



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0133861
(43) 공개일자 2016년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01M 10/0562</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01) (52) CPC특허분류 <i>H01M 10/0562</i> (2013.01) <i>H01M 10/052</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2015-0066931 (22) 출원일자 2015년05월13일 심사청구일자 2015년05월13일	(71) 출원인 울산과학기술원 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (72) 발명자 김영식 울산 울주군 범서읍 점촌4길 77, 202동 304호 (한 신아파트) (74) 대리인 유미특허법인
--	---

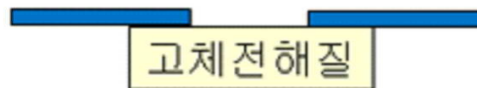
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 대면적 고체 전해질, 및 이를 포함하는 대면적 이차 전지

(57) 요약

대면적 고체 전해질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 대면적 이차 전지에 관한 것으로, 구체적으로는, 기재; 상기 기재 내 위치하는 복수의 개구부; 및 상기 복수의 개구부에 각각 위치하는 복수의 고체 전해질;을 포함하는, 대면적 고체 전해질. 이의 제조 방법, 이를 포함하는 대면적 이차 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0071 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2014R1A2A1A11052110

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(중견연구자지원사업)

연구과제명 폐건전지에서 리튬 재활용 전기화학 공정 셀 개발

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.11.01 ~ 2015.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

기재;

상기 기재 내 위치하는 복수의 개구부; 및

상기 복수의 개구부에 각각 위치하는 복수의 고체 전해질;을 포함하는,
대면적 고체 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복수의 개구부에 각각 위치하는 복수의 고체 전해질; 상에 위치하여, 상기 복수의 고체 전해질을 상기 기재와 접합시키는 접합 필름;을 더 포함하는,

대면적 고체 전해질.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 접합 필름은,

폴리에스터(polyester)계 고분자, 접착성 고분자, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 고분자를 포함하는 것인,

대면적 고체 전해질.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 폴리에스터(polyester)계 고분자는,

폴리에틸렌(polyethylene), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 오리엔티드 폴리프로필렌(oriented polypropylene, OPP), 나일론(nylon), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것인,

대면적 고체 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 복수의 고체 전해질은 각각,

나시콘(Na superionic conductor, NASICON), 리시콘 (Li superionic conductor, LISICON), 비정질 이온 전도성 물질, 세라믹 이온 전도성 물질, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것인,

대면적 고체 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 기재는,
금속을 포함하는 라미네이트 필름(laminate film)인,
대면적 고체 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 복수의 고체 전해질 각각의 크기는,
상기 복수의 개구부 각각의 크기보다 큰 것인,
대면적 고체 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 복수의 고체 전해질의 평균 면적은,
0.785 내지 100 cm^2 인,
대면적 고체 전해질.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 기재의 면적은,
20.25 내지 1156 cm^2 인,
대면적 고체 전해질.

청구항 10

기재 및 복수의 고체 전해질을 접합시키는 단계;를 포함하고,
상기 기재 내 복수의 개구부가 위치하며, 상기 복수의 개구부에 각각 상기 고체 전해질을 접합시키는 것인,
대면적 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,
기재 및 복수의 고체 전해질을 접합시키는 단계;는,

접합 필름을 사용하여 상기 복수의 고체 전해질을 상기 기재와 접합시키는 것인,
대면적 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,
상기 접합 필름은,
폴리에스터(polyester)계 고분자, 접착성 고분자, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나 이상
의 고분자를 포함하는 것인,
대면적 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,
상기 기재는,
금속을 포함하는 라미네이트 필름(laminate film)인,
대면적 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 14

양극 집전체를 포함하는 양극부;
기재, 상기 기재 내 위치하는 복수의 개구부, 및 상기 복수의 개구부에 각각 위치하는 복수의 고체 전해질을 포
함하고, 상기 양극부 일면에 접하는, 대면적 고체 전해질;
상기 대면적 고체 전해질의 타면에 접하는 분리막; 및
액체 전해질, 상기 액체 전해질에 함침된 음극 집전체를 포함하고, 상기 분리막의 타면에 접하는, 음극부;를 포
함하는,
대면적 이차 전지.

청구항 15

제14항에 있어서,
상기 대면적 고체 전해질, 상기 분리막, 상기 음극부는 파우치(pouch) 내 구비되며, 상기 양극부는 외부에 노출
된 형태인,
대면적 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

대면적 고체 전해질, 및 이를 포함하는 대면적 이차 전지에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 일반적으로 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것을 의미한다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 금속(예를 들면, 리튬, 나트륨, 마그네슘 등) 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다.
- [0003] 이러한 이차 전지로는, 액체 전해질(예를 들면, 유기 전해액 또는 폴리머 전해액)을 충전시켜 제조된 전지가 일반적이다. 그러나, 상기 액체 전해질로 인하여 폭발 또는 발화와 관련된 안전성의 문제가 지속적으로 발생되고 있다.
- [0004] 이를 해결하는 방법 중 하나로, 상기 액체 전해질을 대신하여 고체 전해질을 사용하는 방법을 고려할 수 있으나, 이러한 고체 전해질을 대면적으로 제조하는 것이 어려워, 최근 급증하는 중·대형 전지 또는 플렉서블 중·대형 전지 또는 플렉서블 전지의 요구에 부합하지 못하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 전술한 문제점을 해소하기 위하여, 본 발명자들은 대면적 기판에 복수의 고체 전해질을 접합시켜, 대면적으로 형성된 고체 전해질을 제공하고자 한다. 이에 대한 구체적인 내용은 다음과 같다.
- [0006] 본 발명의 일 구현예에서는, 기재; 상기 기재 내 위치하는 복수의 개구부; 및 상기 복수의 개구부에 각각 위치하는 복수의 고체 전해질;을 포함하는, 대면적 고체 전해질을 제공할 수 있다.
- [0007] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 대면적 고체 전해질의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기 대면적 고체 전해질을 포함하는 대면적 이차 전지를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 구현예에서는, 기재; 상기 기재 내 위치하는 복수의 개구부; 및 상기 복수의 개구부에 각각 위치하는 복수의 고체 전해질;을 포함하는, 대면적 고체 전해질을 제공한다.
- [0010] 구체적으로, 상기 대면적 고체 전해질은, 상기 복수의 개구부에 각각 위치하는 복수의 고체 전해질; 상에 위치하여, 상기 복수의 고체 전해질을 상기 기재와 접합시키는 접합 필름;을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0011] 이때, 상기 접합 필름은, 폴리에스터(polyester)계 고분자, 접착성 고분자, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 고분자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0012] 특히, 상기 폴리에스터(polyester)계 고분자는, 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 오리엔티드 폴리프로필렌(oriented polypropylene, OPP), 나일론(nylon), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0013] 한편, 상기 복수의 고체 전해질은 각각, 나시콘(Na superionic conductor, NASICON), 리시콘(Li superionic conductor, LISICON), 비정질 이온 전도성 물질, 세라믹 이온 전도성 물질, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0014] 또한, 상기 기재는, 금속을 포함하는 라미네이트 필름(laminate film)일 수 있다.
- [0015] 상기 복수의 고체 전해질 각각의 크기는, 상기 복수의 개구부 각각의 크기보다 큰 것일 수 있다.
- [0016] 상기 복수의 고체 전해질의 평균 면적은, 0.785 내지 100 cm^2 일 수 있다.
- [0017] 상기 기재의 면적은, 20.25 내지 1156 cm^2 일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 기재 및 복수의 고체 전해질을 접합시키는 단계;를 포함하고, 상기 기재 내

복수의 개구부가 위치하며, 상기 복수의 개구부에 각각 상기 고체 전해질을 접합시키는 것인, 대면적 고체 전해질의 제조 방법을 제공한다.

[0019] 구체적으로, 기재 및 복수의 고체 전해질을 접합시키는 단계;는, 접합 필름을 사용하여 상기 복수의 고체 전해질을 상기 기재와 접합시키는 것일 수 있다.

[0020] 상기 접합 필름은, 폴리에스터(polyester)계 고분자, 접착성 고분자, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 고분자를 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 상기 기재는, 알루미늄(Al)층을 포함하는 라미네이트 필름(laminate film)일 수 있다.

[0022] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극 집전체를 포함하는 양극부; 기재, 상기 기재 내 위치하는 복수의 개구부, 및 상기 복수의 개구부에 각각 위치하는 복수의 고체 전해질을 포함하고, 상기 양극부 일면에 접하는, 대면적 고체 전해질; 상기 대면적 고체 전해질의 타면에 접하는 분리막; 및 액체 전해질, 상기 액체 전해질에 함침된 음극 집전체를 포함하고, 상기 분리막의 타면에 접하는, 음극부;를 포함하는, 대면적 이차 전지를 제공한다.

[0023] 구체적으로, 상기 대면적 고체 전해질, 상기 분리막, 상기 음극부는 파우치(pouch) 내 구비되며, 상기 양극부는 외부에 노출된 형태일 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 일 구현예에서는, 대면적 기판에 복수의 고체 전해질을 접합된 의하여, 일반적으로 알려진 고체 전해질에 비하여 넓은 면적 및 향상된 유연성을 가진, 대면적 고체 전해질을 제공할 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 비교적 단순한 방법에 의하여 상기 대면적 고체 전해질을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

[0026] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기 대면적 고체 전해질을 포함함에 따라, 일반적으로 알려진 이차 전지에 비하여 중·대형화되고, 플렉서블(flexible) 특성을 지닌, 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1 및 2는 각각, 본 발명의 일 구현예에 따른 대면적 고체 전해질에 포함된 기재를 예시한 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 구현예에 따른 대면적 고체 전해질의 일부를 측면에서 바라본 모습을 개략적으로 도시한 것이다.

