(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0013834
(43) 공개일자 2016년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/056 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/056 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0153443(분할)
(22) 출원일자 2015년11월02일
심사청구일자 2015년11월02일
(62) 원출원 특허 10-2014-0095659
원출원일자 2014년07월28일
심사청구일자 2014년07월28일

(71) 출원인
울산과학기술원 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
정윤석
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이상영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

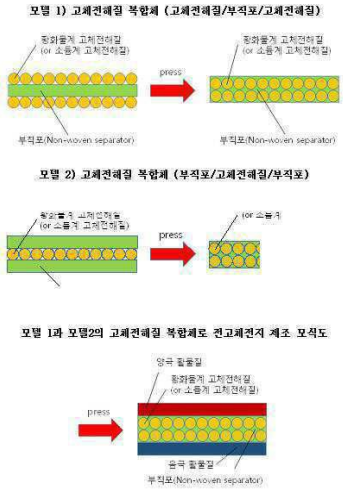
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **고체전해질 복합체, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전고체전지**

(57) 요 약

고체전해질 복합체, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전고체전지에 관한 것으로, 다공성 고분자막; 및 상기 다공성 고분자막에 함침된 황화물계 고체전해질 입자;를 포함하는 고체전해질 복합체를 제공하는 한편, 이를 제조하는 방법, 및 이를 포함하는 전고체전지를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/0565 (2013.01)
H01M 2300/0065 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자
남영진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
조성주
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
최근호
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	SUBJID_0000000012002
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	에너지기술개발사업(RCMS)
연구과제명	중대형 전고체 리튬이차전지용 유무기 하이브리드 고체전해질
기 여 율	1/1
주관기관	국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간	2013.09.01 ~ 2014.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 고분자막; 및

황화물계 고체전해질 입자;를 포함하고,

상기 다공성 고분자막 내에 포함된 기공의 직경은 상기 고체전해질 입자의 직경보다 같거나 큰 것이고,

상기 다공성 고분자막 내에 포함된 기공 사이에 상기 황화물계 고체전해질 입자가 함침된 형태인 것인,

고체전해질 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자막의 두께는 1 내지 100 ㎛인 것인

고체전해질 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고체전해질 복합체의 두께는 10 내지 200 ㎛인 것인 고체전해질 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자막 내에 포함된 기공의 직경은 0.001 내지 100 ㎛인 것인 고체전해질 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 황화물계 고체 전해질 입자는 하기의 화학식 1로 표시되는 것인 고체전해질 복합체.

[화학식 1]

$M_aPN_bS_cX_d$

상기 M은 Li, Na, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 N은 B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, X: F, Cl, Br, I, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 X은 O, Se, Te, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고,

$0 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 6$, $0 \leq c \leq 6$, $0 \leq d \leq 6$이다.

청구항 6

다공성 고분자막을 준비하는 단계;

상기 다공성 고분자막의 표면에 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 및

상기 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 다공성 고분자막을 압착하여, 황화물계 고체전해질 입자가 함침된 고체전해질 복합체를 수득하는 단계;

를 포함하는 고체전해질 복합체의 제조방법.

청구항 7

다공성 고분자막을 준비하는 단계;

상기 다공성 고분자막의 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계;

상기 제 1 황화물계 고체전해질 입자가 일면에 도포된 다공성 막에 있어서, 다른 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 및

상기 양면에 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 다공성 고분자막을 압착하여, 황화물계 고체전해질 입자가 함침된 고체전해질 복합체를 수득하는 단계;

를 포함하는 고체전해질 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 1 다공성 고분자막 및 제 2 다공성 고분자막을 준비하는 단계;

상기 제 1 다공성 고분자막의 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계;

상기 제 2 다공성 고분자막의 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계;

상기 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 제 1 다공성 고분자막 및 상기 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 제 2 다공성 고분자막에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 면이 서로 마주보도록 배치한 뒤, 압착하는 단계; 및

황화물계 고체전해질 입자가 함침된 고체전해질 복합체를 수득하는 단계;

를 포함하는 고체전해질 복합체의 제조방법.

청구항 9

부직포를 준비하는 단계;

상기 부직포의 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계;

상기 제 1 황화물계 고체전해질 입자가 일면에 도포된 부직포에 있어서, 다른 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 및

상기 양면에 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 부직포를 압착하여, 황화물계 고체전해질 입자가 함침된 고체전해질 복합체를 수득하는 단계;

를 포함하는 고체전해질 복합체의 제조방법.

청구항 10

제 1 부직포 및 제 2 부직포를 준비하는 단계;

상기 제 1 부직포의 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계;

상기 제 2 부직포의 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계;

상기 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 제 1 부직포 및 상기 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 제 2 부직포에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 면이 서로 마주보도록 배치한 뒤, 압착하는 단계; 및

황화물계 고체전해질 입자가 함침된 고체전해질 복합체를 수득하는 단계;

를 포함하는 고체전해질 복합체의 제조방법.

청구항 11

양극;

음극; 및

고체전해질;을 포함하고,

상기 고체전해질은 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 것인 전고체전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 고체전해질 복합체, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전고체전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 리튬이차전지는 주로 모바일기기나 노트북컴퓨터 등의 소형 분야에 적용되어 왔지만, 최근에는 그 연구방향이 중대형 분야로 확장되고 있으며, 주로 에너지 저장 장치(ESS, energy storage system)나 전기자동차 (EV, Electric vehicle) 등과 관련하여 고출력이 요구되는 분야인 것이다.

[0004] 이러한 중대형 리튬이차전지의 경우, 소형과는 달리 작동환경(예를 들어, 온도, 충격)이 가혹할 뿐만 아니라, 더욱 많은 전지를 사용하여야 하기 때문에, 우수한 성능이나 적절한 가격과 함께 안전성이 확보될 필요가 있다.

[0005] 현재 상용화된 대부분의 리튬이차전지는 리튬염(Lithium salt)을 유기용매(flammable organic solvent)에 녹인 유기액체전해질을 이용하고 있기 때문에, 누액을 비롯하여, 발화 및 폭발에 대한 잠재적인 위험성을 안고 있다. 실제로도 이를 적용한 제품의 폭발 사고가 지속적으로 보고되고 있기에, 이러한 문제점을 해소하는 것이 시급한 상황이다.

[0006] 만약, 안전장치로 이를 해소하고자 한다면, 안전장치가 차지하는 상당한 무게에 의해 에너지 밀도가 손실될 우려가 있고, 기본적으로 유기액체전해질을 사용함에 따라 안전성 문제를 극복하는 데 한계가 있을 수 밖에 없다.

[0007] 이러한 인식에 따라, 상기 유기액체전해질을 대체하여 고체전해질을 이용하는 것이 상기 안전성 문제를 극복하기 위한 대안으로 각광받고 있다. 구체적으로, 고체전해질은 고분자전해질, 젤형 고분자 전해질, 및 무기고체전해질(Inorganic solid electrolyte)으로 분류될 수 있는데, 이 중에서도 무기고체전해질이 화두로 떠오르고 있는 것이다.

