vol%)를 담지한 후 진공 조건에서 약 12시간 정치시켰으며, 그 동안 온도를 60℃ 유지하였다. 이후 이를 상온에 두어 다공성 시트에 충진된 에틸렌 카보네이트를 다시 고화시켰다. 상기 다공성 시트는 내부 기공이 EC로 충진되었을 뿐만 아니라 양측 표면이 EC로 코팅되었다. 사용된 다공성 시트는 디공도 45%, 두께 약 10㎛, 직경 약 15mm의 원형으로 준비되었으며, 상기 시트에 충진 및 표면에 코팅된 에틸렌 카보네이트의 총 량은 약 10mg이었다. 이렇게 수득된 상기 다공성 시트를 상기 전해질층에 적층시켜 복합 전해질막을 제조했다.

[109]

[110] 3) 양극의 형성

[111] 양극 활물질로서 NCM811($LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$), 고체 전해질로서 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 전해질 염으로서 LITFSI, 도전재(VGCF), 바인더 고분자(PVDF)를 80:11:3:3:3 (중량비)로 혼합한 후, 용매 AN(Acetonitrile)를 더 추가하여 점도 조절 후 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[112] 상기 제조된 양극 활물질 슬러리를 두께가 20㎛인 알루미늄 집전체에 도포한 다음, 120 ℃에서 24시간 동안 진공 건조시켜 양극을 제조하였다. 상기 양극을 상기 복합 전해질막의 표면에 적층하여 전극 조립체를 제조하였으며, 상기 전극 조립체를 이용하여 코인셀을 제조하였다.

[113]

[114] 4) 전지의 활성화

[115] 상기 3)을 통해 수득된 코인셀을 약 1시간 동안 60℃의 온도에서 에이징 시켰다.

[116]

[117] **실시예 2**

[118] 1) 음극의 제조

[119] 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 준비하였다.

[120]

[121] 2) 복합 전해질막의 제조

[122] 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)와 LiTFSI의 혼합물([EO]:[Li +]= 20:1, 몰비)을 준비하고 닥터블레이드를 이용해서 이를 상기 음극의 표면에 두께 약 40㎛으로 코팅하고 건조하여 전해질층을 형성하였다.

[123] 60℃ 항온조를 준비하고 여기에서 에틸렌 카보네이트(EC)를 투입하고 용융시켰다. 이렇게 액상으로 준비된 에틸렌 카보네이트에 다공성

시트(폴리에틸렌, 기공도 40vol%)를 담지한 후 진공 조건에서 약 12시간 정치시켰으며, 그 동안 온도를 60℃ 유지하였다. 이후 이를 상온에 두어 다공성 시트에 충진된 에틸렌 카보네이트를 다시 고화시켰다. 상기 다공성 시트는 내부 기공이 EC로 충진되었을 뿐만 아니라 양측 표면이 EC로 코팅되었다. 사용된 다공성 시트는 기공도 45vol%, 두께 약 10㎛, 직경 약 15mm의 원형으로 준비되었으며, 상기 시트에 충진 및 표면에 코팅된 에틸렌 카보네이트의 총 량은 약 10mg이었다. 이렇게 수득된 상기 다공성 시트를 상기 전해질층에 적층시켜 복합 전해질막을 제조했다.

[124]

[125] 3) 양극의 형성

[126] 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 형성하고 상기 복합 전해질막의 표면에 적층하고 전지를 제조하였다.

[127]

[128] 4) 전지의 활성화

[129] 상기 3)을 통해 수득된 코인셀을 약 1시간 동안 60℃의 온도에서 에이징 시켰다.

[130]

[131] **실시예 3**

[132] 충진 물질을 에틸렌카보네이트가 아닌 SN(숙시노니트릴)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

[133]

[134] **비교예**

[135] 상변환층을 형성하지 않는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

[136]

[137] **실험예**

[138] (1) 용량 유지율 측정

[139] 상기 실시예 및 비교예의 리튬 메탈 전지에 대하여 상온 조건에서 0.1C로 4.25V까지 CC-CV하여 충전하고 다시 0.1C로 3V까지 정전류로 방전하여 10 사이클 반복하여 용량 유지율을 확인하였다. 이에 대한 결과는 도 3에 나타내었다.