도 4 및 5는 각각, 본 발명의 일 구현예에 따른 대면적 고체 전해질의 일부를 측면에서 바라본 모습을 개략적으로 도시한 것이다.

도 6는, 본 발명의 일 구현예에 따른 대면적 고체 전해질의 일부를 위에서 바라본 모습을 개략적으로 도시한 것이다.

도 7는, 본 발명의 일 구현예에 따른 대면적 고체 전해질에 포함될 수 있는 기재의 구조를 개략적으로 도시한 것이다.

도 8 및 9은, 본 발명의 일 구현예에 따른 대면적 이차 전지의 가능한 형태들을 각각 개략적으로 도시한 것이다.

도 10은, 본 발명의 일 제조예 및 일 실시예에 따른 각 고체 전해질에 대해, 전기화학적 특성을 평가한 결과를 나타낸 것이다.

도 11는, 본 발명의 일 제조예 및 일 실시예에 따른 각 고체 전해질에 대해, 결정 구조를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 12은, 본 발명의 일 제조예에 따른 이차 전지에 대해, 유연성을 평가한 결과를 도식화한 것이다.

도 13 및 도 14는, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지에 대해, 유연성을 평가한 결과를 각각 도식화한 것이다.

도 15은, 본 발명의 일 제조에 및 일 실시예에 따른 각 이차 전지에 대해, 통전 전류를 측정된 결과를 나타낸 것이다.

도 16는, 본 발명의 일 제조에 및 일 실시예에 따른 각 이차 전지에 대해, 충방전 특성을 평가한 결과를 나타낸 것이다.

도 17는, 본 발명의 일 제조에 및 일 실시예에 따른 각 이차 전지에 대해, 수명 특성을 평가한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 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.
- [0029] 본 발명의 일 구현예에서는, 기재; 상기 기재 내 위치하는 복수의 개구부; 및 상기 복수의 개구부에 각각 위치하는 복수의 고체 전해질;을 포함하는, 대면적 고체 전해질을 제공한다.
- [0030] 구체적으로, 상기 기재에는 복수의 개구부가 형성되어 있으며, 도 1 및 2는 이처럼 복수의 개구부가 형성되어 있는 기재를 예시한 도면들이다. 상기 기재 내 복수의 개구부의 형태는 도 1에 도시된 바와 같이 원형일 수도 있고, 도 2에 도시된 바와 같이 정사각형의 형태일 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 한편, 상기 복수의 개구부에는 각각 상기 복수의 고체 전해질이 위치하게 된다. 이와 관련하여, 도 3은 상기 고체 전해질의 일부를 측면에서 바라본 모습을 개략적으로 도시한 것이다. 구체적으로, 도 3에는 상기 개구부 및 상기 고체 전해질이 각각 1개인 경우를 도시하였지만, 상기 대면적 고체 전해질은 상기 개구부 및 상기 고체 전해질이 각각 복수로 존재하는 것임을 참고하면, 상기 대면적 고체 전해질의 구조를 파악할 수 있다.
- [0032] 도 3에서, 기재 내 개구부가 위치하고, 기재의 후면에는 상기 개구부의 크기보다 큰 고체 전해질이 위치하며, 상기 개구부에 의해 상기 고체 전해질이 상기 기재의 전면에 노출되어 있다.
- [0033] 이를 참고하면, 상기 대면적 고체 전해질에서, 상기 복수의 개구부에 의해 상기 복수의 고체 전해질이 노출됨을 파악할 수 있다. 이처럼 상기 복수의 고체 전해질이 노출된 부위는, 특정 금속 이온이 선택적으로 통과되는 경로가 되며, 일반적으로 알려진 고체 전해질의 면적 보다 넓게 형성될 수 있는 것이다.
- [0034] 다시 말해, 상기 대면적 고체 전해질은, 상기 기재에 의해 상기 복수의 고체 전해질이 연결된 형태를 가지며, 상기 복수의 개구부로 노출된 상기 복수의 고체 전해질에 의해 특정 금속 이온이 선택적으로 통과될 수 있어, 일반적으로 알려진 고체 전해질에 비하여 넓은 면적 및 향상된 유연성을 가지기에 유리한 고체 전해질임을 알 수 있다. 나아가, 상기 대면적 고체 전해질은 중·대형 분야에 적용되기에 적합하고, 플렉서블(flexible) 특성을 구현할 수 있다고 평가된다.
- [0035] 구체적으로, 상기 대면적 고체 전해질은, 금속-공기(Metal-Air) 전지, 금속-물(Metal-Water) 전지, 해수 전지, 리튬 추출 전지 등의 전지 분야뿐만 아니라, 선박의 밸러스트(Ballast), 해수-담수화 시스템, 금속 추출 시스템 등의 다양한 중·대형 분야에 적용되어, 이들 분야의 상용화에 기여할 수 있다.
- [0036] 특히, 고체 전해질 그 자체만으로는 유연성을 향상시키는 데 한계가 있으나, 유연성을 가지는 기재에 의해 상기 복수의 고체 전해질이 연결된다면, 플렉서블(flexible) 특성을 구현할 수 있을 것이다.
- [0037] 이하, 상기 대면적 고체 전해질에 대하여 보다 자세히 설명하기로 한다,
- [0038] 우선, 상기 대면적 고체 전해질은, 상기 복수의 개구부에 각각 위치하는 복수의 고체 전해질; 상에 위치하여, 상기 복수의 고체 전해질을 상기 기재와 접합시키는 접합 필름;을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0039] 도 4 및 5는 각각, 상기 접합 필름이 더 포함된 대면적 고체 전해질의 일부를 측면에서 바라본 모습을 개략적으로 도시한 것이다. 또한, 도 6은, 상기 접합 필름이 더 포함된 대면적 고체 전해질의 일부를 위에서 바라본 모

습을 개략적으로 도시한 것이다.

- [0040] 구체적으로, 도 4 내지 6에는 상기 개구부 및 상기 고체 전해질이 각각 1개인 경우를 도시하였지만, 상기 대면적 고체 전해질은 상기 개구부 및 상기 고체 전해질이 각각 복수로 존재하는 것임을 참고하면, 상기 접합 필름이 더 포함된 대면적 고체 전해질의 구조를 파악할 수 있다.
- [0041] 도 4 내지 6을 참고하면, 상기 접합 필름이 상기 고체 전해질과 상기 기재를 접합시키는 형태는, 상기 접합 필름이 상기 고체 전해질의 일부를 덮도록 위치하면서 상기 기재와 접합시킬 수 있는 형태라면, 특별히 한정되지 않음을 알 수 있다. 구체적으로, 상기 접합 필름은 상기 기재의 일부 및 상기 고체 전해질의 일부를 동시에 덮도록 위치하며, 상기 접합 필름 내 개구부가 위치하여 상기 고체 전해질의 후면을 노출시키는 형태일 수 있다.
- [0042] 한편, 상기 접합 필름은, 폴리에스터(polyester)계 고분자, 접착성 고분자, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 고분자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0043] 이때, 상기 폴리에스터계 고분자는, 상기 대면적 고체 전해질 외부의 먼지 또는 오염 물질 등으로부터 보호하는 역할을 하며, 상기 접착성 고분자는 상기 복수의 고체 전해질을 상호 접합시키는 역할을 하는 것일 수 있다.
- [0044] 구체적으로, 상기 접합 필름은, 도 4에 도시한 바와 같이, 상기 폴리에스터계 고분자로 이루어진 필름 및 상기 접착성 고분자로 이루어진 필름이 적층 구조를 이룬 라미네이트 필름(laminate film)일 수 있다.
- [0045] 보다 구체적으로, 상기 폴리에스터(polyester)계 고분자는, 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 오리엔티드 폴리프로필렌(oriented polypropylene, OPP), 나일론(nylon), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 접착성 고분자는, 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 에틸렌 바이닐 아세테이트(ethylene vinyl acetate, EVA), 로노머(Lonomer), 및 이들이 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0047] 이와 달리, 상기 접합 필름은, 도 5에 도시한 바와 같이, 에폭시(epoxy)로만 이루어진 필름일 수 있다.
- [0048] 한편, 상기 복수의 고체 전해질의 경우, 특정 금속 이온(예를 들면, Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} 등)을 선택적으로 통과시키는 물질이라면 특별히 한정되지는 않는다. 특히, 상기 금속 이온을 선택적으로 통과시키는 속도가 빠르고, 수용액 및 유기 용액과의 계면이 안정하게 형성되는 물질일 수 있다.
- [0049] 예를 들면, 상기 복수의 고체 전해질은 각각, 나시콘(Na superionic conductor, NASICON), 리시콘(Li superionic conductor, LISICON), 비정질 이온 전도성 물질, 세라믹 이온 전도성 물질, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0050] 구체적으로, 상기 비정질 이온 전도성 물질의 예로는, 포스포러스-기반 글라스(phosphorus-based glass), 옥사이드-기반 글라스(oxide-based glass), 옥사이드/설파이드-기반 글라스(oxide/sulfide-based glass) 등을 들 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 세라믹 이온 전도성 물질의 예로는, 리튬 베타-알루미나(lithium beta-alumina), 소듐 베타-알루미나(sodium beta-alumina) 등을 들 수 있다.
- [0052] 보다 구체적으로, 상기 복수의 고체 전해질로 나시콘을 선택할 경우, 상기 대면적 고체 전해질의 이온 전도도가 더욱 향상될 수 있다.
- [0053] 다른 한편, 상기 대면적 고체 전해질은, 상기 접합 필름 및 상기 서로 이웃하는 고체 전해질을 동시에 덮도록 위치하는, 전도성 고분자막;을 더 포함하는 것일 수 있다. 이 경우, 상기 전도성 고분자막에 의하여 상기 대면적 고체 전해질의 전자 전도성이 향상될 수 있다.
- [0054] 상기 전도성 고분자막에 포함된 고분자는, 전도성을 가지는 고분자라면 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들면, 폴리아세틸렌(Polyacetylene), 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리아닐린(Polyaniline), 폴리페닐렌(PPS, polyphenylene sulfide), 폴리사이오벤(Polythiophene) 피닷게 폴리머(PEDOT) 및 이들의 조합 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