[0008] 구체적으로, 고체전해질을 이용한 전지, 즉 전고체전지는 박막형과 후막형 타입으로 나눌 수 있다. 이 중 후막형 전고체전지는 이른바 복합형(composite-type) 전고체전지로서, 현재 상용화된 리튬이차전지에 있어서 유기액체전해질을 단순히 고체전해질로 치환한 형태인 것이다.

[0009] 이때, 전고체전지의 전극층은 활물질 및 고체전해질이 포함된 (경우에 따라서는 도전재 입자가 더 포함된) 복합체의 형태로서, 그 두께를 현재 상용화된 리튬이온전지의 그것과 근접하게 제어할 수 있다. 나아가, 이를 전지에 적용할 경우, 상기 지적된 안전성의 문제를 근본적으로 해소할 수 있을 뿐만 아니라, 전지의 고용량화 및 공

정의 저가화를 달성할 수 있는 장점이 있다.

[0010] 이러한 전고체전지의 성능을 발현하기 위해서는, 그 기반이 되는 고체전해질 및 활물질의 입자 간 접촉 특성이 우수할 것이 요구된다.

[0011] 이를 위하여 황화물계 물질(예를 들어, Li_xPS_y, $Li_xGe_yPS_z$ 등의 조성), 또는 황화물계 소듐 물질(예를 들어, Na_3PS_4)을 고체전해질로 사용할 경우, 연성(ductile)인 입자 특성에 의하여 냉간 압축(cold pressing)만으로도 고체전해질 및 활물질의 입자 간 긴밀한 접촉을 유도할 수 있어, 초기의 이온전도도가 우수한 전고체전지를 얻을 수 있는 장점이 있다.

[0012] 하지만, 황화물계 전해질을 이용한 전고체전지는 그 성능을 확보하기 위해 상당량의 고체전해질이 포함되어야 하는 바, 기존의 리튬이온전지에 비해 훨씬 적은 용량을 갖거나, 낮은 에너지 밀도를 보이는 문제점을 가지고 있다. 또한, 기계적 물성이 취약하여 대면적화에 어려움이 있고, 외부 충격에 쉽게 깨질 수 있는 문제점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 앞서 살펴본 문제를 해결하기 위해, 본 발명자는 다공성 고분자막을 이용하여 황화물계 고체전해질을 복합화하였으며, 이에 대한 구체적인 내용은 다음과 같다.

[0016] 본 발명의 일 구현예에서는, 다공성 고분자막에 적은 함량의 황화물계 고체전해질이 함침된 형태로서, 얇은 두께를 갖는 고체전해질 복합체를 제공할 수 있다.

[0017] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 황화물계 고체전해질 입자 및 다공성 고분자막을 압착하는 단순화된 공정에 의해 고체전해질 복합체를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

[0018] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기 고체전해질 복합체를 포함하는 전고체전지를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명의 일 구현예에서는, 다공성 고분자막; 및 상기 다공성 고분자막에 함침된 황화물계 고체전해질 입자;를 포함하는 고체전해질 복합체를 제공한다.

[0021] 이때, 상기 다공성 고분자막에 함침된 황화물계 고체전해질 입자;는, 상기 다공성 고분자막 내에 포함된 기공 사이에 상기 황화물계 고체전해질 입자가 함침된 형태일 수 있다.

[0022] 상기 다공성 고분자막의 두께는 1 내지 100 ㎛ 일 수 있다.

[0023] 상기 고체전해질 복합체의 두께는, 10 내지 200 ㎛인 것일 수 있다.

[0024] 한편, 상기 다공성 고분자막은 부도체인 것일 수 있다.

[0025] 또한, 상기 다공성 고분자막 내에 포함된 기공의 직경은, 상기 고체전해질 입자의 직경보다 같거나 큰 것일 수 있다.

[0026] 구체적으로, 상기 다공성 고분자막 내에 포함된 기공의 직경은 0.001 내지 100 ㎛인 것일 수 있다.

[0027] 보다 구체적으로, 폴리에틸렌테레프탈레일트, 폴리파라필렌테레프탈레이트, 폴리파라페닐렌 테레프탈아미드, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군, 또는 폴리에틸렌옥사이드 (Polyethylene oxide), LiTFSI 및 $LiClO_4$을 포함하는 염, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 이루어진 부직포일 수 있다.

[0028] 또한, 상기 황화물계 고체 전해질 입자는 하기의 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0029] [화학식 1]

[0030] $M_aPN_bS_cX_d$

[0031] 상기 M은 Li, Na, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 N은 B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, X: F, Cl, Br, I, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 X은 O, Se, Te, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, $0 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 6$, $0 \leq c \leq 6$, $0 \leq d \leq 6$일 수 있다.

[0032] 구체적으로, 하기의 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0033] [화학식 2]

[0034] $Li_2S - P_2S_5 - MY_f$

[0035] 상기 화학식 2에서, 상기 M은 Li, Na, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 Y는 O, S, Se, Te, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, $0.5 \leq f \leq 4$일 수 있다.

[0037] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 부직포; 및 상기 부직포에 함침된 황화물계 고체전해질 입자;를 포함하는 고체전해질 복합체를 제공한다.

[0038] 이때, 상기 부직포에 함침된 황화물계 고체전해질 입자;는, 상기 부직포 내에 포함된 기공 사이에 상기 황화물계 고체전해질 입자가 함침된 형태일 수 있다.

[0039] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 다공성 고분자막을 준비하는 단계; 상기 다공성 고분자막의 표면에 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 및 상기 황화물계 고체전해질이 도포된 다공성 고분자막을 압착하여, 황화물계 고체전해질이 함침된 고체전해질 복합체를 수득하는 단계;를 포함하는 고체전해질 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0040] 상기 압착은 냉압(cold-press) 또는 열압(hot-press)에 의한 것일 수 있고, 50 내지 1000 MPa의 압력으로 수행되는 것일 수 있다.

[0041] 상기 고체전해질 복합체의 두께는 1 내지 200 ㎛인 것일 수 있다.

[0042] 상기 황화물계 고체전해질 입자는 황화물계 고체 전해질 전구체를 밀링, 밀링 후 열처리, 또는 멜트 퀀치(melt-quenching)하는 방법 중 어느 하나의 방법에 의해 제조된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 황화물계 고체 전해질 전구체는 Li_2S, P_2S_5, 및 MY_f (상기 M은 Li, Na, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, Y= O, S, Se, 또는 Te, $0.5 \leq f \leq 4$)를 포함하는 것일 수 있다.

[0044] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 고체전해질;을 포함하고, 상기 양극, 상기 음극, 상기 고체전해질 중 어느 하나 이상은 다공성 고분자막을 포함하는 복합체의 형태인 것인 전고체전지를 제공한다.

[0045] 이때, 상기 고체전해질은 전술한 고체전해질 중 어느 하나에 따른 것일 수 있다.

