

출원번호통지서

출원일자 2022.07.28
특기사항 심사청구(무) 공개신청(무) 참조번호(20210600096)
출원번호 10-2022-0093978 (접수번호 1-1-2022-0792730-73)
(DAS접근코드FD8A)
출원인명칭 현대자동차주식회사(1-1998-004567-5) 외 2명
대리인성명 한라특허법인(유한)(9-2015-100101-5)
발명자성명 석훈 천영준 민홍석 이상영 오경석 이용혁
발명의명칭 유연한 전고체 전지용 고체전해질막, 이를 포함하는 전고체 전지 및 이의 제조방법

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

【서지사항】**【서류명】** 특허출원서**【참조번호】** 20210600096**【출원구분】** 특허출원**【출원인】****【명칭】** 현대자동차주식회사**【특허고객번호】** 1-1998-004567-5**【출원인】****【명칭】** 기아 주식회사**【특허고객번호】** 1-1998-000318-1**【출원인】****【명칭】** 울산과학기술원**【특허고객번호】** 1-2015-081204-7**【대리인】****【명칭】** 한라특허법인(유한)**【대리인번호】** 9-2015-100101-5**【지정된변리사】** 김영우, 유기혁**【포괄위임등록번호】** 2009-047681-3**【포괄위임등록번호】** 2009-047689-1**【발명의 국문명칭】** 유연한 전고체 전지용 고체 전해질막, 이를 포함하는 전고체 전지 및 이의 제조방법

【발명의 영문명칭】 FLEXIBLE SOLID ELECTROLYTE MEMBRANE FOR ALL SOLID STATE BATTERY, ALL SOLID STATE BATTERY COMPRISING THE SAME, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

【발명자】

【성명】 석훈

【성명의 영문표기】 SEOK, Hoon

【주민등록번호】 810724-0XXXXXX

【우편번호】 16697

【주소】 경기도 수원시 영통구 영통로290번길 25, 504동 1401호(영통동, 신나무실주공아파트)

【발명자】

【성명】 천영준

【성명의 영문표기】 CHEON, Yeong Jun

【주민등록번호】 930203-0XXXXXX

【우편번호】 42099

【주소】 대구광역시 수성구 동대구로 274, 6동 801호(범어동, 궁전맨션)

【발명자】

【성명】 민홍석

【성명의 영문표기】 MIN, Hong Seok

【주민등록번호】 750708-0XXXXXX

【우편번호】 16855

【주소】 경기도 용인시 수지구 성북1로 107, 504동 101호(성북동, 성남마을벽산첼시빌2차아파트)

【발명자】

【성명】 이상영

【성명의 영문표기】 LEE, Sang Young

【주민등록번호】 681215-0XXXXXX

【우편번호】 44919

【주소】 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

【발명자】

【성명】 오경석

【성명의 영문표기】 OH, Kyeong Seok

【주민등록번호】 941202-0XXXXXX

【우편번호】 44919

【주소】 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

【발명자】

【성명】 이용혁

【성명의 영문표기】 LEE, Yong Hyeok

【주민등록번호】 930723-0XXXXXX

【우편번호】 44919

【주소】 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

【출원언어】 국어

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 한라특허법인(유한)

(서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】 0 면 46,000 원

【가산출원료】 32 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 0 항 0 원

【합계】 46,000 원

【첨부서류】 1. 위임장[울산과학기술원]_1통

1 : 위임장

[PDF 파일 첨부](#)

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

유연한 전고체 전지용 고체전해질막, 이를 포함하는 전고체 전지 및 이의 제조방법{FLEXIBLE SOLID ELECTROLYTE MEMBRANE FOR ALL SOLID STATE BATTERY, ALL SOLID STATE BATTERY COMPRISING THE SAME, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF}

【기술분야】

【0001】 본 발명은 유연한 자립형 고체전해질막, 이를 포함하는 전고체 전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 리튬이차전지는 스마트폰 및 소형 전자기기 등의 소형 전원으로로서 개발이 진행되었고, 전기 자동차의 발전에 따라 그 수요가 증가하고 있다.

【0003】 리튬이차전지는 리튬이온을 주고받을 수 있는 양극, 음극 소재와 리튬이온의 수송을 담당하는 전해질로 구성되어 있다. 일반적인 리튬이차전지는 유기 용매에 리튬염을 용해한 액체전해질을 사용하고 있고, 단락 방지를 위해 양극과 음극의 물리적인 접촉을 막는 유기섬유로 구성된 분리막을 포함한다. 가연성이 있는 유기용매를 전해질 용매로 사용하였기 때문에 물리적인 파손으로 인한 단락 발생시 화재 및 폭발의 가능성이 높으며 실제로 다수의 사고가 발생하고 있다.

【0004】 전고체 전지는 가연성의 액체전해질을 무기계 고체전해질로 대체한 것이다. 무기계 고체전해질로는 산화물계와 황화물계가 주로 사용된다. 이 중에서

도 황화물계 고체전해질은 리튬이온 전도도가 액체전해질에 근접할 정도로 높기 때문에 촉망받고 있다.

【0005】 다만, 황화물계 고체전해질은 기계적 물성이 좋지 않아 공정성 및 전지 안정성이 떨어진다는 단점이 있다. 현재 작은 스케일에서는 파우더 형태의 고체전해질에 압력을 가하여 펠렛 형태로 만들어 사용하고 있다. 하지만, 대량생산을 위해서는 시트 형태의 고체전해질 막이 필요하며, 공정을 버틸 수 있는 시트의 기계적 물성이 어느 정도 확보되어야 한다.