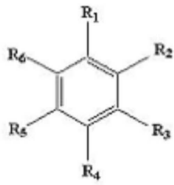
- [0055] 상기 기재의 경우, 대면적 고체 전해질 외부로부터 수분을 차단하는 역할을 하며, 유연성을 가지는 물질로 이루어진 것일 수 있다. 이를 위해, 상기 기재는, 금속을 포함하는 라미네이트 필름(laminate film)일 수 있다.
- [0056] 보다 구체적으로, 상기 기재는 도 7에 도시한 바와 같이, 폴리에스터계 고분자로 이루어진 필름, 금속을 포함하는 필름, 및 접착성 고분자로 이루어진 필름이 적층 구조를 이룬 라미네이트 필름(laminate film)일 수 있다.
- [0057] 이때, 상기 폴리에스터계 고분자는, 상기 대면적 고체 전해질 외부의 먼지 또는 오염 물질 등으로부터 보호하는 역할을 하며, 상기 접착성 고분자는 상기 복수의 고체 전해질을 상호 접합시키는 역할을 하는 것일 수 있다. 상기 폴리에스터계 고분자 및 상기 접착성 고분자의 각 종류에 관한 예시는 전술한 바와 같다.
- [0058] 상기 금속을 포함하는 필름에서, 상기 금속은 알루미늄(Al)일 수 있다. 상기 금속을 포함하는 필름은 대면적 고체 전해질 외부로부터 수분을 차단하는 역할을 하므로, 이와 동일한 역할을 하는 증착 필름, 폴리 비닐리덴 클로라이드(poly vinylidene chloride, PVDC), 에틸렌 바이닐 알코올(Ethylene vinyl alcohol, EVOH) 공압출 필름, 및 이들이 조합을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나의 필름으로 대체할 수도 있다.
- [0059] 앞서 언급한 바와 같이, 상기 복수의 고체 전해질 각각의 크기는, 상기 복수의 개구부 각각의 크기보다 큰 것일 수 있다. 이와 달리, 상기 복수의 고체 전해질 각각의 크기가 상기 복수의 개구부 각각의 크기보다 작다면, 상기 복수의 고체 전해질이 상기 기재에 접합되지 못하고 상기 복수의 개구부를 통해 이탈될 수 있다.
- [0060] 구체적으로, 상기 복수의 고체 전해질 각각의 크기는 1 내지 10 cm이고, 상기 복수의 개구부 각각의 크기는 0.6 내지 9cm일 수 있다.
- [0061] 이때, 상기 복수의 고체 전해질의 평균 면적은, 0.785 내지 100 cm^2 일 수 있다. 이는, 상기 대면적 고체 전해질 전체가 아닌, 상기 복수의 개구부에 각각 위치하는 고체 전해질 각각의 평균 면적을 의미한다. 상기 복수의 고체 전해질의 평균 면적은, 일반적으로 알려진 고체 전해질에 의해 달성될 수 있는 면적 범위에 해당되며, 고체 전해질 그 자체의 면적을 100 cm^2 을 초과하도록 제조하는 것이 어렵다고 알려져 있다.
- [0062] 그러나, 상기 대면적 고체 전해질의 경우, 이러한 복수의 고체 전해질이 상기 기재에 의해 상기 복수의 고체 전해질이 연결된 형태를 가지므로, 상기 기재를 대면적화함에 따라 실질적으로 100 cm^2 을 초과하는 면적을 가지는 고체 전해질을 구현할 수 있다.
- [0063] 보다 구체적으로, 상기 기재의 면적은 20.25 내지 1156 cm^2 일 수 있으며, 이러한 대면적 기재에 의해 복수의 고체 전해질이 연결되면, 실질적으로 상기 기재의 면적에 상응하는 고체 전해질의 효과를 얻을 수 있다. 상기 1156 cm^2 을 초과하는 면적을 형성하는 것에는 한계가 있으며, 상기 20.25 cm^2 미만의 면적은 일반적으로 알려진 고체 전해질에서도 달성될 수 있는 면적이므로, 상기 범위로 한정하는 바이다.
- [0064] 보다 더 구체적으로, 상기 기재의 면적은 100 내지 1156 cm^2 일 수 있으며, 이에 따라 실질적으로 100 cm^2 을 초과하는 면적을 가지는 고체 전해질을 구현할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 기재 및 복수의 고체 전해질을 접합시키는 단계;를 포함하고, 상기 기재 내 복수의 개구부가 위치하며, 상기 복수의 개구부에 각각 상기 고체 전해질을 접합시키는 것인, 대면적 고체 전해질의 제조 방법을 제공한다.
- [0066] 이는, 상기 기재 및 상기 복수의 고체 전해질을 접합시키는 단순한 방법에 의하여, 전술한 대면적 고체 전해질을 제조하는 방법에 해당되며, 후술되는 실시예를 통해 보다 명확히 이해될 수 있다.
- [0067] 구체적으로, 기재 및 복수의 고체 전해질을 접합시키는 단계;는, 접합 필름을 사용하여 상기 복수의 고체 전해질을 상기 기재와 접합시키는 것일 수 있다.
- [0068] 상기 접합은 열처리에 의해 수행될 수 있으며, 상기 열처리가 수행되는 온도 범위는 150 내지 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 일 수 있고, 상기 열처리의 수행 시간은 1 내지 30 분일 수 있다.

- [0069] 한편, 상기 접합 필름은, 폴리에스터(polyester)계 고분자, 접착성 고분자, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 고분자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0070] 또한, 상기 기재는, 알루미늄(Al)층을 포함하는 라미네이트 필름(laminate film)일 수 있다.
- [0071] 상기 기재, 상기 기재 내 위치하는 개구부, 상기 복수의 고체 전해질, 상기 접합 필름, 이들을 포함하는 상기 대면적 고체 전해질에 관한 자세한 설명은 전술한 바와 같아 생략한다.
- [0072] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극 집전체를 포함하는 양극부; 기재, 상기 기재 내 위치하는 복수의 개구부, 및 상기 복수의 개구부에 각각 위치하는 복수의 고체 전해질을 포함하고, 상기 양극부 일면에 접하는, 대면적 고체 전해질; 상기 대면적 고체 전해질의 타면에 접하는 분리막; 및 액체 전해질, 상기 액체 전해질에 함침된 음극 집전체를 포함하고, 상기 분리막의 타면에 접하는, 음극부;를 포함하는, 대면적 이차 전지를 제공한다.
- [0073] 이는, 전술한 대면적 고체 전해질을 포함함에 따라, 일반적으로 알려진 이차 전지에 비하여 중·대형화되고, 플렉서블(flexible) 특성을 지닌 이차 전지에 해당된다.
- [0074] 구체적으로, 상기 대면적 고체 전해질, 상기 분리막, 상기 음극부는 파우치(pouch) 내 구비되며, 상기 양극부는 외부에 노출된 형태일 수 있다. 이러한 대면적 이차 전지의 형태를 개략적으로 도시한 것이 도 8이며, 후술되는 실시예를 통해 상기 대면적 이차 전지의 구조 및 그 제조 방법을 보다 명확히 이해할 수 있다.
- [0075] 한편, 상기 대면적 이차 전지는, 도 9에 도시한 바와 같이, 상기 대면적 고체 전해질, 상기 분리막, 상기 양극부를 각각 복수로 구비하는 형태일 수도 있다.
- [0076] 이하에서는, 상기 대면적 고체 전해질을 제외한, 상기 이차 전지에 포함되는 각 구성에 관하여 설명한다.
- [0077] 상기 음극부는 유기 전해질을 포함할 수 있으며, 상기 음극부 내 유기 전해질은, 비수성 유기 용매 및/또는 나트륨염을 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0079] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME), 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산은 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [0080] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0081] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [0082] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 상기 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 약 1:1 내지 약 30:1의 부피비로 혼합될 수

있다.

[0083] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0084] [화학식 1]



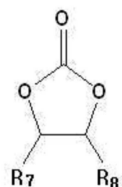
[0085]

[0086] 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁ 내지 C₁₀의 알킬기, C₁ 내지 C₁₀의 할로알킬기 또는 이들의 조합이다.