[140] 실시예 1 내지 3의 경우 비교예에 비해 용량 유지율이 우수한 것으로 나타났다. 특히 리튬 코팅층이 형성된 실시예 1의 경우 실시예 2와 실시예 3에 비해 더욱 우수한 용량 유지율이 확인되었다.

[141]

[142] (2) 기공도 측정

[143] 기공도의 측정방법은 ASTM D 4284-92기준에 의해 일정압력에서 수은에 의해 채워지는 세공의 직경을 측정하였으며, 인가한 압력의 범위는 0.5~60,000 psi

사이에서 연속적으로 압력을 인가하면서 각 일정압력에서의 세공을 측정하고 이때 분리막에 채 워지는 수은의 부피를 측정하여 기공도를 측정하였다. 측정은 자동적으로 측정되어 계산한 값이 출력되도록 되어 있다. 사용한 장비는 Micrometrics 사의 Autopore IV 9500 이며, 측정 가능한 기공의 크기 범위는 0.003 ㎛ 에서 360 ㎛까지이다.

[144]

[145] (3) 기공의 직경 측정

[146] 평균 기공크기(mean flow pore size;MFPS) 및 최대기공크기는 automated capillary flow porometer[PMI(Porous Materials Inc.)사, Model CFP-1200AEL (CFP-34RTF8A-X-6-L4)]를 사용하여 측정하였다. 측정에 사용된 습윤액(wetting fluid)은 갈 윅산[galwick acid(표면장력 15.9dynes/cm)]이었다. 어댑터플레이트의 직경은 21mm였으며, wet-up/dry-up방법으로 측정하였다.

[147]

[148] [부호의 설명]

[149] 100... 전지

[150] 110, 210...양극

[151] 111, 211...양극 집전체

[152] 112, 212...양극 활물질층

[153] 140...전해질층

[154] 120, 220...음극

[155] 121, 221...음극 집전체

[156] 122, 222...음극 활물질층

[157] 230, 130... 상변환층 230a, 130a... 충진 물질이 액화된 상태

[158] 250… 리튬염층 250a…충진 물질이 액화된 상태

[159] 240… 고분자 수지층

청구범위

[청구항 1] 전고체 전지용 복합 전해질막이며,
상기 복합 전해질막은 전해질층 및 상변환층이 순차적으로 적층되어 있으며,
상기 상변환층은 복수의 기공을 포함하며 고분자 수지를 포함하는 다공성 시트 및 상기 다공성 시트의 기공을 충진하는 충진 물질을 포함하는 것으로서, 상기 충진 물질은 26℃ 이하에서는 고체 상태로 존재하고, 35℃ 이상의 온도에서는 액체 상태로 존재하는 것인, 전고체 전지용 복합 전해질막.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 충진 재료는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 중량 평균 분자량이 1,000 이상인 폴리에틸렌글리콜(poly ethylene glycol, PEG), 숙시노니트릴(succinonitrile, SN) 및 사이클릭 포스페이트(cyclic phosphate, CP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것인, 전고체 전지용 복합 전해질막.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 전해질층은 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질 및 고분자계 고체 전해질을 포함하며, 상기 고분자계 고체 전해질은 고분자 수지와 리튬염을 포함하는 것인, 전고체 전지용 복합 전해질막.

[청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 전해질층은 고분자 수지를 포함하는 고분자 수지층 및 상기 고분자 수지층의 양 측면 중 상변환층과 대면하는 표면의 전부 또는 적어도 일부에 리튬염이 코팅된 리튬염층이 형성되어 있는 것인, 전고체 전지용 복합 전해질막.

[청구항 5] 제3항에 있어서,
상기 전해질층은 고분자 수지와 리튬염을 포함하며, 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 비닐리덴 중 선택된 1 이상을 포함하며, 여기에서 리튬염과 고분자 수지는 몰비로 1:5 내지 1:30의 비율로 혼합되는 것인, 전고체 전지용 복합 전해질막.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 다공성 시트는 폴리올레핀계 고분자 수지를 포함하며, 기공도가 30vol% 내지 80vol%인 필름 또는 부직포인 것인, 전고체 전지용 복합 전해질막.

