



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0050301
(43) 공개일자 2025년04월15일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/056 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/056 (2022.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0133166</p> <p>(22) 출원일자 2023년10월06일
심사청구일자 2023년10월06일</p> | <p>(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)</p> <p>(72) 발명자
이정태
서울특별시 영등포구 당산로4길 12, 103-902(문래동3가, 문래자이)
김제덕
경기도 용인시 기흥구 서그내로 63, 310호(서천동)
홍태화
서울특별시 도봉구 도봉로180길 6-23, 107-2102(도봉동, 동아에코빌아파트)</p> <p>(74) 대리인
특허법인 천지</p> |
|---|--|

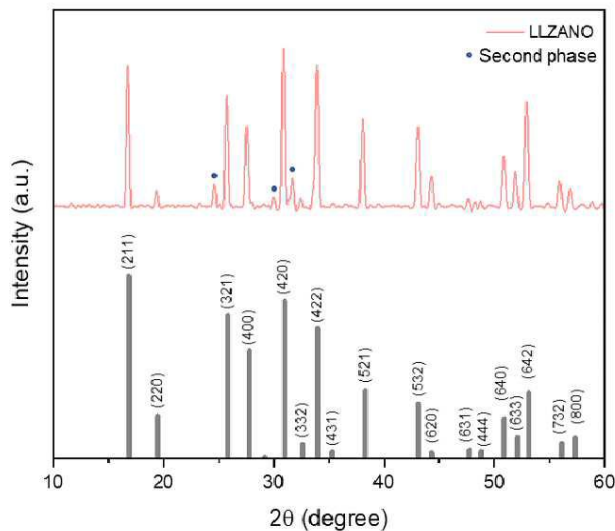
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 복합 고체 전해질 및 이를 포함하는 전고체 전지

(57) 요약

본 발명은 고분자 매트릭스; 리튬염; 리튬 란타늄 지르코늄 산화물(LLZO);가소제; 및 리튬 디플루오로포스페이트(LiDFP);를 포함하는 복합 고체 전해질 및 이를 포함하는 전고체 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0065 (2013.01)
H01M 2300/0071 (2013.01)
H01M 2300/0082 (2013.01)
H01M 2300/0091 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711192731
과제번호	2020R1C1C1003656
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	지속 가능한 바이오매스 자원과 다중 물질 열인출 공정을 이용한 차세대 섬유 슈퍼
캐패시터 및 배터리 섬유 기술 연구	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

고분자 매트릭스;
리튬염;
리튬 란타늄 지르코늄 산화물(LLZO);
가소제; 및
리튬 디플루오로포스페이트(LiDFP);를 포함하는 복합 고체 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 복합 고체 전해질은 고분자 매트릭스 100 중량부에 대하여, 상기 리튬염 25 내지 90 중량부; 리튬 란타늄 지르코늄 산화물(LLZO) 5 내지 20 중량부; 가소제 5 내지 20 중량부; 및 리튬 디플루오로포스페이트(LiDFP) 0.5 내지 10 중량부;를 포함하는 복합 고체 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 고분자 매트릭스는 폴리에틸렌옥사이드[poly(ethylene oxide), PEO], 폴리프로필렌옥사이드[poly(propylene oxide), PPO], 폴리아크릴로니트릴[poly(acrylonitrile), PAN], 폴리비닐클로라이드[poly(vinyl chloride), PVC], 폴리비닐리덴플루오라이드[poly(vinylidene fluoride), PVDF], 폴리메틸메타크릴레이트[poly(methyl methacrylate), PMMA], 폴리실록세인[polysiloxane], 폴리포스파젠[polyphosphazene], 폴리스티렌[polystyrene], 폴리에스테르설파이드[polyester sulfide] 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 복합 고체 전해질.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 고분자 매트릭스의 분자량은 100,000 내지 1,000,000 g/mol인 복합 고체 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 리튬염은 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI), 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬 퍼클로레이트(LiClO₄), 리튬 클로라이드(LiCl), 리튬 트리플레이트(LiTf), 리튬 헥사플루오로알세네이트(LiAsF₆), 리튬 설파이드(Li₂S), 리튬 설페이트(Li₂SO₄), 리튬 포스페이트(Li₃PO₄), 리튬 시트레이트(Li₃C₆H₅O₇), 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(LiBOB), 리튬 디플루오로 비스옥살레이트 포스페이트(LiF₄OP), 리튬 디플로로(옥살레이트)보레이트(LiDFOB), 리튬 비스(펜타플루오로에틸술포닐)아미드(LiBETI), 리튬 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메타이트[LiC(SO₂CF₃)₃] 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부

터 선택되는 적어도 하나인 복합 고체 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 리튬염과 고분자 매트릭스의 몰비는 1:8 내지 1:20인 복합 고체 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬 란타늄 지르코늄 산화물(LLZO)은 Al 또는 Nb 중 적어도 하나가 도핑된 리튬 란타늄 지르코늄 산화물(LLZO)인 복합 고체 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 가소제는 숙시노니트릴(succinonitrile, SN), 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 감마-부틸로락톤, 설포란, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 1,2-에톡시메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸-1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 프로피온산메틸 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 복합 고체 전해질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 가소제는 숙시노니트릴(succinonitrile, SN)인 것인 복합 고체 전해질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 복합 고체 전해질은 필름, 펠렛, 또는 박막 형태인 복합 고체 전해질.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 필름 또는 박막의 두께는 100 μm 이하인 것인 복합 고체 전해질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 복합 고체 전해질의 이온 전도도는 $1.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 내지 $2.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 인 것인 복합 고체 전해질.

청구항 13

제1항에 따른 복합 고체 전해질을 포함하는 전고체 이차전지.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 복합 고체 전해질 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업의 발전과 함께 친환경 자동차 및 에너지 저장 시장이 발전함으로써, 안전성이 높으면서도 고성능의 리튬 이차전지의 개발이 매우 중요해지고 있다. 특히, 최근에는 에너지 가격의 상승과 환경보호의 요구에 의해 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid electric vehicle, HEV), 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)의 개발이 활발하게 진행되고 있기 때문에 이를 전기자동차에 적용할 수 있을 정도로 수명과 용량 특성이 우수하면서도 고안전성의 리튬이차전지를 개발하는 것이 더욱 요구된다.

[0004] 종래의 리튬 이차전지는 유기 용매가 포함된 액체 전해질을 사용하였으나, 과충전 및 열적 특성에서 전지의 안전성을 확보하는데 어려움이 존재한다. 이러한 요구를 달성할 수 있을 것으로 기대되는 리튬 이차전지 형태가 바로 전고체 전지(All solid state battery)이다. 전고체 전지는 리튬 이차전지의 불안 요소인 전해질로 고체 물질을 활용함으로써, 배터리의 모든 구성요소가 고체로 이루어진 전지를 말한다. 일반적으로 고체 전해질은 열에 안정하며 불연성의 특징을 가져야한다. 또한 고에너지 밀도 구현을 위해 넓은 온도 범위에서 리튬 이온 전도성이 높아야 하며, 높은 구동 전압에서도 안정한 작동을 보여야 한다. 뿐만 아니라, 음극과 양극과 맞닿으며 우수한 접촉 계면을 가져야하며, 전극에 대한 낮은 계면 저항을 가지고 있어야 한다. 고체 전해질의 분류에 있어, 산화물, 황화물 기반의 전해질은 무기 고체 전해질로 구별되고 있으며, 고체 고분자와 겔 고분자 형태의 전해질은 유기 고체 전해질로 분류되고 있다. 산화물 기반의 고체전해질과 고분자 기반의 고체 전해질 모두 기존의 액체전해질에 비해 상온에서 낮은 이온 전도도를 가지고 있으며, 이는 고체전해질의 활용에 있어 가장 큰 문제로 지적된다.

[0005] 특히, 황화물 기반의 고체 전해질은 수분 반응성 문제로 인한 공기 중 안정성에 문제가 있고, 산화물 기반의 고체 전해질은 고온 반응을 요구하기에 무기 고체 전해질은 전지 제조의 공정상의 어려움을 가지고 있다. 반면 고분자 고체전해질은 무기 고체 전해질보다 가공 비용이 저렴하고, 뛰어난 기계적 물성을 확보할 수 있는 장점이 있어 낮은 이온전도도에도 불구하고 각광받고 있다. 따라서 고분자 고체전해질의 성능, 특히 이온전도도를 개선시키기 위하여 다양한 연구가 시도되고 있다.

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명의 목적은 전고체 전지의 높은 이온전도도, 우수한 출력 성능 및 고온 구동 안정성 특성을 동시에 향상시킬 수 있는 전고체 전지용 복합 고체 전해질 및 이를 포함하는 전고체 전지를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 고분자 매트릭스; 리튬염; 리튬 란타늄 지르코늄 산화물(LLZO); 가소제; 및 리튬 디플루오로포스페이트(LiDFP);를 포함하는 복합 고체 전해질을 제공한다.
- [0012] 상기 복합 고체 전해질은 고분자 매트릭스 100 중량부에 대하여, 상기 리튬염 25 내지 90 중량부; 리튬 란타늄 지르코늄 산화물(LLZO) 5 내지 20 중량부; 가소제 5 내지 20 중량부; 및 리튬 디플루오로포스페이트(LiDFP) 0.5 내지 10 중량부;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 상기 고분자 매트릭스는 폴리에틸렌옥사이드[poly(ethylene oxide), PEO], 폴리프로필렌옥사이드[poly(propylene oxide), PPO], 폴리아크릴로니트릴[poly(acrylonitrile), PAN], 폴리비닐클로라이드[poly(vinyl chloride), PVC], 폴리비닐리덴플루오라이드[poly(vinylidene fluoride), PVDF], 폴리메틸메타크릴레이트[poly(methyl methacrylate), PMMA], 폴리실록세인[polysiloxane], 폴리포스파젠[polyphosphazene], 폴리스티렌[polystyrene], 폴리에스테르설파이드[polyester sulfide] 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0014] 상기 고분자 매트릭스의 분자량은 100,000 내지 1,000,000 g/mol 일 수 있다.
- [0015] 상기 리튬염은 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI), 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬 퍼클로레이트(LiClO₄), 리튬 클로라이드(LiCl), 리튬 트리플레이트(LiTf), 리튬 헥사플루오로알세네이트(LiAsF₆), 리튬 설파이드(Li₂S), 리튬 설페이트(Li₂SO₄), 리튬 포스페이트(Li₃PO₄), 리튬 시트레이트(Li₃C₆H₅O₇), 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(LiBOB), 리튬 디플루오로 비스옥살레이트포스페이트(LiF₄OP), 리튬 디플로로(옥살레이트)보레이트(LiDFOB), 리튬 비스(헨타플루오로에틸술포닐)아미드(LiBETI), 리튬 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메타이드[LiC(SO₂CF₃)₃] 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0016] 상기 리튬염과 고분자 매트릭스의 몰비는 1:8 내지 1:20인 것일 수 있다.
- [0017] 상기 리튬 란타늄 지르코늄 산화물(LLZO)은 Al 또는 Nb 중 적어도 하나가 도핑된 리튬 란타늄 지르코늄 산화물(LLZO)인 것일 수 있다.
- [0018] 상기 가소제는 숙시노니트릴(succinonitrile, SN), 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 감마-부틸로락톤, 설포란, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 1,2-에톡시메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸-1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 프로피온산메틸 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으며, 예를 들어 상기 가소제는 숙시노니트릴(succinonitrile, SN)일 수 있다.
- [0019] 상기 복합 고체 전해질은 필름, 펠렛, 또는 박막 형태일 수 있다.
- [0020] 상기 필름 또는 박막의 두께는 100 μm 이하일 수 있다.
- [0021] 상기 복합 고체 전해질의 이온 전도도는 1.5×10^{-4} S/cm 내지 2.0×10^{-4} S/cm 일 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명은 상기 복합 고체 전해질을 포함하는 전고체 이차전지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 복합 고체 전해질은 높은 이온전도도, 우수한 출력 성능 및 고온 구동 안정성 특성을 동시에 향상시킬 수 있다.
- [0026] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 제조예 1에 따라 합성된 LLZANO의 XRD 분석 결과이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 SN CPE-LiDFP2의 형태 및 화학적 분포를 확인한 결과로서, 도 2(a)는 SN CPE-LiDFP2의 단면 SEM 이미지이고, 도 2(b)는 SN CPE-LiDFP2의 EDS 원소 맵핑 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질의 XPS 스펙트럼으로서, 도 3(a)는 SN CPE-LiDFP2의 C 1s 스펙트럼이며, 도 3(b)는 SN CPE-LiDFP2의 P 2p 스펙트럼이고, 도 3(c)는 SN CPE의 C 1s 스펙트럼이며, 도 3(d)는 SN CPE의 P 2p 스펙트럼이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질의 전기화학적 테스트로서, 도 4(a)는 상이한 전류 밀도 하에서 SN CPE 또는 CPE를 갖는 Li 대칭 전지의 Li 도금/탈도금 거동을 확인한 결과이며, 도 4(b)는 0.2 mAh cm^{-2} 에서 상이한 중량비를 갖는 SN CPE-LiDFP1, SN CPE-LiDFP2 또는 SN CPE-LiDFP5를 갖는 Li 대칭 전지의 Li 도금/탈도금 거동을 확인한 결과이고, 도 4(c)는 상이한 전류 밀도의 SN CPE-LiDFP1, SN CPE-LiDFP2 또는 SN CPE-LiDFP5를 갖는 LFP ASSLSB의 속도 성능을 확인한 결과이며, 도 4(d)는 3-6.5V 내에서 SN CPE, SN CPE-LiDFP2 또는 CPE를 사용한 LSV 프로파일이고, 삽입된 그림은 4.8-5.8V에서 확대된 영역을 나타낸 것이며, 도 4(e)는 SN CPE, SN CPE-LiDFP2 또는 CPE를 사용한 SS 대칭 셀의 EIS 결과이고, 삽입된 그림은 고주파에서 확대된 영역을 보여주며, 모든 테스트는 60°C 에서 수행되었다.