[0087] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 1,2-디플루오로톨루엔, 1,3-디플루오로톨루엔, 1,4-디플루오로톨루엔, 1,2,3-트리플루오로톨루엔, 1,2,4-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 1,2-디클로로톨루엔, 1,3-디클로로톨루엔, 1,4-디클로로톨루엔, 1,2,3-트리클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 1,2-디아이오도톨루엔, 1,3-디아이오도톨루엔, 1,4-디아이오도톨루엔, 1,2,3-트리아이오도톨루엔, 1,2,4-트리아이오도톨루엔, 자일렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0088] 상기 비수성 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 2의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

[0089] [화학식 2]



[0090]

[0091] 상기 화학식 2에서, R₇ 및 R₈는 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 또는 C₁ 내지 C₅의 플루오로알킬기이며, 상기 R₇과 R₈중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 또는 C₁ 내지 C₅의 플루오로알킬기이다.

[0092] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 상기 비닐렌 카보네이트 또는 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 사용하는 경우 그 사용량을 적절하게 조절하여 수명을 향상시킬 수 있다.

[0093] 상기 나트륨염은 상기 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 나트륨 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 나트륨 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다.

[0094] 보다 구체적으로, 상기 나트륨염은 NaClO₄, NaPF₄, NaPF₆, NaAsF₆, NaTFSI, NaCF₃SO₃, Na[(C₂F₅)₃PF₃] (NaFAP), Na[B(C₂O₄)₂] (NaBOB), Na[N(SO₂F)₂] (NaFSI), Na Bet i (NaN[SO₂C₂F₅]₂) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0095] 상기 나트륨염의 농도는 0.001 내지 10M일 수 있으며, 보다 구체적으로, 0.1 내지 2.0M 범위 내일 수 있다. 나트륨염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 나트륨 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

- [0096] 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층은, 음극 활물질, 도전재, 및/또는 바인더를 포함하고, 상기 음극 활물질은 유기물계, 합금계, 탄소계 재료 나트륨 인터칼레이션 물질, 및/또는 리튬 인터칼레이션 물질을 포함할 수 있다.
- [0097] 상기 유기물계 재료는 $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6/\text{C}$ 복합체(compiste), NaHBDC-carboxylate, poly(acetylene), poly(pyrrole)-poly(thiophene), poly(aniline), poly(acryloxy)TEMPO, poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone-3,6-methylene), poly(dimercaptothiadiazole), n-type 유기물계(niline/o-nitroaniline, disodium terephthalate, aromatic dialdehyde, terephthalaldehyde, 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA), poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-ylmethacrylate) (PTMA)), 또는 이들의 파생물이나 조합일 수 있다. 보다 구체적으로 disodium terephthalate일 수 있다.
- [0098] 상기 합금계 재료는 Cr_2O_3 , CoO , Co_3O_4 , CuO , CuO/C , P, Si, Sn, Bi, SiO_2 , Sb_2O_4 , Si/C , Sn/C , Sb/C 복합체(composite), SnSb/C 복합체(composite), $\text{SnO}_2/\text{graphene}$ 복합체(composite) 비정질(amorphous) P/C 복합체(composite), Ni_3S_2 또는 이들의 조합이 될 수 있다. 보다 구체적으로 Sn/C 일 수 있다.
- [0099] 상기 탄소계 재료는 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본, 하드카본, 페트로늄 코크(petroleum coke, NaC 30); 피롤화 글루코스 및 탄소 마이크로스피어(pyrolyzed glucose and carbon microspheres); 카본 블랙(carbon black); 리튬화 메조카본 마이크로비드(lithiated mesocarbon microbeads, MCMB); N-도핑된 탄소질 재료(N-doped carbonaceous materials); 탄소계 나노 와이어; 또는 중공성 나노 스피어(Carbon based hollow nanowires and hollow nanospheres); 또는 이들의 조합이 될 수 있다. 보다 구체적으로 하드카본일 수 있다.
- [0100] 상기 나트륨 인터칼레이션 물질은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, NaCo_2O_4 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_3O_4 , TiO_2 , 층상계 설파이드(예를 들어, TiS_2 , TaS_2 , MoS_2), 또는 이들의 조합이 될 수 있다. 보다 구체적으로 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 일 수 있다.
- [0101] 상기 리튬 인터칼레이션 물질은 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 및 $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{R}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiTO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); 및 LiFePO_4 .
- [0102] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.
- [0103] 상기 마그네슘 인터칼레이션 물질은 MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 등을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 MgCl_2 를 사용할 수 있다.

- [0104] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.
- [0105] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0106] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, vapor-grown carbon fiber (VGCF), 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0107] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0108] 상기 음극은 활물질, 바인더, 및 도전재를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0109] 상기 양극부 내 포함되는 상기 양극 집전체는 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 천, 탄소 펠트, 금속박막, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 보다 구체적으로 탄소 페이퍼일 수 있다. 탄소 페이퍼의 경우 나트륨 함유 용액 내 포함된 기타 금속 이온의 산화/환원 반응으로부터 발생할 수 있는 부산물을 최소화할 수 있다.
- [0110] 상기 양극 집전체 상에는 촉매층이 위치할 수 있다. 이로 인해 반응성을 보다 개선할 수 있다.
- [0111] 구체적인 예를 들어, 상기 촉매층 내 촉매는 산소 환원계 촉매(Oxygen reduction reaction)일 수 있다. 이의 구체적인 예로는, Pt, Pt계 합금 (예를 들어, Au-Pt, Pt₃Ni, Pd-Pt, CoPt₃, Fe₅₀Pt₅₀), Non-Pt계 화합물 (예를 들어, Fe-N₄, Co-N₄, Co-PPY, Cu on Ru, Mo_{4.2}Ru_{1.8}Se₈, WC+Ta, FePc/C, CoPc/C, CuFe-N/C), 비금속 재료 (Metal-free Materials, 예를 들어, N-Carbon, Graphene Oxide, g-C₃N₄, N-Graphene, Vulcan) 등이 있다.
- [0112] 상기 촉매는 산소 발생계 촉매(Oxygen evolution reaction)일 수 있다. 이의 구체적인 예로는, Pt, 금속 산화물 (예를 들어, Cobalt Oxides, CoO/OH, Co₃O₄, ruthenium blue dimer, Ru-Hbpp, mononuclear ruthenium complexes, Mn-corrole complexes) 등이 있다.
- [0113] 상기 촉매는 양 기능성 촉매(Bi-functional catalyst, OER과ORR 함께 촉진)일 수 있다. 이의 구체적인 예로는, Pt, Au, PtAu/C, 전이금속 산화물 (예를 들어, LaMnO₃, LaNiO₃, Co-Mn-O nanocrystalline spinel) 등이 있다.
- [0114] 상기 촉매는 염소 발생계 촉매(Cl₂ evolution reaction)일 수 있다. 이의 구체적인 예로는 TiO₂, DSA 등이 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0115] 상기 양극 집전체의 기공도의 범위는 1 nm 내지 250 μm 일 수 있다. 이러한 범위를 만족시키는 경우, 넓은 표면적을 가진 전극을 구성하여 보다 많은 전극반응을 유도할 수 있다.
- [0116] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0117] **제조예 1: 고체 전해질의 제조**
- [0118] 본 발명의 일 구현예에 따른 대면적 고체 전해질은, 기재; 상기 기재 내 위치하는 복수의 개구부; 및 상기 복수의 개구부에 각각 위치하는 복수의 고체 전해질;을 포함하는 것이며, 상기 복수의 고체 전해질을 상기 기재와

접합시키는 접합 필름;을 더 포함할 수 있다.

- [0119] 상기 대면적 고체 전해질을 제조하기에 앞서, 기재 내 개구부 및 고체 전해질이 각각 1개인 고체 전해질을 제조하였다.
- [0120] 구체적으로, 상기 기재로는 알루미늄(Al)을 포함하는 라미네이트 필름(laminate film)을 구입(두께 0.2 mm, 제품명: Blue Foil Lamination Roll, 구입처: Shiel Pack LLC)하여 사용하였고, 상기 접합 필름으로는 접착성 고분자를 포함하는 필름을 구입(두께 0.2 mm, 제품명: Laminating Pouch Film, 구입처: 카피어랜드㈜)하여 사용하였다. 또한, 상기 고체 전해질로는 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 조성의 고체 전해질을 제조(두께 1.6 mm)하여 사용하였다.
- [0121] 구체적으로, 상기 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 조성의 고체 전해질은 나시콘(Nasicon) 분말을 펠렛(pellet) 형태로 제작한 뒤 소결한 것이다. 보다 구체적으로, 상기 나시콘 분말은, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ZrO_2 및 SiO_2 (Aldrich-sigma, 99.9%)를 원료 물질로 하여, 170 °C에서 각각 건조한 뒤, 3.33:2.16:1의 중량비($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: ZrO_2 : SiO_2)로 혼합한 다음, 1100°C에서 하소하여 수득된 것이다. 또한, 상기 수득된 나시콘 분말 1.5 g에 2 ton의 압력을 인가하여 Ø 20mm의 펠렛 형태로 만든 뒤, 1280 °C에서 소결하였다.
- [0122] 한편, 상기 접합 필름은 가로 22 mm 및 세로 22 mm인 정사각형의 형태로 준비하고, 그 중심에 원형의 개구부(크기: 16 mm)를 1 개 형성시켰다.
- [0123] 상기 고체 전해질은 크기가 19 mm인 원형의 형태로 준비한 다음, 상기 고체 전해질의 일면에 상기 개구부가 형성된 접합 필름을 위치시키고, 180 °C의 열을 10분 동안 가하여 상기 접합 필름 및 상기 고체 전해질을 접합시켰다. 이때, 상기 상기 접합 필름 내 개구부의 중심 및 상기 고체 전해질의 중심이 일치하도록 하여 접합시켰다.
- [0124] 다른 한편, 상기 기재는 가로 45 mm 및 세로 45 mm인 정사각형의 형태로 준비하고, 그 중심에 원형의 개구부(크기: 16 mm)를 1 개 형성시켰다.
- [0125] 상기 접합 필름이 접합된 고체 전해질의 타면에 상기 개구부가 형성된 기재를 위치시키고, 180 °C의 열을 10 분 동안 가하여 상기 고체 전해질을 상기 기재와 접합시켰다. 이때, 상기 기재 내 개구부의 중심, 상기 접합 필름 내 개구부의 중심, 및 상기 고체 전해질의 중심이 모두 일치하도록 배치하였다.
- [0126] 결과적으로, 상기 접합 필름에 의해 기재와 접합된 형태의 고체 전해질(총 면적: 3.14cm^2 , 총 두께 2.0 mm)을 수득할 수 있었다.

