

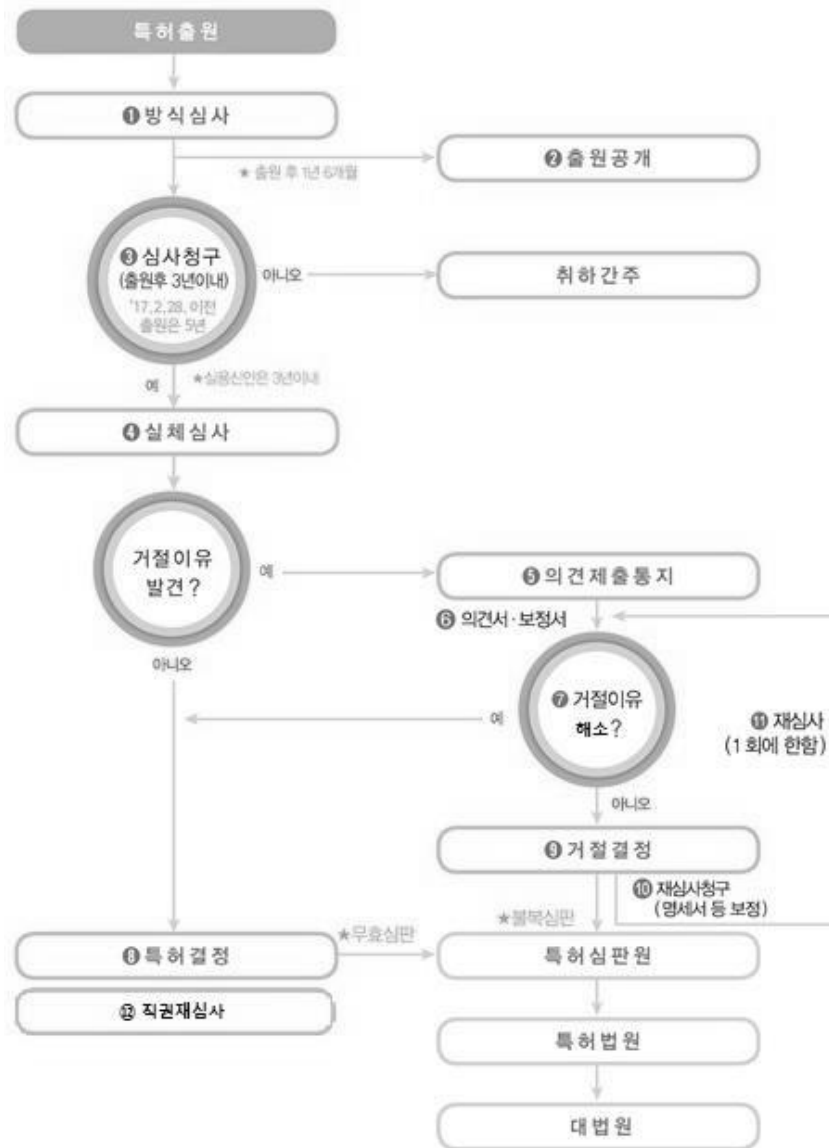
출원번호통지서

출원일자 2023.09.19
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(1401)
출원번호 10-2023-0124944 (접수번호 1-1-2023-1038438-28)
(DAS접근코드03C9)
출원인명칭 연세대학교 산학협력단(2-2005-009509-9)
대리인성명 팬코리아특허법인(9-2007-100081-9)
발명자성명 이상영 김원영 오경석 유석현
발명의명칭 황화물계 고체 전해질과 고농도 액체 전해질을 포함하는 고체-액체 복합 전해질, 및 반고체 이차 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



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【참조번호】	1401
【출원구분】	특허출원
【출원인】	
【명칭】	연세대학교 산학협력단
【특허고객번호】	2-2005-009509-9
【대리인】	
【명칭】	팬코리아특허법인
【대리인번호】	9-2007-100081-9
【지정된변리사】	김재만
【발명의 국문명칭】	황화물계 고체 전해질과 고농도 액체 전해질을 포함하는 고체-액체 복합 전해질, 및 반고체 이차 전지
【발명의 영문명칭】	Solid-liquid composite electrolyte including sulfide-based solid electrolyte and high-concentration liquid electrolyte, and Semi-solid-state secondary batteries
【발명자】	
【성명】	이상영
【성명의 영문표기】	LEE, SANG-YOUNG
【주민등록번호】	681215-1XXXXXX
【우편번호】	03709

【주소】 서울특별시 서대문구 가재울미래로 2, 109동 1503호(남가좌동, DMC파크뷰자이)

【발명자】

【성명】 김원영

【성명의 영문표기】 KIM, WON-YEONG

【주민등록번호】 940427-1XXXXXX

【우편번호】 03724

【주소】 서울특별시 서대문구 연희로14길 45, B동 403호(연희동, 화이트빌)

【발명자】

【성명】 오경석

【성명의 영문표기】 OH, KYEONG-SEOK

【주민등록번호】 941202-1XXXXXX

【우편번호】 03785

【주소】 서울특별시 서대문구 신촌로1길 7, 303호(창천동)

【발명자】

【성명】 유석현

【성명의 영문표기】 YU, SEOKHYEON

【주민등록번호】 970422-1XXXXXX

【우편번호】 04370

【주소】 서울특별시 용산구 새창로45길 71, 1동 204호(신계동)

【출원언어】 국어

【우선권 주장】**【출원국명】** KR**【출원번호】** 10-2022-0166000**【출원일자】** 2022. 12. 01**【증명서류】** 첨부**【심사청구】** 청구**【취지】** 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 팬코리아특허법인

(서명 또는 인)

【수수료】**【출원료】** 0 면 46,000 원**【가산출원료】** 36 면 0 원**【우선권주장료】** 1 건 18,000 원**【심사청구료】** 16 항 982,000 원**【합계】** 1,046,000원**【감면사유】** 전담조직(50%감면)[1]**【감면후 수수료】** 532,000 원**【수수료 자동납부번호】** 064-094949-04-013**【첨부서류】** 1. 위임장_1통

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

황화물계 고체 전해질과 고농도 액체 전해질을 포함하는 고체-액체 복합 전해질, 및 반고체 이차 전지 {Solid-liquid composite electrolyte including sulfide-based solid electrolyte and high-concentration liquid electrolyte, and Semi-solid-state secondary batteries}

【기술분야】

【0001】 황화물계 고체 전해질과 고농도 액체 전해질을 포함하는 고체-액체 복합 전해질, 및 반고체 이차 전지에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 일반적인 이차 전지는 가연성의 전해액이 사용되기 때문에, 충돌이나 관통 등의 문제 발생 시 전지가 폭발하거나 화재가 발생하는 안전성의 문제가 있다. 이에, 전해액 대신에 고체 전해질을 적용한 전고체 이차 전지 또는 반고체 이차 전지가 제안되고 있다. 고체 전해질을 적용한 전지는 전해액이 누출되어 폭발하는 등의 위험이 없어 안전하며, 박형의 전지 제작이 용이하다는 장점이 있고, 음극 두께의 감소가 가능하여 고속 충방전 성능이 향상되고 고전압 구동 및 고에너지 밀도화를 구현할 수 있다. 특히 황화물계 고체 전해질은 10^{-2} 내지 10^{-3} S/cm 수준의 높은 이온 전도도와 우수한 전기 화학적 안정성을 구현할 수 있어, 이를 적용한 전지가 활발히 연구되고 있다.