도 5(a)는 SN CPE-LiDFP1의 서로 다른 전류 밀도에 대한 차동 용량 분석 결과이고, 도 5(b) SN CPE-LiDFP2의 서로 다른 전류 밀도에 대한 차동 용량 분석 결과이며, 도 5(c)는 SN CPE-LiDFP5의 서로 다른 전류 밀도에 대한 차동 용량 분석 결과이고, 도 5(d)는 LiDFP 중량비가 서로 다른 Li 함량의 함수로서 25번째 사이클에서의 전압 프로파일 결과이다.

도 6은 복합 고분자 전해질의 이온전도도 계산에 사용되는 등가 회로를 나타낸 것이다.

도 7은 60°C 에서 SN CPE, SN CPE-LiDFP2, CPE의 이온 전도도 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 Li 대칭 셀의 대시간전류법 프로파일 및 나이퀴스트 플롯 결과로서, 도 8(a)는 SN CPE의 결과이고, 도 8(b)는 SN CPE-LiDFP2의 결과이며, 도 8(c)는 CPE의 결과이다.

도 9는 SN CPE, SN CPE-LiDFP2 및 CPE의 DSC 곡선을 나타낸 것이다.

도 10은 0.2 mAh cm^{-2} 에서 Li 대칭 셀을 사용한 SN CPE 및 SN CPE-LiDFP2의 충전-방전 프로파일 결과를 나타낸 것이다.

도 11(a)는 2.5-4.2V 내에서 Li | SN CPE-LiDFP2 | LFP ASSLB의 충전-방전 프로파일 결과를 나타낸 것이고, 도 11(b)는 전류 밀도가 다른 SN CPE 및 SN CPE-LiDFP2 사용한 ASSLSB의 속도 성능 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 전류 밀도가 다른 복합 고체 전해질의 차동 용량 분석 결과로서, 도 12(a)는 SN CPE-LiDFP2의 차동 용량 분석 결과이고, 도 12(b)는 SN CPE의 차동 용량 분석 결과이다.

도 13은 SN CPE 및 SN CPE-LiDFP2를 사용한 ASSB의 전기화학적 특성을 분석한 결과로서, 도 13(a)는 SN CPE-LiDFP2의 GITT 및 CC에서의 충전 및 방전 프로파일 결과이고, 도 13 (b)는 SN CPE의 GITT 및 CC에서의 충전 및 방전 프로파일 결과이며, 도 13(c)는 충전 공정에서 GITT로부터 계산된 반응 저항 결과이고, 도 13(d)는 방전 공정에서 GITT로부터 계산된 반응 저항 결과이며, 도 13(e)는 스캔 속도가 0.1에서 0.3mV/s로 증가함에 따른 SN CPE-LiDFP2 및 SN CPE의 CV 프로파일 결과이고, 도 13(f)는 스캔 속도 ($v^{1/2}$)의 제곱근에 대한 피크 전류 (peak current) 그래프이며, 모든 테스트는 60°C 에서 수행되었다.

도 14는 장기 3C 사이클에서 저항 및 전압 히스테리시스의 특성을 확인한 결과로서, 도 14(a)는 2.5-4.2V에서 CPE, SN CPE-LiDFP2, SN CPE 및 CPE-LiDFP를 사용한 ASSLSB의 3C 사이클 결과를 나타낸 것이고, 도 14(b)는 80, 100, 120 사이클에서 SN CPE-LiDFP2 및 SN CPE 을 사용한 ASSLSB의 차동 용량 분석 결과를 나타낸 것이며, 도 14(c)는 1번째 주기에서의 전압 히스테리시스를 나타낸 것이고, 도 14(d)는 150번째 주기에서의 전압 히스테리시스를 나타낸 것이며, 도 14(e)는 SN CPE-LiDFP2를 3C에서 10번째에서 120번째까지 사용한 ASSLSB의 저항 성장 사이클 결과를 나타낸 것이고, 도 14(f)는 SN CPE를 3C에서 10번째에서 120번째까지 사용한 ASSLSB의 저항 성장 사이클 결과를 나타낸 것이며, 도 14(g)는 $R_{\text{sei}} + R_{\text{ct}}$ 의 정량 분석 결과를 나타낸 것이고, 모든 테스트는 60°C 에서 수행되었다.

도 15는 SN CPE 및 SN CPE-LiDFP2를 사용한 ASSB의 $R_{\text{sei}} + R_{\text{ct}}$ 를 계산하는 데 사용되는 등가 회로를 나타낸 것

다.

도 16은 3C에서 80 사이클 후 Li 금속 및 LFP 전극 표면에서 각각 생성된 SEI 및 CEI 성분의 특성을 분석한 결과로서, 도 16(a) 및 도 16(b)는 Li | SN CPE-LiDFP2 | LFP 및 Li | SN CPE | LFP에서 회수된(retrieved) Li 금속의 C 1s 스펙트럼이고, 도 16(c) 및 도 16(d)는 F 1s 스펙트럼이며, 도 16(e) 및 (f)는 P 2p 스펙트럼이고, 도 16(g) 및 도 16(h)는 Li | SN CPE-LiDFP2 | LFP 및 Li | SN CPE | LFP에서 회수된(retrieved) LFP 전극의 C 1s 스펙트럼이고, 도 16(i) 및 도 16(j)는 F 1s 스펙트럼이며, 도 16(k) 및 (l)는 P 2p 스펙트럼이다.

도 17은 3C에서 10 사이클 후 Li 금속 및 LFP 전극 표면에서 각각 생성된 SEI 및 CEI 성분의 특성을 분석한 결과로서, 도 17(a) 및 도 17(b)는 Li | SN CPE-LiDFP2 | LFP 및 Li | SN CPE | LFP에서 회수된(retrieved) Li 금속의 C 1s 스펙트럼이고, 도 17(c) 및 도 17(d)는 F 1s 스펙트럼이며, 도 17(e) 및 도 17(f)는 P 2p 스펙트럼이고, 도 17(g) 및 도 17(h)는 Li | SN CPE-LiDFP2 | LFP 및 Li | SN CPE | LFP에서 회수된(retrieved) LFP 전극의 C 1s 스펙트럼이고, 도 17(i) 및 도 17(j)는 F 1s 스펙트럼이며, 도 17(k) 및 도 17(l)는 P 2p 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 하기의 설명에서는 본 발명의 실시예를 이해하는데 필요한 부분만이 설명되며, 그 이외 부분의 설명은 본 발명의 요지를 흐트리지 않는 범위에서 생략될 수 있다는 점에 유의하여야 한다.
- [0030] 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념으로 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 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0032] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.
- [0033] 본 발명의 일 구현예에서, 고분자 매트릭스; 리튬염; 리튬 란타넘 지르코늄 산화물(LLZO); 가소제; 및 리튬 디플루오로포스페이트(LiDFP);를 포함하는 복합 고체 전해질을 제공한다.
- [0034] 상기 가소제는 숙시노니트릴(succinonitrile, SN), 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 감마-부틸로락톤, 설포란, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 1,2-에톡시메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸-1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 프로피온산메틸 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있으며, 구체적으로는 숙시노니트릴(succinonitrile, SN)일 수 있다.
- [0035] 상기 숙시노니트릴($C_4H_4N_2$, SN)은 중량평균분자량이 80g/mol이고, 용융점(melting point)이 52-62℃ 끓는점(boiling point)이 266.1℃이다. 상기 숙시노니트릴은 매우 높은 유전 상수($\epsilon = 56.50$)를 기반으로 다양한 Li 염을 용해할 수 있으며, 폴리머의 결정성을 감소시켜 이온 전도도를 크게 향상시킬 수 있으며, 상온에서 왁스성 고체의 성질을 띄고 있고, 약 40-50℃구간에서 액체로 변환되는 특성이 있다. 따라서 상기 숙시노니트릴이 약 45℃전후 구간에서 고체/액체가 공존하는 특성을 활용하여 전고체 리튬이차전지의 작동온도를 낮추는 것이 가능할 수 있다. 또한, 숙시노니트릴은 복합 고체 전해질의 접착력을 약간 증가시켜 전극/전해질 계면의 저항을 낮출 수 있다.
- [0036] 일 구현예에서, 상기 복합 고체 전해질은 상기 리튬 란타넘 지르코늄 산화물(LLZO)과 함께 가소제를 포함하기 때문에 30℃에서 이온 전도도가 $1.5 \times 10^{-4} S/cm$ 내지 $2.0 \times 10^{-4} S/cm$ 로 매우 우수하다.
- [0037] 상기 숙시노니트릴은 고분자 매트릭스 100 중량부에 대하여, 5 내지 20 중량부, 구체적으로 5 내지 15 중량부를 포함할 수 있으며, 상기 가소제가 상기 범위 내로 포함되는 경우 고체 전해질의 이온전도도를 향상시켜 작동온도를 낮추는데 용이할 수 있다.
- [0038] 일 구현예에서, 상기 복합 고체 전해질은 상기 가소제와 상기 리튬 디플루오로포스페이트(LiDFP)를 모두 포함하

여 사이클 수명과 리튬 이온 전달 속도를 크게 증가시킬 수 있다.