【0006】 그러나 황화물계 고체전해질은 압력을 가하면 깨지기 쉽기 때문에 공정성을 확보하기가 어렵다. 이를 극복하기 위해 기존 리튬이온전지에서 사용하는 분리막과 함께 황화물계 고체전해질을 코팅을 하는 방법이 있지만, 분리막의 저항이 추가되어 황화물계 고체전해질의 우수한 리튬이온 전도도의 장점이 상쇄되는 단점이 있다. 또한, 분리막의 두께를 줄일 수 없기 때문에 전체 막의 두께를 일정 수준 이하로 낮추기 어렵고, 코팅 시 용매를 사용하기 때문에 고체전해질의 성능에 영향을 줄 수 있다. 한편, 용매에 녹아 있는 바인더를 사용하여 황화물계 고체전해질을 포함하는 자립막을 만들 수 있다. 그러나 상기 황화물계 고체전해질은 화학적 안정성이 좋지 않기 때문에 상기 용매에 의해 황화물계 고체전해질의 리튬이온 전도도가 감소할 수 있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0007】 본 발명은 유연하여 깨지지 않는 자립형 고체전해질막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【0008】 본 발명은 두께가 얇은 자립형 고체전해질막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【0009】 본 발명은 리튬이온 전도도가 우수한 자립형 고체전해질막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【0010】 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 더욱 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

【과제의 해결 수단】

【0011】 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지용 고체전해질막은 내부에 기공을 포함하는 기재; 및 상기 기재의 적어도 일면에 위치하고, 고체전해질 및 가교 화합물(Cured compound)을 포함하는 고체전해질층;을 포함하고, 상기 고체전해질층의 적어도 일부가 상기 기재의 기공에 침투하여 상기 기재의 두께 방향으로 상기 고체전해질이 충전되어 있는 것일 수 있다.

【0012】 상기 기재의 두께 방향으로 상기 고체전해질이 충전되어 상기 기재 내 리튬이온의 이동 경로가 형성될 수 있다.

【0013】 상기 고체전해질은 황화물계 고체전해질을 포함할 수 있다.

【0014】 상기 가교 화합물은 트리아크릴레이트계 모노머, 디아크릴레이트계 모노머, 모노아크릴레이트계 모노머 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 모노머가 가교된 것일 수 있다.

【0015】 상기 가교 화합물은 점도가 20cP 내지 100cP인 모노머가 가교된 것일 수 있다.

【0016】 상기 고체전해질층은 고체전해질 및 가교 화합물을 95 : 5 내지 98 : 2의 중량비로 포함할 수 있다.

【0017】 상기 고체전해질막은 두께가 20 μ m 내지 30 μ m일 수 있다.

【0018】 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지는 상기 고체전해질막; 상기 고체전해질막의 일면에 위치하는 양극; 및 상기 고체전해질막의 타면에 위치하는 음극을 포함할 수 있다.

【0019】 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지의 제조방법은 용매, 고체 전해질 및 모노머를 포함하는 슬러리 준비하는 단계; 상기 슬러리를 내부에 기공을 포함하는 기재의 적어도 일면에 도포 및 건조하여 코팅층을 형성하는 단계; 상기 코팅층을 경화시켜 상기 기재 및 상기 기재의 적어도 일면에 위치하고 고체전해질 및 가교 화합물(Cured compound)을 포함하는 고체전해질층을 포함하는 고체전해질막을 형성하는 단계; 및 상기 고체전해질막, 상기 고체전해질막의 일면에 위치하는 양극 및 상기 고체전해질막의 타면에 위치하는 음극을 포함하는 전고체 전지를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

【0020】 상기 용매는 증기압이 1hPa 이하인 것일 수 있다.

【0021】 상기 용매는 헥실 부티레이트를 포함할 수 있다.

【0022】 상기 모노머는 트리아크릴레이트계 모노머, 디아크릴레이트계 모노머, 모노아크릴레이트계 모노머 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

【0023】 상기 모노머는 점도가 20cP 내지 100cP인 것일 수 있다.

【0024】 상기 슬러리는 고체전해질 및 모노머를 40중량% 내지 55중량%, 상기 용매를 45중량% 내지 60중량%로 포함할 수 있다.

【0025】 상기 코팅층에 자외선을 조사하여 경화할 수 있다.

【0026】 상기 제조방법은 복수 개의 고체전해질막을 적층하고 50MPa 내지 100 MPa의 압력으로 가압하여 적층체를 얻고, 상기 적층체의 양면에 각각 양극과 음극을 부착하여 상기 전고체 전지를 제조하는 것일 수 있다.

【0027】 상기 제조방법은 상기 전고체 전지를 200MPa 내지 400MPa의 압력으로 가압한 상태에서 충방전하는 것일 수 있다.

【발명의 효과】

【0028】 본 발명에 따르면 유연하여 깨지지 않는 자립형 고체전해질막을 얻을 수 있다.

【0029】 본 발명에 따르면 두께가 얇은 자립형 고체전해질막을 얻을 수 있다.

【0030】 본 발명에 따르면 리튬이온 전도도가 우수한 자립형 고체전해질막을 얻을 수 있다.

【0031】 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

【도면의 간단한 설명】

【0032】 도 1은 본 발명에 따른 전고체 전지의 제1 실시 형태를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 전고체 전지의 제2 실시 형태를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명에 따른 고체전해질막을 도시한 것이다.

도 4a는 제조예1에 따른 고체전해질막을 육안으로 관찰한 결과이다.

도 4b는 제조예1에 따른 고체전해질막을 180°로 접는 폴딩 테스트(Folding test)를 100회 수행한 뒤의 결과이다.