【0003】 그러나 황화물계 고체 전해질은 액체 전해질에 비해 이온 전도도가 낮고, 전지 내 양극 활물질 등의 고체 입자와의 계면에서 저항이 발생하며, 고체와 고체의 접합에 의한 공핍층이 형성되어 이온 전도 성능이 저하되는 등의 문제를 가지고 있다.

【0004】 이에, 황화물계 고체 전해질에 액체 전해질을 첨가하여 고체-액체 복합 전해질을 제조함으로써 고체 전해질의 문제점들을 해소하려는 연구들이 진행되고 있다. 그런데 황화물계 고체 전해질과 액체 전해질을 복합화 하려는 기존의 연구들은 다음과 같은 한계를 가지고 있다. 첫째, 액체 전해질이 대체로 강한 극성을 띠고 있어 황화물계 고체 전해질과 액체 전해질의 계면에서 화학적 부반응이 일어나는 문제가 있고, 둘째, 황화물계 고체 전해질과 액체 전해질의 계면에서 리튬 이온의 이동에 걸리는 저항이 높다는 문제가 있으며, 셋째, 액체 전해질의 낮은 리튬 이온 수율(Li^+ transference number)로 인해 단이온 전도성이 저하되는 단점이 있고, 넷째, 가연성의 액체 전해질의 도입에 따라 난연성이 손실되는 문제가 있으며, 다섯째, 기존의 복합 전해질은 고전압 산화 안정성이 낮아 전해질과 양극의 계면이 불안정하다는 한계가 있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0005】 황화물계 고체 전해질과 액체 전해질 간의 부반응이 적고 높은 이온 전도도를 유지할 수 있으며 산화 안정성과 내열성 및 난연성이 확보되어 실질적인

전지에 적용이 가능한 고체-액체 복합 전해질을 제공하며, 이를 적용한 복합 전해질 막과 반고체 이차 전지를 제공한다.

【과제의 해결 수단】

【0006】 일 구현예에서는 황화물계 고체 전해질 및 액체 전해질을 포함하고, 상기 액체 전해질은 금속염 및 유기 용매를 포함하며, 상기 금속염은 상기 금속염에서 음이온은 OTf⁻, FSI⁻ 또는 이들의 조합이고, 상기 액체 전해질의 농도는 2.5 m 내지 20 m인 고체-액체 복합 전해질을 제공한다.

【0007】 다른 일 구현예에서는 상기 고체-액체 복합 전해질을 포함하는 복합 전해질 막을 제공한다.

【0008】 다른 일 구현예에서는 양극, 음극, 및 상기 고체-액체 복합 전해질을 포함하는 반고체 이차 전지를 제공한다.

【발명의 효과】

【0009】 일 구현예에 따른 고체-액체 복합 전해질은 황화물계 고체 전해질과 액체 전해질 간의 부반응이 적고 높은 이온 전도도를 유지할 수 있으며 산화 안정성과 내열성, 난연성이 동시에 확보되어 실질적인 전지에 적용이 가능하며 전지의 신뢰도와 수명 특성을 개선할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

【0010】 도 1은 일 구현예에 따른 반고체 이차 전지를 개략적으로 나타낸 이 미지이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0011】 이하, 구체적인 구현예에 대하여 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

【0012】 여기서 사용되는 용어는 단지 예시적인 구현예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다.

【0013】 여기서 "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.

【0014】 여기서 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

【0015】 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타냈으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할

때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

【0016】 또한 여기서 “ 층 ” 은 평면도로 관찰했을 때 전체 면에 형성되어 있는 형상뿐만 아니라 일부 면에 형성되어 있는 형상도 포함한다.

【0017】 평균 입경은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기로 측정하거나, 또는 투과전자현미경 이미지 또는 주사전자현미경 이미지로 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법을 이용하여 측정하고 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 사이즈 범위에 대하여 입자수를 카운팅한 뒤 이로부터 계산하여 평균 입경 값을 얻을 수 있다. 별도의 정의가 없는 한, 평균 입경은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D_{50})을 의미할 수 있다. 또한, 별도의 정의가 없는 한, 평균 입경은 주사 전자 현미경 이미지에 서 무작위로 20여개의 입자의 크기(지름 또는 장축의 길이)를 측정하여 입도 분포를 얻고, 상기 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D_{50})을 평균 입경으로 취한 것일 수 있다.

【0018】 여기서 “ 또는 ” 은 배제적인(exclusive) 의미로 해석되지 않으며, 예를 들어 “ A 또는 B ” 는 A, B, A+B 등을 포함하는 것으로 해석된다.

【0019】 “금속” 은 일반 금속과 전이 금속 및 준금속(반금속)을 포함하는 개념으로 해석된다.

【0020】 고체-액체 복합 전해질

【0021】 일 구현예에 따른 고체-액체 복합 전해질은 황화물계 고체 전해질 및 액체 전해질을 포함하고, 상기 액체 전해질은 금속염 및 유기 용매를 포함하며, 상기 금속염에서 음이온은 OTf^- (tri fluoromethanesulfonate; triflate; CF_3SO_3^-), FSI^- (Bis(fluorosulfonyl)imide; $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$) 또는 이들의 조합이고, 상기 액체 전해질의 농도는 2.5 m 내지 20 m인 것을 특징으로 한다.

【0022】 고체-액체 복합 전해질은 황화물계 고체 전해질과 액체 전해질이 복합화된 것으로, 하이브리드 전해질, 또는 혼성 전해질 등으로 표현될 수 있다. 고체 전해질과 액체 전해질은 서로 물리적으로 혼합되어 있을 수 있고 화학적 결합을 이루고 있을 수도 있다. 일 예로 액체 전해질은 복수의 고체 전해질 입자들 사이의 공간에 위치할 수 있다. 또는 액체 전해질은 고체 전해질 입자의 표면에 위치하고 있을 수 있으며, 고체 전해질 입자의 표면의 적어도 일부에 부착, 흡착, 연결, 또는 결합되어 있을 수 있고, 일 예로 고체 전해질 입자의 표면을 막 형태로 감싸고 있을 수도 있다.

【0023】 액체 전해질

【0024】 일 구현예에 따른 고체-액체 복합 전해질에서 액체 전해질은 금속염과 유기 용매를 포함하며, 금속염은 금속 양이온 및 이와 짝을 이루는 음이온으로 이루어진다고 할 수 있는데, 여기서 음이온은 OTf^- , FSI^- 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 한다.

【0025】 황화물계 고체 전해질과 액체 전해질을 복합화 하는 것의 가장 큰 문제는 황화물계 고체 전해질과 액체 전해질이 화학적으로 반응하여 저항층이 형성되고 이에 따라 이온 전도도가 저하되는 것이다. 이는 액체 전해질의 용매가 주로 극성을 띠는데 극성의 용매는 황화물계 고체 전해질과 강하게 상호작용을 하여 쉽게 부반응을 일으키기 때문이다. 예를 들어 에틸렌 카보네이트나 프로필렌 카보네이트 등의 카보네이트계 용매에 1M LiPF₆를 용해시킨 액체 전해질을 황화물계 고체 전해질과 복합화 한 경우, 액체 전해질과 고체 전해질 간의 반응성이 높아 부반응에 의한 저항층이 형성되고 반응 시간에 따라 이온 전도도가 급격히 떨어지는 것으로 확인된다.

