



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0070093
(43) 공개일자 2018년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/0585 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0172370
(22) 출원일자 2016년12월16일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
권오민
부산광역시 남구 신선로 165, 현대2차아파트 202동 805호
민홍석
경기도 용인시 수지구 성북1로 107, 성남마을벽산첼시빌 504동 101호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인(유한)

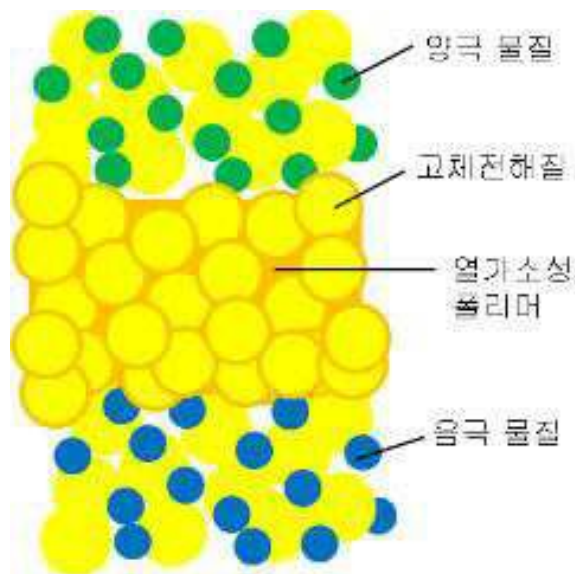
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 공극이 제어된 고체 전해질막, 및 상기 전해질막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자와 열가소성 수지, 또는 열가소성 수지 및 열경화성 수지를 혼합한 혼합물을 용매를 이용하여 습식 코팅을 시켜 복합체(composite)로 제조한 후, 비교적 낮은 온도 및 압력 조건에서 열간 압착(hot-pressure)하여, 기계적 강도의 향상과 함께 공극률이 크게 개선되고, 리튬 덴드라이트(Li dendrite) 성장을 억제하여 전고체전지의 전기화학적 안정성 유지 및 극대화를 구현한 고체 전해질막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0068 (2013.01)

H01M 2300/0094 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

윤용섭

서울특별시 강서구 화곡로68길 33, 라인아파트 10
1동 1209호

김경수

경기도 용인시 수지구 만현로133번길 33, 엘지자이
아파트 910동 704호

오대양

경기도 부천시 원미구 길주로 262, 이안 더 클래식
B동 404호

정윤석

울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-25, 동문굿모
닝힐아파트 107동 1403호

남영진

경기도 수원시 영통구 매영로 346, 건영아파트 66
3동 403호

정성후

경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 대동아파트
101동 1204호

명세서

청구범위

청구항 1

고분자 막으로 코팅된 황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자를 열간 압축(hot-press)한 것으로,

상기 고분자 막은 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS), 및 폴리에스테르 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 열가소성 수지, 또는

상기 열가소성 수지에, 및 에폭시 수지, 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(NBR), 에폭시 수지, 및 불포화 에스테르 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 열경화성 수지를 혼합한 혼합물인 것을 특징으로 하는 고체 전해질막.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 고체 전해질막은

황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자 70 ~ 98 중량%; 및

열가소성 수지 2 ~ 30 중량%;

인 것을 특징으로 하는 고체 전해질막.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 고체 전해질막은

황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자 65 ~ 97 중량%;

열가소성 수지 2 ~ 30 중량%; 및

열경화성 수지 1 ~ 5 중량%;

인 것을 특징으로 하는 고체 전해질막.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 열간 압축은 열가소성 수지의 유리전이온도 이상으로 100 ~ 240℃ 온도에서, 200 ~ 500 Mpa 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막.

청구항 5

(a) 황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자를, 열가소성 수지 단독물, 또는 열가소성 수지 및 열경화소성 수지의 혼합물과, 상기 수지를 녹일 수 있는 용매와 함께 혼합하여 습식 코팅하는 단계;

(b) 상기 용매를 건조하여 제거함으로써 고체전해질 복합체를 준비하는 단계; 및

(c) 상기 고체전해질 복합체를 열간 압축(hot-press)하여 고체전해질막을 제조하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 열가소성 수지는 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS), 및 폴리에스테르 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며,

상기 열경화성 수지는 에폭시 수지, 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(NBR), 에폭시 수지, 및 불포화 에스테르 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고체 전해질막의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 상기 (a) 단계는 황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자 70 ~ 98 중량%; 및 열가소성 수지 2 ~ 30 중량%를 100 중량부로 하였을 때, 용매는 10 ~ 100 중량부를 사용한 것을 특징으로 하는 고체 전해질막의 제조방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서, 상기 (a) 단계는 황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자 65 ~ 97 중량%; 열가소성 수지 2 ~ 30 중량%; 및 열경화성 수지 1 ~ 5 중량%를 100 중량부로 하였을 때, 용매는 10 ~ 100 중량부를 사용한 것을 특징으로 하는 고체 전해질막의 제조방법

