

출원번호통지서

출원일자 2023.10.31
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(DP20230803)
출원번호 10-2023-0147663 (접수번호 1-1-2023-1197954-16)
(DAS접근코드E2BE)
출원인명칭 연세대학교 산학협력단(2-2005-009509-9)
대리인성명 특허법인 플러스(9-2015-100001-7)
발명자성명 이상영 오경석 이수형
발명의명칭 혼성 고체전해질 및 이를 포함하는 전고체 전지

특허청장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로 홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에 문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내 : <https://www.kipo.go.kr>-지식재산제도

제출결과안내



서식작성기로 작성된 특허관련 서류를 온라인으로 제출할 수 있습니다.

온라인 제출 결과 아래와 같이 접수되었습니다.

제출결과조회를 통해 접수하신 서류에 대한 접수결과 및 방식심사 진행상태를 조회하실 수 있습니다.

수수료는 서식작성기에서 입력한 수수료 금액이며, 제출결과조회 화면에서 특허청 전산시스템에서 계산한 수수료를 조회할 수 있습니다.

특정 시점에 접수건이 많을 경우 간혹 은행, 지로사이트 등에서 납부대상건이 조회가 안되는 경우가 발생할 수 있습니다.

이런 경우 특허로사이트에서 직접 납부하시거나 잠시 후(최대 1시간 이내) 다시 조회를 하면 정상적으로 조회가 됩니다.

DAS 접근코드는 이 특허출원을 기초로 외국에 특허출원을 할 경우 파리조약 제4조D(1)에 따른 우선권주장 증명서류를 세계지식재

산기구의 전자적 접근 서비스(DAS, Digital Access Service)를 통해 전자적 송달을 신청할 때 필요합니다.

※ DAS 접근코드 : WIPO 등록여부 확인은 특허로(www.patent.go.kr) 신청/제출 > WIPO접근코드 > 접근코드신청이력 메뉴에서 확인할 수 있습니다.

접수일시 : 2023년 10월 31일 14시 00분

접수번호(납부자번호)	사건번호/권리	서류명	명칭	수수료 (원)	접수결과
1-1-2023-1197954-16 참조번호 : DP20230803	10-2023-0147663 특허출 원 (DAS 접근코드 : E2BE)	[특허출원]특허출원서	혼성 고체전해질 및 이를 포함하는 전고체 전지	412,000	접수완료

[제출결과조회](#)[특허보관함](#)

납부이용안내

납부 서비스	신용카드 등 온라인 납부		인터넷 지로
납부 방법	* 특허청 사이트에서 직접 납부 (계좌이체의 경우 공인인증서 필요)		* 인터넷 지로 사이트 회원 가입후 납부 (공인인증서 필요) * 회원가입 시에는 특허청에 신고된 주민등록번호(법인은 법인번호)로 회원 가입을 하셔야 합니다.
납부 수단	증명서류(개인/법인) 특허수수료(개인)	특허수수료(법인)	계좌이체(모든 수수료)
	신용카드/휴대폰 /계좌이체	계좌이체 (단, 중소기업은 신용카드 가 능)	
이용 수수료	무	유(납부자 부담, 단, 중소기업이 신용카드로 납 부 할 경우 신용카드 결제수수 료는 없음)	무
도움말	상세보기	상세보기	상세보기
특징	다건 일괄 납부 가능		건별 납부
바로가기	온라인납부 바로가기		인터넷지로 바로가기

이용방법안내

제출하신 출원서류는 압축파일(ZIP)의 손상, 전자서명 오류, 바이러스 감염 등 “물리적 오류”와 “명백한 반려사유”에 해당할 경우 접수가 반려될 수 있습니다.

출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하시어 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.

※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호

등록료는 납부서를 제출한 날의 다음 날까지 반드시 납부하여야 합니다.

「특허로」 고객센터에서 알람서비스를 신청하시면 담당 심사관 지정 알람, 마감기한 알람 등 각종 민원처리 사항을 이메일과 휴대폰(SMS)로 받아 보실 수 있습니다.

기타 문의사항이 있으시면 특허고객상담센터(1544-8080)에 문의하시거나 특허청 홈페이지(www.kipo.go.kr)를 참고하시기 바랍니다.