【0026】 이에 따라 최근 연구들은 극성 용매가 아닌 비극성 용매, 혹은 황화물계 고체 전해질과 화학적으로 안정성을 갖는 용매를 선정하는 방향으로 진행되었다. 예를 들어 트라이에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터 등의 글라임 계열의 용매에 1M LiTFSI를 용해시킨 액체 전해질을 황화물계 고체 전해질과 복합화 하는 시도가 제안되었다. 그러나 이 경우에도 반응 시간에 따른 이온 전도도 감소 폭은 크게 줄어들지 않는 것으로 분석되었다. 나아가, 글라임계 용매와 LiTFSI, LiBETI 등의 리튬염을 1:1 몰비 수준으로 혼합한 고농도의 액체 전해질을 황화물계 고체 전해질과 복합화하는 시도들도 제안되었다. 이 경우 액체 전해질과 황화물계 고체 전해질 간의 부반응이 적고 화학적으로 안정하다는 장점이 있으나, 산화 안정성이 떨어져 고전압에서 황화물계 고체 전해질과 양극 계면이 불안정한 문제가 있고 고체 전해질의 강점인 난연성과 내열성이 저하 또는 손실되는 문제가 있어, 실제 전지에

적용하기에는 한계가 있다.

【0027】 이에, 황화물계 고체 전해질과 액체 전해질의 부반응을 억제하여 이온 전도도를 향상시킬 뿐만 아니라 고전압 산화 안정성 및 내열성과 난연성을 확보하여 실질적인 전지에 적용 가능한 복합 전해질을 제안하고자 한다.

【0028】 금속염

【0029】 일 구현예에서는 액체 전해질에서 금속염의 호프마이스터 효과를 고려하여, 즉 금속염과 유기 용매의 상호 작용을 조절함으로써 성공적인 복합 전해질을 제조하는 방향을 제시하고자 한다. 액체 전해질에서 금속염을 이루는 음이온으로서 코스모트로픽(kosmotropic) 음이온을 선정하는 개념이며, 즉 코스모트로피시티(kosmotropicity)가 높은 음이온으로 설계하는 내용이다. 코스모트로픽은 그리스어로 “order”를 의미하고 카오티로픽(chaotropic)의 반대되는 개념이다. 음이온의 코스모트로피시티의 강도가 높을수록 전하 밀도 및 정전기 전위가 높고 용매와 더 강한 상호작용을 보이며, 용매에 용해되기 보다는 염석화(salting-out)되거나 응집(aggregate)되는 경향이 있다. 즉 일 구현예에 따른 코스모트로피시티가 높은 음이온은 용매와의 상호작용 에너지가 강하고 음이온의 용매화 수가 높으며 음이온과 용매의 결합 거리가 짧다고 할 수 있다. 코스모트로피시티가 강한 음이온은 용매를 강하게 끌어당기기 때문에 용매의 활동도(activity)를 저하시킬 수 있고 이에 따라 용매와 황화물계 고체 전해질 간의 반응을 효과적으로 억제할 수 있다.

【0030】 일 구현예에서는 고체-액체 복합 전해질에 적용하기에 적절한 코스

모트로픽 음이온으로서, OTf^- , FSI^- 또는 이들의 조합을 제시한다. 이들 음이온은 코스모트로피시티가 높아 전하 밀도와 정전기 전위가 높으며 용매와의 상호작용이 강하다고 할 수 있다. 이러한 음이온은 유기 용매를 강하게 끌어당김으로써 유기 용매와 황화물계 고체 전해질 간의 부반응을 효과적으로 억제할 수 있어 복합 전해질의 이온 전도도를 향상시킬 수 있고, 산화 안정성과 내열성, 난연성을 확보할 수 있다. 일 구현예에 따른 바람직한 음이온은 FSI^- 일 수 있다.

【0031】 또한 상기 음이온과 금속 양이온으로 이루어지는 금속염을 적용하면서 액체 전해질 내에서 그 금속염의 농도를 2.5 m 내지 20 m로 설계하는 경우, 상기 음이온은 유기 용매와 강한 상호작용을 이루게 되고 이에 따라 유기 용매와 황화물계 고체 전해질의 부반응이 억제되어 시간에 따른 이온 전도도 감소 폭이 획기적으로 줄어들 수 있으며, 나아가 고전압 산화 안정성을 확보할 수 있다. 또한 상기 농도와 상기 음이온을 적용한다면 유기 용매의 종류는 제한되지 않아 내열성 및 난연성이 확보된 용매를 도입하는 것이 가능하다. 이에 따라 일 구현예에 따른 복합 전해질은 실제 전지에 도입하기에 적절하다고 할 수 있다.

【0032】 액체 전해질의 농도는 2.5 m 내지 20 m으로 설계될 수 있으며, 예를 들어 2.8 m 내지 20 m, 3.0 m 내지 20 m, 3.5 m 내지 20 m, 3.8 m 내지 20 m, 4.0 m 내지 20 m, 4.3 m 내지 20 m, 4.5 m 내지 20 m, 5.0 m 내지 20 m, 2.5 m 내지 18 m, 2.5 m 내지 16 m, 4.0 m 내지 16 m, 6.0 m 내지 20 m, 7.0 m 내지 20 m, 8.0 m 내지 20 m, 또는 9.0 m 내지 20 m일 수 있다. 상기 농도를 만족하는 경우 액체 전해질과 고체 전해질의 부반응을 더욱 효과적으로 억제할 수 있다.

【0033】금속염에서 상기 음이온과 짝을 이루는 금속 양이온은 특별히 종류에 제한되지 않으며, 예를 들어 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , 또는 이들의 조합일 수 있고, 예를 들어 알칼리 금속 양이온일 수 있으며, 일 예로 Li^+ 또는 Na^+ 일 수 있다.

【0034】금속염은 예를 들어 알칼리 금속염일 수 있고, 리튬염 또는 나트륨염일 수 있다.

【0035】금속염은 예를 들어 아래 화학식 1로 표시되는 화합물, 화학식 2로 표시되는 화합물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0036】[화학식 1]

【0037】 M^1OTf

【0038】화학식 1에서 M^1 은 Li^+ 또는 Na^+ 이고,

【0039】[화학식 2]

【0040】 M^2FSI

【0041】화학식 2에서 M^2 은 Li^+ 또는 Na^+ 이다.

【0042】유기 용매

【0043】일 구현예에 따른 고체-액체 복합 전해질에서 액체 전해질의 유기 용매의종류는 특별히 제한되지 않는다. 극성이 높은 용매나 극성이 낮거나 없는 용매도 모두 사용 가능하다. 예를 들어 극성이 높은 용매는 황화물계 고체 전해질과의 반응성이 높아 부반응을 일으켜 저항층을 형성하여 이온 전도도를 하락시킬

수 있는데, 일 구현예에 따른 금속염을 사용하는 경우 극성 용매를 사용하더라도 금속염의 음이온과 유기 용매가 강한 상호 작용을 나타냄으로써 유기 용매와 황화물계 고체 전해질의 화학적 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다.

【0044】 유기 용매는 예를 들어 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에터계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 유기 용매는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

【0045】 카보네이트계 용매는 환형 카보네이트, 사슬형 카보네이트, 또는 이들의 조합일 수 있다. 카보네이트계 용매는 극성을 띠는 경우가 많으나 일 구현예에 따른 음이온과 함께 사용할 경우 음이온과 강한 상호 작용을 보이며 황화물계 고체 전해질과의 화학적 반응이 억제될 수 있다. 이에 따라 고체-액체 복합 전해질의 이온 전도도를 향상시킬 수 있고, 카보네이트계 용매의 장점인 산화 안전성, 내열성 및 난연성을 확보할 수 있고, 리튬 금속 안정성과 단이온 전도성을 높일 수 있어 실제 전지에 적용하기에 유리하다.