- [0039] 상기 리튬 디플루오로포스페이트(LiDFP)는 LiF와 Li_3PO_4 로 이루어진 고체전해질 계면(solid electrolyte interphase, SEI)와 양극 전해질 계면(cathode electrolyte interphase, CEI)를 형성하여 복합 고체 전해질의 산화 안정성을 향상시키고 저항 증가를 억제하며 Li^+ 전도도를 촉진시킨다.
- [0040] 따라서, 상기 복합 고체 전해질은 숙시노니트릴과 리튬 디플루오로포스페이트를 모두 포함하여 3C의 높은 속도 및 60℃에서 76%의 용량 유지율과 99.5%의 높은 평균 쿨롱 효율로 1000 사이클에 걸쳐 Li이온 인산염/Li 전지의 안정적인 사이클을 가능하게 할 수 있다.
- [0041] 상기 리튬 디플루오로포스페이트(LiDFP)는 고분자 매트릭스 100 중량부에 대하여, 0.5 내지 10 중량부, 구체적으로 0.7 내지 7 중량부를 포함할 수 있으며, 상기 리튬 디플루오로포스페이트가 상기 범위 내로 포함되는 경우 복합 고체 전해질의 산화 안정성을 향상시키고, 저항 증가를 억제하며, 리튬 이온 전도도를 촉진시킬 수 있다.
- [0042] 상기 고분자 매트릭스는 폴리에틸렌옥사이드[poly(ethylene oxide), PEO], 폴리프로필렌옥사이드[poly(propylene oxide), PPO], 폴리아크릴로니트릴[poly(acrylonitrile), PAN], 폴리비닐클로라이드[poly(vinyl chloride), PVC], 폴리비닐리덴플루오라이드[poly(vinylidene fluoride), PVDF], 폴리메틸메타크릴레이트[poly(methyl methacrylate), PMMA], 폴리실록세인[polysiloxane], 폴리포스파젠[polyphosphazene], 폴리스티렌[polystyrene], 폴리에스테르설파이드[polyester sulfide] 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으며, 구체적으로는 폴리에틸렌옥사이드[poly(ethylene oxide), PEO]일 수 있다.
- [0043] 상기 고분자 매트릭스의 분자량은 100,000 내지 1,000,000 g/mol, 구체적으로는 600,000일 수 있다. 상기 분자량 범위의 고분자 매트릭스를 사용하는 경우 적정 결정화도 및 이온전도도를 가질 수 있어 고체전해질의 기계적 강도가 우수하며, 고체 전해질 제조가 용이할 수 있다.
- [0044] 상기 리튬염은 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI), 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬 퍼클로레이트(LiClO_4), 리튬 클로라이드(LiCl), 리튬 트리플레이트(LiTf), 리튬 헥사플루오로알세네이트(LiAsF_6), 리튬 설파이드(Li_2S), 리튬 설페이트(Li_2SO_4), 리튬 포스페이트(Li_3PO_4), 리튬 시트레이트($\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(LiBOB), 리튬 디플루오로 비스옥살레이트포스페이트(LiF_4OP), 리튬 디플로로(옥살레이트)보레이트(LiDFOB), 리튬 비스(펜타플루오로에틸술포닐)아미드(LiBETI), 리튬 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메타이드[$\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$] 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으며, 구체적으로는 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI)일 수 있다.
- [0045] 상기 리튬염과 고분자 매트릭스의 몰비는 1:8 내지 1:20, 구체적으로는 1:16의 몰비 일 수 있으며, 상기 범위 내로 리튬염과 고분자 매트릭스가 포함되는 경우 적정 결정화도 및 이온전도도를 가질 수 있어 고체전해질의 기계적 강도가 우수하며, 고체 전해질 제조가 용이할 수 있다.
- [0046] 상기 리튬염은 고분자 매트릭스 100 중량부에 대하여, 25 내지 90 중량부를 포함할 수 있으며, 상기 리튬염을 상기 범위 내로 포함되는 경우 적정 결정화도 및 이온전도도를 가질 수 있어 고체전해질의 기계적 강도가 우수하며, 고체 전해질 제조가 용이할 수 있다.
- [0047] 상기 리튬 란타넘 지르코늄 산화물(LLZO)은 Al 또는 Nb 중 적어도 하나가 도핑된 리튬 란타넘 지르코늄 산화물(LLZO)일 수 있으며, 구체적으로는 $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 일 수 있다. 상기 리튬 란타넘 지르코늄 산화물을 사용하는 경우 cubic 구조의 LLZO를 상온에서 안정화시킬 수 있으며, 이온전도도가 우수한 효과가 있다.
- [0048] 상기 리튬 란타넘 지르코늄 산화물(LLZO)은 고분자 매트릭스 100 중량부에 대하여, 5 내지 20 중량부를 포함할 수 있으며, 상기 리튬 란타넘 지르코늄 산화물(LLZO)을 상기 범위 내로 포함되는 경우 고체 전해질의 이온전도도를 높이고, 산화안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0049] 일 구현예에서, 상기 복합 고체 전해질은 필름, 펠렛 또는 박막 형태일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 사용하는 용도에 따라 다양한 형태로 성형될 수 있다.
- [0050] 상기 복합 고체 전해질이 필름 또는 박막 형태인 경우, 필름 또는 박막의 두께는 100 μm 이하, 구체적으로는 50

내지 70 μm 일 수 있다. 상기 복합 고체 전해질의 두께 범위 내에서 기계적 손상을 방지할 수 있고, 리튬 이온을 효율적으로 수송할 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 복합 고체 전해질을 포함하는 전고체 이차전지를 제공한다.

[0053] 상기 전고체 이차전지는 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 형성된 상기 복합 고체 전해질을 포함할 수 있다.

[0054] 상기 양극은 LiMn_2O_4 , LiNi_2O_4 , LiTi_2O_4 , LiTiS_2 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , Li_2MnO_3 , LiFePO_4 , LiFePO_4 , LiFePO_4F , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 및 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 리튬전지에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다.

[0055] 상기 양극은 도전성 향상을 위해 도전재를 추가로 포함할 수 있으며, 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예컨대 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 슈퍼 P 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 니켈코발트망간계 화합물, 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0056] 상기 음극은 그래파이트(graphite), 그래핀(graphene), 저온 소성 탄소, 소성된 코크스, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물, 리튬 금속, 리튬 게르마늄 산화물, 리튬 타이타네이트 산화물, 실리콘, 실리카, 리튬 실리사이드, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 리튬전지에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다.

[0058] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 일 구현예를 이용하여 설명한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 갖는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에서 설명된 실시예는 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이런 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

[0060] <준비예>

[0061] 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실릭다이하이드라이드(1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic dianhydride, NDA), 5-아미노테트라졸(5-Aminotetrazole, ATZ), 5-아미노-1H-테트라졸(5-Amino-1H-tetrazole, ATZ), 질산 아연 헥사하이드레이트(zinc nitrates hexahydrate)($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 페로센(ferrocene), 4,4'-비피리딘(4,4'-bipyridine), 요오도헥산(iodohexane), 테트라부틸암모늄 헥사플루오로인산염(tetrabutylammonium hexafluorophosphate)($[(\text{nBu})_4\text{N}]\text{PF}_6$), 폴리(비닐리덴플루오르화코헥사플루오로프로필렌)(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene))(P(VDF-co-HFP)) 및 LiTFSI는 Alfa Aesar에서 구입하여 사용하였다. 디메틸 포름아미드(dimethyl formamide, DMF), 디에틸 에테르(diethyl ether), 아세톤(acetone), 아세토니트릴(acetonitrile), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 이소프로판올(isopropanol)은 Sigma Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 모든 화학물질은 추가 정제 없이 사용하였다.

[0063] <제조예>

[0064] 제조예 1. Al/Nb 공도핑된(co-doped) LLZANO의 제조

[0065] Al/Nb 공도핑된 $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ (LLZANO)는 변형된 페치니 졸-겔 방법을 사용하여 합성하였다. 먼저 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.5%, Sigma Aldrich) 1.639g을 탈이온수 10g에 1시간 동안 용해시켰다. LiNO_3 (95%, Sigma Aldrich) 0.48265g, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Sigma Aldrich) 1.29903g, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma Aldrich)

0.4046g, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma Aldrich) 0.09378g, NbCl_5 (99%, Sigma Aldrich) 0.06754g 를 90°C 에서 12 시간 동안 교반하고, 구연산 용액 11.639g에 첨가했다. 또한 소성 시 고온에서 손실되는 리튬을 보상하기 위해 LiNO_3 를 10 중량% 추가하여 LLZANO 전구체 용액을 제조했다. LLZANO 전구체 용액을 Al 도가니로 옮기고 250°C 에서 2°C cm^{-1} 의 속도로 3시간 동안 가열하여 갈색의 다공성 겔을 제조하였다. 생성된 갈색 다공성 겔에서 유기 불순물을 제거하기 위해 5°C m^{-1} 의 속도로 600°C 의 박스 로에서 3시간 동안 가열하였다. 마지막으로, 얻은 백색 분말을 박스 로에서 850°C 에서 2시간 동안 2°Cm^{-1} 의 속도로 소성시켰다. 합성된 물질은 사용할 때까지 글러브 박스에 보관하였다.

<실시예>

실시예 1. 복합 고분자 전해질 및 전고체 전지 제조

복합 고분자 전해질

복합 고분자 전해질(CPE)은 일반적인 용액주조법으로 제조하였다. PEO($M_w=600,000$), LiTFSI(99.95%, Sigma-Aldrich), 상기 제조예 1에서 합성한 LLZANO, SN(99%, Sigma-Aldrich) 및 LiDfP(Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 먼저, LiTFSI 0.1148g, LLZANO 0.0497g, SN 0.0313g, LiDfP 0.0028g 를 무수 아세토니트릴(ACN, 99.8%, Sigma-Aldrich) 3g 에 400rpm에서 10분간 용해시켰다. 그런 다음, 용액에 PEO 0.28192g 를 첨가하고 12시간 동안 지속적으로 교반했다. EO(ethylene oxide): Li^+ 의 몰비는 16:1(v/v)이었다. 얻어진 균질 용액을 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethyleneplate, PTFE) 플레이트 상에 캐스팅하고 최소 24시간 동안 진공 건조하여 CPE를 제조하였다. 수득한 CPE(이를 "PEO-LLZANO-LiTFSI-SN-LiDfP1%" 또는 "SN CPE-LiDfP1"이라고 함)를 직경 19mm의 디스크로 절단했다. 전체 절차는 글로브 박스(O_2 및 H_2O 농도 $< 0.5\text{ppm}$)에서 수행되었다.

전고체 전지

전기화학적 거동을 확인하기 위해, LiFePO_4 (LFP, MTI) 캐스트, 상기 SN CPE-LiDfP1 및 Li 금속을 갖는 전고체 전지를 준비했다. 먼저, N-메틸피롤리돈 0.3g에 활물질(LiFePO_4 (LFP, MTI)), PVDF 및 카본블랙(KETEN BLACK EC 600JD)을 8:1:1의 비율로 혼합하여 LFP 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 알루미늄 호일 위에 캐스팅하고 100°C 진공 오븐에서 12시간 동안 완전히 건조시켰다. 건조된 슬러리를 직경 10 mm의 디스크로 절단했다. 캐스트의 일반적인 질량 로딩은 $\sim 1.0 \text{ mg cm}^{-2}$ 였다. 또한, 2032 형 코인 셀은 글로브박스(O_2 및 H_2O 농도 $< 0.5\text{ppm}$) 내에서 10mm LFP, 19mm CPE 및 16mm Li 디스크로 조립하였다.

실시예 2. 복합 고분자 전해질 및 전고체 전지 제조

복합 고분자 전해질

상기 실시예 1에서 LiDfP 0.0028g 대신 0.0057g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건하에서 CPE(이를 "PEO-LLZANO-LiTFSI-SN-LiDfP2%" 또는 "SN CPE-LiDfP2"이라고 함)를 제조하였다.

전고체 전지

상기 실시예 1에서 SN CPE-LiDfP1을 사용한 것 대신 SN CPE-LiDfP2를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건하에서 전고체 전지를 제조하였다.

실시예 3. 복합 고분자 전해질 및 전고체 전지 제조

복합 고분자 전해질

상기 실시예 1에서 LiDfP 0.0028g 대신 0.0148g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건하에서 CPE(이를 "PEO-LLZANO-LiTFSI-SN-LiDfP5%" 또는 "SN CPE-LiDfP5"이라고 함)를 제조하였다.