[0127] 제조예 2: 제조예 1의 고체 전해질을 포함하는 이차 전지의 제작

- [0128] 한편, 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따른 대면적 이차 전지는, 양극 집전체를 포함하는 양극부; 상기 양극부 일면에 접하는 상기 대면적 고체 전해질; 상기 대면적 고체 전해질의 타면에 접하는 분리막; 및 액체 전해질, 상기 액체 전해질에 함침된 음극 집전체를 포함하고, 상기 분리막의 타면에 접하는, 음극부;를 포함하는 것이며, 상기 대면적 고체 전해질, 상기 분리막, 상기 음극부는 파우치(pouch) 내 구비되며, 상기 양극부는 외부에 노출된 형태일 수 있다.
- [0129] 상기 대면적 이차 전지를 제조하기에 앞서, 제조예 1의 고체 전해질을 포함하는 이차 전지를 제작하였다.
- [0130] 이를 위해, 상기 음극으로는 나트륨 소재의 음극을 구입(Na metal, 크기: 가로 5 mm 및 세로 5 mm, 구입처: Aldrich-sigma)하여 사용하고, 상기 분리막으로는 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 소재의 분리막을 구입(크기: Ø 20mm, 구입처: 웰코스)하여 사용하고, 상기 액체 전해질로는 트리에틸렌 글라이콜 디메틸 에터(Triethylene glycol dimethyl ether, TEGDME)를 구입(구입처: Aldrich-Sigma)하여 사용하고, 상기 양극 집전체로는, 타이타늄 메쉬(Titanium mesh)를 구입(크기: 가로 80 mm 및 세로 5 mm, 구입처: 우일금속)을 사용하였다.
- [0131] 보다 구체적으로, 제조예 1의 고체 전해질에서 기재가 위치하는 면 위에, 상기 음극을 위치시켰다. 그리고, 상기 음극 및 상기 고체 전해질의 사이에 상기 분리막을 삽입시켰다.
- [0132] 그 다음, 상기 고체 전해질, 상기 분리막, 및 상기 음극부가 파우치(pouch) 내 구비된 형태로 이차 전지를 제작하기 위해, 제조예 1에서 사용된 기재와 동일한 기재를 가로 45 mm 및 세로 45 mm인 정사각형의 형태로 준비하

고, 개구부는 형성시키지 않은 채, 상기 음극 위에 위치시켰다.

[0133] 이후, 상기 음극 위에 위치한 기재 및 상기 고체 전해질 사이에 상기 액체 전해질을 3 ml 주입하고, 상기 음극 위에 위치한 기재 및 상기 고체 전해질의 모든 면을 접합시킨 뒤, 상기 접합 필름의 개구부로 노출된 고체 전해질을 양극 집전체와 접합시켜, 파우치(pouch) 형태의 이차 전지로 제작하였다.

[0134] 실시예 1: 대면적 고체 전해질의 제조

[0135] 기재 내 개구부, 고체 전해질 및 접합 필름이 각각 6개인 점을 제외하고, 제조예 1과 동일한 공정을 통해 고체 전해질을 제조하였다.

[0136] 이를 위해, 상기 기재는 가로 80 mm 및 세로 55 mm인 직사각형의 형태로 준비하고, 그 중심에 원형의 개구부(크기: 16 mm)를 6 개 형성시켰다. 이때, 서로 인접하는 원형의 개구부 중심 사이의 거리는 25 mm가 되도록 하였다.

[0137] 한편, 상기 고체 전해질 및 상기 접합 필름은 제조예 1에서 사용된 것과 동일한 것으로, 각각 6개 준비하였다.

[0138] 상기 6개의 고체 전해질의 각 일면에 상기 개구부가 형성된 접합 필름 접합시킨 다음, 상기 기재 내 6개의 개구부에 각각 상기 접합 필름이 접합된 고체 전해질 6개를 각각 접합시켰다. 이때, 각각의 접합 공정은 제조예 1과 동일하게 진행하였다.

[0139] 결과적으로, 상기 접합 필름에 의해 기재와 접합된 형태(즉, 하나의 기재에, 6개의 고체 전해질이 연결된 형태)의 대면적 고체 전해질(총 면적: 44 cm^2 , 총 두께 2.0 mm)을 수득할 수 있었다.

[0140] 실시예 2: 대면적 이차 전지의 제작

[0141] 제조예 1 대신 실시예 1의 대면적 고체 전해질을 사용하였다는 점을 제외하고, 제조예 2와 동일한 공정을 통해 대면적 이차 전지를 제작하였다.

[0142] 이를 위해, 제조예 2와 동일한 재료들을 사용하되, 다음과 같이 대면적으로 제작하였다.

[0143] 상기 음극으로는 나트륨 소재의 음극을 구입(Na metal, 크기: 가로 5 mm 및 세로 5 mm, 구입처: Aldrich-sigma)하여 사용하고, 상기 분리막으로는 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 소재의 분리막을 구입(크기: $\varnothing$ 20mm, 구입처: 웰코스)하여 사용하고, 상기 액체 전해질로는 트리에틸렌 글라이콜 디메틸 에터(Triethylene glycol dimethyl ether, TEGDME)를 구입(구입처: Aldrich-Sigma)하여 사용하고, 상기 양극 집전체로는, 타이타늄 메쉬(Titanium mesh)를 구입(크기: 가로 80 mm 및 세로 5 mm, 구입처: 우일금속)을 사용하였다.

[0144] 보다 구체적으로, 제조예 1의 고체 전해질에서 기재가 위치하는 면 위에, 상기 음극을 위치시켰다. 그리고, 상기 음극 및 상기 고체 전해질의 사이에 상기 분리막을 삽입시켰다.

[0145] 그 다음, 상기 대면적 고체 전해질, 상기 분리막, 및 상기 음극부가 파우치(pouch) 내 구비된 형태로 이차 전지를 제작하기 위해, 제조예 1에서 사용된 기재와 동일한 기재를 가로 80 mm 및 세로 55 mm인 직사각형의 형태로 준비하고, 개구부는 형성시키지 않은 채, 상기 음극 위에 위치시켰다.

[0146] 이후, 상기 음극 위에 위치한 기재 및 상기 고체 전해질 사이에 상기 액체 전해질을 3 ml 주입하고, 상기 음극 위에 위치한 기재 및 상기 고체 전해질의 모든 면을 접합시킨 뒤, 상기 접합 필름의 개구부로 노출된 고체 전해질을 양극 집전체와 접합시켜, 파우치(pouch) 형태의 이차 전지로 제작하였다.

[0147] 평가예 1: 제조예 1 및 실시예 1의 특성 평가

[0148] (1) 전기화학적 특성 평가

[0149] 제조예 1의 고체 전해질 및 실시예 1의 대면적 고체 전해질에 대해, 임피던스 기기(원아테크㈜, SP1)를 사용하여 10^{-1} 내지 10^6 Hz의 조건으로 복소 임피던스 측정법에 따라 저항을 측정하고, 그 결과를 도 8에 모두 나타내

었다.