【0046】 카보네이트계 용매는 예를 들어 다이메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 다이프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0047】 일 예에서 카보네이트계 용매는 비닐렌 카보네이트, 또는 에틸렌 카보네이트계 화합물을 포함할 수 있다. 여기서 에틸렌 카보네이트계 화합물은 예를 들어 플루오로에틸렌 카보네이트, 다이플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 다이클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 다이브로모 에틸렌 카보네이트, 나이트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일 예로 에틸렌 카보네이트계 화합물은 할로젠화 에틸렌 카보네이트일 수 있고, 예컨대 플루오로에틸렌 카보네이트, 다이플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 다이클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 다이브로모에틸렌 카보네이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0048】 에스터계 용매는 예를 들어 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 다이메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤, 발레로락톤, 카프로락톤, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0049】 에터계 용매는 예를 들어 다이부틸 에터, 모노글라임, 다이글라임, 트라이글라임, 테트라글라임, 다이메톡시에테인, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 2,5-다이메틸테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로퓨란, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0050】 에터계 용매는 일 예로 글라임계 용매, 할로젠화 에터계 용매, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 할로젠화 에터계 용매는 예를 들어 하나 이상의

플루오린을 함유하는 플루오린화 에터일 수 있다.

【0051】 케톤계 용매는 예를 들어 사이클로헥산온을 포함할 수 있다. 알코올계 용매는 예를 들어 에틸알코올, 아이소프로필 알코올, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0052】 비양성자성 용매는 예를 들어 R-CN(R은 C2 내지 C20 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합, 방향환, 또는 에터기를 포함할 수 있음) 등의 나이트릴류; 다이메틸폼아마이드 등의 아마이드류; 1,3-다이옥솔레인, 1,4-다이옥솔레인 등의 다이옥솔레인류; 설폰레인류; 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0053】 비양성자성 용매 중 나이트릴계 용매는 예를 들어 석시노나이트릴, 아디포나이트릴, 수베로나이트릴(suberonitrile) 세바코나이트릴(sebaconitrile), 데케인다이나이트릴, 도데케인다이나이트릴, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0054】 일 예로 유기 용매는 카보네이트계 용매, 에터계 용매, 나이트릴계 용매, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 구체적으로 유기 용매는 환형 카보네이트계 용매, 할로젠화 에틸렌 카보네이트계 용매, 글라임계 용매, 할로젠화 에터계 용매, 나이트릴계 용매, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 이러한 유기 용매들은 전술한 금속염과 혼화성이 좋으며 복합 전해질의 이온 전도도를 향상시키면서 산화 안정성과 내열성, 난연성을 동시에 확보할 수 있고 실제 전지에 적용하기에 유리하다.

【0055】 황화물계 고체 전해질

【0056】 황화물계 고체 전해질은 결정 구조의 유무에 따라 결정계(Crystal)와 비정질계(Non-crystalline)으로 나뉠 수 있다. 결정계는 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 등의 Thio-LISICON, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 등의 LGPS, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 등의 아지로다이트 구조가 대표적이다. 비정질계는 열처리 온도 차이에 의해 유리(glass)계와 유리-세라믹계로 나뉠 수 있으며, 유리계는 예를 들어 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{Li}_2\text{O}$, $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$, $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 등이 있으며, 유리-세라믹계는 예를 들어 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$, $\text{Li}_{7.7}\text{P}_3\text{S}_{11}$ 등이 있다.

【0057】 유리 형태의 황화물계 고체 전해질은 일본 하야시 교수 연구 그룹에 의해 활발히 진행되었는데 Li_2S_5 와 P_2S_5 를 7:3 정도의 비율로 혼합하여 고에너지 볼 밀링을 통해 비정질화를 진행시켜 유리 형태의 고체 전해질을 형성하였고, 이후 낮은 온도에서 열처리를 통해 유리-세라믹 형태의 전해질을 합성하여 10^3 S/cm 수준의 높은 이온전도도가 구현된다고 보고하였다.

【0058】 결정질 황화물계 전해질 중 하나인 LGPS는 상온에서 $1.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 의 높은 이온전도도를 나타내는 것으로 보고되었다. LGPS가 보고된 이후 Ge를 Si, Sn, Al로 치환하거나 S를 Se로 치환하는 등의 연구가 폭발적으로 진행되었는데, 모두가 LGPS보다 높은 이온전도도를 나타내진 않았지만, 경제적인 측면에서의 장점을 가질 수 있었다. 또한 2016년에 보고된 아지로다이트형 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 은 $2.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 등 액체 전해질 수준의 이온 전도도를 기록하였다.

【0059】 이처럼 다양한 연구를 통해 황화물계 고체 전해질은 이온전도도 개선 측면에서 진전을 보였다. 또한 황화물계 고체 전해질은 열적 안전성이 높아 열폭주에 의한 화재 발생 염려도 낮은 편이다. 그럼에도 불구하고 황화물계 고체 전해질은 수분과의 반응성이 높아 대기 노출시 H_2S 를 형성하는 등 공기 중에서의 안정성이 취약하다. 그리고 양극 활물질과 황화물계 고체 전해질 간 접촉에 있어 불안정한 계면을 띠게 되므로 수명 특성이 저하되는 문제가 있고, 전해질이 고체이기 때문에 전극과 전해질의 계면 저항을 피할 수 없는 상황이다. 이런 이유로 황화물계 고체 전해질의 경우 이온 전도도의 개선뿐만 아니라 수분과의 반응성 및 계면 안정성을 개선하고 상용화하기 위한 다양한 연구들이 함께 수반되고 있다.

【0060】 황화물계 고체 전해질은 아지로다이트 구조, $Li_2S-P_2S_5$ 등의 이원(binary) 구조, 및 $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ 등의 삼원(ternary) 구조 등으로 분류될 수도 있다.

【0061】 아지로다이트는 광석인 Ag_9GeS_6 와 동일한 구조를 가지면서 리튬 이온 전도성을 나타내는 고체전해질 중 하나이다. Li^+ 전도성을 갖는 Li-아지로다이트는 대표적으로 Li_7PS_6 와 Li_6PS_5X ($X=Cl, Br, I$)가 있다. 아지로다이트형 황화물계 고체 전해질의 합성 방법으로는 일반적으로 기계적 밀링, 밀링 후 어닐링, 고체 소결, 액상법 등이 있다. 하지만 아지로다이트형 황화물계 고체 전해질은 공기와 습도에 민감하여 합성 조건이 까다롭다는 점이 있으며, 유기 용매를 사용함에 따른 안전에 관한 문제점이 발생하기도 하고, 반응물에 대한 낮은 용해도와 불완전한 반응 메커니즘으로 인한 전해질 성능 저하에 대한 문제점 등이 제시되고 있다.