- [0083] 전고체 전지
- [0084] 상기 실시예 1에서 SN CPE-LiDFP1을 사용한 것 대신 SN CPE-LiDFP5를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건하에서 전고체 전지를 제조하였다.
- [0086] <비교예>
- [0087] 비교예 1. 복합 고분자 전해질 및 전고체 전지 제조
- [0088] 복합 고분자 전해질
- [0089] 상기 실시예 1에서 사용한 LiDFP 및 SN을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건 하에서 CPE(이를 "PEO-LLZANO-LiTFSI" 또는 "CPE"이라고 함)를 제조하였다.
- [0090] 전고체 전지
- [0091] 상기 실시예 1에서 SN CPE-LiDFP1을 사용한 것 대신 상기 비교예 1의 CPE를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건하에서 전고체 전지를 제조하였다.
- [0093] 비교예 2. 복합 고분자 전해질 및 전고체 전지 제조
- [0094] 복합 고분자 전해질
- [0095] 상기 실시예 1에서 사용한 LiDFP를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건 하에서 CPE(이를 "PEO-LLZANO-LiTFSI-SN" 또는 "SN CPE"이라고 함)를 제조하였다.
- [0096] 전고체 전지
- [0097] 상기 실시예 1에서 SN CPE-LiDFP1을 사용한 것 대신 상기 비교예 2의 SN CPE를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건하에서 전고체 전지를 제조하였다.
- [0099] 비교예 3. 복합 고분자 전해질 및 전고체 전지 제조
- [0100] 복합 고분자 전해질
- [0101] 상기 실시예 1에서 사용한 SN을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건 하에서 CPE(이를 "PEO-LLZANO-LiTFSI-SN" 또는 "CPE-LiDFP"이라고 함)를 제조하였다.
- [0102] 전고체 전지
- [0103] 상기 실시예 1에서 SN CPE-LiDFP1을 사용한 것 대신 상기 비교예 3의 CPE-LiDFP를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건하에서 전고체 전지를 제조하였다.
- [0105] <실험예>
- [0106] 상기 제조예 1에서 합성된 LLZANO의 상을 확인하기 위하여 스캔속도 6° m^{-1} , 2θ 범위 $10^\circ - 60^\circ$ 의 D8 Advance(Bruker) 장비를 이용하여 XRD 분석을 수행하였다. 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 복합 고분자 전해질의 형태와 조성은 EDS 시스템을 장착한 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)(LEO SUPRA 55, Carl Zeiss)을 통해 확인하였다. 가열 속도 5° C m^{-1} , 온도 범위 $30 \sim 80^\circ \text{ C}$ 에서 Q-1000(TA) 기구를 이용하여 고분자의 결정성을 얻기 위해 DSC 분석을 수행하였다. XPS는 Al K-Alpha 방사원이 장착된 K-Alpha⁺ 분광기(Thermo Scientific)를 사용하여 수행하였다. 상세 스캔을 위해 0.1 eV 해상도로 50 eV의 패스 에너지를 사용하였으며, 서베이 스캔을 위해 200 eV의 패스 에너지를 사용하였다.
- [0107] CV, LSV, EIS는 ZIVE sp1 기기(WonATech)를 사용하여 측정하였다. CV는 2.5-4.2 V 범위에서 0.1 mV/s에서 0.3 mV/s로 스캔 속도를 증가시키면서 수행했다. LSV 테스트는 스테인리스 스틸(SS)/CPE/Li 비대칭 셀을 사용하여 1 mV/s의 스위프 속도(Sweep rate)로 측정하였다. EIS는 진폭이 10 mV인 100 kHz 내지 0.1 Hz의 주파수 범위에서

LFP/CPE/Li 셀을 사용하여 측정하였다. DC 분극 전후로 EIS를 수행하여 전해질의 Li-ion 전달 수치(t_{Li^+})를 얻기 위해 Li-대칭 셀을 조립하였다. DC 분극은 10 mV의 정전압으로 3600초 동안 실시하였으며, EIS는 진폭 10 mV로 100 kHz 내지 0.1 Hz의 주파수 범위에서 실시하였다. 상기 t_{Li^+} 값은 식 (1)을 이용하여 구할 수 있다.

$$t_{Li^+} = \frac{I_{ss} (\Delta V - I_0 R_0)}{I_0 (\Delta V - I_{ss} R_{ss})} \quad (1)$$

여기서 I_0 과 I_{ss} 는 각각 분극 전후의 초기 상태 전류와 정상 상태 전류이다. ΔV 는 인가 분극(10 mV)이고, R_0 과 R_{ss} 는 각각 분극 전 및 후의 전극/전해액 계면 저항이다. CPE의 이온전도도(σ)를 측정하기 위해 주파수 100kHz, 주파수 0.1Hz, 전압진폭 10mV에서 SS 대칭 셀을 이용한 EIS 테스트를 수행하였으며, 이를 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$\sigma = \frac{L}{R_b \times S} \quad (2)$$

Galvanostatic 테스트는 WBCS 3000 L(WonATech)를 사용하여 측정하였다. Galvanostatic 테스트는 서로 다른 전류 밀도(0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 3C, 4C)에서 LFP/Li 셀을 사용한 ASSB 및 CPE를 사용한 Li 대칭 셀을 대상으로 수행하였다. GITT(galvanostatic interperceptive titration technique) 테스트는 0.1C에서 30분 반응과 2시간 이완 시간으로 수행되었다. 장기 사이클 테스트에서는 0.2C에서 5번의 형성 사이클 이후 3C에서 사이클링되었다. 모든 셀 테스트는 2.5 V에서 4.2 V 사이에서 수행되었으며, 비용량 및 에너지 밀도는 LFP 캐소드 내 활물질의 질량을 기준으로 계산하였다. 모든 전기화학적 테스트는 60°C에서 수행되었다.

상기 제조예에 따라 합성된 LLZANO의 이온전도도는 결정 구조에 크게 영향을 받기 때문에 X선 회절(XRD) 분석을 통해 합성된 LLZANO의 구조를 확인하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1을 참조하면, 전도성이 높은 LLZANO의 입방체 위상을 확인하였다. 두 번째 상(second phase)의 불순물 피크가 2θ 범위인 25-35° 에서 관찰되나, 주로 $Li_{0.5}La_2Al_{0.5}O_4$ 에 의해 발생된 미량의 불순물은 LLZANO 성능에 큰 영향을 미치지 않았다.

SN과 LiDFP를 모두 포함하는 고체 전해질 막의 품질을 조사하기 위해 주사 전자 현미경(SEM) 및 에너지 분산형 X선 분광법(EDS)을 통해 고체 전해질 막의 형태 및 화학적 분포를 확인하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2를 참조하면, 고체 전해질 막의 단면 이미지는 뚜렷한 결함이나 공극을 나타내지 않았으며, 이는 막 형성 중에 이온 전달이 저하되지 않았음을 나타낸다. 고체 전해질 막의 두께는 기계적 손상을 방지하기 위해 충분히 두껍고 이온을 효율적으로 수송하기 위해 충분히 얇도록 최적화되어야 한다. 이러한 요구 사항을 충족하기 위해 막의 두께는 ~65.2 μm 로 제작하였다(도 2(a)). 도 2(b)를 참조하면, 모든 원소 맵핑은 균일한 분포를 보이며, LLZANO 입자와 무기염인 LiTFSI 및 LiDFP가 고체 전해질에 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. S 및 P 맵핑은 LiTFSI 및 LiDFP가 PEO 매트릭스와 균일하게 혼합된 것을 확인할 수 있으며, Zr, Al 및 Nb 맵핑은 Al 및 Nb가 LLZANO에 잘 도핑되었음을 확인할 수 있었다.

XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 통해 PEO(C-C/C-H=284.8 eV, C-O=286.5 eV), LiTFSI(=292.8 eV), LiDFP($Li_xPO_3F_z$ =135.4 eV)가 적절하게 포함되어 있음을 확인하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3을 참조하면, C1s 스펙트럼에서는 변화가 거의 관찰되지 않았지만, PEO+LiTFSI+LLZANO+SN+LiDFP2%(이하 "SN CPE-LIDFP2"라고 함)에 대한 P 2p 스펙트럼에서 추가 피크가 확인되어 타겟 물질이 성공적으로 도입된 것을 확인할 수 있다.

PEO+LiTFSI+LLZANO(이하 "CPE"라고 함)에서 SN과 LiDFP의 역할은 여러 전기화학적 기법을 사용하여 체계적으로 확인하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다. SN이 전기화학적 성능에 미치는 영향을 설명하기 위해 Li-대칭 셀의 비교 사이클링 테스트를 수행하였다. 도 4(a)를 참조하면, CPE를 갖는 셀은 전류밀도가 0.4 mA cm^{-2} 에 도달했을 때 단락(short circuit)이 발생하였으나, PEO+LiTFSI+LLZANO+SN(이하 "SN CPE"라고 함)을 갖는 셀은 1 mA cm^{-2} 에서도 단락이 관찰되지 않아 SN이 동적 속도에서 Li plating/stripping 거동을 향상시키는 것을 알 수 있었다. 이는 Li 금속과의 계면 접촉 및 Li^+ 의 이동도를 향상시키는 SN의 가소화 효과 때문이다. LiDFP는 SN과 LiDFP의 조합이 전기 화학적 거동에 시너지 효과를 가져올 것이라는 것을 증명하기 위해 복합 고체 전해질에 추가로 사용하였다. 복합 고체 전해질에서 LiDFP(1, 2 및 5wt.% PEO)의 함량 변화에 따라 상당히 다른 거동을 나

타냈다. 도 4(b)를 참조하면, PEO+LiTFSI+LLZANO+SN+LiDFP1%(이하 "SN CPE-LIDFP1"라고 함)가 있는 셀은 78번째 주기에서 단락을 경험한 반면, PEO+LiTFSI+LLZANO+SN+LiDFP5%(이하 "SN CPE-LIDFP5"라고 함)가 있는 셀은 86번째 사이클에서 단락을 견뎌냈다. 대조적으로, SN CPE-LIDFP2를 포함하는 셀은 200시간까지 단락을 나타내지 않았고, LiDFP 함량이 다른 복합 고체 전해질보다 낮은 과전위를 입증했다. LFP 캐소드, Li 애노드 및 고체 전해질이 있는 ASSB의 속도 성능은 전해질의 구성을 더욱 정당화했다.

[0116] 특히 고속 성능을 자세히 조사하기 위해 차등 용량 플롯(dQ/dV)을 비교했으며, 그 결과를 도 5(a) 내지 도 5(c)에 나타내었다. 도 5(a) 내지 도 5(c)를 참조하면, SN CPE-LIDFP2 셀은 4C의 높은 비율에서도 용량 손실이 가장 적었다. 충전 중 SN CPE-LIDFP2를 사용한 셀은 0.5C에서 4C(SN CPE-LIDFP5의 경우 469mV, SN CPE-LIDFP1의 경우 598mV)로 전류 밀도가 변화할 때 분극이 392mV만큼 낮은 분극 증가를 나타냈다. SN CPE-LIDFP2(431mV)를 사용한 셀에서는 전류 밀도가 0.5C에서 4C(SN CPE-LIDFP5의 경우 556mV, SN CPE-LIDFP1의 경우 618mV)로 변화할 때 방전 중 분극 변화도 최소화되었다. 분극의 증가는 억제된 전자 이동 및 Li^+ 이동 동역학에 반영되었다. SN CPE-LIDFP2를 사용한 셀은 4C에서 동시에 가장 높은 용량과 출력 전압을 보여 우수한 에너지 밀도를 보여준다. 주기에 따른 과전압의 역학은 LiDFP 함량과 관련하여 조사했다. 도 5(d)를 참조하면, 분극은 2wt.%에서 가장 낮았고, 그 다음이 1wt.% 및 5wt.% 순인 것을 확인할 수 있었다.

[0117] 스테인레스 스틸(SS)/전해질/Li 전지는 선형 주사 전위법(Linear sweep voltammetry, LSV)을 사용하여 Li 산화 안정성에 대한 SN 및 LiDFP 추가의 효과를 조사하기 위해 제작하였다. 전류의 급격한 증가는 PEO의 산화 안정성과 관련된 분해 전압을 나타낸다. PEO-LLZANO-LiTFSI-SN과 PEO-LLZANO-LiTFSI 사이의 이러한 전류 변화의 시작점은 SN이 산화 안정성에 통계적으로 유의미한 향상을 제공하지 않았음을 나타낸다. 그러나 도 4(d)의 삽입된 이미지를 참조하면, SN CPE-LIDFP2는 뚜렷한 개선을 보여주며, 이는 LiDFP를 추가하면 산화 안정성이 5V에서 5.5V 이상으로 크게 증가했음을 나타낸다.

[0118] SN과 LiDFP의 첨가에 따른 이온전도도의 변화를 SS 대칭형 셀의 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 연구를 통해 조사하였다. 도 4(e)를 참조하면, 고주파 저항은 SN이 도입되었을 때 감소했지만 LiDFP가 추가되었을 때 증가했다. 등가 회로를 사용하여 특정 이온 전도도를 측정하였다(도 6). 계산된 이온 전도도 값은 SN CPE > SN CPE-LIDFP2 > CPE의 순서로 나타났다(도 7). 이러한 결과는 SN을 첨가하면 이온 전도도에 긍정적인 영향을 미치지만 LiDFP를 첨가하면 그렇지 않다는 것을 확인시켜 준다.

[0119] 전해질의 Li^+ 이동도를 제어하는 또 다른 중요한 요소인 Li^+ 전이수에 대한 SN 및 LiDFP의 영향을 확인하기 위해 DC 분극화 전후에 EIS를 수행하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8을 참조하면, SN CPE, SN CPE-LIDFP2, CPE의 전이 수는 각각 0.232, 0.218 및 0.204로 이온 전도도 경향과 일치하였다.