청구항 9

제 5 항에 있어서, 상기 (c) 단계의 열간 압착은 100 ~ 240℃ 온도에서, 200 ~ 500 Mpa 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자와 열가소성 수지, 또는 열가소성 수지 및 열경화성 수지의 혼합물을 용매를 이용하여 습식 코팅을 시켜 복합체(composite)로 제조한 후, 비교적 낮은 온도 및 압력 조건에서 열간 압착(hot-pressure)하여, 기계적 강도의 향상과 함께 공극률이 크게 개선되고, 리튬 덴드라이트(Li dendrite) 성장을 억제하여 전고체전지의 전기화학적 안정성 유지 및 극대화를 구현한 고체 전해질막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

고체 전해질을 이용한 리튬 이차전지인 전고체전지는 차세대 이차 전지 중에서 안정성과 에너지 밀도를 동시에 해결 시켜줄 것으로 기대되는 후보군이다. 전고체전지는 고체 전해질을 포함하는 전해질 층과 고체 전해질이 포함되어 있는 양극 및 음극 복합체가 양면에 형성되어 있고, 각 전극에는 집전체가 결합되는 구조로 구성되어 있다.

[0004]

하지만, 기존 상용화된 액체전해질 기반의 리튬 이차 전지와 마찬가지로, 전고체 전지도 리튬 덴드라이트(dendrite)를 제어하지 못해 쇼트가 발생하는 문제를 가지고 있다. 전고체전지가 이를 해결할 수 있다면, 고에너지 밀도의 전고체 전지를 제조가 가능하며 상용화된 리튬 이차 전지를 대체가능 할 수 있다.

[0005]

기존의 제조 방식은 황화물계 고체전해질, 압력 및 온도를 제어하여 전해질 층을 구성하는 방식으로 여전히 개선되지 않는 공극(pore)때문에 덴드라이트가 제어되지 못하고 쇼트가 발생하였다. 또한, 높은 온도에서 압력을 가하는 방식은 크게 개선되지 못할 뿐만 아니라, 상용화 측면에서 상당히 제한적인 공정이다.

[0006]

한국 공개특허 제2014-144777호는 입자 크기가 크고 치밀한 막 형성을 통하여 고이온전도도를 가질 수 있는 고체 전해질-리튬 이온 전도성 고분자 복합 필름 및 그 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 산화물계 고체전해

질은 물리적 특성으로 인하여 전해질간 접촉이 부족하고 높은 열처리가 필요하며 고체전해질 복합체를 진공 분말 분사 코팅 방법으로 코팅하였다. 그러나 이는 여전히 공극(pore)때문에 덴드라이트가 제어되지 못하고 전지의 쇼트를 발생시키는 한계가 있다.

[0007] 이에 공극률이 개선되어, 리튬 음극을 사용하는 전고체 전지의 문제점인 덴드라이트(dendrite)를 억제하는 기술이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 1. 한국 공개특허 제2014-144777호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 이에 본 발명자들은 고체전해질 입자와 열가소성 수지(thermoplastic polymer)를 복합체(composite)형태로 만들고 이를 특정 조건에서 열간 압축하여 제조한 고체 전해질막의 경우, 공극률이 크게 개선되어 리튬 덴드라이트의 형성 억제로 전지의 수명(cell cycle)을 향상시킬 수 있다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 따라서 본 발명의 목적은 공극이 제어되어 리튬 덴드라이트 성장이 억제시킬 수 있는 고체 전해질막을 제공하는 데 있다.

[0012] 또한 본 발명의 목적은 상기 전해질막 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 위와 같은 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 고분자 막으로 코팅된 황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자를 열간 압축(hot-press)한 것으로, 상기 고분자 막은 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS), 및 폴리에스테르 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 열가소성 수지, 또는 상기 열가소성 수지에 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(NBR), 에폭시 수지, 및 불포화 에스테르 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 열경화성 수지를 혼합한 혼합물인 것을 특징으로 하는 고체 전해질을 제공한다. 혹은, 이들의 조합군에서 가교(cross-linking)가 가능한 혼합물 혹은 반응물도 포함한다.