【0062】 아지로드ایت형인 Li_7PS_6 는 고온에서 입방정(Cubic) 상(phase)을 가지고 저온에서 사방정계(Orthorhombic) 상을 갖는 것으로 보고 되었으며, 고온에서의 입방정계 상이 더 향상된 이온 전도도를 가질 수 있다. 이 화합물은 황을 할로젠 음이온으로 대체하여 안정화될 수 있다. 할로젠 원소가 치환되면서 아지로드ایت 단위 셀 내부의 리튬 사이트 부분에 빈 자리(Vacancy)가 형성되어 리튬 이온 전도도가 향상되며, 할로젠 이온의 치환으로 인해 실온에서도 입방정 상이 안정화되어 예를 들어 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 와 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 는 10^{-3} S/cm 이상의 높은 이온 전도도를 나타낼 수 있다. 아지로드ایت형 황화물계 고체 전해질은 예를 들어 $\text{Li}_7\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Li}_5\text{PS}_4\text{Cl}_2$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$, $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$, $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$, $\text{Li}_{7\text{P}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}\text{S}_{10.7}\text{I}_{0.3}}$, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

【0063】 황화물계 고체 전해질은 입자 형태이고, 평균 입경(D_{50})은 $5.0 \mu\text{m}$ 이하일 수 있으며, 예를 들어, $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $5.0 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$ 내지 $5.0 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$ 내지 $4.0 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$ 내지 $3.0 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$ 내지 $2.0 \mu\text{m}$, 또는 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 $1.0 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 이러한 황화물계 고체 전해질은 양극 활물질 사이에 효과적으로 침투할 수 있으며, 양극 활물질과의 접촉성 및 고체 전해질 입자들 간의 연결성이 우수하다.

【0064】 일 구현예에 따른 고체-액체 복합 전해질은 황화물계 고체 전해질 이외에 다른 종류의 고체 전해질을 더 포함할 수도 있고, 예를 들어 산화물계 고체 전해질, 할라이드계 고체 전해질, 하이드라이드 복합체, 또는 이들의 조합을 더 포

함할 수 있다.

【0065】 산화물계 고체 전해질은 예를 들어 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (LTAP) ($0 \leq x \leq 4$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 2$, $0 \leq y < 3$), BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT) ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$), $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), HfO_2 , SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , Na_2O , MgO , NiO , CaO , BaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬타이타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), 리튬란타넘타이타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), Li_2O , LiAlO_2 , Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5 - TiO_2 - GeO_2 세라믹스, 가넷형 세라믹스 $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Te}, \text{Nb}$, 또는 Zr 이고, x 는 1 내지 10의 정수임), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0066】 할라이드계 고체 전해질은 주성분으로 할로젠 원소를 함유하는 것으로서, 고체 전해질을 구성하는 모든 원소에 대한 할로젠 원소의 비율이 50 몰% 이상, 70 몰% 이상, 90 몰% 이상, 또는 100몰%인 것을 의미할 수 있다. 일 예로 상기 할라이드계 고체 전해질은 황 원소를 함유하지 않는 것일 수 있다.

【0067】 할라이드계 고체 전해질은 리튬 원소, 리튬 이외의 금속 원소, 및 할로젠 원소를 함유할 수 있다. 리튬 이외의 금속 원소는 예를 들어 Al , As , B , Bi , Ca , Cd , Co , Cr , Fe , Ga , Hf , In , Mg , Mn , Ni , Sb , Sc , Sn , Ta , Ti , Y , Zn , Zr , 또는 이들의 조합일 수 있다. 할로젠 원소는 F , Cl , Br , I 또는 이들의 조합일 수 있고, 일 예로 Cl , Br 또는 이들의 조합일 수 있다. 할라이드계 고체 전해질은 예를 들어 $\text{Li}_3\text{M}_1\text{X}_6$ (M 은 Al , As , B , Bi , Ca , Cd , Co , Cr , Fe , Ga , Hf , In , Mg ,

Mn, Ni, Sb, Sc, Sn, Ta, Ti, Y, Zn, Zr, 또는 이들의 조합이고, X는 F, Cl, Br, I 또는 이들의 조합이고, $2 \leq a \leq 3$)으로 표시될 수 있다. 할라이드계 고체 전해질은 예컨대 Li_2ZrCl_6 , $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Cl}_6$, $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$, $\text{Li}_{2.5}\text{In}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$, $\text{Li}_2\text{In}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$, Li_3YBr_6 , Li_3YCl_6 , $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$, Li_3YbCl_6 , $\text{Li}_{2.6}\text{Hf}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{Cl}_6$, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

【0068】 하이드라이드 복합체(Complex hydrides)는 예를 들어 금속 양이온(M)과 $\text{M}'\text{H}_n$ 형태의 복합 음이온(complex-anion)으로 이루어진 것($\text{MM}'\text{H}_n$)일 수 있다. 상기 금속 양이온(M)은 예를 들어 Li, Na, K, Mg, Sc, Cu, Zn, Zr, 또는 Hf일 수 있고, 상기 복합 음이온은 $[\text{BH}_4]^-$, $[\text{NH}_2]^-$, $[\text{AlH}_4]^-$, $[\text{NH}]^{2-}$, $[\text{AlH}_6]^{3-}$, 또는 $[\text{NiH}_4]^{4-}$ 일 수 있다. 하이드라이드 복합체는 문헌 "M. Matsuo, S.-i. Orimo, Adv. Energy Mater. 2011, 1, 161" 을 참고할 수 있다.

【0069】 일 구현예에서, 고체-액체 복합 전해질 100 부피%에 대하여, 황화물계 고체 전해질은 10 부피% 내지 99.99 부피%로 포함되고 액체 전해질은 0.01 부피% 내지 90 부피%로 포함될 수 있다. 예를 들어 고체-액체 복합 전해질 100 부피%에 대하여, 황화물계 고체 전해질은 30 부피% 내지 99.99 부피%, 40 부피% 내지 99.99 부피%, 50 부피% 내지 99.99 부피%, 60 부피% 내지 99.99 부피%, 70 부피% 내지 99.9 부피%, 80 부피% 내지 99.5 부피%, 90 부피% 내지 99 부피%, 95 부피% 내지 98 부피%, 또는 90 부피% 내지 95 부피%로 포함될 수 있고, 액체 전해질은 0.01 부피% 내지 70 부피%, 0.01 부피% 내지 60 부피%, 0.01 부피% 내지 50 부피%, 0.01 부피% 내지 40 부피%, 0.1 부피% 내지 30 부피%, 0.5 부피% 내지 20 부피%, 1

부피% 내지 10 부피%, 2 부피% 내지 5 부피%, 또는 5 부피% 내지 10 부피%로 포함될 수 있다.

【0070】 황화물계 고체 전해질과 액체 전해질의 중량비는 액체 전해질의 농도에 따라 달라질 수 있다. 일 예로 고체-액체 복합 전해질 100 중량%에 대하여, 황화물계 고체 전해질은 50 중량% 내지 99.99 중량%로 포함되고 액체 전해질은 0.01 중량% 내지 50 중량%로 포함될 수 있다. 예를 들어 고체-액체 복합 전해질 100 중량%에 대하여, 황화물계 고체 전해질은 30 중량% 내지 99.99 중량%, 40 중량% 내지 99.99 중량%, 50 중량% 내지 99.99 중량%, 60 중량% 내지 99.99 중량%, 70 중량% 내지 99.99 중량%, 80 중량% 내지 99.99 중량%, 90 중량% 내지 99.99 중량%, 95 중량% 내지 99.99 중량%, 99 중량% 내지 99.99 중량%, 90 중량% 내지 99.9 중량%, 또는 90 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있고, 액체 전해질은 0.01 중량% 내지 70 중량%, 0.01 중량% 내지 60 중량%, 0.01 중량% 내지 50 중량%, 0.01 중량% 내지 40 중량%, 0.01 중량% 내지 30 중량%, 0.01 중량% 내지 20 중량%, 0.01 중량% 내지 10 중량%, 0.01 중량% 내지 5 중량%, 0.01 중량% 내지 1 중량%, 0.1 중량% 내지 10 중량%, 또는 1 중량% 내지 10 중량% 등으로 포함될 수 있다.