[0120] LiDFP는 Li^+ 이동성에 불리하게 작용하는 반면, SN은 유리하게 반응한다는 것을 명백히 확인하였다. 시차 주사 열량계(DSC)를 수행하여 이러한 거동의 원인을 확인하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다. 도 9를 참조하면, 고분자의 결정화도와 상당한 관련이 있는 T_m 은 SN이 첨가된 경우 감소했지만 LiDFP가 첨가된 경우 증가한 것을 확인할 수 있었다. 폴리머 매트릭스의 분절 운동은 CPE에서 Li^+ 를 전도하는 메커니즘인 폴리머 결정성에 의해 크게 영향을 받는다.

[0121] 0.2 mAh cm^{-2} 에서 Li 대칭 셀의 정전류 충전-방전 테스트를 수행하였으며, 그 결과를 도 10에 나타내었다. 도 10을 참조하면, 반복된 주기에서 분극 변화에 대한 LiDFP 추가함에 따른 효과를 확인할 수 있었다. 제한된 Li^+ 수송 동역학으로 인해 도 10에 삽입된 이미지와 같이 SN CPE-LIDFP2를 사용한 셀은 초기에 SN CPE를 사용한 셀보다 더 큰 과전압을 나타낸다. 그러나 SN CPE가 있는 셀의 과전위는 반복된 주기의 결과로 결국 더 큰 분극화를 나타내며 LiDFP를 추가하면 고온(60°C)에서 셀 성능이 향상됨을 확인하였다.

[0122] LiDFP 도입이 배터리의 전반적인 성능에 미치는 영향을 평가하기 위해 LFP 음극, 고체 전해질 및 Li 양극을 사용하는 ASSB를 준비하고, 다양한 전류 밀도에서 정전류 충전-방전(GCD) 테스트를 수행하였으며, 그 결과를 도 11에 나타내었다. 도 11을 참조하면, LiDFP의 도입으로 고속 배터리 애플리케이션이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. 4C의 상대적으로 빠른 속도에서 SN CPE는 용량을 나타내지 않았다. 그러나 SN CPE-LIDFP2는 $\sim 150 \text{ mAh g}^{-1}$ 을 나타냈다.

[0123] Li^+ 수송 동역학은 dQ/dV 플롯을 사용하여 확인하였으며, 그 결과를 도 12에 나타내었다. 도 12를 참조하면, SN

CPE와 비교하여 SN CPE-LiDFP2는 모든 C-rate에서 더 작은 과전압 값과 C-rate 증가에 따른 분극의 변화를 나타냈다. 방전 피크는 SN CPE-LiDFP2의 경우 356mV, SN CPE의 경우 780mV에서 0.1C에서 3C로 이동한다. LiDFP가 포함된 복합 전해질의 상당히 낮은 분극화는 LiDFP가 없는 전해질의 높은 이온 전도도와 달리 Li^+ 이동이 촉진되었음을 나타낸다(도 7). 전극이 Li-Li 또는 SS-SS 대칭 셀과 달리 입자로 만들어진 경우 전극-전해질 계면의 저항이 훨씬 더 높을 것이며, 아마도 Li^+ 동역학에 대한 제한 요인이 될 수 있다. 본 발명에서는 LiDFP의 포함이 유리한 전해질-전극 인터페이스를 구성하여 손쉬운 Li^+ 이동을 초래한다는 것을 확인하였다.

[0124] GITT(galvanostatic intermittent titration technique)를 사용하여 LiDFP가 셀 저항성에 미치는 영향을 확인했으며, 그 결과를 도 13에 나타내었다. 도 13(a) 및 도 13(b)를 참조하면, SN CPE 및 SN CPE-LiDFP2를 비교한 결과, GITT와 정전류(CC) 플롯 사이의 분극은 SN CPE-LiDFP2에서 더 낮았으며, GITT 결과는 SN CPE가 쿨롱 효율이 좋지 않음을 나타냈다. 이러한 모든 현상은 Li^+ 수송 동역학의 차이로 인해 발생하며, 이 거동의 원인을 밝히기 위해 충방전시 반응저항을 확인하였다. 도 13(c) 및 도 13(d)를 참조하면, LiDFP가 전체 충방전 범위에서 반응 저항을 크게 감소시켰음을 확인하였다. Li^+ 의 확산을 연구하기 위해 순환 전압전류법(CV)을 측정했다. 도 13(e)를 참조하면, 스캔 속도가 0.1에서 0.3mV/s로 증가할 때 SN CPE에 대한 분극이 더 크다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 LiDFP가 Li^+ 동역학을 향상시킨다는 GCD 연구 결과를 뒷받침한다. 도 13(f)를 참조하면, 피크 전류(peak current)는 스캔 속도의 제곱근의 함수로 선형적으로 증가하여 두 셀 유형 모두 확산 제어 프로세스를 거쳤음을 확인할 수 있었다. 확산 계수와 밀접한 관련이 있는 i_p 대 $v^{1/2}$ 플롯의 기울기는 SN CPE-LiDFP2에서 더 높았으며, 이는 Li^+ 가 SN CPE에서보다 더 빠르게 확산될 수 있음을 나타낸다.

[0125] LiDFP 및 SN 도입이 ASSB의 사이클 성능에 미치는 영향을 확인하기 위해 3C에서 장기 사이클 테스트를 수행하였으며, 그 결과를 도 14에 나타내었다. 도 14(a)를 참조하면, CPE는 SN-CPE-LiDFP2에 비해 SN이나 LiDFP가 추가되지 않았기 때문에 열등한 순환성을 나타냈으며, 이는 이전 결과를 뒷받침한다. 실온에 비해 60°C에서 전해질의 이온 전도도는 증가하지만 리튬 금속-전해질과 전극-전해질 사이의 기생 반응도 강해진다. 이로 인해 불안정한 SEI 및 CEI가 형성되어 저항이 증가하고 사이클 수명이 빠르게 저하된다. 따라서 CPE 및 SN CPE를 사용한 셀은 200주기 이전에는 작동하지 않았다. 그러나 SN CPE-LiDFP2는 상당히 향상된 용량 유지(400주기 후 ~80% 용량 유지)를 보여주었다. 이는 LiDFP가 60°C의 고온에서 빠른 충전 및 수명 연장에 적합한 SEI 및 CEI 형성에 기여한다는 것을 의미한다. 마지막으로, SN CPE-LiDFP2는 1000번째 사이클까지 더욱 강화된 순환성을 보였다. 이러한 결과는 SN에 의해 가능해진 전해질 내의 손쉬운 이온 수송과 LiDFP에 의해 가능해진 유리한 표면 화학/계면이 상승적으로 장기 안정성을 향상시켰음을 확증한다. LiDFP 존재 하에 큰 수명 변화가 발생하는 원인을 전기화학적으로 규명하기 위해 dQ/dV 와 DOD를 확인하였으며, 그 결과를 도 14(b)에 나타내었다. 도 14(b)를 참조하면, dQ/dV 플롯에서 SN CPE-LiDFP2의 경우 과전압이 현저히 감소하고 80번째에서 120번째 주기까지의 분극 변화가 최소인 반면, 동일한 조건에서 분극 값과 분극 변화는 SN CPE의 경우 훨씬 더 높았다. 또한, 1번째와 150번째 사이클 사이의 충전-방전 프로파일을 비교하면 상당히 다른 거동을 확인할 수 있다. 도 14(c) 및 도 14(d)를 참조하면, SN CPE의 충전 전압 평탄부(charge voltage plateau)는 저항의 상당한 증가로 인해 컷오프 전압에 가까운 4.2V로 증가한 반면 SN CPE-LiDFP2의 분극 변화는 크게 크지 않았다. 주기당 저항이 증가함에 따라 Li^+ 수송 동역학의 감소로 인해 상당한 분극이 발생하기 때문에 과전압 스파이크의 원인을 정량적으로 조사하기 위해 전기화학 임피던스 분광법(EIS)을 수행하였으며, 그 결과를 도 14(e) 및 도 14(f)에 나타내었다. 도 14(e) 및 도 14(f)를 참조하면, SN CPE 및 SN CPE-LiDFP2에 대한 반원의 직경은 10번째 주기에서 상대적으로 비슷하나, 주기 수가 증가함에 따라 불일치가 확대되었다. 고체 전해질 계면(R_{sei}) 및 전하 이동(R_{ct}) 저항의 정확한 정량적 값을 얻기 위해 도 15에 표시된 등가 회로를 기반으로 EIS 스펙트럼 피팅을 수행했다. 도 14(g)를 참조하면, 정량적 측정을 비교한 결과 SN CPE의 R_{sei} 및 R_{ct} 값은 크게 증가하였으나, SN CPE-LiDFP2의 경우 점진적으로 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 R_{sei} 및 R_{ct} 의 갑작스러운 증가가 SEI 및 전하 이동 동역학을 통한 Li^+ 수송을 상당히 방해하고 LiDFP의 도입이 전극과 전해질 사이의 인터페이스와 유리한 표면층을 통해 저항의 전반적인 증가를 성공적으로 억제할 수 있음을 보여준다.

[0126] LiDFP에 의해 유도된 유리한 표면 화학은 XPS를 사용하여 확인하였으며, 그 결과를 도 16에 나타내었다. 먼저, CEI(LFP 캐소드)의 C 1s, F 1s 및 P 2p 스펙트럼을 3C에서 10번째 및 80번째 주기 후에 분석했다. CEI의 구성 요소는 80주기 후 C 1s 스펙트럼에서 C-C(284.8eV), C-O(286.5eV) 및 C=O(287.5eV)와 동일했다. 그러나 LFP 전

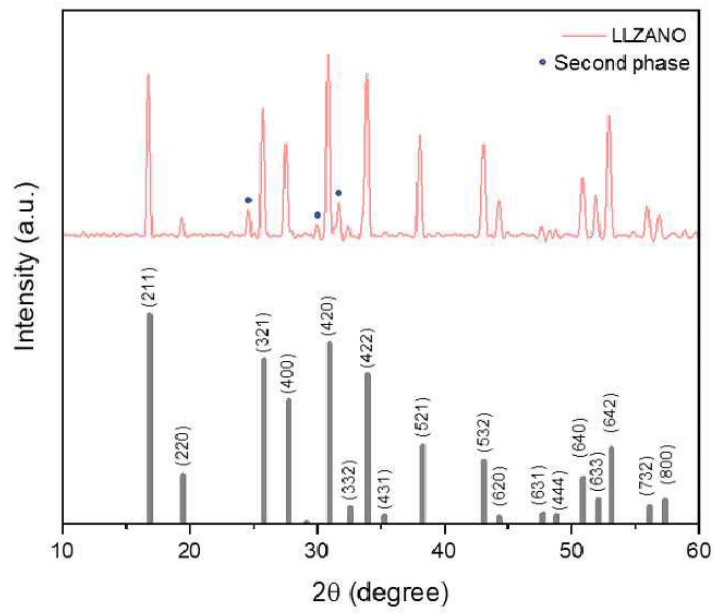
극의 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)에서 유래한 C-F(290.5 eV) 결합은 SN CPE와 달리 SN CPE-LiDFP2에서만 나타났습니다. (도 16(a) 및 도 16(b)). 이러한 경향은 특히 10주기 후 C 1s 스펙트럼에서 두드러진다(도 17(a) 및 도 17(b)). SN CPE-LiDFP2의 C-F 성분은 LiDFP에서 파생된 얇고 컴팩트한 CEI의 형성을 나타냈지만, 그 소실은 바람직하지 않은 두꺼운 CEI의 발달을 시사한다. F 1s 및 P 2p 스펙트럼은 LiDFP가 도입되었을 때 CEI 화학의 주요 변화를 나타냈다. SN CPE와 대조적으로 SN CPE-LiDFP2의 F 1s 스펙트럼에서 매우 강한 LiF 및 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 피크가 나타났습니다(도 16(c) 및 도 16(f)). 10주기와 80주기 후 F 1s 스펙트럼을 비교하면 주기가 진행됨에 따라 C-F/ $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 의 피크가 감소하고 SN CPE-LiDFP2의 경우 LiF의 피크가 증가한 반면 SN CPE는 큰 변화를 보이지 않았다(도 17(a) 및 (b)). P 2p 스펙트럼에서 SN CPE-LiDFP2는 식별할 수 있는 차이를 나타내지 않았다. 그러나 SN CPE에서 LFP 전극에 의해 형성된 피크는 주기가 계속됨에 따라 사라진 것을 확인할 수 있었다(도 17(e) 및 도 17(f)). 이러한 경향은 조절되지 않은 CEI 개발로 인한 것으로, C1s 스펙트럼에 의해 입증된 것처럼 불안정한 CEI로 인해 사이클이 진행됨에 따라 지속되어 두꺼운 CEI 형성이 초래된다. F 1s 및 P 2p 성분의 변화는 LiDFP의 존재가 LiF 및 $\text{Li}_3\text{PO}_4(\text{P-O})$ 와 같은 무기 화합물의 합성을 촉진한다는 것을 입증한다. CEI에 LiF가 존재하면 전해질 분해로 인한 부반응을 억제하여 배터리의 전체 저항을 감소시켜 고온(60 °C)에서도 사이클 수명을 개선할 수 있으며, CEI에 Li_3PO_4 가 존재하면 계면 저항이 낮아 Li^+ 수송 동역학을 용이하게 할 수 있다. 순환된 Li 양극의 표면을 분석하여 SEI 구성 요소에 대한 LiDFP의 영향을 확인했다. CEI 구성 요소와 달리 LiDFP의 유무에 관계없이 모든 피크의 강도가 10번째에서 80번째 주기로 증가했다(도 16(g) 및 도 17(g)). LiDFP 유무에 관계없이 가장 눈에 띄는 변화는 F 1s 스펙트럼의 LiF 피크 강도와 P 2p 스펙트럼의 $\text{Li}_3\text{PO}_4(\text{P-O})$ 피크 강도의 현저한 증가였다. LiF의 높은 기계적 강도와 우수한 패시베이션 기능은 SEI의 이상적인 구성 요소이다. 이는 지속적인 전해질 소모 및 용량 손실을 방지한다. 또한, SEI에 Li_3PO_4 를 형성하면 리튬 양극과 전해질 사이의 불리한 상호 작용을 제한하고 계면에서 Li^+ 수송 동역학을 향상시켜 리튬 양극과 전해질의 손실을 방지하여 뛰어난 속도 성능을 촉진할 수 있다. CEI와 SEI에서 생성된 LiF와 Li_3PO_4 로 만들어진 무기 화합물의 견고하고 빠른 Li^+ 수송 운동 특성 덕분에 고전압(4.2V), 고온(60°C), 높은 전류 밀도(3C)에서도 훨씬 더 안정적인 배터리를 생산할 수 있었다.