[0047] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 다공성 고분자막을 준비하는 단계; 상기 다공성 고분자막의 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 상기 제 1 황화물계 고체전해질 입자가 일면에 도포된 다공성 막에 있어서, 다른 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 및 상기 양면에 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 다공성 고분자막을 압착하여, 황화물계 고체전해질 입자가 함침된 고체전해질 복합체를 수득하는 단계;를 포함하는 고체전해질 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0049] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 제 1 다공성 고분자막 및 제 2 다공성 고분자막을 준비하는 단계; 상기 제 1 다공성 고분자막의 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 상기 제 2 다공성 고분자막의 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 상기 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자가 도포된

제 1 다공성 고분자막 및 상기 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 제 2 다공성 고분자막에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 면이 서로 마주보도록 배치한 뒤, 압착하는 단계; 및 황화물계 고체전해질 입자가 함침된 고체전해질 복합체를 수득하는 단계; 를 포함하는 고체전해질 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0051] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 부직포를 준비하는 단계; 상기 부직포의 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 상기 제 1 황화물계 고체전해질 입자가 일면에 도포된 부직포에 있어서, 다른 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 및 상기 양면에 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 부직포를 압착하여, 황화물계 고체전해질 입자가 함침된 고체전해질 복합체를 수득하는 단계; 를 포함하는 고체전해질 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0053] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 제 1 부직포 및 제 2 부직포를 준비하는 단계; 상기 제 1 부직포의 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 상기 제 2 부직포의 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 상기 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 제 1 부직포 및 상기 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 제 2 부직포에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 면이 서로 마주보도록 배치한 뒤, 압착하는 단계; 및 황화물계 고체전해질 입자가 함침된 고체전해질 복합체를 수득하는 단계;를 포함하는 고체전해질 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0055] 전술한 고제전해질 복합체의 제조방법 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 황화물계 고체 전해질 입자는 $75Li_2S$-$25P_2S_5$(LPS), $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS), 및 이들의 조합 중에서 선택된 것일 수 있다.

[0056] 또한, 상기 제 2 황화물계 고체 전해질 입자는 $75Li_2S$-$25P_2S_5$(LPS), $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS), 및 이들의 조합 중에서 선택된 것일 수 있다.

발명의 효과

[0058] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 에너지밀도가 향상되고, 저항 특성이 개선된 고체전해질 복합체를 제공할 수 있다.

[0059] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 단순화된 공정에 의하여 공정 상 장점이 있는 고체전해질 복합체의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0060] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 고체전해질의 복합체를 적용함으로써 그 성능(performance)이 향상된 전고체전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 의해 고체전해질 복합체를 제조하는 일련의 과정을 도식화한 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 고체 전해질 복합체와 기존 황화물계 고체전해질의 외관 사진 및 실험결과이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 막의 외관 및 SEM(scanning electron microscope) 분석 결과이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 전고체전지에 대한 EIS(electrochemical impedance spectroscopy) 분석 결과이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 전고체전지에 대한 사이클 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0065] 본 발명의 일 구현예에서는, 다공성 고분자막; 및 상기 다공성 고분자막에 함침된 황화물계 고체전해질 입자;를 포함하는 고체전해질 복합체를 제공한다.

[0066] 종래의 황화물계 고체전해질의 경우, 이를 전고체전지에 적용하기 위하여 상당량을 사용할 필요가 있었고, 그에 따라 고체전해질층의 두께가 두꺼워져, 용량 및 에너지 밀도의 측면에서 리튬이온전지보다도 불리한 단점이 있었다. 그러나, 본 발명의 일 구현예에 따른 고체전해질 복합체의 경우, 도 1에 나타난 바와 같이, 황화물계 고체전해질 입자를 다공성 고분자막에 함침시킨 구조로 인하여, 상기의 단점을 개선할 수 있다.

[0067] 이 뿐만 아니라, 황화물계 고체전해질에서는 기대할 수 없었던 기계적 성질들(mechanical properties)을 확보할 수 있으며, 특히 그 견고한 특성으로 인하여 전고체전지의 대면적화로 나아가는 계기를 마련하게 되었다.

[0069] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 고체전해질 복합체를 보다 자세히 설명하기로 한다.

[0070] 상기 다공성 고분자막에 함침된 황화물계 고체전해질 입자;는, 상기 다공성 고분자막 내에 포함된 기공 사이에 상기 황화물계 고체전해질 입자가 함침된 형태일 수 있다. 이 경우, 함침된 황화물계 고체전해질 입자들은 서로 연결됨으로써 이온이 전달되는 경로를 충분히 확보할 수 있는 것이다.

[0071] 상기 다공성 고분자막의 두께는 1 내지 100 ㎛이고, 종래의 황화물계 고체전해질에 대해 요구되는 함량에 비하여 훨씬 적은 양이며, 이로 인하여 전고체전지 내 고체전해질 층의 저항을 감소시키고, 사이클 성능을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 고분자막의 두께는 16 내지 20 ㎛일 수 있다.

[0072] 이때, 상기 고체전해질 복합체의 두께는 1 내지 200 ㎛인 것일 수 있고, 구체적으로는 20 내지 200 ㎛인 것일 수 있다. 이는 종래의 황화물계 고체전해질에 대해 요구되는 두께에 비해서 훨씬 얇은 것이다.

[0073] 구체적으로, 기존 고체전해질의 가장 큰 문제점은, 전고체전지 내 고체전해질의 부피 및 무게가 상당한 부분을 차지함으로써 에너지밀도의 많은 손실을 야기한다는 것이지만, 본 발명의 일 구현예에 의할 경우, 상기 범위로 한정되는 고체전해질 복합체의 두께 특성에 의하여, 에너지밀도 측면에서 최대화 할 수 있다.

[0074] 또한, 기존의 고체전해질을 실제로 전고체전지에 적용하기 위하여 펠렛을 형성할 경우, 충격에 쉽게 깨질 수 있는 단점을 가지고 있었으나, 본 발명의 일 구현예에 의할 경우, 구부릴 수 있는 특성(flexibility)을 가질 수 있게 되어, 상기 단점을 극복할 수 있게 된다. 구체적으로, 고체전해질 및 다공성 고분자막이 복합체의 형태를 이룸으로써, 충격에도 잘 견딜 수 있을 뿐만 아니라 구부릴 수 있는 이점이 생기게 된다.

[0075] 이러한 장점을 가지기 위해서는, 상기 중량 및 두께의 범위로 제한되어야 한다.

[0077] 한편, 상기 다공성 고분자막은 부도체인 것일 수 잇고, 상기 황화물계 고체전해질 입자를 투과시키거나 이를 잡아둘 수도 있는 매트릭스(matrix)로서 다공성 물질이라면 특별히 제한되지는 않는다.