[0015] 또한 본 발명은 (a) 황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자를, 열가소성 수지 단독물, 또는 열가소성 수지 및 열경화소성 수지의 혼합물과, 상기 수지를 녹일 수 있는 용매와 함께 혼합하여 습식 코팅하는 단계; (b) 상기 용매를 건조하여 제거함으로써 고체전해질 복합체를 준비하는 단계; 및 (c) 상기 고체전해질 복합체를 열간 압착(hot-press)하여 고체전해질막을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 고체 전해질막은 열가소성 수지를 이용하여 공극률을 낮게 제어하여 쇼트 발생을 제어하고 전기 화학적 안정적으로 셀의 구동을 가능케 하며, 리튬 덴드라이트 억제가 가능하여 전지의 수명을 향상시키고, 상용화에 유리한 낮은 공정 온도에서 제조가 가능하여, 고에너지 밀도의 전고체 전지를 용이하게 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 종래의 고체 전해질막의 제조공정을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 고체 전해질막의 제조공정을 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 열가소성 수지에 따른 공극율을 측정한 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 고체 전해질막의 리튬 덴드라이트 억제를 확인한 결과이다.
- 도 5는 열가소성 수지, 열간 압착, 및 전류에 따른 셀 성능을 평가한 결과이다.
- 도 6은 열가소성 수지의 사용량에 따른 셀 성능을 평가한 결과이다.
- 도 7은 압력에 따른 공극율을 측정한 그래프이다.
- 도 8은 온도에 따른 공극율을 측정한 그래프이다.
- 도 9는 열경화성 수지의 첨가량에 따른 공극률을 측정한 그래프이다.
- 도 10은 열경화성 수지의 첨가량에 따른 셀 성능을 평가한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하 첨부도면을 참조하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0021] 도 1은 종래의 고체 전해질막의 제조공정을 나타낸 모식도이다. 종래에는 황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자를 높은 압력 및 온도에서 압착하는 방식으로 고체 전해질막을 제조하였다. 그러나, 황화물계 또는 산화물계 고체전해질을 높은 압력과 온도에서 압착을 가해도 상당수의 공극 발생함에 따라 충방전시 전해질 층의 다수의 공극을 통해 덴드라이트가 성장하여 쉽게 쇼트가 발생의 문제점이 있었다. 또한 고체전해질막의 고유의 물성 만으로는 취성(brittle) 등의 물리적 특성에 한계가 나타나고, 200℃ 이상의 매우 높은 온도에서 제조되기에 상용성면에서도 한계가 있다.
- [0022] 이에 본 발명에서는 황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자에 열가소성 수지 단독 또는 열가소성 수지와 열경화성 수지를 혼합한 혼합물을 습식 코팅한 고체전해질 복합체(composite)를 열간 압축(hot-pressure)하여 얻은 고체전해질 분리막을 제공한다. 열가소성 수지 단독 또는 열가소성 수지와 열경화성 수지의 혼합물을 이용하여 습식 코팅하는 경우, 비교적 낮은 온도인 100℃에서 열간 압착(hot-press)이 가능하여 상용성 면에서도 유리하고, 공극률이 제어되어 실제 충방전시 덴드라이트 생성이 억제되어 전지의 수명을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0023] 구체적으로, 상기 열가소성 수지는 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS), 및 폴리에스테르 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 상기 열경화성 수지는 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(NBR), 에폭시 수지, 및 불포화 에스테르 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 열경화성 수지 또는 이의 각각의 단위체 (monomer)를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 열가소성 수지 및 열경화성 수지는 황화물계 고체전해질과의 반응성이 없거나 최소인 무극성 용매 (non-polar solvent)등에 녹을 수 있는 모든 후보군을 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명에서는 열가소성 수지를 단독으로 사용할 수 있지만, 열경화성 수지를 함께 사용하는 경우 취성 (brittle) 등의 물리적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0025] 아울러, 상기 고체 전해질막은 황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자 70 ~ 98 중량%; 및 열가소성 수지 2 ~ 30 중량%를 포함한다. 보다 바람직하게는 열가소성 수지는 2 ~ 20 중량%를 사용한다. 열가소성 수지가 2 중량% 미만의 경우 공극률을 제어하기 어렵고, 30 중량% 초과인 경우 낮은 이온 전도도가 구현되는 한계가 있기에 상기 범위 내에서 사용하는 것이 좋다.
- [0026] 열경화성 수지를 함께 사용하는 경우, 상기 고체 전해질막은 황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자 65 ~ 97 중량%; 열가소성 수지 2 ~ 30 중량%; 및 열경화성 수지 1 ~ 5 중량%를 사용한다. 열경화성 수지가 1 중량% 미만인 경우 열가소성 수지의 물리적 특성을 향상시키는 부분에 있어 한계가 있고, 5 중량% 초과인 경우 열가소성 수지의 물성에 영향을 주기 때문에 공극 제어를 함에 있어 문제가 있으므로, 상기 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 바람직하게는 상기 열경화성 수지는 2 ~ 20 중량%를 사용한다.
- [0027] 아울러, 본 발명에서의 황화물계 고체전해질 입자에는 $a\text{Li}_2\text{S}-b(\text{GeS}_2)-c\text{P}_2\text{S}_5-d\text{LiX}$ (halide 원소, X= Cl, Br, I)의 조성으로 이루어진 Li_3PS_4 및 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 가 대표적이며, 아이오딘(Iodine)이 치환된 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 조성인 고체전해

질을 사용할 수 있으며, 당업계에서 널리 사용되는 것이라면 제한되지 않는다.