도 5a는 제조예2에 따른 고체전해질막을 육안으로 관찰한 결과이다.

도 5b는 제조예2에 따른 고체전해질막을 180°로 접는 폴딩 테스트(Folding test)를 100회 수행한 뒤의 결과이다.

도 6은 실시예1에 따른 전고체 전지의 충방전 결과이다.

도 7은 비교예1에 따른 전고체 전지의 충방전 결과이다.

도 8은 비교예2에 따른 전고체 전지의 충방전 결과이다.

도 9a는 제조예3에 따른 고체전해질막을 육안으로 관찰한 결과이다.

도 9b는 제조예3에 따른 고체전해질막을 180° 로 접는 폴딩 테스트(Folding test)를 100회 수행한 뒤의 결과이다.

도 10a는 제조예4에 따른 고체전해질막을 육안으로 관찰한 결과이다.

도 10b는 제조예4에 따른 고체전해질막을 180° 로 접는 폴딩 테스트(Folding test)를 100회 수행한 뒤의 결과이다.

도 11은 비교제조예에 따른 고체전해질막을 육안으로 관찰한 결과이다.

도 12는 실시예2에 따른 전고체 전지의 충방전 결과이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0033】 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

【0034】 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제

하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

【0035】 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

【0037】 도 1은 본 발명에 따른 전고체 전지의 제1 실시 형태를 도시한 것이다. 이를 참조하면, 상기 전고체 전지는 고체전해질막(10), 상기 고체전해질막(10)의 일면에 위치하는 양극(20) 및 상기 고체전해질막(10)의 타면에 위치하는 음극(30)을 포함할 수 있다. 도 2는 본 발명에 따른 전고체 전지의 제2 실시 형태를 도시한 것이다. 이를 참조하면, 상기 전고체 전지는 양극(20)과 음극(30) 사이에 복

수 개의 고체전해질막(10)이 적층된 것일 수 있다.

【0038】 도 3은 본 발명에 따른 고체전해질막을 도시한 것이다. 이를 참조하면, 상기 고체전해질막(10)은 기재(11) 및 상기 기재(11)의 적어도 일면에 위치하는 고체전해질층(12)을 포함할 수 있다. 도 3은 상기 기재(11)의 양면에 고체전해질층(12, 12')이 형성된 고체전해질막을 도시하였으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니고 상기 기재(11)의 일면에만 고체전해질층(12)이 형성된 것도 포함할 수 있다.

【0039】 상기 기재(11)는 그 내부에 기공을 포함하는 다공성의 시트를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 기재(11)는 다공성의 부직포를 포함할 수 있다. 상기 부직포는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 소재로 제조된 것일 수 있다.

【0040】 상기 고체전해질층(12)은 상기 고체전해질막(10) 내의 리튬이온의 이동을 위한 구성이다.

【0041】 상기 고체전해질층(12)은 고체전해질 및 가교 화합물(Cured compound)을 포함할 수 있다. 상기 고체전해질층(12)은 적어도 일부가 상기 기재(11)의 기공에 침투한 것일 수 있다. 그에 따라 상기 기재(11)의 두께 방향으로 고체전해질이 충전되어 상기 기재(11)의 내부에 리튬이온의 이동 경로가 형성될 수 있다.

【0042】 상기 고체전해질은 황화물계 고체전해질을 포함할 수 있다. 상기 황화물계 고체전해질은 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiBr}$,

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{ZmSn}$ (단, m, n는 양의 수, Z는 Ge, Zn, Ga 중 하나), $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ (단, x, y는 양의 수, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga, In 중 하나), $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{Si}_{12}$ 등을 포함할 수 있다.

【0043】 상기 가교 화합물은 상기 고체전해질이 탈리되는 것을 방지하기 위한 것이다.

【0044】 상기 가교 화합물은 트리아크릴레이트계 모노머, 디아크릴레이트계 모노머, 모노아크릴레이트계 모노머 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 모노머가 가교된 것일 수 있다. 후술하겠으나, 본 발명은 상기 고체전해질층(12), 정확히는 가교 화합물을 제조하기 위한 출발물질로 모노머를 사용하고 그 제조 과정 중 상기 모노머를 가교하는 것을 특징으로 한다. 상기 고체전해질층(12)을 형성하기 위하여 출발물질로 상기 가교 화합물 그 자체에 해당하는 고분자 또는 엘라스토머를 사용하면 상기 고체전해질의 응집을 야기하여 출발물질이 불균일하게 분산될 수 있다. 또한, 고체전해질층(12)을 형성하기 위한 건조 과정에서 고체전해질과 모노머가 무작위적으로 얹혀 고체전해질층(12)이 불규칙적인 구조로 형성된다.

【0045】 또한, 상기 가교 화합물은 점도가 20cP 내지 100cP인 모노머가 가교된 것일 수 있다. 상기 모노머의 점도가 20cP 미만이면 가교가 되지 않을 수 있다. 한편, 상기 모노머의 점도가 100cP를 초과하면 점도가 너무 높아서 고체전해질의

함량을 늘리기 어려울 수 있고 이는 고체전해질막(10)의 리튬이온 전도도의 저하로 이어질 수 있다.

【0046】 상기 고체전해질층(12)은 상기 고체전해질 및 가교 화합물을 95 : 5 내지 98 : 2의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 가교 화합물의 중량비가 2 미만이면 상기 고체전해질의 탈리를 방지하는 효과가 미미할 수 있다. 상기 가교 화합물의 중량비가 5를 초과하면 상기 고체전해질의 함량이 줄어들어 상기 고체전해질막(10)의 리튬이온 전도도가 떨어질 수 있다.