【0071】 고체-액체 복합 전해질에서 액체 전해질의 함량이 과다할 경우 액체 전해질에 기인한 난연성 손실이 유발되거나 전지 폭발의 위험이 내재되어 전지 안전성을 확보하지 못할 수 있으며, 액체 전해질의 함량이 너무 적을 경우에는 고체 전해질의 단점을 극복하지 못하고 이온 전도도가 하락하거나 수명 특성이 저하될 수 있다. 황화물계 고체 전해질과 액체 전해질이 전술한 함량 범위를 만족하는 경

우 고체와 액체의 복합화가 용이하고 높은 이온 전도도를 유지할 수 있으며 전지 안전성을 확보할 수 있다.

【0072】 일 구현예에서는 황화물계 고체 전해질 함량 대비 액체 전해질의 함량을 극소량으로 적용하더라도 고체 전해질에 따른 이온 전도도 하락이나 저항 증가 등의 문제를 효과적으로 해소할 수 있고 뛰어난 이온 전도도 유지율을 구현하면서 고전압 산화 안정성과 난연성 및 안전성을 구현할 수 있다. 예를 들어 고체-액체 복합 전해질 100 부피%에 대하여 액체 전해질은 10 부피% 이하, 5 부피% 이하, 또는 1 부피% 이하로 포함될 수 있으며, 이 경우 황화물계 고체 전해질과 액체 전해질의 복합화가 용이하고 고체 전해질에 의한 안전성을 확보하면서 동시에 일 구현예에 따른 액체 전해질을 통한 이온 전도도 향상과 산화 안전성 및 수명 특성의 향상을 구현할 수 있다.

【0073】 기타 성분

【0074】 일 구현예에 따른 복합 전해질은 전술한 금속염과 유기 용매 이외에 다른 종류의 금속염, 바인더, 유기 분산제, 이온성 액체, 전도성 고분자, 첨가제 등을 더 포함할 수 있다.

【0075】 바인더는 예를 들어 니트릴-부타디엔 고무, 수소화 니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 천연고무, 폴리디메틸실록산, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 폴리비닐알콜, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오

라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리(메타)아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 이들의 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0076】 이온성 액체는 상온 이하의 융점을 가지고 있어 상온에서 액체 상태 이면서 이온만으로 구성되는 염 또는 상온 용융염을 말한다. 이온성 액체는 a) 암모늄계, 피롤리디늄계, 피리디늄계, 피리미디늄계, 이미다졸륨계, 피페리디늄계, 피라졸륨계, 옥사졸륨계, 피리다지늄계, 포스포늄계, 셀포늄계, 및 트리아졸륨계 중에서 선택된 1종 이상의 양이온과, b) BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , AlCl_4^- , HSO_4^- , ClO_4^- , CH_3SO_3^- , CF_3CO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , SO_4^- , CF_3SO_3^- , $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$, 및 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 중에서 선택된 1종 이상의 음이온을 포함하는 화합물일 수 있다. 이온성 액체는 예를 들어 N-메틸-N-프로필피롤리디늄 비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드, N-부틸-N-메틸피롤리디늄 비스(3-트리플루오로메틸설포닐)이미드, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트라이플루오로메틸설포닐)아마이드, 및 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트라이플루오로메틸설포닐)아미드에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

【0077】 일 구현예에 따른 고체-액체 복합 전해질은 일종의 펠릿 형태일 수 있고 또는 막 형태일 수 있다. 상기 고체-액체 복합 전해질은 전지 내 다양한 위치에 적용될 수 있으며, 예를 들어 양극 활물질과 혼합되어 양극을 구성할 수도 있

고, 고체 전해질 막을 구성할 수도 있으며, 음극 활물질과 혼합되어 음극을 구성할 수도 있다.

【0078】 복합 전해질 막

【0079】 일 구현예에서는 전술한 고체-액체 복합 전해질을 포함하는 복합 전해질 막을 제공한다. 복합 전해질 막의 두께는 예를 들어 20 μm 내지 1000 μm 일 수 있고, 20 μm 내지 800 μm , 20 μm 내지 700 μm , 또는 200 μm 내지 600 μm 일 수 있다. 일 구현예에 따른 복합 전해질 막은 양극과 음극 사이에 위치하여 높은 이온 전도도를 구현하면서 전지 안전성을 확보하고 전지의 수명 특성, 율 특성을 개선할 수 있다.

【0080】 반고체 이차 전지

【0081】 일 구현예에서는 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 전술한 복합 전해질 막을 포함하는 반고체 이차 전지를 제공한다. 이해를 돕기 위해 일 예에 따른 반고체 이차 전지의 형상을 도 1에 나타냈다. 도 1에는 음극, 복합 전해질 막, 양극을 포함하는 하나의 전극 조립체가 도시되어 있으나 2개 이상의 전극 조립체를 적층하여 반고체 이차 전지를 제작할 수도 있다.

【0082】 음극

【0083】 음극은 탄소계, 실리콘계 등의 각종 음극 활물질을 포함하는 일반적인 음극일 수 있고, 또는 리튬 금속 등의 금속으로 이루어진 음극일 수도 있으며, 초기에는 음극 활물질이 존재하지 않다가 충전시 리튬 금속 등이 석출되어 음극 활

물질의 역할을 하는 석출형 음극일 수도 있다.

【0084】 일 예로 음극은 집전체, 및 이 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질을 포함하고, 바인더 및/또는 도전재를 더 포함할 수 있으며, 선택적으로 전술한 복합 전해질을 포함할 수 있다.

【0085】 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함할 수 있다.

【0086】 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질은 탄소계 음극 활물질로, 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 결정질 탄소의 예로는 천연 흑연, 인조 흑연, 또는 이들의 조합을 들 수 있고, 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본 또는 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다. 탄소계 음극 활물질은 무정형, 판상형, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형일 수 있다.

【0087】 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.

【0088】 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si 계 음극 활물질 또는 Sn 계 음극 활물질을 사용할 수 있으며, 상기 Si 계 음극 활물질로는 실리콘, 실

리콘-탄소 복합체, SiO_x ($0 < x < 2$), 실리콘 합금 등이 있으며, Sn계 음극 활물질로는 Sn, SnO_2 , 주석 합금 등을 들 수 있고, 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 일 예로 음극 활물질은 실리콘과 탄소의 복합체를 포함할 수도 있다.

【0089】 바인더는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0090】 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 에틸렌 프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

【0091】 수용성 바인더로는 고무계 바인더 또는 고분자 수지 바인더를 들 수 있다. 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다. 고분자 수지 바인더는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜으로 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.

【0092】 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 일종의 증점제로서

셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다.

【0093】도전재는 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질일 수 있으며, 또는 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 포함하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질일 수도 있고, 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

【0094】양극

【0095】양극은 집전체 및 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함할 수 있고, 양극 활물질 층은 양극 활물질을 포함하며 선택적으로 고체 전해질을 포함할 수 있다. 양극 활물질층은 선택적으로 바인더 및/또는 도전재를 더 포함할 수 있다.

【0096】양극 활물질

【0097】양극 활물질은 이차 전지에 일반적으로 사용되는 것이라면 제한 없이 적용 가능하다. 예를 들어 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물일 수 있고, 예컨대 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함할 수 있다.