- [0028] 또한, 상기 열간 압착은 열가소성 수지의 유리전이온도 이상이고 녹는점 미만으로 100 ~ 240℃ 온도에서, 200 ~ 500 Mpa 압력에서 수행하는 것이 바람직하다. 효율성 면을 고려한다면, 100 ~ 220℃ 온도에서 200 ~ 400 Mpa가 더욱 바람직하다. 이들의 조건은 열가소성 수지의 물성적 특성이 반영된 것으로, 후술한 실험예를 통해 확인할 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명은 (a) 황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자를, 열가소성 수지 단독물, 또는 열가소성 수지 및 열경화소성 수지의 혼합물과, 상기 수지를 녹일 수 있는 용매와 함께 혼합하여 습식 코팅하는 단계; (b) 상기 용매를 건조하여 제거함으로써 고체전해질 복합체를 준비하는 단계; 및 (c) 상기 고체전해질 복합체를 열간 압착(hot-press)하여 고체전해질막을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막의 제조방법을 제공한다.
- [0030] 상기 열가소성 수지는 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS), 및 폴리에스테르 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 상기 열경화성 수지는 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(NBR), 에폭시 수지, 및 불포화 에스테르 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 열경화성 수지 또는 이의 각각의 단위체 (monomer)를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 열가소성 수지 및 열경화성 수지는 황화물계 고체전해질과의 반응성이 없거나 최소인 무극성 용매 (non-polar solvent)등에 녹을 수 있는 모든 후보군을 포함할 수 있다.
- [0031] 전술한 바와 같이, 상기 (a) 단계는 황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자 70 ~ 98 중량%; 및 열가소성 수지 2 ~ 30 중량%를 100 중량부로 하였을 때, 용매는 10 ~ 100 중량부를 사용하는 것이 가능하나, 균일한 코팅을 위해 30 ~ 50 중량부가 바람직하다. 이때 용매는 톨루엔(Toluene) 및 자일렌(xylene)로 이루어진 무극성 용매로부터 선택된 1종 이상으로, 고체전해질 입자와는 반응하지 않으며, 상기 열가소성 수지 또는 열경화성 수지만을 녹일 수 있다.
- [0032] 열경화성 수지를 함께 사용하는 경우, 상기 (a) 단계는 황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자 65 ~ 97 중량%; 열가소성 수지 2 ~ 30 중량%; 및 열경화성 수지 1 ~ 5 중량%를 100 중량부로 하였을 때, 용매는 10 ~ 100 중량부를 사용하는 것이 가능하나, 균일한 코팅을 위해 30 ~ 50 중량부가 바람직하다.
- [0033] 또한, 상기 (c) 단계의 열간 압착은 열가소성 수지의 유리전이온도 이상이고 녹는점 이하인 100 ~ 240℃ 온도에서, 200 ~ 500 Mpa 압력에서 수행된다.
- [0034] 본 발명에 따른 고체 전해질막 및 이의 제조방법은 열가소성 수지, 열경화성 수지를 이용하여 공극률을 낮게 제어하여 리튬 텐드라이트 억제가 가능하여 쇼트 발생을 제어하고 전기화학적 안정적으로 셀의 구동을 가능케 하며, 상용화에 유리한 낮은 공정 온도에서 제조가 가능하여, 고에너지 밀도의 전고체 전지를 용이하게 제공할 수 있다.
- [0036] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0038] **비교예 및 실시예: 고체 전해질막 제조**
- [0039] 하기 표 1의 조성 및 함량에 따라, 고체전해질 입자를 습식 코팅시켰다. 다음으로 고온 (용매 끓는점 이상) 및 진공 조건에서 건조하여 고체전해질 복합체를 준비하고 이를 105℃ 온도 및 200 Mpa 압력 조건으로 열간 압착하여 고체 전해질막을 제조하였다. 대조군으로 열간 압착을 하지 않은 고체 전해질막도 함께 제조하였다.
- [0041] **실험예 1: 두께, 이온전도도, 공극률 측정**
- [0042] 비교예 및 실시예에서 제조한 고체 전해질막의 두께, 전도성, 공극률을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 아울러, 도 3은 열가소성 수지의 사용량에 따른 공극률의 변화를 그래프로 나타낸 것이다.