【0047】 상기 고체전해질막(10)은 두께가 $20\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 일 수 있다. 한편, 도 2와 같은 전고체 전지는 두께가 $20\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 인 고체전해질막(10)을 2개 또는 3개 포함할 수 있다.

【0048】 상기 양극(20)은 양극 활물질, 고체전해질, 도전재 등을 포함할 수 있다.

【0049】 상기 양극 활물질은 리튬이온을 공급하는 구성이다. 상기 양극 활물질은 특별히 제한되는 것이 아니지만 예를 들면 산화물 활물질, 황화물 활물질일 수 있다.

【0050】 상기 산화물 활물질은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , LiVO_2 , $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 등의 암염층형 활물질, LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 등의 스피넬형 활물질, LiNiVO_4 , LiCoVO_4 등의 역스피넬형 활물질, LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 등의 올리빈형 활물질, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 등의 규소 함유 활물질,

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{(0.2-x)}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 0.2$)과 같이 천이 금속의 일부를 이중 금속으로 치환한 압연층형 활물질, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (M은 Al, Mg, Co, Fe, Ni, Zn 중 적어도 일종이며 $0 < x+y < 2$)와 같이 천이 금속의 일부를 이중 금속으로 치환한 스피넬형 활물질, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 등의 티탄산 리튬을 포함할 수 있다.

【0051】 상기 황화물 활물질은 황화구리, 황화철, 황화 코발트, 황화 니켈 등일 수 있다.

【0052】 상기 고체전해질은 양극(20) 내에서 리튬이온의 이동을 담당하는 구성이다. 상기 고체전해질은 산화물계 고체전해질 또는 황화물계 고체전해질을 포함할 수 있다. 다만, 리튬이온 전도도가 높은 황화물계 고체전해질을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

【0053】 상기 황화물계 고체전해질은 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-ZmSn}$ (단, m, n는 양의 수, Z는 Ge, Zn, Ga 중 하나), $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_x\text{MO}_y$ (단, x, y는 양의 수, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga, In 중 하나), $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 등을 포함할 수 있다.

【0054】 상기 도전재는 상기 전극 내에서 전자 전도 경로를 형성하는 구성이다. 상기 도전재는 카본블랙(Carbon black), 전도성 흑연(Conducting graphite), 에틸렌 블랙(Ethylene black), 탄소나노튜브(Carbon nanotube) 등과 같은 sp^2 탄소 재료 또는 그래핀(Graphene)일 수 있다.

【0055】 상기 음극(30)은 음극 활물질 및 고체전해질을 포함하는 복합 음극일 수 있다.

【0056】 상기 음극 활물질은 특별히 제한되는 것이 아니지만 예를 들면 탄소 활물질, 금속 활물질일 수 있다.

【0057】 상기 탄소 활물질은 메소카본 마이크로비즈(MCMB), 고배향성 흑연(HOPG) 등의 흑연, 하드 카본 및 소프트 탄소 등의 비정질 탄소일 수 있다.

【0058】 상기 금속 활물질은 In, Al, Si, Sn 및 이들의 원소를 적어도 하나 함유하는 합금 등일 수 있다.

【0059】 상기 고체전해질은 음극(30) 내에서 리튬이온의 이동을 담당하는 구성이다. 상기 고체전해질은 산화물계 고체전해질 또는 황화물계 고체전해질을 포함할 수 있다. 다만, 리튬이온 전도도가 높은 황화물계 고체전해질을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

【0060】 상기 황화물계 고체전해질은 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-ZmSn}$ (단, m, n는 양의 수, Z는 Ge, Zn, Ga 중 하나), $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_x\text{MO}_y$ (단, x, y는 양의 수, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga, In 중 하나), $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 등을 포함할 수 있다.

【0061】 한편, 상기 음극(30)은 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금일 수도 있다.

【0062】 상기 리튬 금속 합금은 리튬 및 리튬과 합금 가능한 금속 또는 준금속의 합금을 포함할 수 있다. 상기 리튬과 합금 가능한 금속 또는 준금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb 등을 포함할 수 있다.

【0063】 또한, 상기 음극(30)은 음극 활물질 및 이와 실질적으로 동일한 역할을 하는 구성을 포함하지 않는 것일 수 있다. 상기 전고체 전지의 충전시 상기 양극(20)으로부터 이동한 리튬이온은 상기 음극(30)과 음극 집전체(미도시) 사이에 리튬 금속의 형태로 석출되어 저장된다.

【0064】 상기 음극(30)은 비정질 탄소 및 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속을 포함할 수 있다.

【0065】 상기 비정질 탄소는 퍼니스 블랙(furnace black), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 켄젠 블랙(ketjen black), 그래핀(graphene) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

【0066】 상기 금속은 금(Au), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 실리콘(Si), 은(Ag), 알루미늄(Al), 비스무스(Bi), 주석(Sn), 아연(Zn) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

【0068】 본 발명에 따른 전고체 전지의 제조방법은 용매, 고체전해질 및 모노머를 포함하는 슬러리 준비하는 단계, 상기 슬러리를 내부에 기공을 포함하는 기재(11)의 적어도 일면에 도포 및 건조하여 코팅층을 형성하는 단계, 상기 코팅층을 경화시켜 고체전해질막(10)을 형성하는 단계 및 상기 고체전해질막(10), 양극(20) 및 음극(30)을 포함하는 전고체 전지를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

【0069】 상기 기재(11)에 고체전해질층(12)을 침투시키기 위해서는 용매의 종류, 슬러리 내 용매의 함량이 중요하다.