- [0150] 복소 임피던스 측정법은 고체 전해질의 이온 전도도를 측정하는 가장 널리 이용되는 방법이며, 하기 식 1에 따른다.
- [0151] [식 1] $Z = a + jt = Z' + jZ''$ (식 1에서, a 및 Z' 는 Z 의 실수부, b 및 Z'' 는 Z 의 허수부)
- [0152] 상기 식 1에서, 임피던스(Z)는 저항(resistance)을 나타내는 실수 부분(Z') 및 리액턴스(reactance)로 나타내는 허수 부분(Z'')으로 나누어지며, 리액턴스는 다시 커패시턴스와 인덕턴스로 이루어진다. 도 10에는, 상기 식 1의 실수 부분(Z')이 x축으로 표시되고, 허수 부분(Z'')이 y축으로 표시되어 있다.
- [0153] 보다 구체적으로, 복소 임피던스 측정은 다음의 과정을 따른다. 제조예 시편 및 실시예 1의 각 양면에, 차단 전극(Pt를 스퍼터링하는 방법으로 코팅함)을 입혀 전지(셀, cell)을 제작하였다. 각각의 전지에, 0.1 내지 10^6 Hz)로 변화하는 교류 전압의 주파수를 인가하여, 복소 평면 상에 도 10의 임피던스 그래프를 얻을 수 있었다.
- [0154] 도 10에 따르면, 제조예 1 및 실시예 1의 임피던스 그래프가 일치하는 것을 파악할 수 있다. 이는, 제조예 1 및 실시예 1에서 사용된 고체 전해질의 조성이 동일하며, 그 개수만 상이하기 때문이다.
- [0155] 한편, 일반적으로 고체 전해질의 복소 임피던스를 측정하면, 높은 주파수 높은 주파수 영역에서는 고체 전해질을 통해 이온이 이동함에 따라 반원 형태의 그래프가 나타나고, 낮은 주파수 영역에서는 차단 전극에서 분극이 발생함에 따라 y축과 거의 평행한 형태의 그래프가 나타나는데, 이러한 경향은 도 10에서도 관찰할 수 있다.
- [0156] 이러한 복소 임피던스 그래프를 활용하여, 하기 식 2에 따라 고체 전해질의 이온 전도도를 계산할 수 있다.
- [0157] [식 2] $\sigma (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} = 1/(R_b \cdot A)$
- [0158] 구체적으로, 복소 임피던스 그래프의 반원이 x축과 만나는 교점으로부터 고체 전해질의 저항(R_b)을 구하고, 기존에 알고 있던 고체 전해질의 면적(A ; 차단 전극으로 Pt가 코팅된 면적) 및 두께(t)를 이용하여, 상기 식 2에 따라 고체 전해질의 이온 전도도(σ)를 계산할 수 있다.
- [0159] 도 10에 따르면 고체 전해질의 저항(R_b) 값은 약 100 Ω 이며, 실시예 1 및 제조예 1 모두 두께(t)는 1.9 mm 이고, 고체 전해질의 면적(A ; 차단 전극으로 Pt가 코팅된 면적)은 0.785 cm^2 이므로, 상기 식 2에 따라 이온 전도도(σ)는 $2.42 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 로 계산된다.
- [0160] 일반적으로 사용되는 고체 전해질인 NASICON(조성: $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$)의 이온 전도도가 상온에서 10^{-4} S/cm 으로 알려진 것에 비하여, 매우 높은 이온 전도도를 가지는 것으로 평가할 수 있다.
- [0161] **(2) 결정구조 및 성분 특성 평가**
- [0162] 제조예 1의 고체 전해질 및 실시예 1의 대면적 고체 전해질에 대해, 엑스-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 기기(구입처: Rigaku, Japan)를 사용하여, 2θ 가 10° 내지 80° 인 범위에서, 스캔 속도(scan speed)를 $2^\circ/\text{min}$ 로 하여 각각의 결정 구조를 측정하고, 그 결과를 도 11에 나타내었다. 또한, 결정 구조의 해석 기준을 제공하기 위해, 나시콘(NASICON)에 대해서도 동일한 조건으로 결정 구조를 측정하여 도 9에 함께 나타내었다.
- [0163] 구체적으로, 도 11의 하단에 나타난 그래프는 제조예 1 및 실시예 1에 의한 것이며, 여기서도 이들의 결과가 일치하는 것을 파악할 수 있다. 이는, 제조예 1 및 실시예 1에서 사용된 고체 전해질의 조성이 동일하며, 그 개수만 상이하기 때문이다.
- [0164] 한편, 도 11의 상단에 나타난 그래프는 상기 나시콘에 의한 것이며, 그 피크가 나타나는 위치를 고려할 때, 제조예 1 및 실시예 1과 결정 구조가 일치한다고 평가된다.
- [0165] 구체적으로, 도 11에서 나시콘의 경우, 19° , 27° , 31° , 및 34° 에서 주요 상(main Phase)에 의한 피크들(peaks)이 나타나며, 제조예 1 및 실시예 1의 경우 그 강도(intensity)의 차이는 있으나, 상기 나시콘과 동일한 위치에서 피크들이 나타난다.
- [0166] 이러한 결과는, 앞서의 전기화학적 특성 평가(즉, 평가예 1의 (1)) 결과와 종합하여 고려해볼 때, 제조예 1 및

실시에 1은 동일한 조성 및 결정 구조를 가지는 나시콘(NASICON)보다 높은 이온 전도도를 가지는 것으로 평가할 수 있다.

[0167] 평가예 2: 제조예 2 및 실시예 2의 특성 평가

[0168] (1) 유연성 평가

[0169] 제조예 2의 이차 전지 및 실시예 2의 대면적 이차 전지에 대해, 직접 손으로 구부러본 결과를 도 12 (제조예 2) 및 도 13(실시예 2)에 도식화하였다. 도 12 및 13을 참고하면, 제조예 2는 거의 구부러지기 어렵지만, 실시예 2의 경우 구부러지기 용이한 것을 파악할 수 있다.

[0170] 또한, 실시예 2의 대면적 이차 전지에 대해, 한 방향으로 감아본 결과, 도 14에 도식화된 바와 같이, 한방향으로 용이하게 감아지는 것을 확인하였다.

[0171] 따라서, 기재에 복수의 고체 전해질이 연결된 형태의 대면적 고체 전해질을 포함하는 대면적 이차 전지는, 상당한 유연성이 확보된 것으로 평가할 수 있다.

[0172] (2) 통전 전류 측정 및 충방전 특성 평가

[0173] 제조예 2의 이차 전지 및 실시예 2의 대면적 이차 전지에 대해, 멀티미터기를 사용하여, 각각의 시간 대비 통전 전류를 측정하였고, 그 결과를 모두 도 15에 나타내었다. 또한, 고체 전해질을 6개 사용한 실시예 2와 동일한 방식으로, 고체 전해질을 2개 사용한 이차 전지를 제작하였다. 이처럼 고체 전해질을 2개 사용한 이차 전지에 대한 통전 전류도 측정하여, 도 15에 그 결과를 나타내었다.

[0174] 구체적으로, 도 15에 따르면, 고체 전해질을 1개 사용한 제조예 2에 비해 6개 사용한 실시예 2의 통전 전류가 우수함을 확인할 수 있다.

[0175] 한편, 제조예 2의 이차 전지의 이차 전지에 대해, 충방전 테스터기(구입처: 원아테크㈜, WBCS 3000)를 사용하여 충전 시 3.7 V 및 방전 시 0.5 V로 전압을 각각 부과하고, 0.025 mA의 전류를 인가하는 조건으로 충방전 시간을 측정하여, 그 결과를 모두 도 16에 나타내었다. 이때, 제조예 2의 이차 전지 및 실시예 2의 대면적 이차 전지의 각 양극부는 주로 Na^+ 와 Cl^- 조성의 해수에 접하도록 하여, 이들 전지를 해수 전지로서 시험하였다.

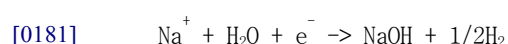
[0176] 일반적으로, 해수 전지는 충전 시 해수에 녹아 있는 나트륨 이온이 음극의 표면에 축적되어 고체 전해질 계면 (Solid Electrolyte Interface, SEI)을 형성하며, 이처럼 축적된 나트륨 이온 중 일부는 방전 시 전기를 생산하면서 다시 해수로 이동된다.

[0177] 도 16을 참고하면, 제조예 2에 대해 충전 및 방전을 지속적으로 실시함에 따른 사이클 시간을 확인할 수 있다. 구체적으로, 첫 사이클에서 약 26% 의 비가역 용량이 나타났는데, 이는 나트륨 이온이 음극의 표면에 축적되어 고체 전해질 계면을 형성함에 따라 소모되는 양을 의미한다. 또한, 이러한 고체 전해질 계면이 형성된 후, 가역 용량이 점차 안정되는 것으로 나타났다.

[0178] 이러한 결과로부터, 제조예 2의 이차 전지는 첫 사이클의 진행 시 고체 전해질 계면이 형성됨에 따라, 이후의 사이클 특성이 안정적으로 나타나는 것으로 평가할 수 있다. 나아가, 제조예 2의 이차 전지를 대면적화한 실시예 2의 대면적 이차 전지 역시, 첫 사이클의 진행 시 고체 전해질 계면이 형성됨에 따라, 이후의 사이클 특성이 안정적으로 나타날 것으로 추론할 수 있다.

[0179] 참고로, 해수 전지의 방전 시 양극부에서는 하기 반응식 1 및 2의 반응이 일어나며, 충전 시 양극부에서는 하기 반응식 3 및 4의 반응이 일어난다.

[0180] [반응식 1]



[0182] [반응식 2]

[0183] $\text{Na}^+ + 1/2\text{H}_2\text{O} + 1/4\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{NaOH}$

[0184] [반응식 3]

[0185] $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} + 1/2\text{Cl}_2$

[0186] [반응식 4]

[0187] $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na} + 1/2\text{H}_2\text{O} + 1/4\text{O}_2$

[0188] (3) 수명 특성 평가

[0189] 제조예 2의 이차 전지의 이차 전지에 대해, 앞서 사용한 것과 동일한 충방전 테스터기를 사용하여 충전 시 3.7V 및 방전 시 0.5 V 로 전압을 각각 부과하고, 0.025 mA의 전류를 인가하는 조건으로 사이클에 따른 충방전량을 측정하고, 그 결과를 도 17에 나타내었다.