표 1

[0043]

구분	고체전해질 입자(중량%)	열가소성 수지 (중량%)	용매* (중량부)	열간 압력	두께(μm)	전도성 (S/cm)	공극률(%)
비교예 1	$\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ (100 중량%)	-	X	X	730	3.80×10^{-3}	16.80
비교예 2	$\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ (100 중량%)	-	X	X	800	3.65×10^{-3}	23.76
비교예 3	$\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ (98 중량%)	PMMA (2 중량%)	100	X	720	3.18×10^{-3}	14.33
실시예 1	$\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ (98 중량%)	PMMA (2 중량%)	100	○	680	3.40×10^{-3}	9.29
비교예 4	$\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ (98 중량%)	NBR (2 중량%)	100	X	770	1.72×10^{-3}	19.90
실시예 2	$\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ (98 중량%)	NBR (2 중량%)	100	○	760	2.89×10^{-3}	18.84
비교예 5	$\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ (95 중량%)	PS (5 중량%)	100	X	730	2.40×10^{-3}	13.60
실시예 3	$\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ (95 중량%)	PS (5 중량%)	100	○	680	2.81×10^{-3}	7.25
비교예 6	$\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ (90 중량%)	PMMA (10 중량%)	100	X	740	2.20×10^{-3}	13.26
실시예 4	$\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ (90 중량%)	PMMA (10 중량%)	100	○	680	2.33×10^{-3}	5.61
비교예 7	$\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ (80 중량%)	PS (20 중량%)	100	X	730	2.40×10^{-3}	12.40
실시예 5	$\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ (80 중량%)	PS (20 중량%)	100	○	680	2.81×10^{-3}	3.10
비교예 8	$\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ (70 중량%)	PS (30 중량%)	100	X	720	2.40×10^{-3}	11.20
실시예 6	$\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ (70 중량%)	PS (30 중량%)	100	○	680	2.81×10^{-3}	3.02
* 고체전해질 입자와 열가소성 수지 100 중량%를 100 중량부로 할 때, 용매의 사용량임.							

[0044]

상기 표 1 및 도 3을 통해, 고체전해질 입자와 열가소성 수지로서, 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS)을 사용하여 열간 압축한 경우, 전도성의 향상과 공극률이 낮아짐을 확인할 수 있었다. 하지만, 열경화성 수지인 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(NBR)의 경우, 상대적으로 공극률 제어에 있어 한계가 있는 것을 확인하였다. 열가소성 수지와 열간 압착(hot-press) 공정은 황화물계 고체전해질의 공극 제어에 있어서 중요한 인자임을 확인할 수 있었다.

[0046]

실험예 2: 리튬 덴드라이트 생성의 억제 확인

[0047]

양극 TiS_2 , 음극 Li 금속을 이용하였으며($\text{TiS}_2\text{:LPS}=1\text{:}2$), 전해질층은 LPS 150 mg를 이용하거나, 실시예 1의 고체 전해질막을 갖는 전지에 대해 성능 평가 진행하였다(전류: 0.2C). 참고로, LPS는 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 성분의 유리-세라믹을 의미하며, LPS(400 mesh)는 400 mesh에서 걸리진 매우 고운 입자를, LPS(400 mesh-X)는 400 mesh에서 걸리지 않은 매우 큰 입자를 의미한다. 아울러, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0048]

도 4를 보면, 실시예 1의 고체 전해질막을 갖는 전지의 경우 쇼트의 발생이 없었는데 반해, 그렇지 않은 종래의 전지의 경우 모두 쇼트가 발생하였음을 알 수 있다.

[0050] **실험예 3: 셀 성능 평가**

[0051] 열가소성 수지, 열간 압착, 및 전류에 따른 리튬 덴드라이트 억제제를 확인하기 위해, 표 1에 나타난 비교예와 실시예에서 제조된 고체 전해질막으로 제조된 전고체 전지를 대상으로 사이클 수명을 측정하여, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0052] 도 5를 보면, 실시예 1의 고체 전해질막을 갖는 전지의 경우 전류량이 0.2C일 때 전지의 사이클 수명이 20회 이상으로 급격하게 향상됨을 확인할 수 있었다.

[0054] **실험예 4: 열가소성 수지의 사용량에 따른 셀 성능 평가**

[0055] 양극 TiS_2 , 음극 Li 금속을 이용하였으며($TiS_2:LPS=1:2$), 실시예 1과 실시예 4의 고체 전해질막과, 실시예 1과 동일하되 PMMA 20 중량%를 사용한 실시예 7, PMMA 30 중량%를 사용한 실시예 8을 추가로 준비하여 전지에 대해 성능 평가 진행하였다(전류: 0.2C). 아울러, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0056] 도 6을 보면, PMMA의 중량%가 늘어날수록 셀 성능에서의 과전압이 확인되고 있다. 이는 고체전해질 복합체의 이온 전도도가 낮아지는 결과를 보여주는 결과임을 알 수 있었다. 본 발명에서의 바람직한 PMMA 사용량은 5 ~ 20 중량%인 경우이고, 고체전해질 조성 및 입자 크기에 따라 열가소성 수지의 최적화 중량은 달라 질 수 있다.

[0057] 따라서, 열가소성 수지의 사용량은 2 ~ 30 중량%를 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 2 ~ 20 중량%를 사용하는 것이 좋을 수 있다.