【서지사항】**【서류명】** 특허출원서**【참조번호】** DP20230803**【출원구분】** 특허출원**【출원인】****【명칭】** 연세대학교 산학협력단**【특허고객번호】** 2-2005-009509-9**【대리인】****【명칭】** 특허법인 플러스**【대리인번호】** 9-2015-100001-7**【지정된변리사】** 양경식, 권오식, 박창희**【포괄위임등록번호】** 2015-045527-5**【발명의 국문명칭】** 혼성 고체전해질 및 이를 포함하는 전고체 전지**【발명의 영문명칭】** Composite solid electrolyte and all solid state secondary battery comprising the same**【발명자】****【성명】** 이상영**【성명의 영문표기】** LEE, Sang-young**【주민등록번호】** 681215-1XXXXXX**【우편번호】** 03722**【주소】** 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 GS칼텍스 산학협력관 207호**【발명자】**

【성명】 오경석

【성명의 영문표기】 OH, Kyeong-seok

【주민등록번호】 941202-1XXXXXX

【우편번호】 03722

【주소】 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 GS칼텍스 산학
협력관 406호

【발명자】

【성명】 이수형

【성명의 영문표기】 LEE, Soohyoung

【주민등록번호】 970317-1XXXXXX

【우편번호】 03722

【주소】 서울특별시 서대문구 연세로 50, 산학협동연구관 402호

【출원언어】 국어

【심사청구】 청구

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1711191401

【과제번호】 2021R1A2B5B03001615

【부처명】 과학기술정보통신부

【과제관리(전문)기관명】 한국연구재단

【연구사업명】 중견연구자지원사업

【연구과제명】 (통합Ezbaro)(후속) 단이온전도체 기반 다차원 자유형상 전
원 시스템(3/3)(2021.03.01~2024.02.29)

【기여율】 1/2
 【과제수행기관명】 연세대학교
 【연구기간】 2023.03.01 ~ 2024.02.29

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1711186981
 【과제번호】 2018M3D1A1058744
 【부처명】 과학기술정보통신부
 【과제관리(전문)기관명】 한국연구재단
 【연구사업명】 미래소재디스커버리지원
 【연구과제명】 초이온 전도체의 고체전해질 적용 연구
 【기여율】 1/2
 【과제수행기관명】 고려대학교
 【연구기간】 2023.01.16 ~ 2024.01.15

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인 플러스

(서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】	0 면	46,000 원
【가산출원료】	19 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	12 항	778,000 원
【합계】		824,000원

【감면사유】 전담조직(50%감면)[1]

【감면후 수수료】 412,000 원

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

혼성 고체전해질 및 이를 포함하는 전고체 전지{Composite solid electrolyte and all solid state secondary battery comprising the same}

【기술분야】

【0001】 본 개시는 혼성 고체전해질 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 전고체전지는 높은 에너지 밀도를 갖는 동시에 안전성이 우수하여 차세대 전지로 각광받고 있다. 종래의 전고체전지는 무기물 고체전해질이 많이 사용되는데, 이는 높은 이온전도도를 구현할 수 있지만 부스러지는 성질이 있고, 전극과의 높은 계면저항, 경계면 결함으로 인한 덴드라이트 성장 등의 문제가 있다. 한편, 고분자 고체전해질은 계면 저항이 작고 유연소자에 적용이 가능한 장점이 있으나, 이온전도도가 낮은 치명적인 한계가 있다.

【0003】 이를 해결하기 위한 방안으로 무기계 고체전해질과 고분자 전해질을 혼합한 혼성 고체전해질(composite solid electrolyte, CSE)이 제안되었으나, 기존 혼성 고체전해질은 무기 고체전해질을 과량 사용하고 고압을 가해야만 리튬 이온이 이동할 수 있는 연속상이 형성될 수 있다. 이에, 무기계 고체전해질과 고분자 전해질 각각의 문제점을 보완할 수 있으면서도 이온전도도를 극대화할 수 있는 새로운

혼성 고체전해질을 개발하기 위한 연구가 계속되고 있다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

【0004】(특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2016-0126094호
(2018.03.29.)

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0005】본 발명의 일 양태는 적은 양의 무기 고체전해질을 사용함에도 현저히 향상된 이온전도도를 가지는 혼성 고체전해질 및 이의 제조방법을 제공한다.