[0078] 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate), 폴리파라필렌테레프탈레이드 (polyparaphylene terephthalate), 폴리파라페닐렌 테레프탈아미드 (Polyparaphenylene terephthalamide), 폴리이미드 (polyimide), 폴리아미드 (poyamide), 폴리술폰 (polysulfone), 폴리비닐리덴플루오라이드 (polyvinylidene fluoride), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군, 또는 폴리에틸렌옥사이드 (Polyethylene oxide), LiTFSI 및 $LiClO_4$을 포함하는 염, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 이루어진 부직포일 수 있다.

[0079] 이때, 상기 다공성 고분자막이 전자의 군에서 선택된 어느 하나로 이루어진 경우, 부도체이지만 리튬 이온이 전도되지 않는 물질(kevlar)인 것일 수 있다.

[0080] 이와 달리, 상기 다공성 고분자막이 후자의 군에서 선택된 어느 하나로 이루어진 경우, 부도체이면서도 리튬 이온이 전도될 수 있는 물질인 것일 수 있다. 즉, 부도체이면서도, 이온 전도성인 고체전해질을 함침할 수 있으며, 이러한 고체전해질을 고정시켜줄 수 있는 고분자 필름 형태인 것일 수 있다.

[0081] 구체적으로, 상기 부직포는 3차원적으로 불규칙하고 연속적으로 연결된 섬유의 집합체로 이루어짐에 따라 불균일하게 분포된 다수의 기공을 포함하며, 통상적으로 50 체적% 이상의 기공도(porosity)를 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 부직포는 폴리파라페닐렌 테레프탈아미드 (Polyparaphenylene terephthalamide)인 부직포일 수 있다.

[0082] 한편, 상기 다공성 고분자막 내에 포함된 기공의 직경은 상기 고체전해질 입자의 직경보다 같거나 큰 것일 수 있다.

[0083] 보다 구체적으로, 상기 다공성 고분자막 내에 포함된 기공의 평균 직경은 0.001 내지 100㎛일 수 있다. 이때, 상기 황화물계 고체전해질 입자의 직경이 상기 범위 이내이면 상기 다공성 고분자막 내에 함침이 용이하고, 함침시 문제 발생을 최소화할 수 있다. 나아가, 상기 황화물계 고체전해질이 상기 다공성 고분자막 내 기공에 균일하게 분포될 수 있으므로, 상기 고체전해질 복합체의 기계적 물성을 향상시키는 데 기여할 수 있을 뿐만 아니라, 상기 고체전해질 복합체의 두께 조절을 용이하게 할 수 있으므로, 상기 고체전해질 복합체는 종래의 황화물계 고체전해질보다 물성 및 성능이 향상될 수 있다.

[0084] 또한, 상기 황화물계 고체전해질 입자는 비정질 또는 결정질인 것일 수 있다. 구체적으로는, 상온에서 높은 이온전도도(예를 들어, 10^{-4} S/cm 이상의 전도도)를 가지는 황화물계 고체전해질 입자로서, 하기의 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0085] [화학식 1]

[0086] $M_aPN_bS_cX_d$

[0087] 상기 M은 Li, Na, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 N은 B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, X: F, Cl, Br, I, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 X은 O, Se, Te, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, $0 \le a \le 6$, $0 \le b \le 6$, $0 \le c \le 6$, $0 \le d \le 6$일 수 있다.

[0088] 보다 구체적으로, 상기 황화물계 고체 전해질 입자는 하기의 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0089] [화학식 2]

[0090] $Li_2S - P_2S_5 - MY_f$

[0091] 상기 화학식 2에서, 상기 M은 Li, Na, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 Y는 O, S, Se, Te, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, $0.5 \le f \le 4$일 수 있다.

[0093] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 부직포; 및 상기 부직포에 함침된 황화물계 고체전해질 입자;를 포함하는 고체전해질 복합체를 제공한다.

[0094] 이때, 상기 부직포에 함침된 황화물계 고체전해질 입자;는, 상기 부직포 내에 포함된 기공 사이에 상기 황화물계 고체전해질 입자가 함침된 형태일 수 있다.

[0095] 상기 부직포 및 상기 황화물계 고체전해질 입자에 대한 상세한 설명은 전술한 바와 같으므로, 이를 생략하기로 한다.

[0097] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 다공성 고분자막을 준비하는 단계; 상기 다공성 고분자막의 표면에 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 및 상기 황화물계 고체전해질이 도포된 다공성 고분자막을 압착하여, 황화물계 고체전해질이 함침된 고체전해질 복합체를 수득하는 단계;를 포함하는 고체전해질 복합체의 제조방법을 제공한다(이하, 이러한 제조방법은 "단순한 압착 공정"이라 칭한다).

[0098] 상기의 제조방법은, 다공성 고분자막을 황화물계 고체전해질 입자로 처리한 뒤 압착하는 단순화된 공정에 의하여, 공정 상의 장점이 있는 제조방법이다.

[0100] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 고체전해질 복합체의 제조방법을 보다 자세히 설명하기로 한다. 다만, 상기

다공성 고분자막 및 상기 황화물계 고체전해질에 대한 상세한 내용은 전술한 바와 같아, 생략하기로 한다.

[0101] 상기 압착은 냉압(cold-press) 또는 열압(hot-press)에 의해 수행되는 것일 수 있다. 특히, 상기의 냉압은 특별한 열처리가 요구되지 않는다는 점에서, 공정상의 장점이 있는 것이다. 구체적으로, 상기 압착은 열압에 의한 것일 수 있는데, 이는 이온전도도와 입자간 접촉면적의 향상에 영향을 미칠 수 있는 것이므로(J. Am. Ceram. Soc. 94 [6] 1779-1783 (2011) 참조), 방전용량(rate capability)의 측면에서 성능이 향상된 고체전해 복합체를 제조할 수 있다.

[0103] 또한, 상기 압착은 50 내지 1000 MPa의 압력으로 수행되는 것일 수 있다. 상기 50 MPa 미만인 경우에는 부직포와 고체전해질간의 복합체 형성이 이뤄질 수 없는의 문제가 발생할 수 있어, 상기 범위로 한정한다.

[0104] 상기 고체전해질 복합체는 1 내지 200 ㎛ 이하의 두께로 형성될 수 있다. 상기 200 ㎛을 초과하는 경우, 부직포의 장점을 최대화할 수 없으며 기계적 특성에서도 적정 범위의 복합체보다 약해질 수 있다. 또한, 고체전해질 복합체 내의 저항이 증가하여 방전용량(rate capability)의 장점을 잃을 수 있다. 한편, 상기 1 ㎛ 미만인 경우에는 고체 전해질 복합체의 기계적 물성 지지 역할 한계의 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 상기 범위로 한정한다.

[0105] 보다 구체적으로, 상기 단순한 압착 공정에 따른 고체전해질 복합체의 두께는 100 내지 200 ㎛일 수 있다.