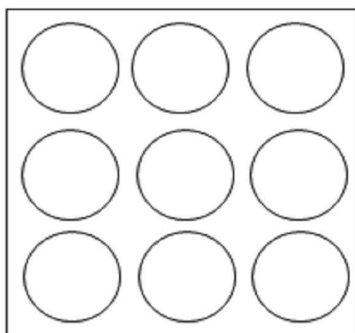
[0190] 도 17을 참고하면, 제조예 2의 충방전 용량을 확인할 수 있다. 구체적으로, 첫 사이클에서 고체 전해질 계면이 형성된 후 안정한 가역 용량을 보이고 있으며, 약 25 사이클 후에도 77%의 효율을 보이고 있는 것으로 나타났다.

[0191] 이러한 결과로부터, 제조예 2의 이차 전지는, 첫 사이클의 진행 시 고체 전해질 계면이 형성됨에 따라, 이후의 수명 특성이 안정적으로 나타나는 것으로 평가할 수 있다. 나아가, 제조예 2의 이차 전지를 대면적화한 실시예 2의 대면적 이차 전지 역시, 첫 사이클의 진행 시 고체 전해질 계면이 형성됨에 따라, 이후의 수명 특성이 안정적으로 나타날 것으로 추론할 수 있다.

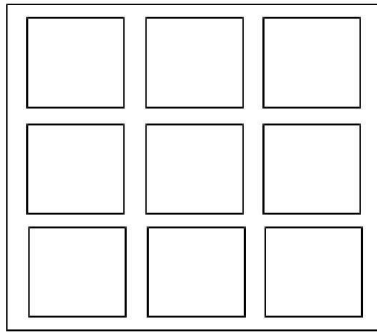
[0192] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