[0127] 본 발명에 따른 SN과 LiDFP로 구성된 새로운 복합 고체 전해질은 고온에서 ASSB의 안정성과 Li^+ 전도성을 성공적으로 증가시킬 수 있다. 또한, 계면 안정성과 Li^+ 수송 동역학을 개선하여 고온에서 장시간에 걸쳐 매우 안정적인 전기화학적 성능을 달성했다. SN은 Li 양극과의 계면 호환성을 개선하고 복합 고체 전해질 내 Li^+ 수송을 개선하였다. LiDFP는 LiF와 Li_3PO_4 를 포함하는 견고하고 빠른 Li^+ 전도성 무기층을 구성하여 산화 안정성을 개선하여 SEI 및 CEI에서 PEO의 성능 저하, 계면 안정성 및 Li^+ 전도성을 방지할 수 있다. 이로 인한 시너지 효과를 발휘하여 SN과 LiDFP로 구성된 복합 고체 전해질을 사용하는 ASSB는 3C 및 고온에서 1000회 이상의 안정적인 사이클링 수명(~76% 용량 유지)을 보여줄 수 있다. 따라서, 본 발명의 복합 고체 전해질을 포함하여 고온에서 작동하는 고에너지/전력 안정성을 갖춘 고체 충전식 배터리를 용이하게 개발할 수 있다.

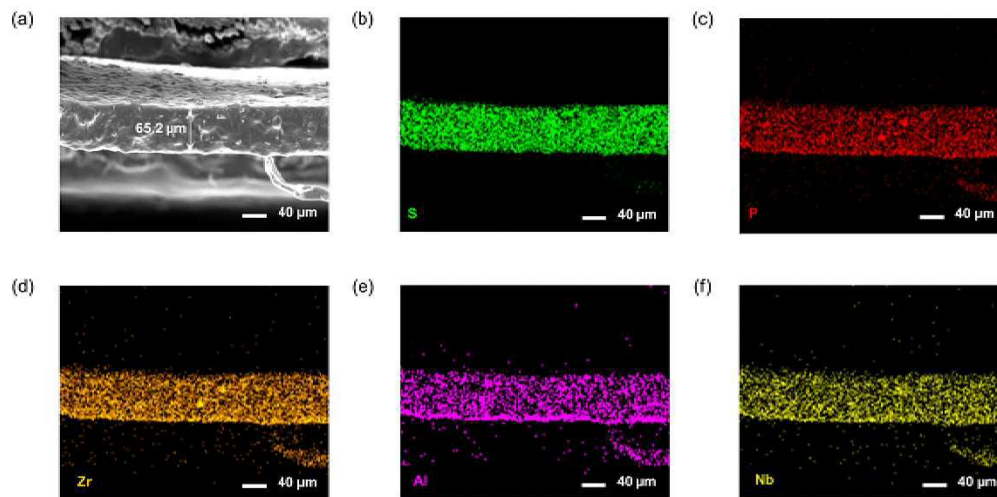
[0129] 이상과 같이 본 발명에 대해서 실시예를 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 통상의 기술자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 자명하다. 아울러 앞서 본 발명의 실시예를 설명하면서 본 발명의 구성에 따른 작용 효과를 명시적으로 기재하여 설명하지 않았을 지라도, 해당 구성에 의해 예측 가능한 효과 또한 인정되어야 함은 당연하다.