[0059] **실험예 5: 압력 조건**

[0060] 실시예 1과 동일하되 PMMA 5 중량%를 사용한 실시예 9의 고체 전해질막에 대하여 압력 별로 프레스(press)를 이용하여 고체전해질 펠렛의 두께 및 고체전해질 밀도를 통하여 기공률을 측정하였고 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0061] 도 7을 통해, 열간 압력이 200 ~ 500 Mpa 압력에서 수행 시, 공극율이 낮아짐을 알 수 있었다. 효율성 면을 고려하면, 200 ~ 400 Mpa가 바람직하다.

[0063] **실험예 5: 온도 조건**

[0064] 실시예 3의 고체 전해질막에 대하여 온도별로 핫-프레스(hot-press) 장비를 이용하여 기공률을 측정하여 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0065] 도 8을 통해, 온도는 100 ~ 240℃ 온도에서 수행 시, 공극율이 낮아짐을 알 수 있었다. 보다 바람직하게는 100 ~ 220℃이다. 따라서, 본 발명에서의 온도는 열가소성 수지의 유리전이온도(T_g) 이상, 녹는점(T_m) 이하에서 수행하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0067] **실험예 6: 열경화성 수지의 첨가량에 따른 공극률 및 셀 성능 평가**

[0068] 하기 표 2의 조성 및 함량에 따라, 고체전해질 입자를 습식 코팅시켰다. 상기 실시예와 동일한 조건에서 건조하여 고체전해질 복합체를 준비하고 이를 105℃ 온도 및 200 Mpa 압력 조건으로 열간 압착하여 고체 전해질막을 제조하였다.

표 2

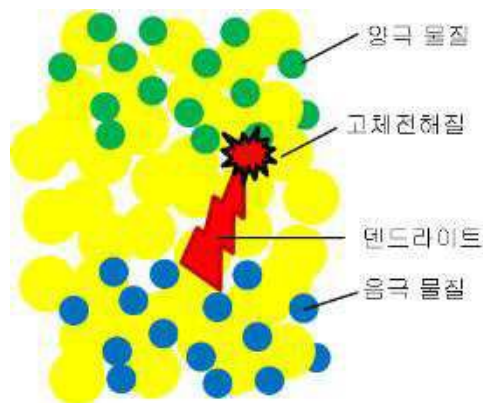
구분	고체전해질 입자(중량%)	열가소성 수지(중량%)	열경화성 수지(중량%)	용매*(중량부)	열간 압력	두께(μm)	전도성(S/cm)	공극률(%)
실시예 3	Li_6PS_3Cl (95 중량%)	PS (5 중량%)	-	100	○	680	2.81×10^{-3}	7.25

실시예 10	Li ₆ PS ₃ Cl (95 중량%)	PS (5 중량%)	Epoxy (1중량%)	100	○	680	2.60X10 ⁻³	7.51
실시예 11	Li ₆ PS ₃ Cl (95 중량%)	PS (5 중량%)	Epoxy (3 중량%)	100	○	690	1.40X10 ⁻³	8.03
실시예 12	Li ₆ PS ₃ Cl (95 중량%)	PS (5 중량%)	Epoxy (5 중량%)	100	○	720	8.70X10 ⁻⁴	9.56
비교예 9	Li ₆ PS ₃ Cl (95 중량%)	PS (5 중량%)	Epoxy (10중량%)	100	○	760	6.20X10 ⁻⁴	12.4
* 고체 전해질 입자, 열가소성 수지, 및 열경화성 수지 100 중량%를 100 중량부로 할 때, 용매의 사용량임.								

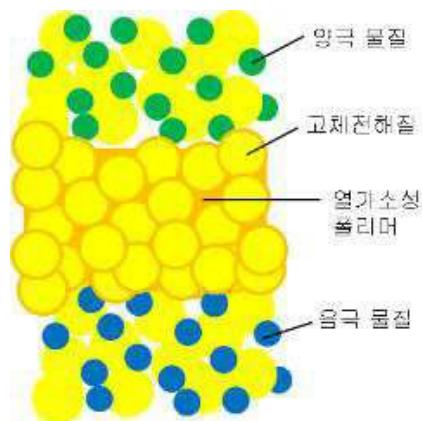
- [0070] 상기 실시예 3, 및 실시예 10 내지 13에서 준비한 고체 전해질막에 대하여 프레스(press)를 이용하여 고체 전해질 펠렛의 두께 및 고체전해질 밀도를 이용하여 기공률을 계산하였고, 그 결과를 도 9 및 도 10에 나타내었다.
- [0071] 도 9 및 도 10을 보면, 열가소성 수지에, 열경화성 수지를 1 ~ 5 중량% 사용한 경우 공극률이 낮게 제어됨을 알 수 있었다.
- [0072] 따라서, 본 발명에 따른 고분자 전해질막은 황화물계 또는 산화물계 고체전해질 입자에 열가소성 수지 2 ~ 30 중량%와 열경화성 수지 1 ~ 5 중량% 범위 내에서 습식 코팅하고 낮은 온도와 압력에서 열간 압착한 경우, 공극률을 크게 개선하여 리튬 덴드라이트의 형성을 억제함에 따라 안정적으로 구동 가능한 전고체전지를 제공할 수 있는 우수한 발명이다.