【0006】본 발명의 또 다른 양태는 상기 혼성 고체전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

【과제의 해결 수단】

【0007】본 발명의 일 양태에 따른 혼성 고체전해질은, 유전상수 30 이상의 고유전을 고분자를 포함하는 고분자 매트릭스; 전도성 무기입자 및 유전상수 2,000 이상의 고유전을 페로브스카이트 금속 산화물을 포함하는 이중 무기입자; 및 리튬염;을 포함하되, 상기 고유전을 고분자 100 중량부에 대하여 전도성 무기입자를 10 내지 60 중량부로 포함하는 것일 수 있다.

【0008】 일 양태에 따른 상기 혼성 고체전해질은 공간 전하층(space charge layer)을 포함하는 것일 수 있다.

【0009】 상기 이중 무기입자는 전도성 무기입자와 고유전율 페로브스카이트 금속산화물을 1:0.5 내지 1 중량비로 포함하는 것일 수 있다

【0010】 상기 고유전율 고분자는 폴리(비닐리덴 플루오라이드-트리플로로에틸렌-클로로플로로에틸렌), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-트리플로로에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌) 또는 이들의 조합일 수 있다.

【0011】 상기 전도성 무기입자는 리튬-알루미늄-게르마늄 인산염계(LAGP), 리튬-알루미늄-티타늄 인산염계(LATP), 리튬-인 황화물계(LPS), 리튬-게르마늄-인 황화물계(LGPS), 리튬-란타늄-지르코늄 산화물계(LLZO), 리튬-란타늄-탄탈 룬-지르코네이트계(LLZTO), 리튬-란타늄-티타네이트계(LLTO) 또는 이들의 조합일 수 있다.

【0012】 상기 고유전율 페로브스카이트 금속산화물은 BaTiO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 , FeTiO_3 , ZnSnO_3 , PbZrTiO_3 또는 이들의 조합일 수 있다.

【0013】 일 양태에 따른 상기 혼성 고체전해질은 25℃에서의 이온전도도가 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이상일 수 있다.

【0014】 본 발명의 또 다른 양태는 유전상수 30 이상의 고유전율 고분자, 전도성 무기입자, 유전상수 2,000 이상의 고유전율 페로브스카이트 금속 산화물 및 유기용매를 혼합하여 혼성 고체 전해질 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 혼성 고체 전해질 조성물을 도포하고 건조하여 혼성 고체전해질을 제조하는 단계;를 포함

하는 혼성 고체전해질의 제조방법을 제공한다.

【0015】 일 양태에 따른 상기 제조방법은 상기 혼성 고체전해질 제조 시 압력을 가하지 않는 것을 특징으로 할 수 있다.

【0016】 상기 혼성 고체전해질 조성물은 고유전율 고분자 100 중량부에 대하여 전도성 무기입자를 10 내지 60 중량부로 포함하는 것일 수 있다.

【0017】 상기 혼성 고체전해질 조성물은 전도성 무기입자와 고유전율 페로브스카이트 금속산화물을 1:0.5 내지 1 중량비로 포함하는 것일 수 있다.

【0018】 본 발명의 또 다른 양태는 양극; 음극; 및 상술한 혼성 고체전해질을 포함하는, 전고체 전지를 제공한다.

【발명의 효과】

【0019】 본 발명의 일 양태에 따른 혼성 고체전해질은 무기 고체전해질과 고분자 전해질 각각의 한계점을 효과적으로 보완함과 동시에, 높은 이온전도도를 가질 수 있다. 구체적으로, 일 양태에 따른 혼성 고체전해질은 종래의 혼성 고체전해질과 대비하여 매우 소량의 무기 고체전해질을 사용하여도 현저히 향상된 이온전도도를 구현할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 혼성 고체전해질의 제조방법은 고압 공정이 수반되지 않아 공정상의 이점이 있다.

【0020】 즉, 일 양태에 따른 혼성 고체전해질은 이온전도도와 안정성이 모두 탁월하며, 유연성을 확보할 수 있어 유연소자에 적용이 가능하며 생산성 또한 우수하다.

【도면의 간단한 설명】

【0021】 도 1은 본 발명의 일 양태에 따른 혼성 고체 전해질 내 공간 전하층 및 리튬 이온 전도의 모식도이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0022】 본 명세서에서 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

【0023】 본 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

【0024】 본 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함한다", "구비한다", "함유한다", 또는 "가진다"는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미하며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.