【0070】 먼저, 상기 용매는 고체전해질과 반응성이 없어야 한다. 부반응에 의한 고체전해질의 손실을 방지하기 위함이다. 상기 용매는 비극성 또는 극성이 매우 낮은 것일 수 있다. 또한, 상기 용매는 휘발성이 적정한 수준이어야 한다. 휘발성이 너무 높으면 고체전해질층(12)이 불균일하게 형성된다. 상기 용매는 약 20℃에서 증기압이 1hPa 이하인 것일 수 있다.

【0071】 상기 용매는 헥실 부티레이트(Hexyl butyrate)를 포함할 수 있다. 상기 헥실 부티레이트는 극성이 매우 낮고, 약 20℃에서 증기압이 0.3 hPa이다.

【0072】 상기 모노머는 전술한 바와 같이 트리아크릴레이트계 모노머, 디아크릴레이트계 모노머, 모노아크릴레이트계 모노머 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

【0073】 상기 트리아크릴레이트계 모노머는 트리메틸올프로페인 에톡실레이트 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane ethoxylate triacrylate, ETPTA)를 포함

할 수 있다.

【0074】 상기 디아크릴레이트계 모노머는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Poly(ethylene glycol) diacrylate, PEGDA), 1,6-헥산다이올 디아크릴레이트(1,6-Hexanediol diacrylate, HDDA) 등을 포함할 수 있다. 상기 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트는 폴리에틸렌글리콜(Poly(ethylene glycol))의 유도체로서, 본 명세서에서는 폴리머화된 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Polymerized-Poly(ethylene glycol) diacrylate)의 모노머로 제시된 것이다.

【0075】 상기 모노아크릴레이트계 모노머는 2-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate, DMAEMA)를 포함할 수 있다.

【0076】 상기 슬러리는 상기 고체전해질 및 모노머 40중량% 내지 55중량% 및 상기 용매 45중량% 내지 60중량%를 포함할 수 있다. 상기 용매의 함량이 45중량% 미만이면 슬러리의 점도가 너무 높아 상기 기재(11) 상에 코팅층을 고르게 형성하기 어렵다. 반면에 상기 용매의 함량이 60중량%를 초과하면 상기 슬러리가 너무 묽어서 상기 기재(11)의 기공을 채우지 못하고 상기 기공을 통과해 버릴 수 있다.

【0077】 상기 기재(11)의 적어도 일면에 상기 슬러리를 도포 및 건조하여 코팅층을 형성할 수 있다. 이후, 상기 코팅층을 경화시켜 고체전해질층(12)을 형성할 수 있다.

【0078】 상기 기재(11)의 양면에 고체전해질층(12)을 형성하려면 상기 기재(11)의 일면에 코팅층을 형성하고 경화시킨 뒤, 상기 기재(11)의 타면에 코팅층을

형성하고 경화시킬 수 있다.

【0079】 상기 슬러리의 건조 조건은 상기 용매를 충분히 건조할 수 있다면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 기재(11) 상에 슬러리를 도포하고 약 80℃ 내지 100℃에서 약 10분 내지 1시간 동안 건조하여 코팅층을 형성할 수 있다.

【0080】 상기 코팅층에 자외선을 조사하여 경화할 수 있다. 상기 기재(11) 상에 슬러리를 도포하면 상기 슬러리의 적어도 일부가 상기 기재(11)의 기공 내에 침투한다. 그 상태로 건조하여 코팅층을 형성하면 상기 기재(11) 내에도 고체전해질이 존재하게 되기 때문에 상기 고체전해질막(10)의 리튬이온 전도도가 떨어지지 않는다. 또한, 상기 코팅층을 경화하여 상기 모노머로부터 기인한 가교 화합물을 형성함으로써 상기 고체전해질이 탈리되는 것을 방지할 수 있다.

【0081】 위와 같이 얻은 고체전해질막(10)의 양면에 양극(20) 및 음극(30)을 부착하여 전고체 전지를 제조할 수 있다.

【0082】 한편, 도 3과 같이 복수 개의 고체전해질막(10)을 포함하는 전고체 전지는 고체전해질막(10)들을 적층하고 50MPa 내지 100MPa의 압력으로 가압하여 적층체를 얻은 뒤, 상기 적층체의 양면에 각각 양극(20)과 음극(30)을 부착하여 제조할 수 있다. 복수 개의 고체전해질막(10)에 대한 선가압(Pre-pressing)을 수행하면 고체전해질막(10)들 간의 리튬이온 이동 경로가 잘 형성되어 추후 전고체 전지의 필요 구동압이 낮아진다. 즉, 상기 전고체 전지를 200MPa 내지 400MPa의 압력으로 가압한 상태에서 충방전하더라도 기존에 비해 더 높은 용량을 보인다.

【0084】 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

【0086】 제조예1

【0087】 용매인 헥실 부티레이트에 황화물계 고체전해질 및 모노머를 투입하여 슬러리를 준비하였다. 상기 모노머는 트리메틸올프로페인 에톡실레이트 트리아크릴레이트(ETPTA)였다. 상기 황화물계 고체전해질과 모노머의 중량비가 97 : 3이 되도록 투입량을 조절하였다. 또한, 상기 슬러리는 상기 황화물계 고체전해질 및 모노머 55중량% 및 상기 용매 45중량%를 포함한다.

【0088】 부직포의 일면에 상기 슬러리를 도포하고 약 20분 동안 약 100℃에서 건조하여 코팅층을 형성하였다. 상기 코팅층에 자외선을 조사하여 고체전해질층을 형성하였다.