[0106] 상기 황화물계 고체전해질 입자는 황화물계 고체 전해질 전구체를 밀링, 밀링 후 열처리, 또는 멜트 퀀치(melt-quenching)하는 방법 중 어느 하나의 방법에 의해 제조된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 황화물계 고체 전해질 전구체는 Li_2S, P_2S_5, 및 MY_f (Y= O, S, Se, 또는 Te, $0.5 \leq f \leq 4$)를 포함하는 것일 수 있다.

[0108] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 고체전해질;을 포함하고, 상기 양극, 상기 음극, 상기 고체전해질 중 어느 하나 이상은 다공성 고분자막을 포함하는 복합체의 형태인 것인 전고체전지를 제공한다.

[0109] 이때, 상기 고체전해질은 전술한 고체전해질 복합체 중 어느 하나에 따른 것일 수 있다.

[0110] 고체전해질 복합체를 포함하는 전고체전지의 성능 향상은 앞서 상세히 설명한 바와 같다. 또한, 다음의 실시예 및 비교예에 의하여 구체적으로 이해될 수 있으며, 구체적으로 상기 전고체전지에 포함되는 고체전해질 복합체의 모델은 크게 두 가지로 제시되며, 이는 후술할 본 발명의 각 구현예들로 표현될 수 있다. 이하, 전술한 것과 중복되는 설명에 대해서는, 이를 생략하기로 한다.

[0112] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 다공성 고분자막을 준비하는 단계; 상기 다공성 고분자막의 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 상기 제 1 황화물계 고체전해질 입자가 일면에 도포된 다공성 막에 있어서, 다른 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 및 상기 양면에 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 다공성 고분자막을 압착하여, 황화물계 고체전해질 입자가 함침된 고체전해질 복합체를 수득하는 단계;를 포함하는 고체전해질 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0114] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 제 1 다공성 고분자막 및 제 2 다공성 고분자막을 준비하는 단계; 상기 제 1 다공성 고분자막의 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 상기 제 2 다공성 고분자막의 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 상기 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 제 1 다공성 고분자막 및 상기 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 제 2 다공성 고분자막에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 면이 서로 마주보도록 배치한 뒤, 압착하는 단계; 및 황화물계 고체전해질 입자가 함침된 고체전해질 복합체를 수득하는 단계; 를 포함하는 고체전해질 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0116] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 부직포를 준비하는 단계; 상기 부직포의 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 상기 제 1 황화물계 고체전해질 입자가 일면에 도포된 부직포에 있어서, 다른 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 및 상기 양면에 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 부직포를 압

착하여, 황화물계 고체전해질 입자가 함침된 고체전해질 복합체를 수득하는 단계; 를 포함하는 고체전해질 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0118] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 제 1 부직포 및 제 2 부직포를 준비하는 단계; 상기 제 1 부직포의 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 상기 제 2 부직포의 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자를 도포하는 단계; 상기 일면에 제 1 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 제 1 부직포 및 상기 일면에 제 2 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 제 2 부직포에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 황화물계 고체전해질 입자가 도포된 면이 서로 마주보도록 배치한 뒤, 압착하는 단계; 및 황화물계 고체전해질 입자가 함침된 고체전해질 복합체를 수득하는 단계;를 포함하는 고체전해질 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0119] 전술한 고제전해질 복합체의 제조방법 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 황화물계 고체 전해질 입자는 $75Li_2S$-$25P_2S_5$(LPS), $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS), 및 이들의 조합 중에서 선택된 것일 수 있다.

[0120] 또한, 상기 제 2 황화물계 고체 전해질 입자는 $75Li_2S$-$25P_2S_5$(LPS), $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS), 및 이들의 조합 중에서 선택된 것일 수 있다.

[0122] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0124] **(실시예 1) 본 발명의 구현예에 따른 고체전해질 복합체의 제조**

[0126] 본 발명의 두 가지 구현예에 따른 고체전해질 복합체를 제조하기 위하여, 다공성 고분자막으로는 17 ㎛ 두께의 폴리파라페닐렌 테레프아미드 (Polyparaphenylene terephthalamide) 부직포 (기공도 70%)를, 고체전해질로는 $75Li_2S$-$25P_2S_5$ 조성의 결정질인 물질을 준비하였다.

[0127] 본 발명의 고체전해질 복합체 모델을 부직포의 위치에 따라 두 가지로 나누어 보았다. 이는 도 1에 나타난 모식도를 보고 쉽게 이해할 수 있다.

[0128] 이하, 각각의 구현예에 따른 제조방법을 구체적으로 제시한다.

[0130] **모델 1) 고체전해질 복합체 (고체전해질/부직포/고체전해질)**

[0131] 부직포의 양면에 고체전해질을 얇고 고르게 얹고 난 후, 압착(press)하여 고체전해질 복합체를 형성한다.

[0133] **모델 2) 고체전해질 복합체 (부직포/고체전해질/부직포)**

[0134] 모델 1) 과 다르게, 부직포 사이에 고체전해질을 얇고 고르게 얻은 후, press하여 고체전해질 복합체를 형성한다. 모델 1)과 다른 장점으로는 free-standing 이라는 장점을 존재한다. 모델 1)은 구부릴 때 기존 펠렛보다 향상된 기계적 특성을 가지고는 있지만, 모델 2)에서는 더욱 향상되어 구부릴 수 있는(bendable) 특성을 가질 수 있다. 후술할 도 2을 통하여 쉽게 이해할 수 있다.

[0135] 모델 1) 과 모델 2)의 성능 차이는 '도5'을 참고하면 거의 없다고 볼 수 있기 때문에, 목적에 따라 모델 1), 모델 2) 또는 또 다른 모델을 적용하여 사용할 수 있다.

[0136] 전고체전지는 고체전해질의 구조, 구체적으로 mono-layer 또는 bi-layer의 여부에 따라 성능이 확연히 차이가 날 수 있다. 이는, 고체전해질이 전술한 복합체의 형태인 경우에도 적용할 수 있다.

[0137] 구체적으로, 상기 모델 1) 및 상기 모델 2)를 형성할 때 고체전해질로서 각각 다른 물질을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 모델 1)에서는 부직포의 한쪽 면을 LPS ($75Li_2S$-25P2S5), 다른면을 LGPS ($Li_{10}GeP_2S_{12}$)을 고르게 편 뒤 압착(press)하여 제조할 수 있다. 이와 마찬가지로, 모델 2)에서는 부직포의 한쪽 면에 고체전해질

을 얇고 고르게 편다. 이렇게 각각의 고체전해질이 얹혀진 부직포를 압착(press)하여 고체전해질 복합체를 형성하는 과정이다.

[0138] 이와 같이, 서로 다른 고체전해질(LPS, LGPS)등을 이용하는 경우, 상기 부직포 내에서 bi-layer구조의 고체전해질층이 형성된다. 상기 언급된 Mono-layer에 비하여 bi-layer 구조의 고체전해질층이 더 높은 성능(performance)이 기대되며, 이는 이온전도도가 더 높은 LGPS를 사용할 경우, 방전용량(rate capability)의 측면에서 더욱 향상된 특성을 보일 수 있기 때문이다.