도면

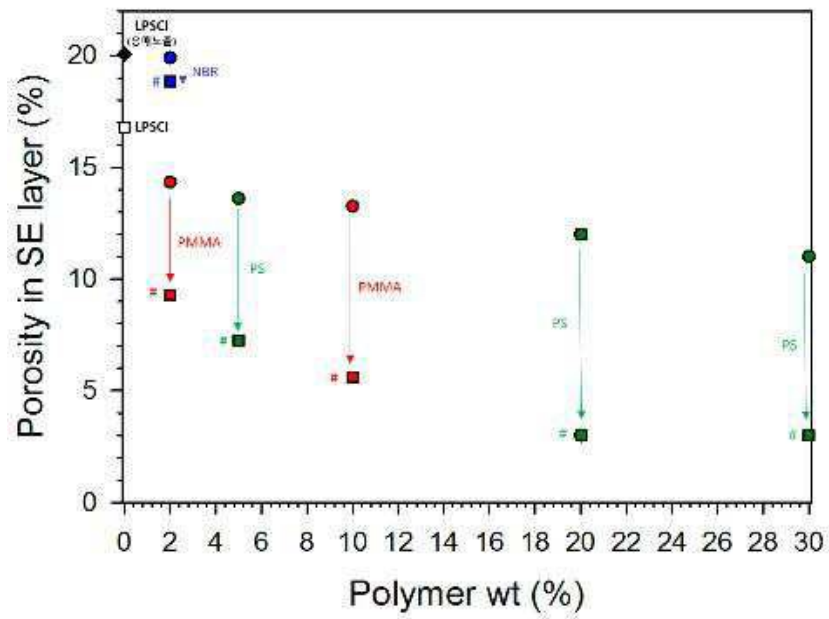
도면1



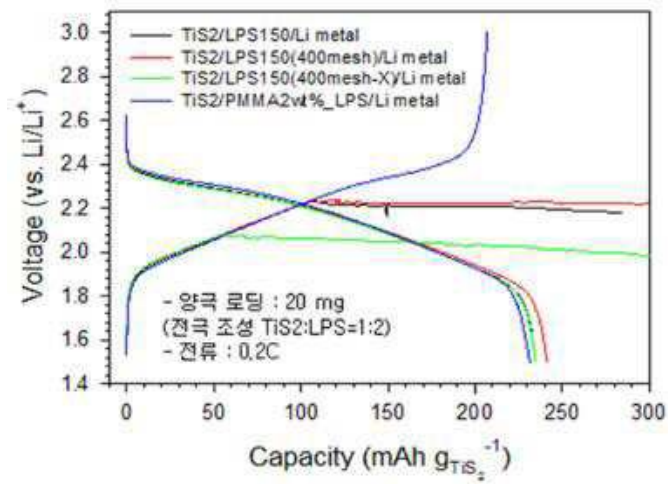
도면2



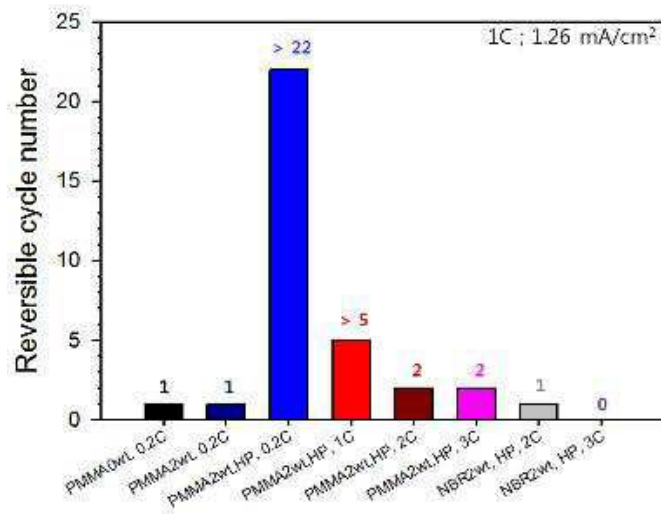
도면3



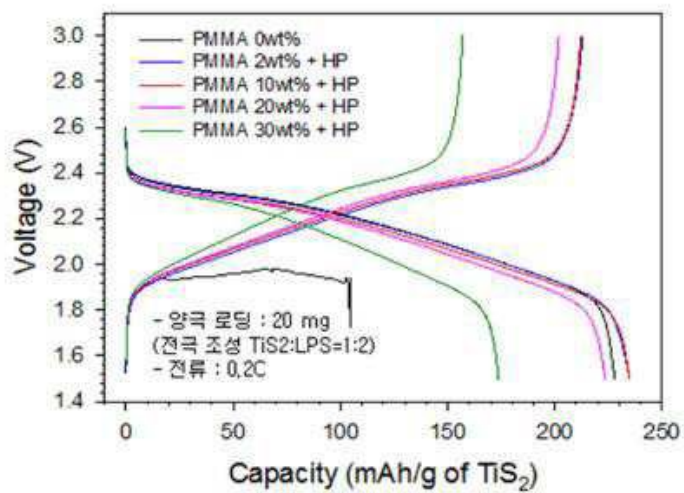