【0089】 상기 부직포의 타면에도 동일한 방법으로 고체전해질층을 형성하여 고체전해질막을 완성하였다. 상기 고체전해질막의 두께는 약 33 μ m였다. 상기 고체전해질막의 리튬이온 전도도는 약 2.11×10^{-4} S/cm이다.

【0090】 도 4a는 제조예1에 따른 고체전해질막을 육안으로 관찰한 결과이다. 도 4b는 제조예1에 따른 고체전해질막을 180°로 접는 폴딩 테스트(Folding test)

를 100회 수행한 뒤의 결과이다. 제조예1에 따른 고체전해질막은 그 표면이 매우 매끄럽고 폴딩 테스트 후에도 고체전해질이 탈리되지 않음을 알 수 있다.

【0092】 제조예2

【0093】 황화물계 고체전해질과 모노머의 중량비가 96 : 4가 되도록 투입량을 조절한 것을 제외하고는 제조예1과 동일하게 고체전해질막을 제조하였다. 상기 고체전해질막의 두께는 약 $33\mu\text{m}$ 였다. 상기 고체전해질막의 리튬이온 전도도는 약 $1.29 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이다.

【0094】 도 5a는 제조예2에 따른 고체전해질막을 육안으로 관찰한 결과이다. 도 5b는 제조예2에 따른 고체전해질막을 180° 로 접는 폴딩 테스트(Folding test)를 100회 수행한 뒤의 결과이다. 제조예2에 따른 고체전해질막은 그 표면이 매우 매끄럽고 폴딩 테스트 후에도 고체전해질이 탈리되지 않음을 알 수 있다.

【0096】 실시예1

【0097】 제조예1에 따른 고체전해질막을 3개 준비하였다. 고체전해질막들을 적층한 뒤 약 75MPa로 선가압하여 적층체를 제조하였다. 상기 적층체의 양면에 각각 양극과 음극을 부착하여 전고체 전지를 완성하였다. 상기 양극은 양극 활물질로 NCM711을 약 76중량% 포함하고, 상기 음극은 음극 활물질로 흑연을 약 78중량% 포함한다. 상기 전고체 전지를 300MPa의 구동 압력으로 가압하며 0.05C의 조건에서 충

방전하였다. 도 6은 실시예1에 따른 전고체 전지의 충방전 결과이다.

【0099】 비교예1

【0100】 제조예1에 따른 고체 전해질막을 3개 준비하였다. 고체 전해질막들을 적층한 뒤, 선가압 없이 적층체의 양면에 각각 양극과 음극을 부착하여 전고체 전지를 완성하였다. 상기 전고체 전지를 450MPa의 구동 압력으로 가압하며 충방전하였다. 도 7은 비교예1에 따른 전고체 전지의 충방전 결과이다.

【0102】 비교예2

【0103】 구동 압력을 450MPa로 높인 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 전고체 전지를 충방전하였다. 도 8은 비교예2에 따른 전고체 전지의 충방전 결과이다.

【0105】 도 6 내지 도 8을 참조하면, 실시예1, 비교예1 및 비교예2의 용량은 각각 154mAh/g, 106mAh/g 및 131mAh/g이었다. 실시예1이 가장 높은 용량을 보였고, 선가압을 하지 않은 비교예1의 용량이 가장 낮았다. 선가압을 하였으나 구동 압력을 높인 비교예2는 실시예1보다 낮은 용량을 보이는데 높은 구동 압력에 의한 미세 쇼트(Micro short)가 발생하기 때문이다.

【0107】 제조예3

【0108】 용매인 헥실 부티레이트에 황화물계 고체전해질 및 모노머를 투입하여 슬러리를 준비하였다. 상기 모노머는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA)였다. 상기 황화물계 고체전해질과 모노머의 중량비가 98 : 2가 되도록 투입량을 조절하였다. 또한, 상기 슬러리는 상기 황화물계 고체전해질 및 모노머 55중량% 및 상기 용매 45중량%를 포함한다.

【0109】 부직포의 일면에 상기 슬러리를 도포하고 약 20분 동안 약 100℃에서 건조하여 코팅층을 형성하였다. 상기 코팅층에 자외선을 조사하여 고체전해질층을 형성하였다.

【0110】 상기 부직포의 타면에도 동일한 방법으로 고체전해질층을 형성하여 고체전해질막을 완성하였다. 상기 고체전해질막의 두께는 약 29 μ m였다. 상기 고체전해질막의 리튬이온 전도도는 약 3.29×10^{-4} S/cm이다.

【0111】 도 9a는 제조예3에 따른 고체전해질막을 육안으로 관찰한 결과이다. 도 9b는 제조예3에 따른 고체전해질막을 180°로 접는 폴딩 테스트(Folding test)를 100회 수행한 뒤의 결과이다. 제조예3에 따른 고체전해질막은 그 표면이 매우 매끄럽고 폴딩 테스트 후에도 고체전해질이 탈리되지 않음을 알 수 있다.

【0113】 제조예4

【0114】 황화물계 고체전해질과 모노머의 중량비가 97 : 3이 되도록 투입량을 조절한 것을 제외하고는 제조예3과 동일하게 고체전해질막을 제조하였다. 상기

고체전해질막의 두께는 약 $30\mu\text{m}$ 였다. 상기 고체전해질막의 리튬이온 전도도는 약 $2.54 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이다.