[0139] 즉, bi-layer구조의 고체전해질의 개념을 본 발명의 일 구현예에 따른 고체전해질 복합체에 적용하여, 모델 1)과 2)로 실제 제조할 경우, 더욱 향상된 결과를 기대할 수 있으며, 그 제조를 위한 공정 및 실험예를 자세히 설명하기로 한다.

[0141] 도 1은 단순한 압착 공정을 통해 고체전해질 복합체를 제조하는 일련의 과정을 도식화한 것이며, 이와 동일한 과정에 의해 펠릿의 형태로 실시예 1의 고체전해질 복합체를 제조하였다.

[0142] 우선, 상기 준비된 부직포 위에, 스페출라(spatula)를 이용하여 상기 $75Li_2S$-$25P_2S_5$ 30 mg을 고르게 도포하였다.

[0143] 상기 $75Li_2S$-$25P_2S_5$ 이 고르게 도포된 부직포에 대해, manual press 기기를 사용하여 상온 및 아르곤(Ar) 분위기(glove box)의 조건에서 50 내지 1000 MPa의 압력으로 압착해주어, 고체전해질 복합체 펠릿을 수득할 수 있었다.

[0146] **(실시예 2) 본 발명의 일 구현예에 따른 전고체전지의 제작**

[0148] $Li_4Ti_5O_{12}$(이하, LTO)의 음극 및 $LiTiS_2$(이하, LTS)의 양극을 사용하고, 고체전해질 복합체를 포함하는 전고체전지를 제작하였다.

[0149] 고체전해질의 각 일면에 LTS 전극 파우더 10.0 mg(LTS 3.2 mg, 고체전해질 6.5mg, 도전재 0.3mg을 포함하는 것임) 및 LTO 전극 파우더 15.2 mg(LTO 5.0mg, 고체전해질 10.1 mg, 도전재 0.1mg)을 얹은 뒤, manual press 기기를 사용하여 상온 및 아르곤(Ar) 분위기(glove box)의 조건에서 360MPa의 압력으로 압착하여, 전고체전지를 얻을 수 있었다.

[0150] 이때, 상기 고체전해질 복합체로는 상기 실시예 1 에서 제조한 고체전해질 복합체 펠릿을 사용하였으며, 그 결과 제조된 전고체전지는 실시예 2 라 한다. 각 실험예의 실험 목적에 따라, 상기 고체전해질 복합체 펠릿은 상기 모델 1 및 2의 형태로 제조하여 사용하였다.

[0152] **(비교예 1) 다공성 고분자막을 포함하지 않는 고체전해질의 제조**

[0154] **(1) 단순한 압착 공정을 통해 제조된 150 mg의 고체전해질 펠릿**

[0155] 부직포를 사용하지 않고, $75Li_2S$-$25P_2S_5$ 를 150 mg 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1의 (1)과 모두 동일한 과정에 의하여 펠릿의 형태로 고체전해질을 제조하였다.

[0157] **(2) 단순한 압착 공정을 통해 제조된 100 mg의 고체전해질 펠릿**

[0158] $75Li_2S$-$25P_2S_5$ 를 100 mg사용한 것을 제외하고, 상기 비교예 1의 (1)과 모두 동일한 과정에 의하여 펠릿의 형태로 고체전해질을 제조하였다.

[0160] **(3) 단순한 압착 공정을 통해 제조된 50 ㎎의 고체전해질 펠릿**

[0161] $75Li_2S$-$25P_2S_5$를 50 mg 사용한 것을 제외하고, 상기 비교예 1의 (1)과 모두 동일한 과정에 의하여 펠릿의 형태로 고체전해질을 제조하였다.

[0163] **(비교예 2) 비교예1의 (1)를 포함하는 전고체전지의 제조**

[0165] 상기 비교예1의 (1)에서 제조된 고체전해질 펠릿을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 모두 동일한 과정에 의하여 전고체전지를 제조하였다.

[0167] **(시험예 1) 물리적 특성 평가**

[0169] 고체전해질 복합체의 물리적 특성을 평가하기 위하여, 상기의 각 실시예 및 비교예의 펠릿 형태가 안정적으로 유지되는지 여부를 확인하였다.

[0170] 우선, 상기 실시예 1에 따른 고분자막을 자른 뒤, 그 단면의 외관 사진 및 SEM 사진을 관찰하였으며, 이를 도 2으로 나타내다.

[0171] 보다 구체적으로, 상기 고분자막을 이용하여 제조된 펠릿의 안정성을 확인하기 위하여, 실시예 1 및 비교예 1의 외관을 대비해보았다. 도 3는, 이를 확인할 수 있는 외관 사진이며, 구체적으로 (a)는 상기 비교예 1의 (1) 내지 (3)에 따른 것이고, (b) 및 (c)는 모두 상기 실시예 1의 공정 (1)에 따라 제조된 것으로서, 각각 모델 1 및 2에 따른 것이다.

[0172] 상기 도 3의 (a)에 의하면, 비교예 1의 (1) 내지 (3)에서는, 압착 과정에서 이미 펠릿의 깨짐 현상이 발생하여, 사실상 펠릿의 형태로 고체전해질을 제조할 수 없는 것으로 확인된다.

[0173] 그에 반면, 상기 도 3의 (b) 및 (c)에 의하면, 상기 실시예 1에 따라 제조된 고체전해질 펠릿들의 경우, 펠릿의 형태로 고체전해질 복합체를 제조한 뒤, 그 형태가 계속하여 온전히 유지되는 것으로 확인된다.

[0174] 이로써, 본 발명의 일 구현예에 따른 고체전해질 복합체는, 종래의 고체전해질에 비하여 기계적 물성이 향상된 것임을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 고체전해질 복합체의 제조방법은, 상기와 같은 우수한 물성의 고체전해질 복합체를 제조하는 방법인 것으로 평가할 수 있다.

[0176] **(시험예 2) EIS(electrochemical impedance spectroscopy) 분석**

[0178] 고체전해질 복합체의 전기화학적 특성, 특히 저항 특성을 평가하기 위하여, 상기 실시예 2 및 비교예 2로 제작된 전고체전지에 대한 EIS(electrochemical impedance spectroscopy) 분석을 실시하였다.

[0179] 상기 EIS 분석은 Ivium stat 기기를 사용하여, 360 Mpa으로 압착(press)된 조건으로, 광구병에 밀폐되어 일반 대기에서 30 ℃ 오븐에 보관한 상태로 측정된 것이며, 도 4는 그 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0180] 상기 도5에 따르면, 실시예 2 에 따른 전고체전지의 저항(resistance)가 비교예2에 따른 전고체전지에 비하여 크게 감소된 것으로 확인된다.

[0181] 이로써, 본 발명의 일 구현예에 따른 고체전해질 복합체를 적용한 전고체전지는, 종래의 고체전해질을 적용한 것에 비하여 저항 특성이 개선된 것임을 알 수 있다. 이는, 다공성 고분자막을 사용함으로써 고체전해질의 양을 줄인 것에 기인하여, 전고체전지 내 고체전해질 층의 저항이 감소한 것으로 평가할 수 있다.