도면

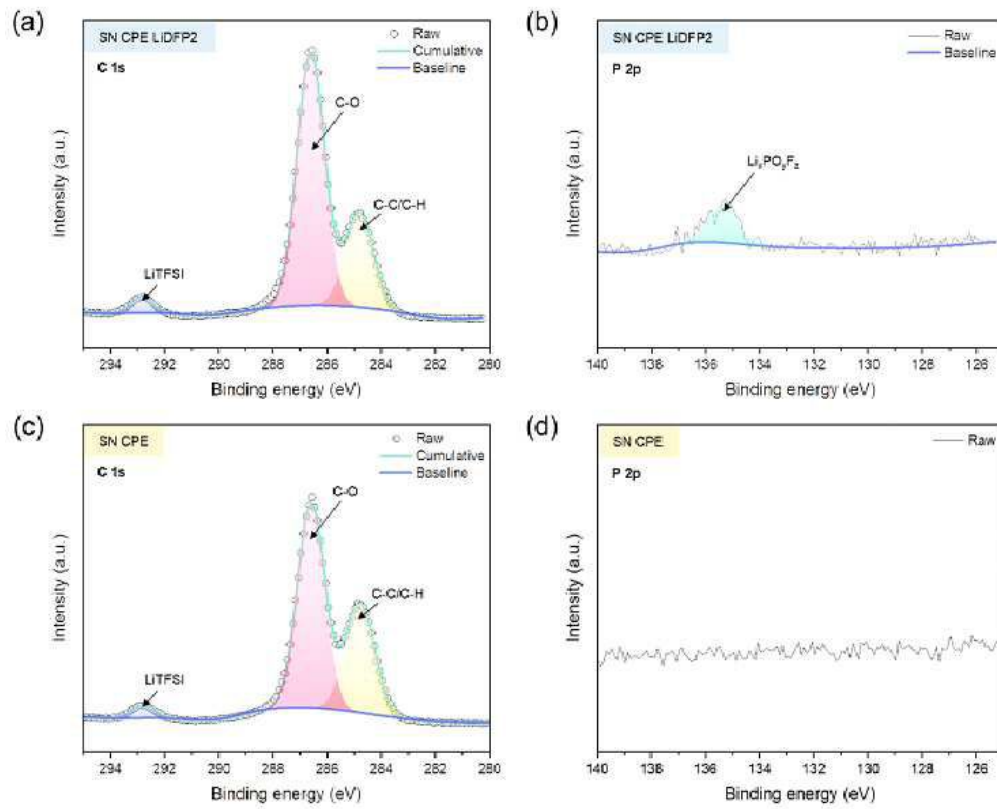
도면1



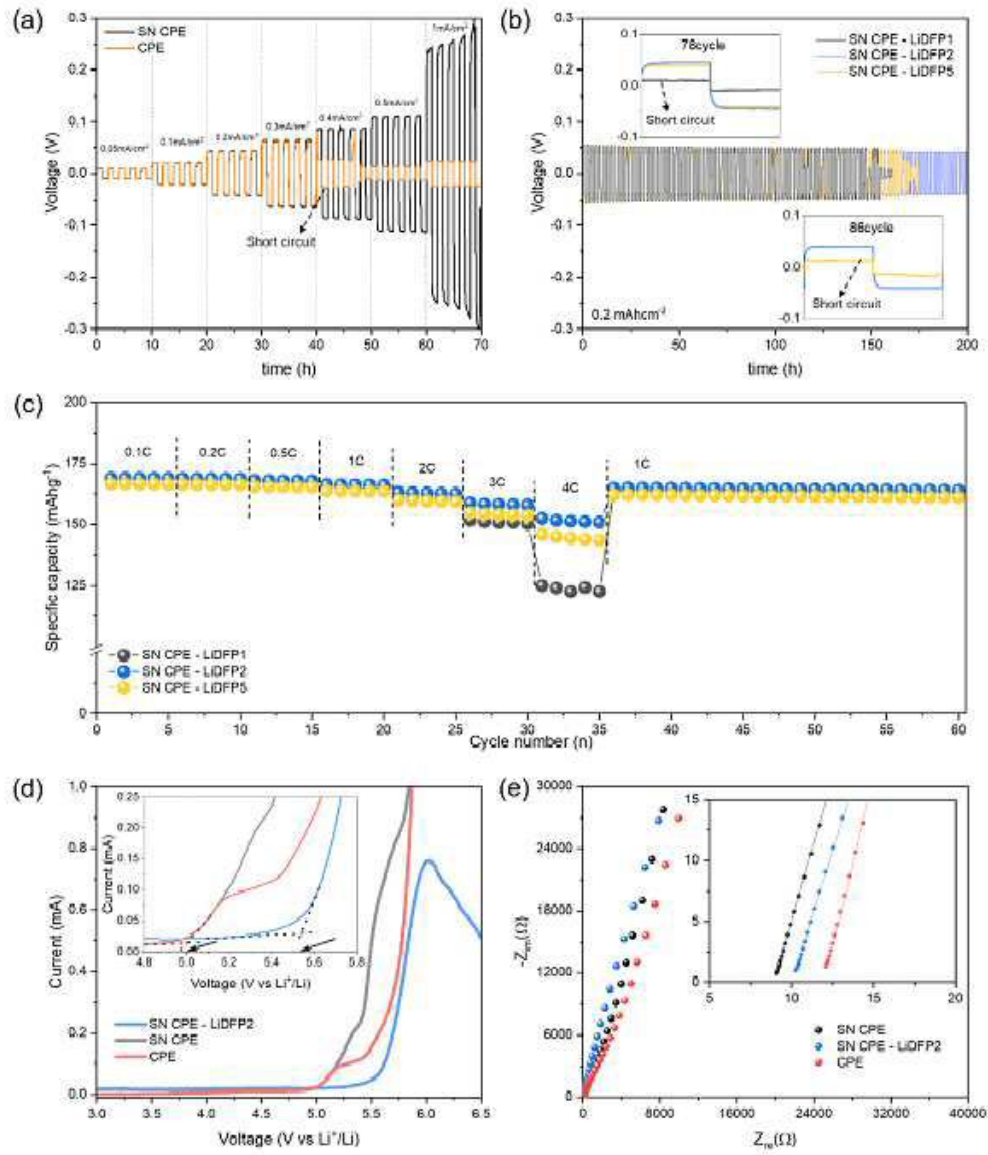
도면2



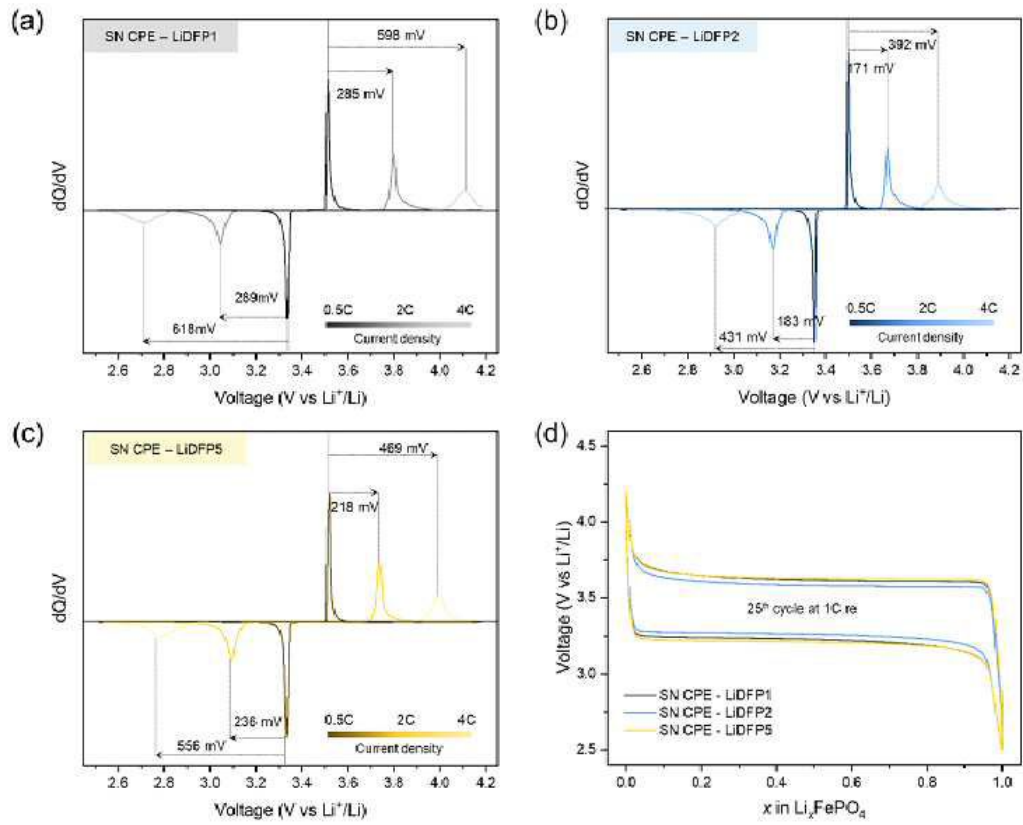
도면3



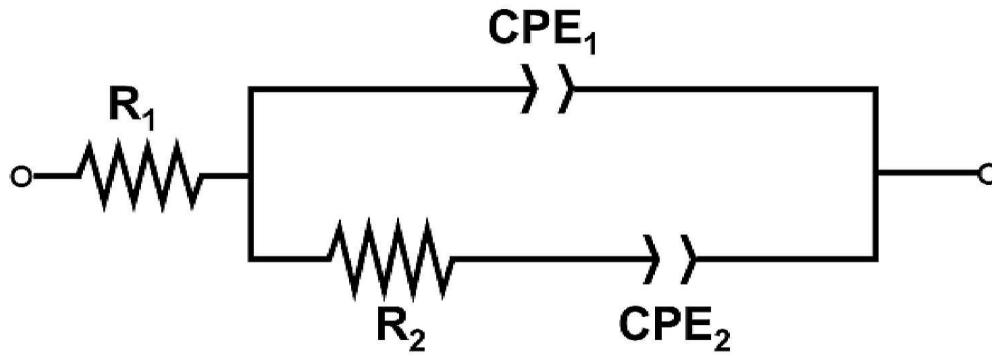
도면4



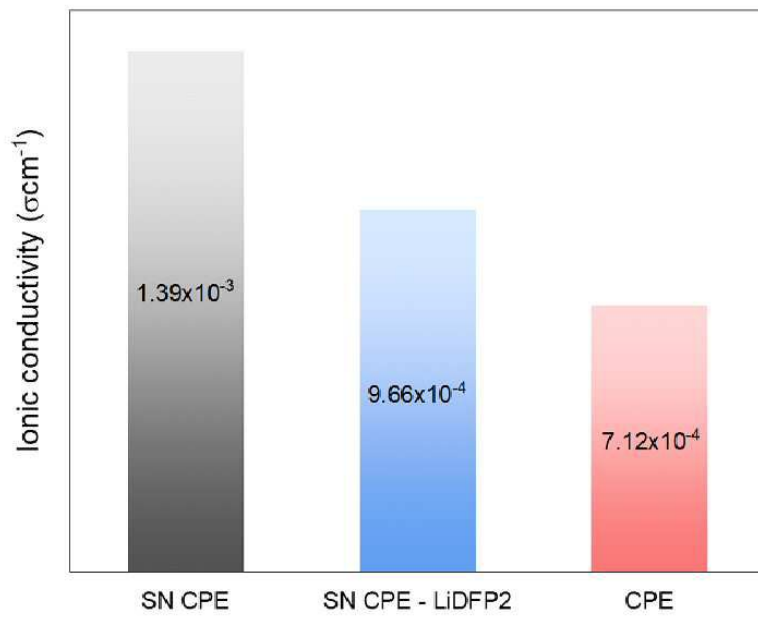
도면5



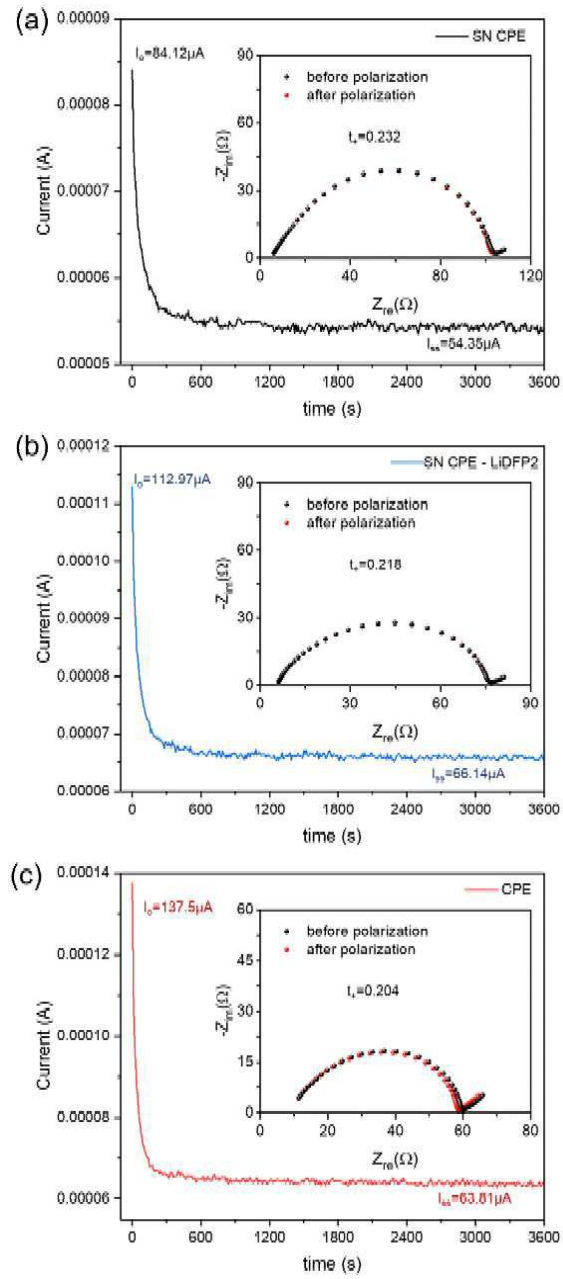
도면6



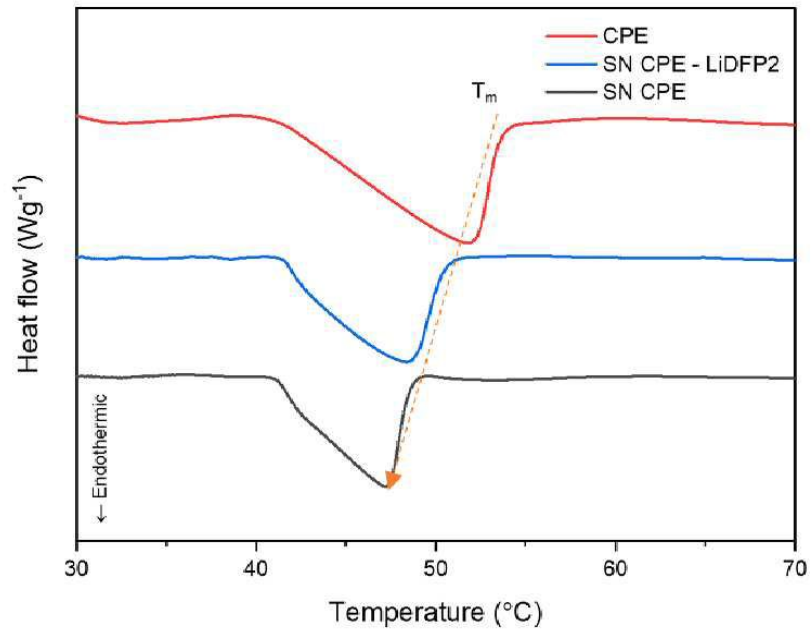
도면7