도면4



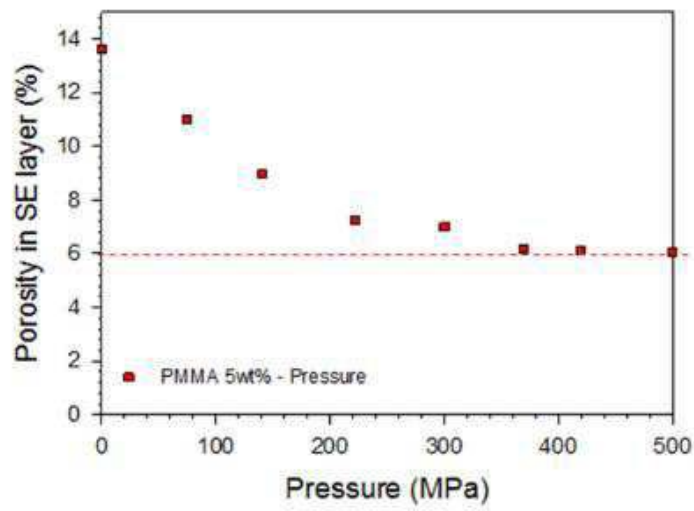
도면5



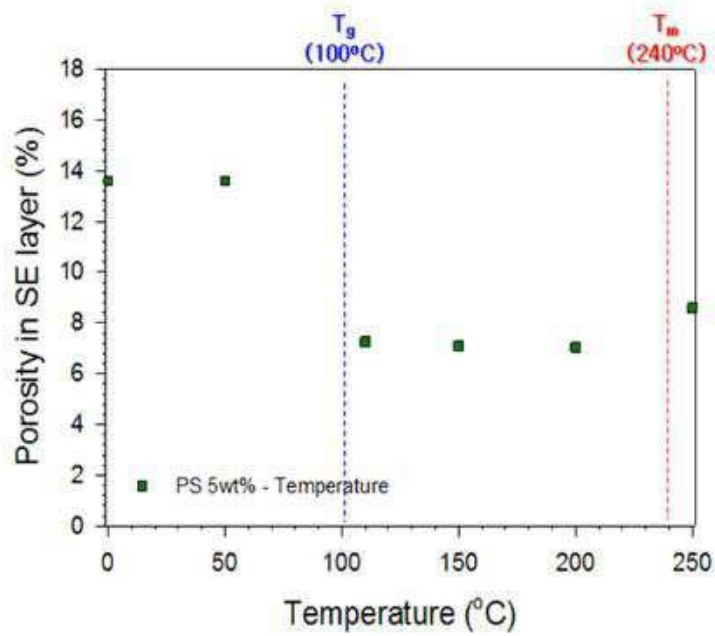
도면6



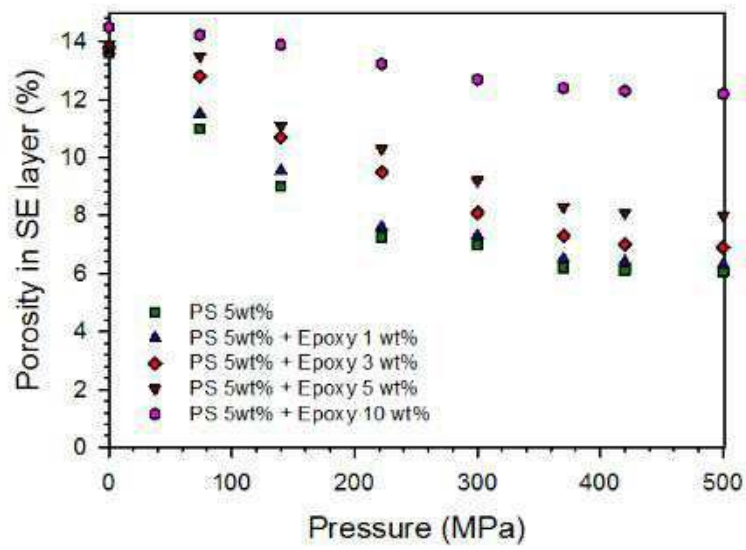
도면7



도면8



도면9



도면10