[청구항 7] 음극, 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 개재되는 복합 전해질막을 포함하며, 상기 복합 전해질막의 전해질층은 음극과 대면하고, 상변환층은 양극과 대면하도록 배치되는 것이며, 상기 복합 전해질막은 제1항에 따른 것인 전고체 전지.

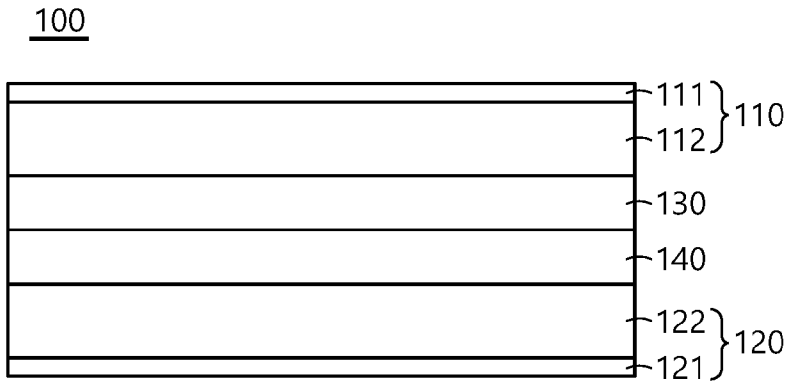
[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 상변환층의 충진 물질은 리튬염과 반응하여 액화된 후 액화된 상태가 유지되며, 액화된 충진 재료가 상변환층과 전해질층 사이 및 상변환층과 양극 사이의 계면을 충진하도록 유지되는 것인, 전고체 전지.

[청구항 9] 아래 (S1) 내지 (S6) 를 포함하는 전고체 전지 제조 방법:
(S1) 음극을 준비하는 단계,
(S2) 음극의 표면에 고체 전해질층을 형성하는 단계,
(S3) 다공성 시트를 준비하고 이를 액상의 충진 물질로 함침하는 단계,
(S4) (S3)의 결과물을 냉각하여 충진 재료를 고화시켜 상변환층을 형성하는 단계,
(S5) 상기 상변환층을 전해질층 상에 적층시키는 단계, 및
(S6) 양극을 준비하여 상기 상변환층 상에 적층시키는 단계.

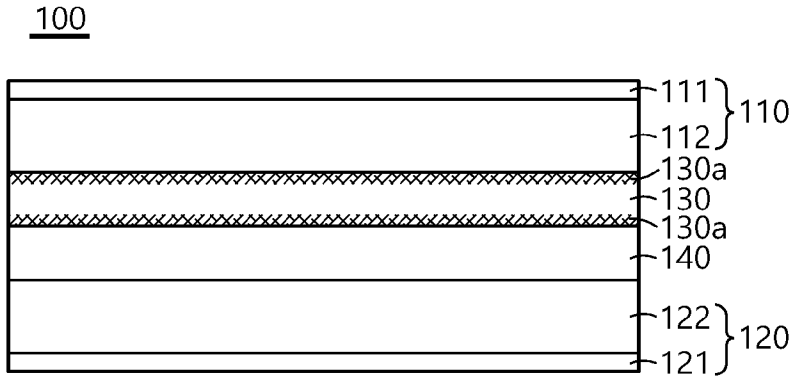
[청구항 10] 제9항에 있어서,
(S7) 상기 단계 (S5) 수행 전 전해질층 상에 리튬염을 도포하여 리튬염층을 형성하는 단계를 더 수행하는 것인, 전고체 전지 제조 방법.

[청구항 11] 제9항에 있어서,
(S8) 상기 (S6) 단계 수행 후 제조된 전지를 가열하고 소정 시간 정치시켜 충진 물질 들을 액화시키는 단계를 더 수행하는 것인, 전고체 전지 제조 방법.