[0183] (시험예 3) 사이클 성능 분석

[0185] 고체전해질 복합체의 전기화학적 특성, 특히 사이클 특성을 평가하기 위하여, 상기 실시예 2 및 비교예 2로 제작된 전고체전지에 대한 사이클 성능 분석을 실시하였다.

[0186] 상기 사이클 성능 분석은 충방전 기기를 사용하여, 0.0-1.5 V의 전압범위에서 전고체전지의 C-rate에 따른 용량-전압곡선 및 다양한 전류조건에서의 사이클 성능을 분석한 것이다.

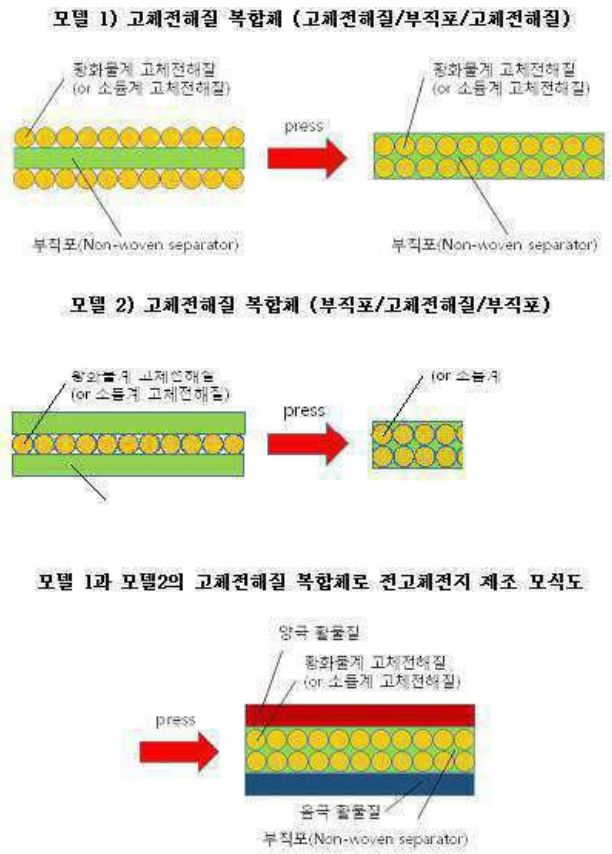
[0187] 도 5는 상기의 분석 결과를 나타낸 것이며, 여기서 2.19 mA/cm^2 이상의 고전류인 경우를 비교해보면, 상기 실시예 2 에 따른 전고체전지는 비교예에 비하여 용량 저하의 폭이 더 작은 것으로 확인된다.

[0188] 이로써, 본 발명의 일 구현예에 따른 고체전해질 복합체를 적용한 전고체전지는, 종래의 고체전해질을 적용한 것에 비하여, 특히 고전류에서의 사이클 특성이 안정적인 것을 알 수 있다. 이는, 상기 시험예2에서 확인한 것과 같이 전고체전지 내 고체전해질 층의 저항이 감소한 것에 기인하는 것이며, 보다 근본적으로는 다공성 고분자막을 사용함으로써 고체전해질의 양을 줄인 데 따른 것으로 평가할 수 있다,

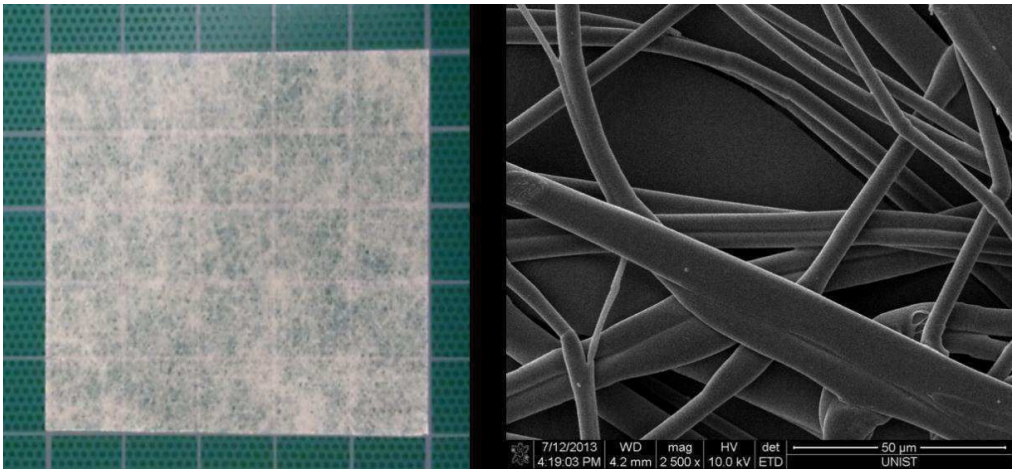
[0190] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

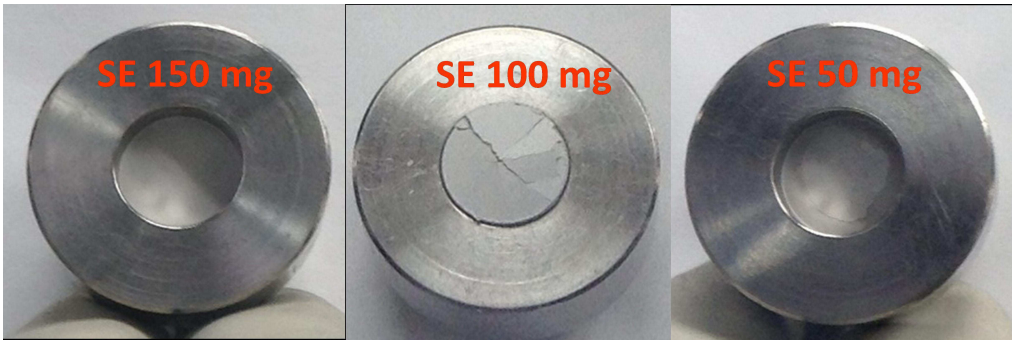
도면1


모델 1) 고체전해질 복합체 (고체전해질/부직포/고체전해질)
황화물계 고체전해질
(or 소듐계 고체전해질)
press
황화물계 고체전해질
(or 소듐계 고체전해질)
부직포(Non-woven separator)
부직포(Non-woven separator)
모델 2) 고체전해질 복합체 (부직포/고체전해질/부직포)
(or 소듐계 고체전해질)
press
모델 1과 모델2의 고체전해질 복합체로 전고체전지 제조 모식도
양극 활물질
황화물계 고체전해질
(or 소듐계 고체전해질)
press
음극 활물질
부직포(Non-woven separator)