【0098】양극 활물질은 예를 들어 리튬 니켈계 산화물, 리튬 코발트계 산화물, 리튬 망간계 산화물, 리튬인산철계 화합물, 코발트-프리 니켈-망간계 산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고, 일 예로 리튬니켈산화물(LNO), 리튬코발트산화물(LCO), 리튬니켈코발트산화물(NC), 리튬니켈코발트알루미늄산화물(NCA), 리튬니켈코발트망간산화물(NCM), 리튬니켈망간산화물(NM), 리튬망간산화물(LMO), 리튬인산철산화물(LFP), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0099】양극 활물질은 양극 활물질 총 100 중량%에 대하여 55 중량% 내지 99.5 중량%로 포함될 수 있고, 예를 들어 65 중량% 내지 95 중량%, 또는 75 중량% 내지 91 중량%로 포함될 수 있다.

【0100】바인더

【0101】바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 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. 양극 활물질 총 100 중량%에서 바인더의 함량은 대략 0.1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

【0102】도전재

【0103】도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 함유하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 양극 활물질 총 100 중량%에서 도전재의 함량은 0 중량% 내지 3 중량%, 0.01 중량% 내지 2 중량% 등일 수 있다.

【0104】전술한 복합 전해질은 양극 활물질 총 100 중량%에 대하여, 0.1 중량% 내지 45 중량%로 포함될 수 있고, 예를 들어 1 중량% 내지 35 중량%, 5 중량% 내지 30 중량%, 8 중량% 내지 25 중량%, 또는 10 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

【0105】반고체 이차 전지의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 코인형, 버튼형, 시트형, 적층형, 원통형 등일 수 있다. 일 구현예에 따른 반고체 이차 전지는 각종 전자 기기에 적용될 수 있고 전기 자동차나 전력 저장 장치 등에도 적용 가능하다.

【0106】이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기한 실시예는 본 발명의 일 예시일 뿐이며, 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

【0107】실시예 1**【0108】1. 고체-액체 복합 전해질의 제조**

【0109】 아지로드ایت형 황화물계 고체 전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$) 150 mg을 준비하여 370 MPa으로 1분 동안 가압한 후 74 MPa로 12시간 동안 안정화하여 두께 약 600 μm 이하이고 면적이 1.33 cm^2 인 고체 전해질 펠릿을 제작하였다.

【0110】 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트를 1:1의 부피비로 혼합한 유기 용매에 2.8 m 몰랄농도의 LiOTf 를 용해시켜 액체 전해질을 준비하였다.

【0111】 준비한 고체 전해질 펠릿에 액체 전해질 40 μl 를 떨어트리고 74 MPa로 10분동안 안정화하여 고체-액체 복합 전해질을 제조하였다. 이때 고체-액체 복합 전해질 100 부피%에 대한 액체 전해질의 용량은 약 10 부피%이다.

【0112】 2. 반고체 이차 전지의 제조

【0113】 $\text{Li Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 양극 활물질 76.8 중량%, 고체 전해질 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 19.2 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 2 중량%, 및 도전재 2 중량%를 혼합하여 양극 조성물을 제조하고, 이를 알루미늄 양극 집전체 상에 코팅한 후 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.

【0114】 리튬 금속 음극 위에 고체-액체 복합 전해질을 적층하고 그 위에 양극을 적층하여 단위 셀을 제조한 후 이를 라미네이트 필름에 넣고 정수압 프레스하여 반고체 이차 전지를 제조하였다.

【0115】 실시예 2 내지 6 및 비교예 1 내지 4

【0116】 액체 전해질의 유기 용매와 금속염의 종류 및 농도를 아래 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 실질적으로 동일한 방법으로 고체-액체

복합 전해질을 제조하였다.

【0117】 【표 1】

	농도	금속염	유기 용매
실시예 1	2.8 m	LiOTf	EC/PC (1:1)
실시예 2	3.0 m	LiOTf	PC/FEC (93:7)
실시예 3	4.3 m	LiFSI	EC/PC (1:1)
실시예 4	9 m	LiFSI	EC/PC (1:1)
실시예 5	5.6 m	LiFSI	PC/FEC (93:7)
실시예 6	15.5 m	LiFSI	G1
비교예 1	1 M	LiTFSI	G3
비교예 2	4.3 m	LiTFSI	EC/PC (1:1)
비교예 3	5.6 m	LiTFSI	G3
비교예 4	1 M	LiPF ₆	EC/PC (1:1)

【0118】 표 1에서 EC는 에틸렌 카보네이트이고, PC는 프로필렌 카보네이트이며, G3는 트라이에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터이고, G1은 에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터이며, FEC는 플루오로에틸렌 카보네이트이고, SBN은 세바코나이트릴이며, LiTFSI는 리튬 비스(트라이플루오로메탄설폰일)이마이드이며, FDMB는 2,2,3,3-Tetrafluoro-1,4-dimethoxybutane이다. 농도에서 소문자 m은 몰랄 농도를 나타내고 대문자 M은 몰 농도를 나타낸다. 유기 용매에서 1:1과 93:7 등은 부피비를 나타낸다.

【0119】 평가예 1: 이온 전도도 변화 평가

【0120】 아래 표 2는 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4의 복합 전해질에서, 고체 전해질에 액체 전해질을 첨가한 후 72시간 후의 이온 전도도를 측정하여, 고체 전해질의 이온 전도도(σ_{SE}) 대비 72시간 후 복합 전해질의 이온 전도도(σ_{HE})의 비율로 표준화한 값을 나타낸 표이다.

【0121】 【표 2】

	액체 전해질	72시간 후 표준화 이온 전도도 (σ_{HE}/σ_{SE})
실시예 1	2.8 m LiOTf in EC/PC	0.7734
실시예 2	3.0 m LiOTf in PC/FEC	0.7177
실시예 3	4.3 m LiFSI in EC/PC	0.7532
실시예 4	9 m LiFSI in EC/PC	0.9421
실시예 5	5.6 m LiFSI in PC/FEC	1.165
실시예 6	15.5 m LiFSI in G1	1.3745
비교예 1	1 M LiTFSI in G3	0.5500
비교예 2	4.3 m LiTFSI in EC/PC	0.7468
비교예 3	5.6 m LiTFSI in G3	1.2507
비교예 4	1 M LiPF ₆ in EC/PC	0.4038

【0122】 표 2를 참고하면 실시예들의 72시간 후의 이온 전도도는 비교예 1, 2, 4보다 더 높은 수준으로 확인된다. 즉 실시예들의 복합 전해질은 고체 전해질과 액체 전해질의 부반응이 적어 72시간 후에도 이온 전도도 감소 폭이 작다는 것을 알 수 있다.

【0123】 평가예 2: 산화 안정성 평가

【0124】 비교예 2 및 비교예 3의 복합 전해질에 대해 선형 주사 전위법 (Linear Sweep Voltammetry; LSV)으로 전압에 따른 전류 밀도 특성을 분석하였고 그 결과를 도 2에 나타냈다. 도 2를 참고하면 비교예 3의 경우 약 4.7 V에서, 비교예 2의 경우 약 5.1 V에서 전류밀도가 급상승하여 고전압 산화 안정성이 떨어진다는 것을 알 수 있다. 비교예 2, 3 모두 산화 안정성이 낮아 약 4.5 V 이상의 고전압에서는 저항이 지나치게 높아져 실제로 전지에 적용하기에는 부적합하다고 할 수 있다. 또한 비교예 2, 3의 경우 가격이 높아 경제적이지 못하는 점에서 실질적

인 전지에 적용하기에는 한계가 있다.

【0125】 이상 바람직한 실시예들에 대해 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것이 아니고, 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

【청구범위】**【청구항 1】**

황화물계 고체 전해질 및 액체 전해질을 포함하는 고체-액체 복합 전해질로서,

상기 액체 전해질은 금속염 및 유기 용매를 포함하고,

상기 금속염에서 음이온은 OTf^- , FSI^- 또는 이들의 조합이고,

상기 액체 전해질의 농도는 2.5 m 내지 20 m인 고체-액체 복합 전해질.