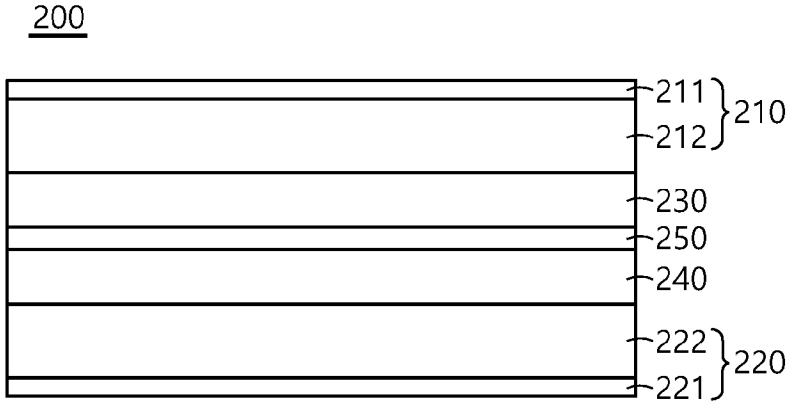
[도1a]



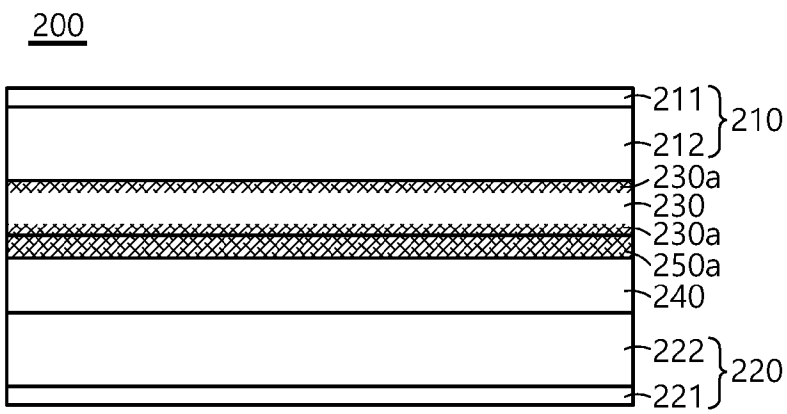
[도1b]



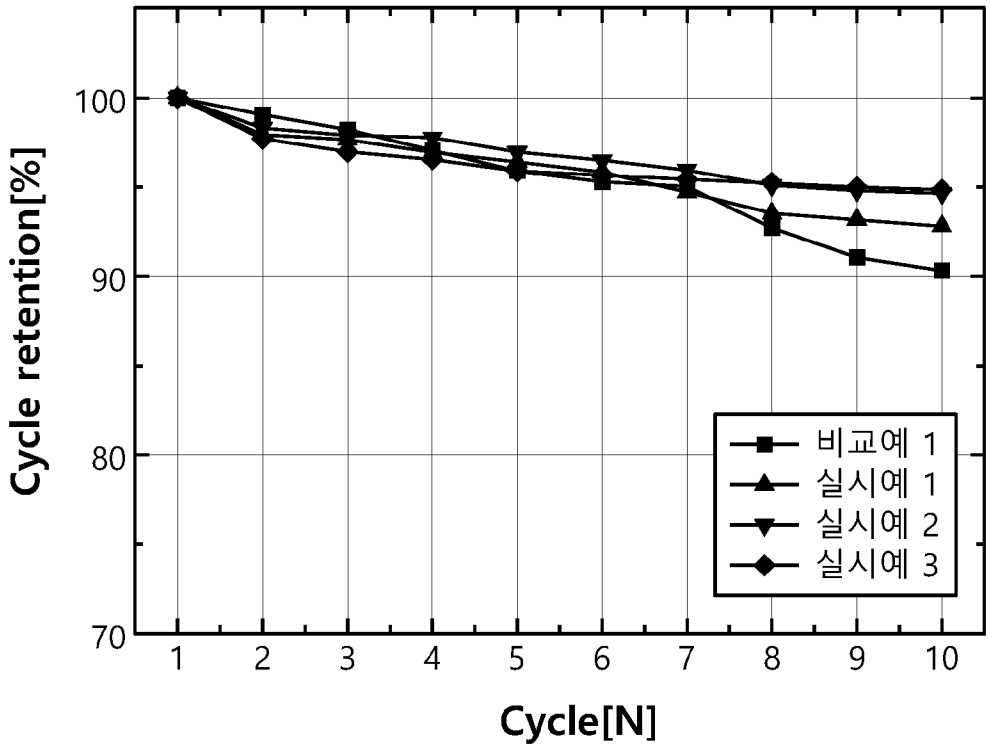
[도2a]