【0025】 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에

포함된다.

【0026】 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한, "약"은 명시된 값의 30%, 25%, 20%, 15%, 10% 또는 5% 이내의 값으로 고려될 수 있다.

【0027】 이하에서는, 본 개시에 대해 상세히 설명하기로 한다. 그러나, 이는 예시적인 것이 불과하고 본 개시가 예시적으로 설명된 구체적인 실시형태로 제한되는 것은 아니다.

【0028】 본 발명의 일 양태는 혼성 고체전해질은 무기 고체전해질과 고분자 전해질 각각의 한계점을 효과적으로 보완함과 동시에, 높은 이온전도도를 구현할 수 있는 혼성 고체전해질을 제공한다.

【0029】 구체적으로, 일 양태에 따른 혼성 고체 전해질은 유전상수 30 이상의 고유전율 고분자를 포함하는 고분자 매트릭스; 전도성 무기입자 및 유전상수 2,000 이상의 고유전율 페로브스카이트 금속 산화물을 포함하는 이중 무기입자; 및 리튬염;을 포함하되, 상기 고유전율 고분자 100 중량부에 대하여 전도성 무기입자를 10 내지 60 중량부로 포함하는 것일 수 있다.

【0030】 일 양태에 따른 혼성 고체전해질은 상기 구성 조합을 만족함에 따라, 리튬 이온이 이동할 수 있는 채널인 공간 전하층(space charge layer)의 연속상을 형성할 수 있고, 이를 통해 무기입자 간의 연속상 형성 없이도 이온전도도를 현저히 향상시킬 수 있다.

【0031】 일 예로, 상기 고유전율 고분자 100 중량부에 대하여 전도성 무기입자는 10 내지 50 중량부, 또는 20 내지 50 중량부로 포함될 수 있다.

【0032】 일 예로, 상기 이중 무기입자는 전도성 무기입자와 고유전율 페로브스카이트 금속산화물을 1:0.5 내지 1.5 중량비, 또는 1:0.5 내지 1 중량비, 구체적으로 1:1 중량비로 포함할 수 있으며, 더욱 우수한 이온전도도를 구현할 수 있다.

【0033】 상기 고유전율 고분자는 유전율이 30 내지 100, 또는 30 내지 80, 또는 30 내지 60일 수 있다. 또한, 상기 고유전율 고분자는 상술한 유전율을 가지는 고분자 물질이라면 크게 제한되지는 않으나, 구체적으로 비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 공중합체 또는 삼상 공중합체일 수 있으며, 비한정적인 일 예로, 폴리(비닐리덴 플루오라이드-트리플로로에틸렌-클로로플로로에틸렌)(poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene), PVDF-TrFE-CFE), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-트리플로로에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌)(poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene), PVDF-TrFE-CTFE) 또는 이들의 조합일 수 있다.

【0034】 상기 전도성 무기입자는 리튬-알루미늄-게르마늄 인산염(LAGP), 리튬-알루미늄-티나늄 인산염계(LATP), 리튬-인 황화물계(LPS), 리튬-게르마늄-인 황화물계(LGPS), 리튬-란타늄-지르코늄 산화물계(LLZO), 리튬-란타늄-탄탈 룬-지르코네이트계(LLZTO), 리튬-란타늄-티타네이트계(LLTO) 또는 이들의 조합일 수 있으며, 구체적으로는 NASICON 구조의 리튬-알루미늄-게르마늄 인산염(LAGP) 또는 리튬-알루미늄-티나늄 인산염(LATP), 아지로드ایت형 구조의 LPSCl(Li₆PS₅Cl)일 수 있다.

【0035】 상기 고유전율 페로브스카이트 금속산화물은 BaTiO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 , FeTiO_3 , ZnSnO_3 , PbZrTiO_3 또는 이들의 조합일 수 있으며, 구체적으로 BaTiO_3 일 수 있다.

【0036】 구체적으로, 상기 전도성 무기입자는 리튬-알루미늄-티나늄 인산염 (LATP)이고 상기 고유전율 페로브스카이트 금속산화물은 BaTiO_3 일 수 있으며, 상기 조합을 만족하는 경우 공간 전하층(space charge layer)의 연속상을 더욱 효과적으로 형성할 수 있고, 이온전도도를 더욱 우수하게 할 수 있다.