【0115】 도 10a는 제조예4에 따른 고체전해질막을 육안으로 관찰한 결과이다. 도 10b는 제조예4에 따른 고체전해질막을 180° 로 접는 폴딩 테스트 (Folding test)를 100회 수행한 뒤의 결과이다. 제조예4에 따른 고체전해질막은 그 표면이 매우 매끄럽고 폴딩 테스트 후에도 고체전해질이 탈리되지 않음을 알 수 있다.

【0117】 비교제조예

【0118】 황화물계 고체전해질과 모노머의 중량비가 99 : 1이 되도록 투입량을 조절한 것을 제외하고는 제조예3과 동일하게 고체전해질막을 제조하였다. 상기 고체전해질막의 두께는 약 $31\mu\text{m}$ 였다.

【0119】 도 11은 비교제조예에 따른 고체전해질막을 육안으로 관찰한 결과이다. 상기 고체전해질막을 육안으로 관찰하더라도 그 표면이 매끄럽지 않고 고체전해질이 탈리되었음을 알 수 있다. 이로 인해 상기 고체전해질막의 리튬이온 전도도도 측정이 되지 않았다.

【0121】 실시예2

【0122】 제조예3에 따른 고체 전해질막을 3개 준비하였다. 고체 전해질막들을 적층한 뒤 약 75MPa로 선가압하여 적층체를 제조하였다. 상기 적층체의 양면에 각각 양극과 음극을 부착하여 전고체 전지를 완성하였다. 상기 양극은 양극 활물질로 NCM711을 약 76중량% 포함하고, 상기 음극은 음극 활물질로 흑연을 약 78중량% 포함한다. 상기 전고체 전지를 300MPa의 구동 압력으로 가압하며 0.05C의 조건에서 충방전하였다. 도 12는 실시예2에 따른 전고체 전지의 충방전 결과이다. 이를 참조하면, 실시예2에 따른 전고체 전지의 용량은 171mAh/g으로 전술한 실시예1 보다 더 높은 용량을 보였다.

【0124】 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징으로 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

【부호의 설명】

【0125】 10: 고체 전해질막 11: 기재 12: 고체 전해질층
20: 양극 30: 음극

【청구범위】**【청구항 1】**

내부에 기공을 포함하는 기재; 및

상기 기재의 적어도 일면에 위치하고, 고체전해질 및 가교 화합물(Cured compound)을 포함하는 고체전해질층;을 포함하고,

상기 고체전해질층의 적어도 일부가 상기 기재의 기공에 침투하여 상기 기재의 두께 방향으로 상기 고체전해질이 충전되어 있는 것인 전고체 전지용 고체전해질막.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 기재의 두께 방향으로 상기 고체전해질이 충전되어 상기 기재 내 리튬이온의 이동 경로가 형성되는 전고체 전지용 고체전해질막.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 고체전해질은 황화물계 고체전해질을 포함하는 전고체 전지용 고체전해질막.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 가교 화합물은 트리아크릴레이트계 모노머, 디아크릴레이트계 모노머,

모노아크릴레이트계 모노머 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 모노머가 가교된 것인 전고체 전지용 고체전해질막.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 가교 화합물은 점도가 20cP 내지 100cP인 모노머가 가교된 것인 전고체 전지용 고체전해질막.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 고체전해질층은 고체전해질 및 가교 화합물을 95 : 5 내지 98 : 2의 중량비로 포함하는 전고체 전지용 고체전해질막.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

두께가 20 μ m 내지 30 μ m인 전고체 전지용 고체전해질막.

【청구항 8】

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 고체전해질막;

상기 고체전해질막의 일면에 위치하는 양극; 및

상기 고체전해질막의 타면에 위치하는 음극을 포함하는 전고체 전지.

【청구항 9】

용매, 고체전해질 및 모노머를 포함하는 슬러리 준비하는 단계;

상기 슬러리를 내부에 기공을 포함하는 기재의 적어도 일면에 도포 및 건조하여 코팅층을 형성하는 단계;

상기 코팅층을 경화시켜 상기 기재 및 상기 기재의 적어도 일면에 위치하고 고체전해질 및 가교 화합물(Cured compound)을 포함하는 고체전해질층을 포함하는 고체전해질막을 형성하는 단계; 및

상기 고체전해질막, 상기 고체전해질막의 일면에 위치하는 양극 및 상기 고체전해질막의 타면에 위치하는 음극을 포함하는 전고체 전지를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 고체전해질층의 적어도 일부가 상기 기재의 기공에 침투하여 상기 기재의 두께 방향으로 리튬이온의 이동 경로가 형성된 것인 전고체 전지의 제조방법.

【청구항 10】

제9항에 있어서,

상기 용매는 증기압이 1hPa 이하인 것인 전고체 전지의 제조방법.

【청구항 11】

제9항에 있어서,

상기 용매는 헥실 부티레이트를 포함하는 전고체 전지의 제조방법.

【청구항 12】

제9항에 있어서,

상기 고체전해질은 황화물계 고체전해질을 포함하는 전고체 전지의 제조방법.

【청구항 13】

제9항에 있어서,

상기 모노머는 트리아크릴레이트계 모노머, 디아크릴레이트계 모노머, 모노아크릴레이트계 모노머 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 전고체 전지의 제조방법.

【청구항 14】

제9항에 있어서,

상기 모노머는 점도가 20cP 내지 100cP인 것인 전고체 전지의 제조방법.

【청구항 15】

제9항에 있어서,

상기 슬러리는 고체전해질 및 모노머를 40중량% 내지 55중량%, 상기 용매를 45중량% 내지 60중량%로 포함하는 전고체 전지의 제조방법.