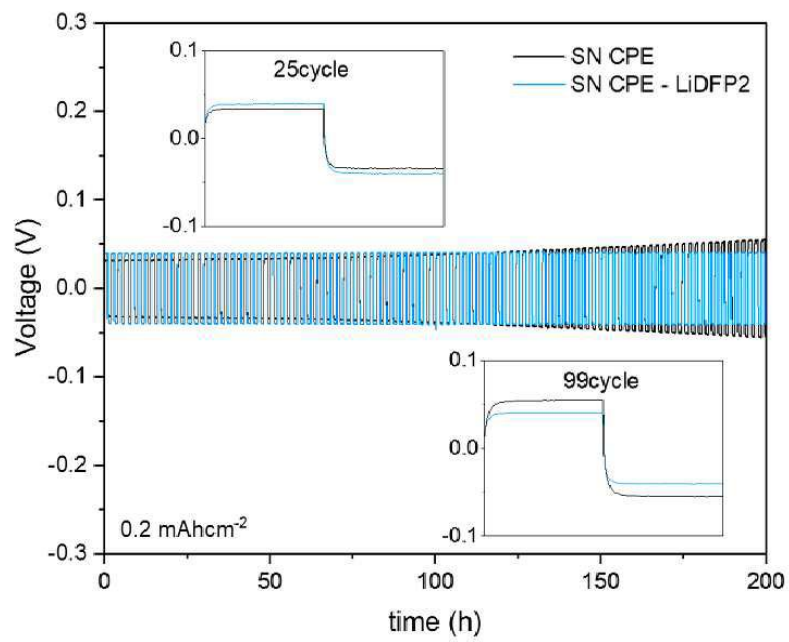
도면8



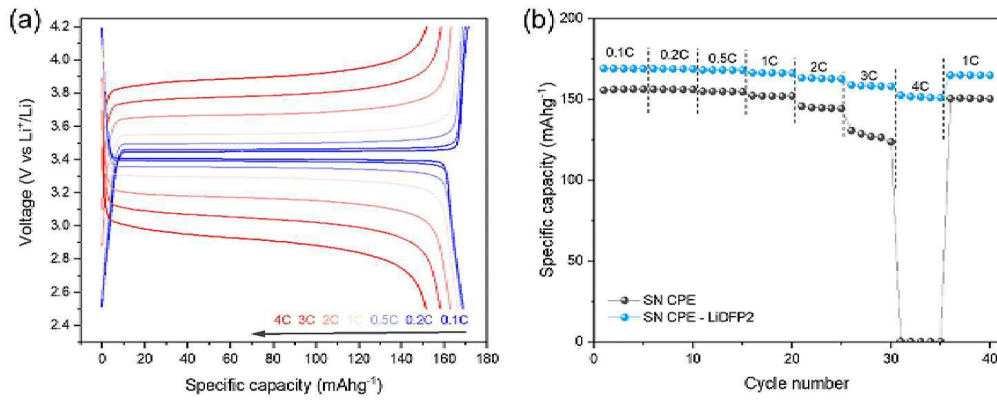
도면9



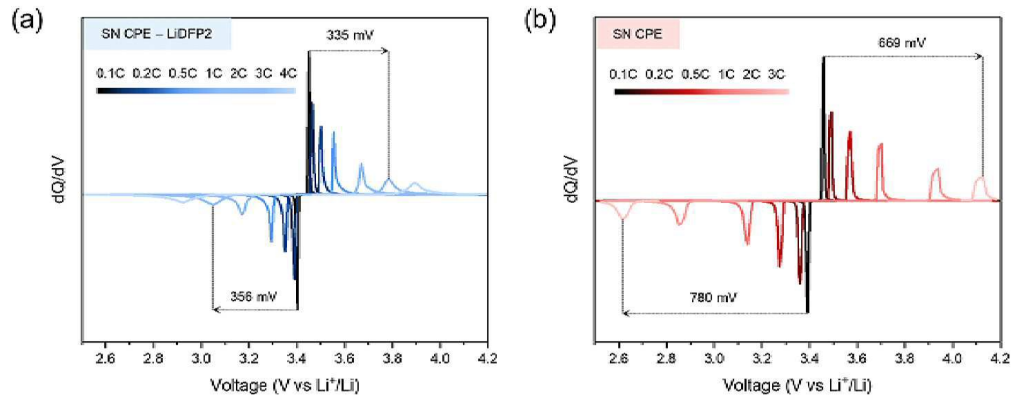
도면10



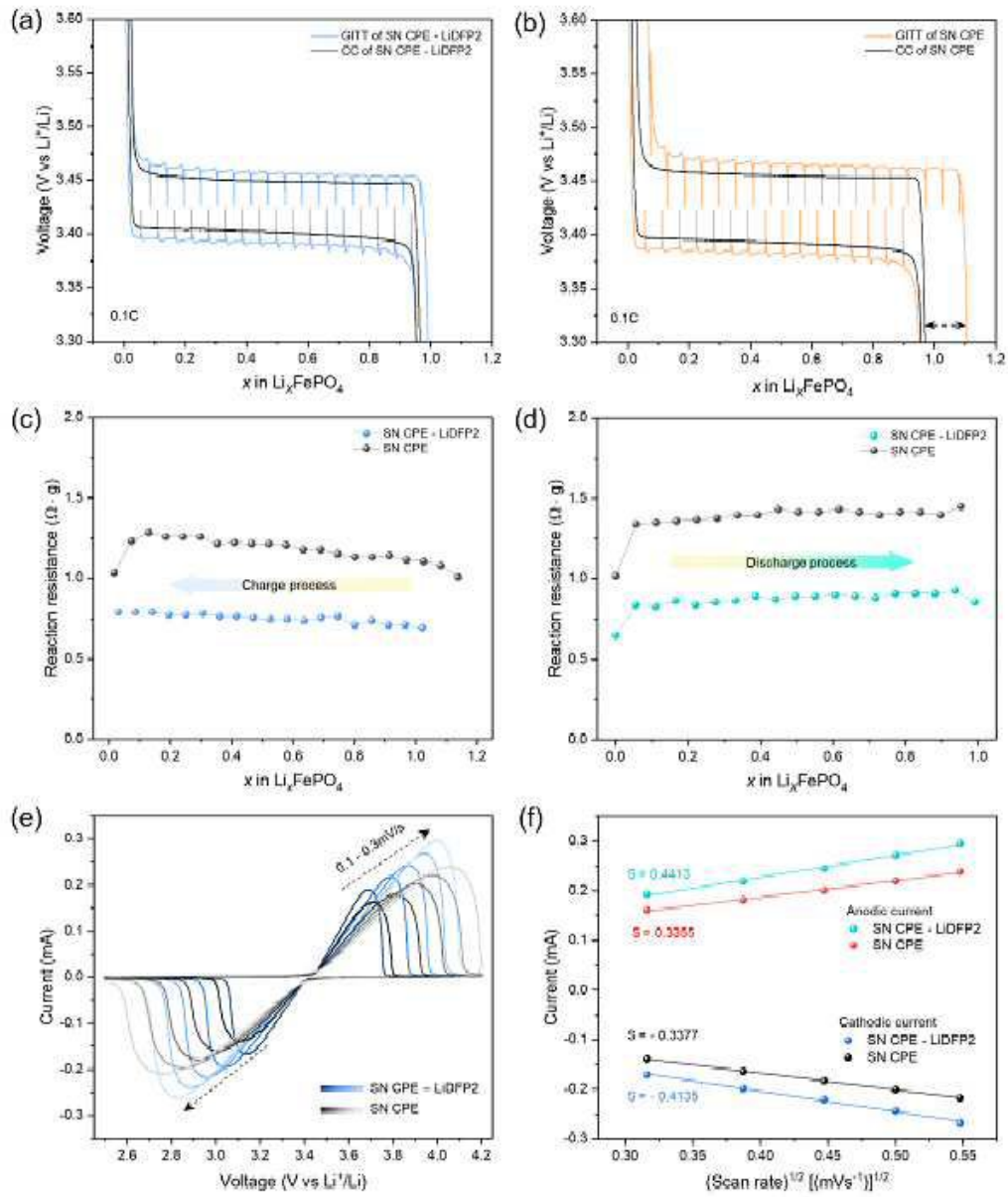
도면11



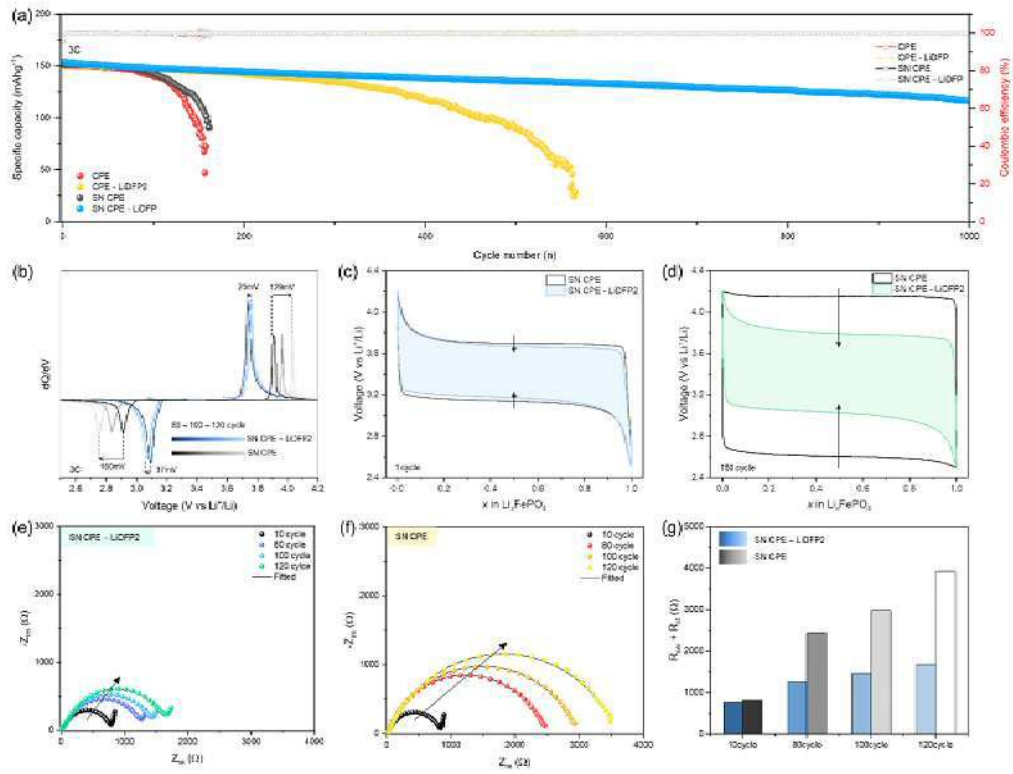
도면12



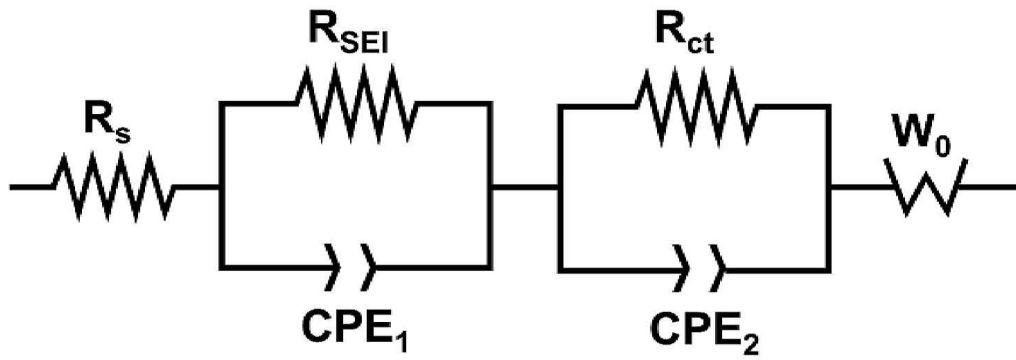
도면13



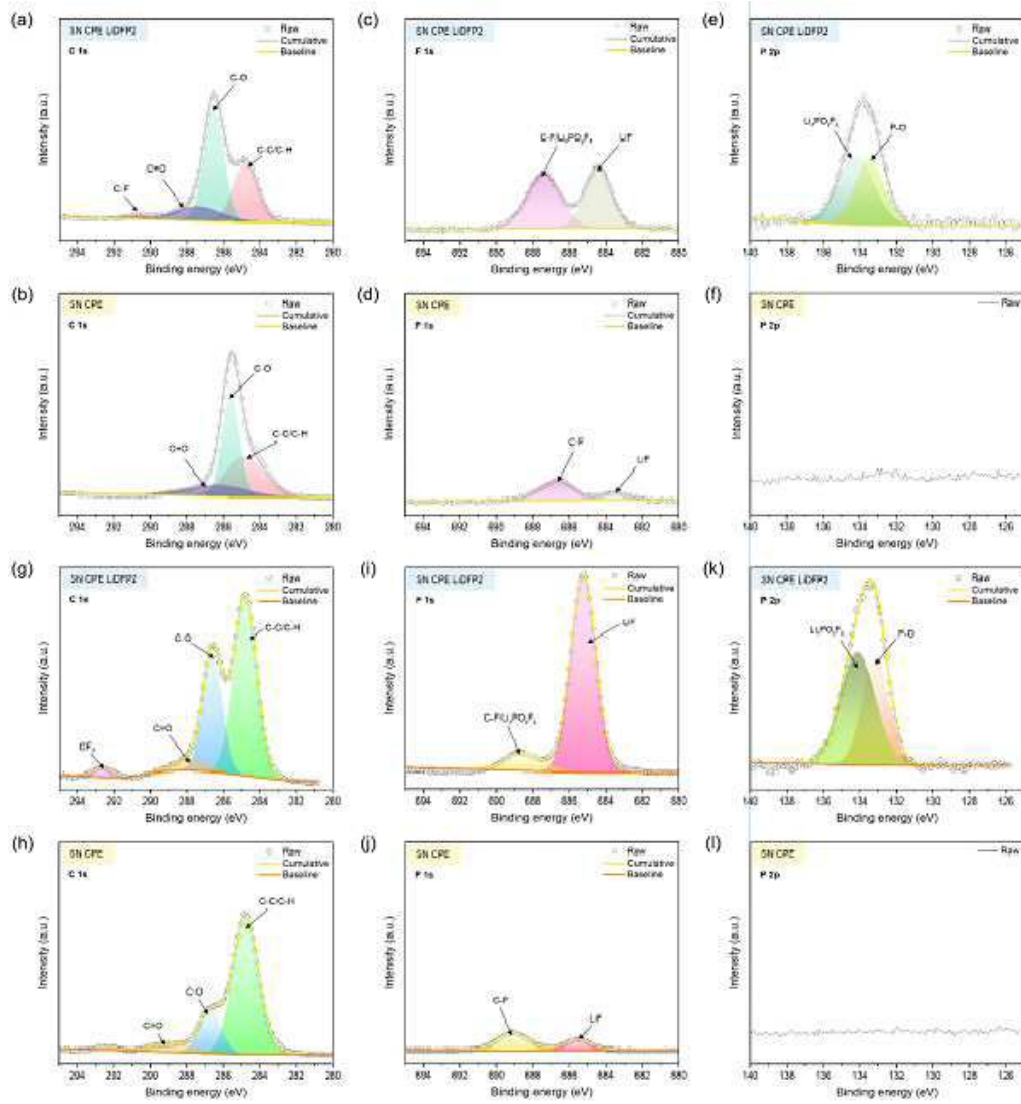
도면14



도면15



도면16



도면17