【0037】 상기 리튬염은 해당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, LiSCN , $\text{LiN}(\text{CN})_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiClO_4 , LiCl , LiF , LiBr , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, LiPF_6 , $\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$, $\text{LiPF}_5(\text{C}_2\text{F}_5)$, $\text{LiPF}_5(\text{C}_3\text{F}_7)$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)(\text{C}_2\text{F}_5)$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, LiBF_4 , $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$, 리튬 비스(옥살레이토)보레이트(lithium bis(oxalato)borate, LiBOB), 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(lithium oxalyldifluoroborate, LIODFB), 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트(lithium difluoro(oxalato)borate, LiDFOB), 리튬 비스(트리플루오로메탄술폰닐)이미드(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiTFSI, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), 리튬 비스(플루오로술폰닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

【0038】 구체적으로, 상기 리튬염은 이미드계 음이온을 포함하는 것일 수 있고, 예를 들어, 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiTFSI, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 더욱 구체적으로, LiTFSI일 수 있다.

【0039】 일 양태에 따른 상기 혼성 고체전해질은 25℃에서의 이온전도도가 $2.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이상일 수 있으며, $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이상, 또는 $4.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이상일 수 있으며, 이때 상한은 $8.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이하, 또는 $6.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이하일 수 있다.

【0040】 일 양태에 따른 상기 혼성 고체전해질은, 유전상수 30 이상의 고유전율 고분자, 전도성 무기입자, 유전상수 2,000 이상의 고유전율 페로브스카이트 금속 산화물 및 유기용매를 혼합하여 혼성 고체 전해질 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 혼성 고체 전해질 조성물을 도포하고 건조하여 혼성 고체전해질을 제조하는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.

【0041】 일 양태에 따른 상기 혼성 고체전해질은 제조 시 압력을 가하지 않는 것을 특징으로 한다.

【0042】 종래의 혼성 고체전해질은 무기 고체전해질을 과량 사용하고 고압을 가해야만 무기 고체전해질의 연속상이 형성될 수 있는 한계가 있었으나, 일 양태에

다른 혼성 고체전해질은 리튬 이온이 이동할 수 있는 채널인 공간 전하층(space charge layer)의 연속상을 형성할 수 있고, 이를 통해 무기입자 간의 연속상 형성 없이도 이온전도도를 현저히 향상시킬 수 있다.

【0043】 일 예로, 상기 혼성 고체전해질 조성물은 고유전율 고분자 100 중량부에 대하여 전도성 무기입자를 10 내지 60 중량부, 또는 10 내지 50 중량부, 또는 20 내지 50 중량부로 포함하는 것일 수 있다.

【0044】 일 예로, 상기 혼성 고체전해질 조성물은 전도성 무기입자와 고유전율 페로브스카이트 금속산화물을 1:0.5 내지 1.5 중량비, 또는 1:0.5 내지 1 중량비, 구체적으로 1:1 중량비로 포함하는 것일 수 있다.

【0045】 본 발명의 또 다른 양태는 상기 혼성 고체전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

【0046】 이하, 일 양태에 따른 전고체 전지에 대해 설명하나, 일 양태에 따른 상기 혼성 고체전해질을 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에서 통상의 제조방법 및 재료를 사용하여 당 기술 분야에 알려져 있는 구조로 제조될 수 있음은 물론이다.

【0047】 일 양태에 따른 전고체 전지는 양극 및 음극을 포함하며, 상기 양극과 음극 사이에 고체 전해질층을 포함하고, 상기 고체 전해질층은 일 양태에 따른 혼성 고체전해질을 포함하는 것일 수 있으며, 일 예로, 상기 혼성 고체전해질의 두께는 10 내지 100 μm , 또는 30 내지 100 μm , 또는 30 내지 80 μm 일 수 있다.

【0048】 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하는 것일 수 있다.

【0049】 상기 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있을 수 있고, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산재 등을 포함할 수 있다.