[도2b]



[도3]


Cycle retention[%]
100
90
80
70
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Cycle[N]
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/013300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/058(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0565; B29C 55/02; C08J 9/00; H01B 1/20; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 10/056; H01M 10/0562; H01M 10/0585; H01M 6/18; H01M 10/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: all-solid state battery, electrolyte membrane, phase change, plasticizer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2017-0141498 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 26 December 2017 See claims 1-18 and figure 1.	1-11
Y	JP 2006-016550 A (MITSUBISHI PLASTICS IND.) 19 January 2006 See paragraphs [0012], [0023]-[0027], [0043]-[0051].	1-11
A	JP 09-293518 A (ASAHI CHEM IND. CO., LTD.) 11 November 1997 See claims 1-2.	1-11
A	KR 10-2018-0015843 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 14 February 2018 See the entire document.	1-11
A	KR 10-2013-0111833 A (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.) 11 October 2013 See the entire document.	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 JANUARY 2020 (23.01.2020)	**23 JANUARY 2020 (23.01.2020)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/013300

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0141498 A	26/12/2017	KR 10-1865834 B1	08/06/2018
JP 2006-016550 A	19/01/2006	JP 5311361 B2	09/10/2013
JP 09-293518 A	11/11/1997	None	
KR 10-2018-0015843 A	14/02/2018	KR 10-1876861 B1	10/07/2018
KR 10-2013-0111833 A	11/10/2013	CN 103367798 A	23/10/2013
		CN 103367798 B	03/02/2016
		EP 2648265 A1	09/10/2013
		EP 2648265 B1	12/10/2016
		JP 2013-214494 A	17/10/2013
		JP 6198380 B2	20/09/2017
		KR 10-1422908 B1	23/07/2014
		US 2013-0260257 A1	03/10/2013
		US 9029023 B2	12/05/2015

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/013300

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/058(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 10/0565; B29C 55/02; C08J 9/00; H01B 1/20; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 10/056; H01M 10/0562; H01M 10/0585; H01M 6/18; H01M 10/42

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 전고체 전지(all-solid state battery), 전해질막(electrolyte membrane), 상변환(phase change), 가소제(plasticizer)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2017-0141498 A (한국생산기술연구원) 2017.12.26 청구항 1-18 및 도면 1 참조.	1-11
Y	JP 2006-016550 A (MITSUBISHI PLASTICS IND.) 2006.01.19 단락 [0012], [0023]-[0027], [0043]-[0051] 참조.	1-11
A	JP 09-293518 A (ASAHI CHEM IND. CO., LTD.) 1997.11.11 청구항 1-2 참조.	1-11
A	KR 10-2018-0015843 A (한국생산기술연구원) 2018.02.14 전체 문헌 참조.	1-11
A	KR 10-2013-0111833 A (삼성정밀화학 주식회사) 2013.10.11 전체 문헌 참조.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2020년 01월 23일 (23.01.2020)	2020년 01월 23일 (23.01.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
민인규
전화번호 +82-42-481-3326

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/013300

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0141498 A	2017/12/26	KR 10-1865834 B1	2018/06/08
JP 2006-016550 A	2006/01/19	JP 5311361 B2	2013/10/09
JP 09-293518 A	1997/11/11	없음	
KR 10-2018-0015843 A	2018/02/14	KR 10-1876861 B1	2018/07/10
KR 10-2013-0111833 A	2013/10/11	CN 103367798 A	2013/10/23
		CN 103367798 B	2016/02/03
		EP 2648265 A1	2013/10/09
		EP 2648265 B1	2016/10/12
		JP 2013-214494 A	2013/10/17
		JP 6198380 B2	2017/09/20
		KR 10-1422908 B1	2014/07/23
		US 2013-0260257 A1	2013/10/03
		US 9029023 B2	2015/05/12