【청구항 16】

제9항에 있어서,

상기 코팅층에 자외선을 조사하여 경화하는 것인 전고체 전지의 제조방법.

【청구항 17】

제9항에 있어서,

상기 고체전해질층은 고체전해질 및 가교 화합물을 95 : 5 내지 98 : 2의 중량비로 포함하는 전고체 전지의 제조방법.

【청구항 18】

제9항에 있어서,

상기 고체전해질막은 두께가 20 μ m 내지 30 μ m인 전고체 전지의 제조방법.

【청구항 19】

제9항에 있어서,

복수 개의 고체전해질막을 적층하고 50MPa 내지 100MPa의 압력으로 가압하여 적층체를 얻고, 상기 적층체의 양면에 각각 양극과 음극을 부착하여 상기 전고체 전지를 제조하는 것인 전고체 전지의 제조방법.

【청구항 20】

제9항에 있어서,

상기 전고체 전지를 200MPa 내지 400MPa의 압력으로 가압한 상태에서 충방전하는 것인 전고체 전지의 제조방법.

【요약서】**【요약】**

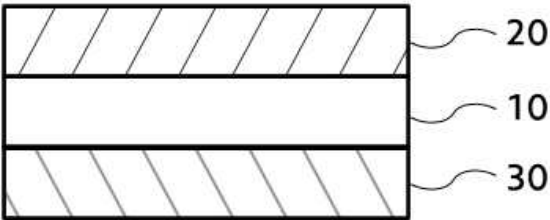
본 발명은 유연한 자립형 고체전해질막, 이를 포함하는 전고체 전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 상기 고체전해질막은 내부에 기공을 포함하는 기재; 및 상기 기재의 적어도 일면에 위치하고, 고체전해질 및 가교 화합물(Cured compound)을 포함하는 고체전해질층;을 포함하고, 상기 고체전해질층의 적어도 일부가 상기 기재의 기공에 침투하여 상기 기재의 두께 방향으로 리튬이온의 이동 경로가 형성된 것일 수 있다.

【대표도】

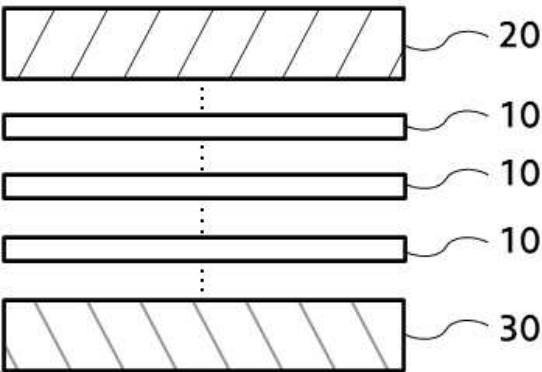
도 1

【도면】

【도 1】

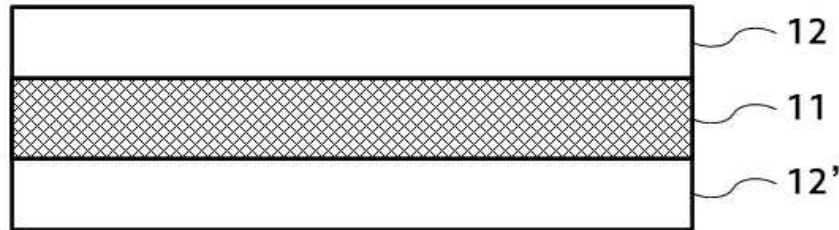


【도 2】

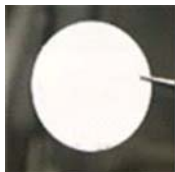


【도 3】

10



【도 4a】



【도 4b】



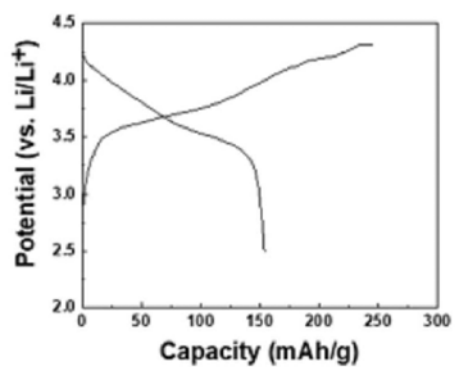
【도 5a】



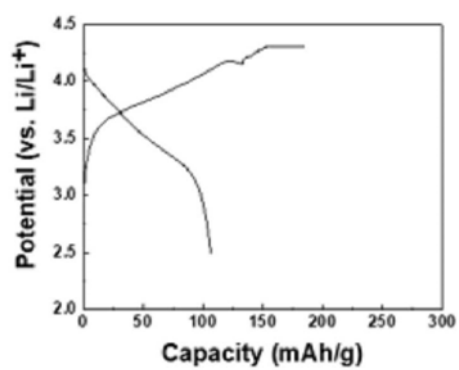
【도 5b】



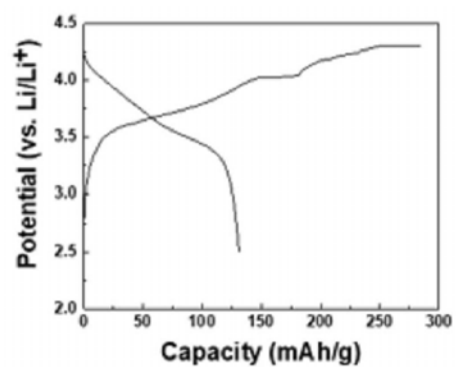
【도 6】



【도 7】



【도 8】



【도 9a】



【도 9b】



【도 10a】



【도 10b】



【도 11】



【도 12】