【0050】 상기 양극 활물질은 이 기술분야에서 사용되는 통상의 양극 활물질을 사용할 수 있으며, 비한정적인 일 예로, 코발트산 리튬복합산화물(LiCoO_2), 스피넬 결정형 망간산 리튬복합산화물(LiMn_2O_4), 망간산 리튬복합산화물(LiMnO_2), 니켈산 리튬복합산화물(LiNiO_2), 인산철 리튬(lithium iron phosphate; LiFePO_4), 리튬인산망간(LiMnPO_4), 리튬인산코발트(LiCoPO_4), 리튬피로인산철(iron pyrophosphate; $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$), 니오브산 리튬복합산화물(LiNbO_2), 철산 리튬복합산화물(LiFeO_2), 마그네슘산 리튬복합산화물(LiMgO_2), 구리산 리튬복합산화물(LiCuO_2), 아연산 리튬복합산화물(LiZnO_2), 몰리브덴산 리튬복합산화물(LiMoO_2), 탄탈륨산 리튬복합산화물(LiTaO_2), 텅스텐산 리튬복합산화물(LiWO_2), 과리튬 과망간 니켈 코발트복합산화물 ($x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMn}_{1-y-z}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$), 리튬 니켈 코발트 알루미늄 복합산화물($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$), 리튬 니켈 코발트망간 복합산화물($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$), 산화 망간 니켈($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 등을 들 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

【0051】상기 도전재로는 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있으나 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다.

【0052】상기 바인더 고분자로는 니트릴부타디엔러버, 폴리부타디엔러버, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐클로라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리디메틸실록산, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴카보네이트 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 포함할 수 있다.

【0053】상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질층을 포함하는 것일 수 있다.

【0054】상기 음극 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등에서 선택될 수 있다. 상기 음극 활물질층은 소프트 카본, 하드 카본, 인조 흑연, 천연 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑 연화성탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 그래핀, 플러렌, 활성탄 및 메조 카본 마이크로비드 중에서 선택된 어느 하나의 카본; 실리콘, 주석, 리튬, 알루미늄, 은, 비스무트, 인듐, 게르마늄, 납, 백금, 티탄, 아연, 망간, 카드뮴, 셀륨, 구리, 코발트, 니켈 및 철 중에서 선택된 어느 하나의

금속; 상기 금속 중 2종 이상을 포함하는 합금; 및 상기 금속 중 1종 이상의 산화물;로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상인 것일 수 있으며, 바람직하게는 리튬금속일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

【0055】 이하, 실시예를 통하여 상술한 구현예를 보다 상세하게 설명한다. 다만 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 권리범위를 제한하는 것은 아니다.

【0056】 [실시예 1]

【0057】 혼성 고체전해질의 제조

【0058】 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF)에 폴리(비닐리덴 플루오라이드-트리플로로에틸렌-클로로플로로에틸렌) (PVdF-TrFE-CFE, Piezotech, 64-019)를 용해한 뒤, 상기 PVdF-TrFE-CFE 100 중량부 대비 65 중량부의 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI)를 투입하여 혼합하였다. 이후, 상기 PVdF-TrFE-CFE 100 중량부 대비 27 중량부의 리튬-알루미늄-티타늄 인산염($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$, LATP) 및 27 중량부의 BaTiO_3 (BTO)를 투입하여, 고형분 함량 40 중량%의 혼성 고체전해질 조성물을 제조하였다. 이후, 상기 혼성 고체전해질 조성물을 이형 필름(Release film)에 도포하고 수분 1% 미만의 드라이룸에서 핫플레이트를 이용하여 60 °C에서 24시간 열을 가하여 100 μm 두께의 혼성 고체전해질을 수득하였다.

【0059】 [비교예 1]

【0060】 혼성 고체전해질 제조 시 LATP를 투입하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

【0061】 [비교예 2]

【0062】 혼성 고체전해질 제조 시 BTO를 투입하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

【0063】 [비교예 3]

【0064】 혼성 고체전해질 조성물 제조 시 PVdF-TrFE-CFE 100 중량부 대비 80 중량부의 리튬-알루미늄-티나늄 인산염($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$, LATP)을 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

【0065】 [비교예 4]

【0066】 혼성 고체전해질 조성물 제조 시 BTO 대신에 SiO_2 를 사용하 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

【0067】 <평가예>

【0068】 평가 1. 혼성 고체전해질의 이온전도도 평가

【0069】 상기 실시예 및 비교예에서 수득한 혼성 고체전해질을 동일한 Ti 기반의 Pellet-type cell을 활용하여 Li-ion non-blocking 이온전도도 측정 셀을 제조하여, 혼성 고체전해질의 이온전도도를 측정하였다. EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)분석을 기반으로 하여, 상온에서 0.1 mHz 내지 3 MHz 주파수 범위와 10 mV의 교류진폭을 인가하여 임피던스를 측정하고 이온전도도를 계산하

였다. 그 결과는 하기 표 1에 기재하였다.