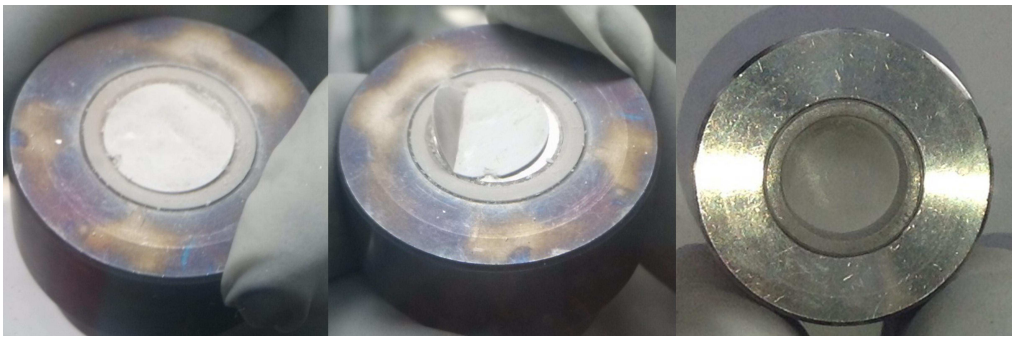
도면2


7/12/2013
4:19:03 PM
WD
4.2 mm
mag
2 500 x
HV
10.0 kV
det
ETD
50 µm
UNIST

도면3a

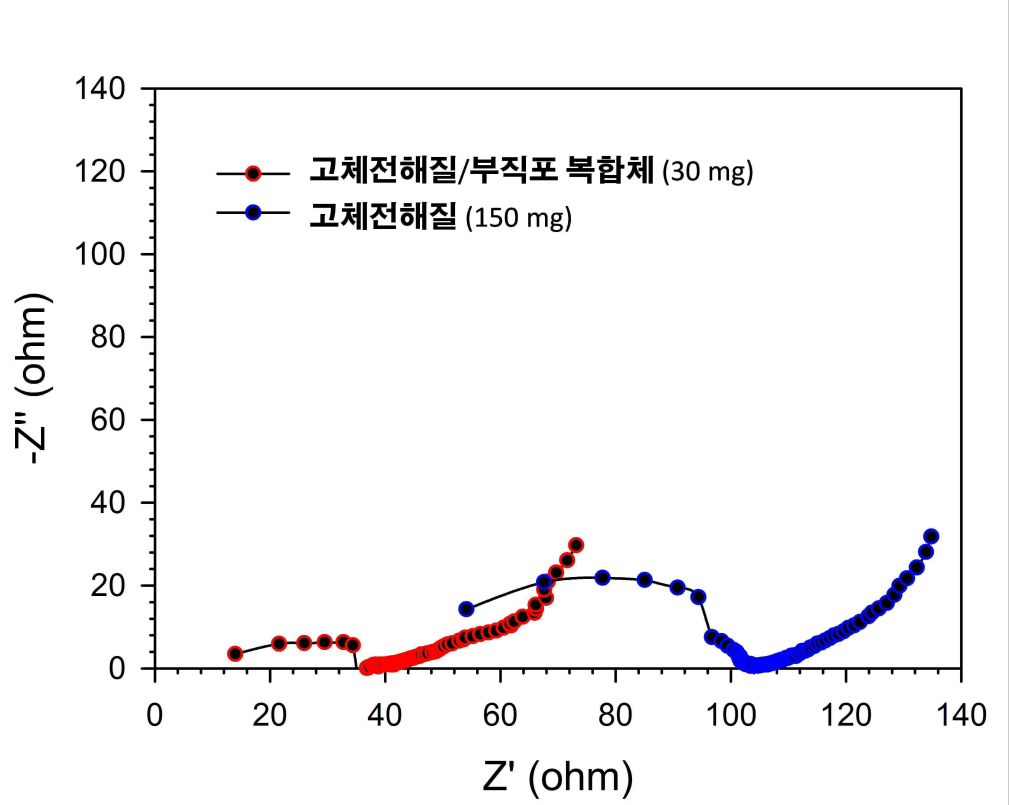


도면3b

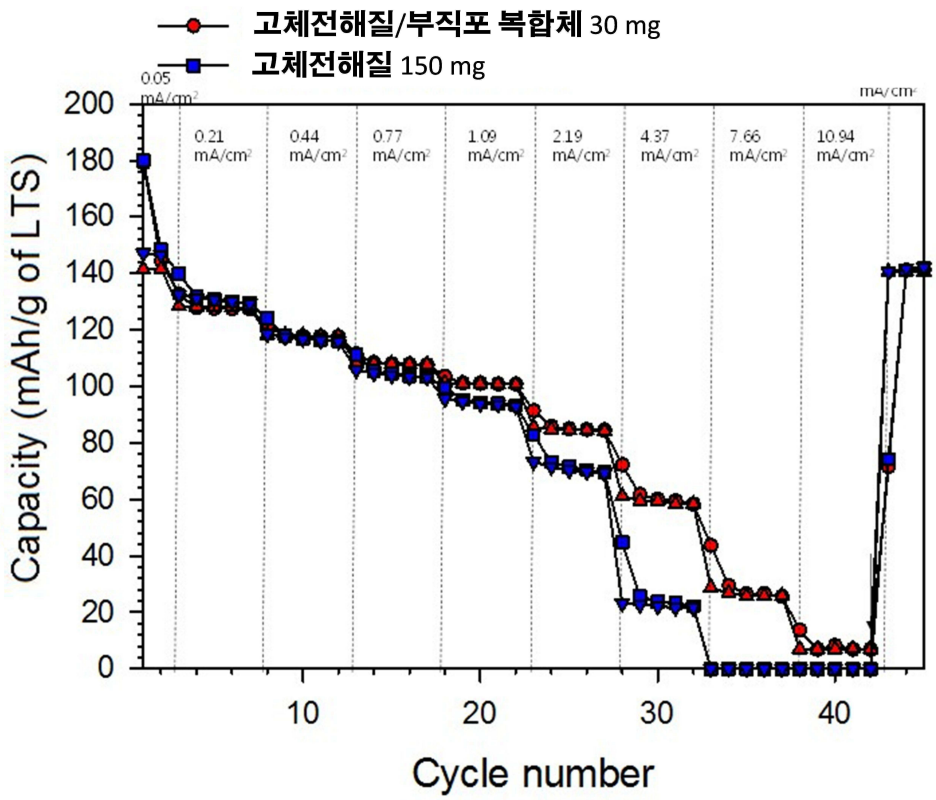


도면3c

도면4


고체전해질/부직포 복합체 (30 mg)
고체전해질 (150 mg)
-Z'' (ohm)
Z' (ohm)
0
20
40
60
80
100
120
140

도면5


고체전해질/부직포 복합체 30 mg
고체전해질 150 mg
0.05 mA/cm²
0.21 mA/cm²
0.44 mA/cm²
0.77 mA/cm²
1.09 mA/cm²
2.19 mA/cm²
4.37 mA/cm²
7.66 mA/cm²
10.94 mA/cm²
Capacity (mAh/g of LTS)
Cycle number