【청구항 2】

제1항에서,

상기 액체 전해질의 농도는 4 m 내지 20 m인 고체-액체 복합 전해질.

【청구항 3】

제1항에서,

상기 액체 전해질의 농도는 4 m 내지 16 m인 고체-액체 복합 전해질.

【청구항 4】

제1항에서,

상기 금속염에서 양이온은 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , 또는 이들의 조합인 고체-액체 복합 전해질.

【청구항 5】

제1항에서,

상기 금속염은 화학식 1로 표시되는 화합물, 화학식 2로 표시되는 화합물,
또는 이들의 조합을 포함하는 고체-액체 복합 전해질:

[화학식 1]



화학식 1에서 M^1 은 Li^+ 또는 Na^+ 이고,

[화학식 2]



화학식 2에서 M^2 은 Li^+ 또는 Na^+ 이다.

【청구항 6】

제1항에서,

상기 유기 용매는 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에터계 용매, 케톤계
용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매, 또는 이들의 조합을 포함하는 고체-액체
복합 전해질.

【청구항 7】

제1항에서,

상기 유기 용매는 환형 카보네이트계 용매, 할로젠화 에틸렌 카보네이트계
용매, 글라임계 용매, 할로젠화 에터계 용매, 나이트릴계 용매, 또는 이들의 조합

을 포함하는 고체-액체 복합 전해질.

【청구항 8】

제1항에서,

상기 황화물계 고체 전해질은 입자 형태이고 상기 입자의 평균 입경(D_{50})은 입경은 $0.1\ \mu\text{m}$ 내지 $5\ \mu\text{m}$ 인 고체-액체 복합 전해질.

【청구항 9】

제1항에서,

상기 고체-액체 복합 전해질은 산화물계 고체 전해질, 할라이드계 고체 전해질, 하이드라이드 복합체, 또는 이들의 조합을 더 포함하는 고체-액체 복합 전해질.

【청구항 10】

제1항에서,

상기 고체-액체 복합 전해질 100 부피%에 대하여, 상기 황화물계 고체 전해질은 10 부피% 내지 99.99 부피%로 포함되고 상기 액체 전해질은 0.01 부피% 내지 90 부피%로 포함되는 고체-액체 복합 전해질.

【청구항 11】

제1항에서,

상기 고체-액체 복합 전해질 100 부피%에 대하여, 상기 황화물계 고체 전해질은 70 부피% 내지 99.99 부피%로 포함되고 상기 액체 전해질은 0.01 부피% 내지

30 부피%로 포함되는 고체-액체 복합 전해질.

【청구항 12】

제1항에서,

상기 고체-액체 복합 전해질 100 부피%에 대하여, 상기 황화물계 고체 전해질은 85 부피% 내지 99 부피%로 포함되고 상기 액체 전해질은 1 부피% 내지 15 부피%로 포함되는 고체-액체 복합 전해질.

【청구항 13】

제1항에서,

상기 고체-액체 복합 전해질은 복수의 황화물계 고체 전해질 입자, 및 상기 입자들 사이의 공극에 위치하는 액체 전해질을 포함하는 것인 고체-액체 복합 전해질.

【청구항 14】

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 고체-액체 복합 전해질을 포함하는 복합 전해질 막.

【청구항 15】

양극,

음극, 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 제14항에 따른 복합 전해질 막을 포함하는 반고체 이차 전지.

【청구항 16】

제15항에서,

상기 양극은 양극 활물질 및 제1항에 따른 고체-액체 복합 전해질을 포함하는 반고체 이차 전지.

【요약서】**【요약】**

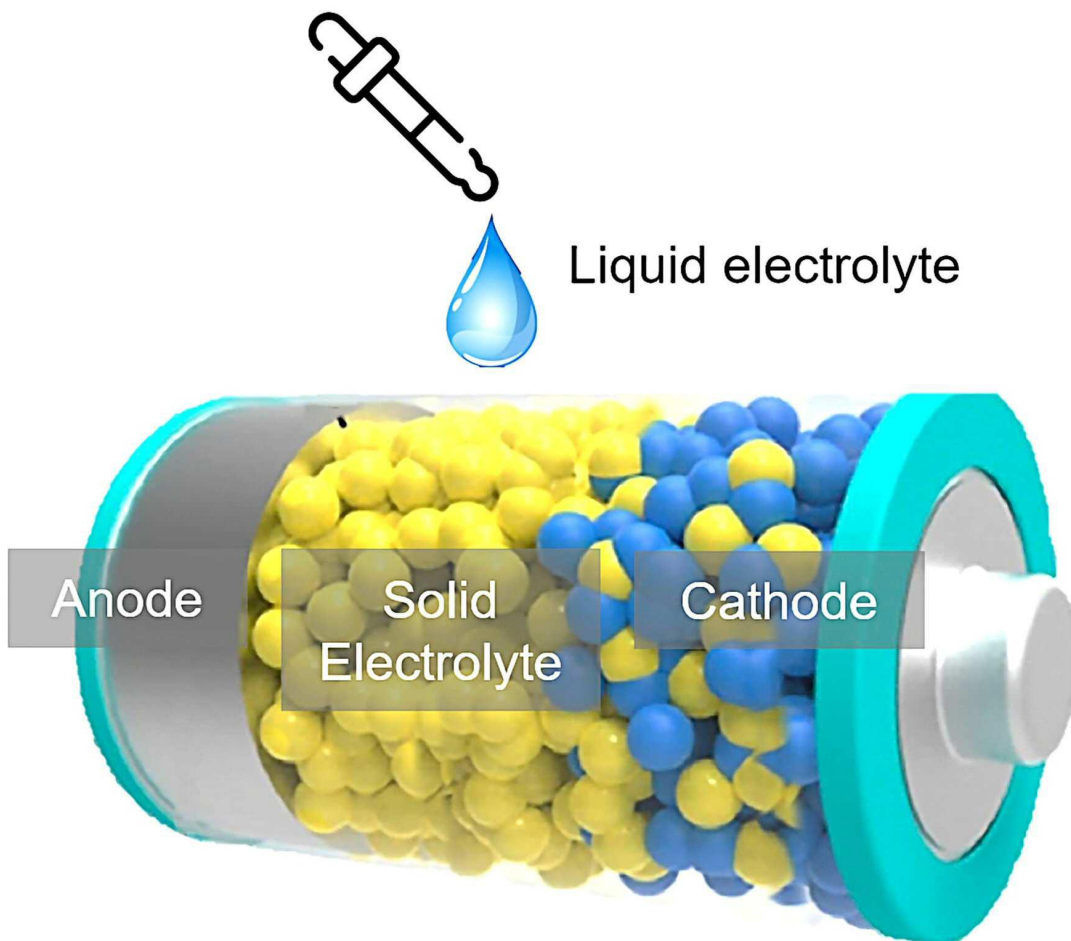
황화물계 고체 전해질 및 액체 전해질을 포함하고, 상기 액체 전해질은 금속염 및 유기 용매를 포함하며, 상기 금속염에서 음이온은 OTf⁻, FSI⁻ 또는 이들의 조합이고, 상기 액체 전해질의 농도는 2.5 m 내지 20 m인 고체-액체 복합 전해질, 그리고 이를 포함하는 복합 전해질 막 및 반고체 이차 전지에 관한 것이다.

【대표도】

도 1

【도면】

【도 1】



【도 2】