【0070】 【표 1】

	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
이온전도도 (S/cm)	4.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}	2.3×10^{-4}	4.7×10^{-5}	3.0×10^{-4}

【0071】 상기 표 1에서와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 혼성 고체 전해질은 비교예 대비 현저히 높은 이온전도도를 가지는 것을 확인하였다.

【0072】 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

【0073】 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

【청구범위】

【청구항 1】

유전상수 30 이상의 고유전율 고분자를 포함하는 고분자 매트릭스; 전도성 무기입자 및 유전상수 2,000 이상의 고유전율 페로브스카이트 금속 산화물을 포함하는 이중 무기입자; 및 리튬염;을 포함하는 혼성 고체전해질로서,

상기 고유전율 고분자 100 중량부에 대하여 전도성 무기입자를 10 내지 60 중량부로 포함하는 것인, 혼성 고체전해질.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 혼성 고체전해질은 공간 전하층(space charge layer)을 포함하는 것인, 혼성 고체전해질.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 이중 무기입자는 전도성 무기입자와 고유전율 페로브스카이트 금속산화물을 1:0.5 내지 1 중량비로 포함하는 것인, 혼성 고체전해질.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 고유전율 고분자는 폴리(비닐리덴 플루오라이드-트리플로로에틸렌-클로로플로로에틸렌), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-트리플로로에틸렌-클로로트리플루오

로에틸렌) 또는 이들의 조합인, 혼성 고체전해질.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 전도성 무기입자는 리튬-알루미늄-게르마늄 인산염계(LAGP), 리튬-알루미늄-티나늄 인산염계(LATP), 리튬-인 황화물계(LPS), 리튬-게르마늄-인 황화물계(LGPS), 리튬-란타늄-지르코늄 산화물계(LLZO), 리튬-란타늄-탄탈륨-지르코네이트계(LLZTO), 리튬-란타늄-티타네이트계(LLTO) 또는 이들의 조합인, 혼성 고체전해질.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

고유전율 페로브스카이트 금속산화물은 BaTiO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 , FeTiO_3 , ZnSnO_3 , PbZrTiO_3 또는 이들의 조합인, 혼성 고체전해질.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 혼성 고체전해질은 25℃에서의 이온전도도가 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이상인, 혼성 고체전해질.

【청구항 8】

유전상수 30 이상의 고유전율 고분자, 전도성 무기입자, 유전상수 2,000 이상의 고유전율 페로브스카이트 금속 산화물 및 유기용매를 혼합하여 혼성 고체 전

해질 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 혼성 고체 전해질 조성물을 도포하고 건조하여 혼성 고체전해질을 제조하는 단계;를 포함하는 혼성 고체전해질의 제조방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서,

상기 혼성 고체전해질 제조 시 압력을 가하지 않는 것인, 혼성 고체전해질의 제조방법.

【청구항 10】

제8항에 있어서,

상기 혼성 고체전해질 조성물은 고유전율 고분자 100 중량부에 대하여 전도성 무기입자를 10 내지 60 중량부로 포함하는 것인, 혼성 고체전해질의 제조방법.

【청구항 11】

제10항에 있어서,

상기 혼성 고체전해질 조성물은 전도성 무기입자와 고유전율 페로브스카이트 금속산화물을 1:0.5 내지 1 중량비로 포함하는 것인, 혼성 고체전해질의 제조방법.

【청구항 12】

양극; 음극; 및 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 혼성 고체전해질을 포함하는, 전고체 전지.

【요약서】**【요약】**

본 발명은 고유전율 고분자를 포함하는 고분자 매트릭스; 전도성 무기입자 및 고유전율 페로브스카이트 금속 산화물을 포함하는 이중 무기입자; 및 리튬염;을 포함하되, 상기 고유전율 고분자 100 중량부에 대하여 전도성 무기입자를 10 내지 60 중량부로 포함하는 것인, 혼성 고체전해질에 관한 것이다.

【대표도】

도 1

【도면】

【도 1】