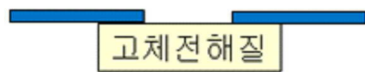
도면1



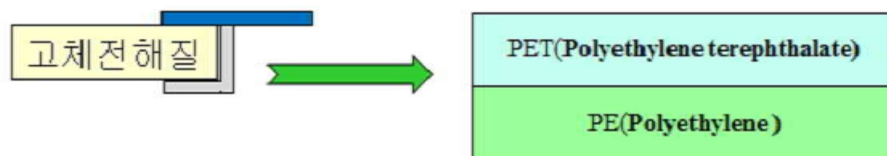
도면2



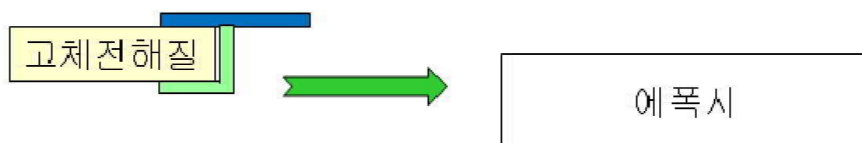
도면3



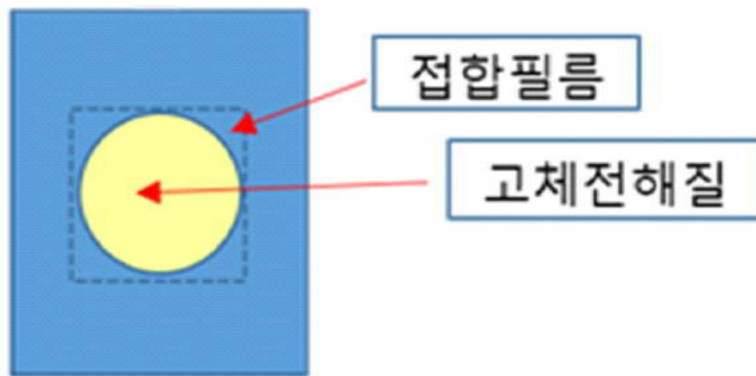
도면4



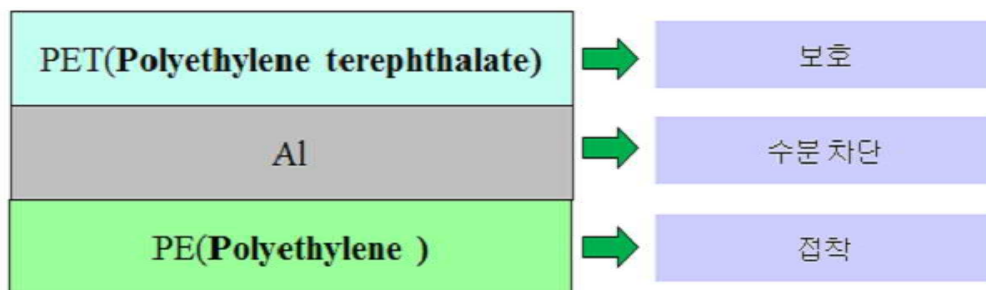
도면5



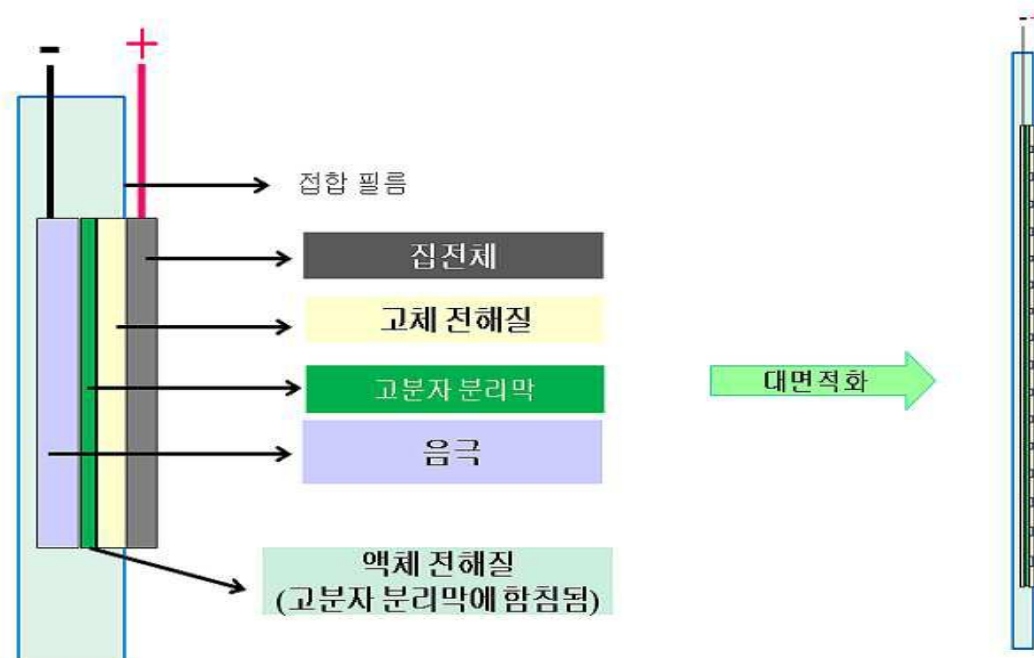
도면6



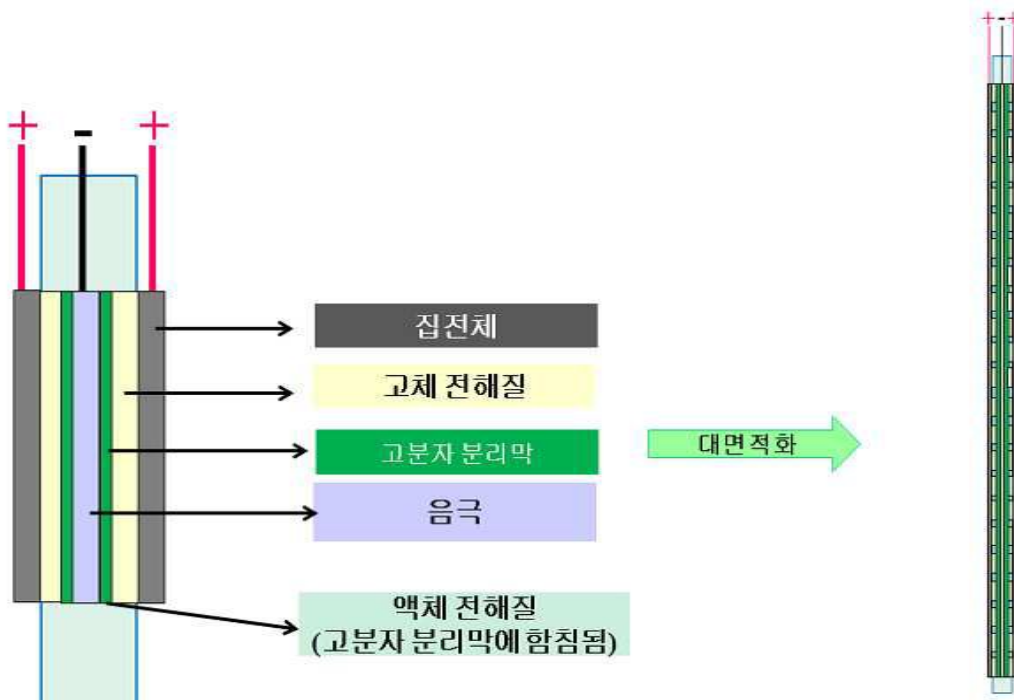
도면7



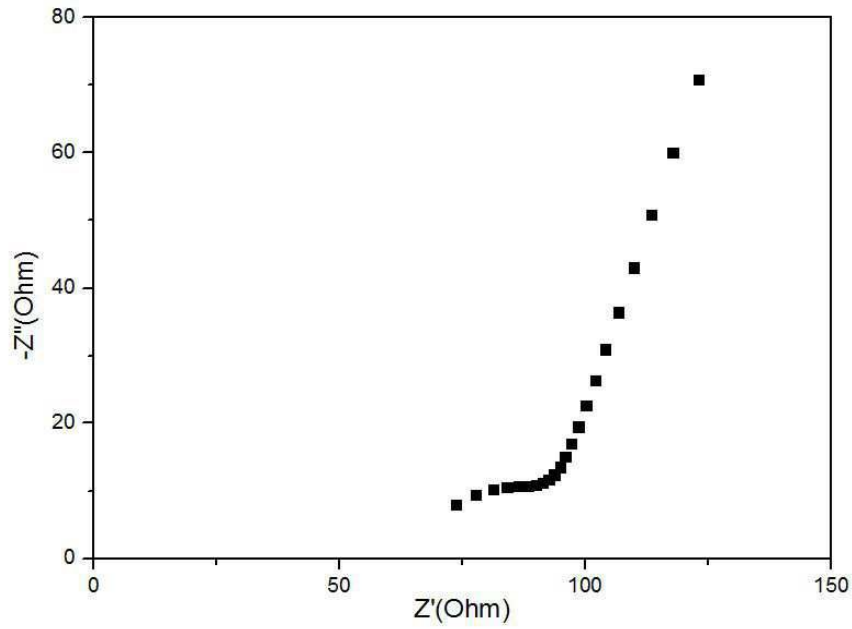
도면8



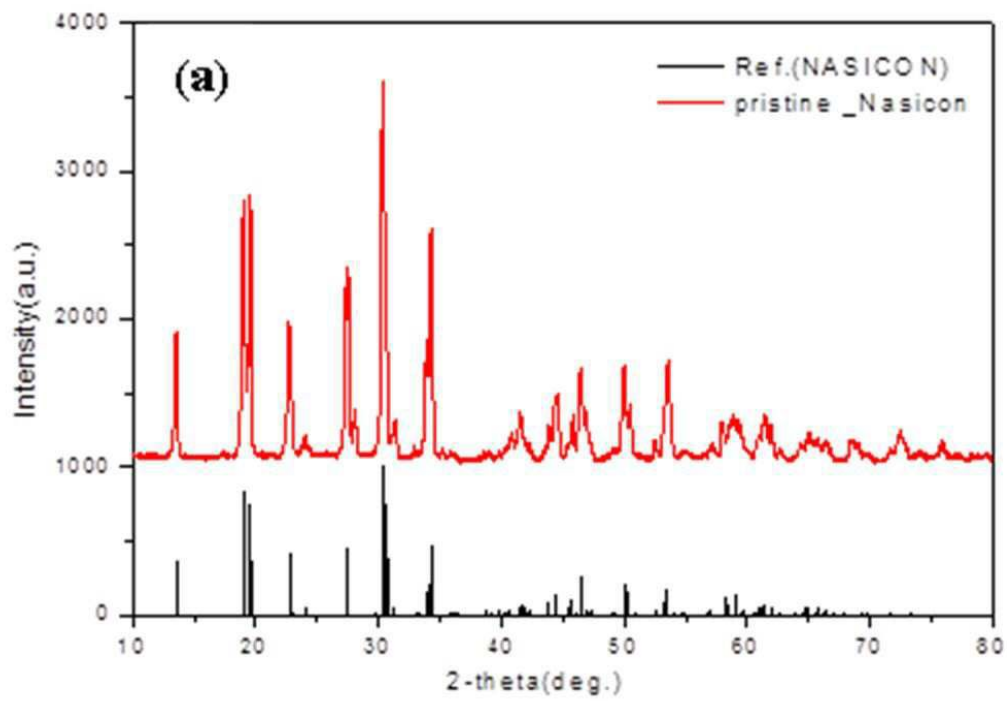
도면9



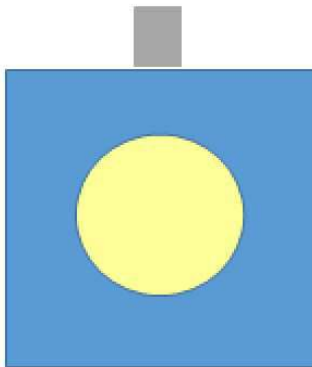
도면10



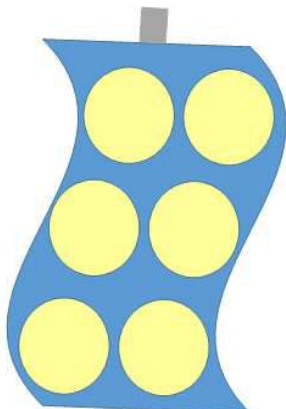
도면11



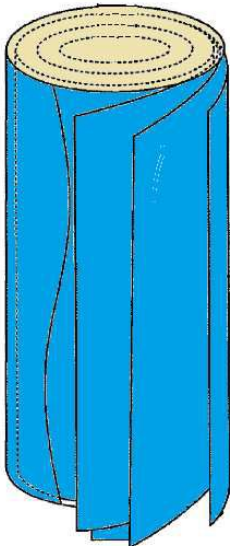
도면12



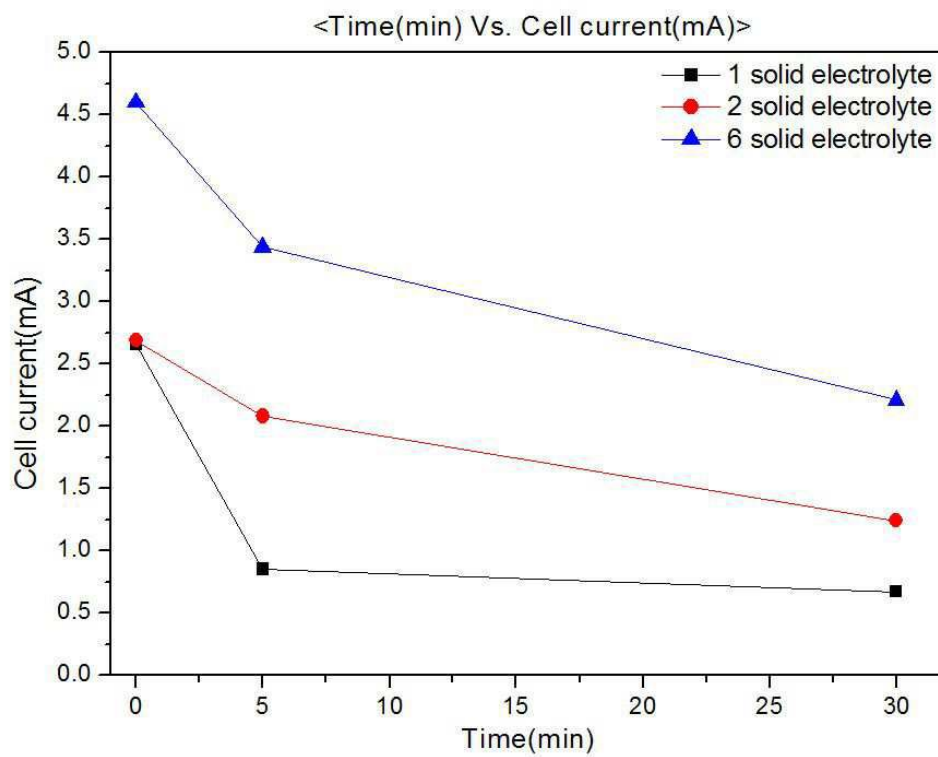
도면13



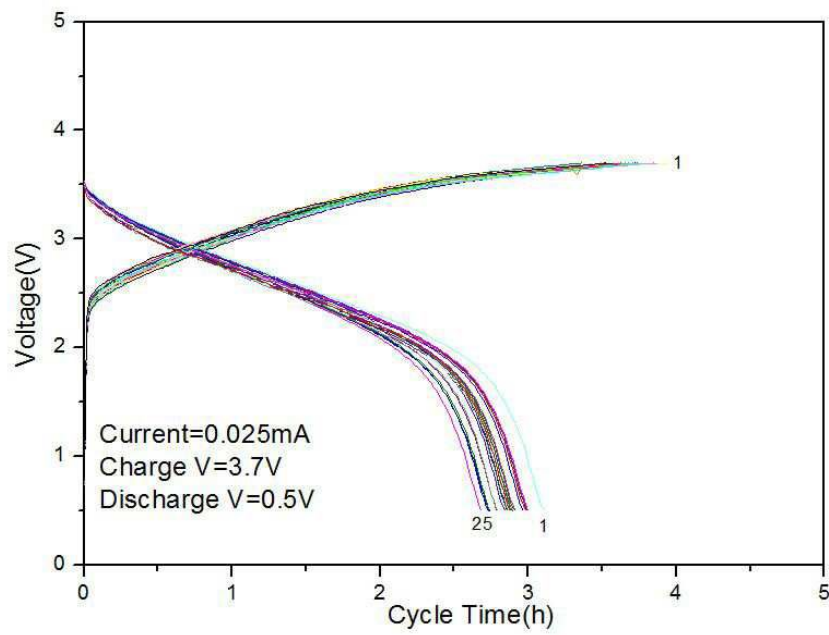
도면14



도면15



도면16



도면17

