

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 2월 16일 (16.02.2023)



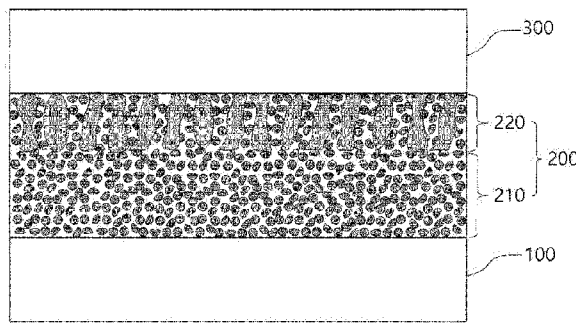
(10) 국제공개번호

WO 2023/018174 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/36* (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/011843
- (22) 국제출원일: 2022년 8월 9일 (09.08.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2021-0104882 2021년 8월 9일 (09.08.2021) KR
- (71) 출원인: (주)티디엘 (TDL CO., LTD.) [KR/KR]: 61003 광주광역시 북구 첨단벤처소로37번길 51, Gwangju (KR).
- (72) 발명자: 김유신 (KIM, Yu Shin): 61003 광주광역시 북구 첨단벤처소로37번길 51, Gwangju (KR). 김용석 (KIM, Yong Suk): 61003 광주광역시 북구 첨단벤처소로37번길 51, Gwangju (KR). 김다혜 (KIM, Da Hye): 61003 광주광역시 북구 첨단벤처소로37번길 51, Gwangju (KR).
- (74) 대리인: 특허법인명륜 (MYUNGRYUN IP & LAW FIRM); 06242 서울특별시 강남구 역삼로113, 5층9호, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

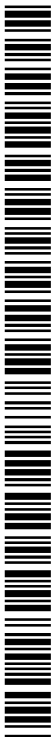
(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL COATED WITH OXIDE-BASED SOLID ELECTROLYTE AND SULFIDE-BASED SOLID ELECTROLYTE, AND ALL-SOLID-STATE BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 산화물계 고체전해질 및 황화물계 고체전해질이 코팅된 양극활물질 및 이를 포함하는 전고체전지



(57) Abstract: The present invention relates to an all-solid-state battery that can reduce the interfacial resistance between the electrolyte and electrode and can minimize the precipitation of lithium metal on the electrode and, more specifically, to an all-solid-state battery comprising: a cathode (100) including a cathode active material having a $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ (wherein $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, and $x+y+z=1$) layer; an anode (300); and a hybrid solid electrolyte (200) located between the cathode (100) and the anode (300), wherein the hybrid solid electrolyte (200) includes at least two solid electrolyte layers having different densities.

(57) 요약서: 본원발명은 전극과 전해질 사이 계면저항을 감소하고, 전극에서 리튬금속 석출을 최소화할 수 있는 전고체전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $x+y+z=1$)층을 포함하는 양극활물질을 포함하는 양극(100), 음극(300), 상기 양극(100)과 상기 음극(300) 사이에 위치하는 하이브리드 고체전해질(200)을 포함하고, 상기 하이브리드 고체전해질(200)은 밀도가 상이한 두개 이상의 고체전해질층을 포함하는 전고체전지에 관한 것이다.



WO 2023/018174 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 산화물계 고체전해질 및 황화물계 고체전해질이 코팅된 양극활물질 및 이를 포함하는 전고체전지

기술분야

- [1] 본원발명은 산화물계 고체전해질 및 황화물계 고체전해질이 코팅된 양극활물질 및 이를 포함하는 전고체전지에 관한 것이다. 구체적으로는 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x + y + z = 1$)층을 포함하며, 산화물계 고체전해질 및 황화물계 고체전해질이 코팅된 양극활물질 및 상이한 밀도의 고체전해질을 포함하는 하이브리드 고체전해질을 포함하는 전고체전지 및 그의 제조방법에 대한 것이다. 더욱 구체적으로, 추가 물질이 없더라도 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x + y + z = 1$)층 및 상기 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 층 하면에 형성된 LiCoO_2 를 포함하며 산화물계 고체전해질 및 황화물계 고체전해질이 코팅된 양극활물질을 포함하는 전극과 고체전해질의 경계면에서 계면저항을 감소하고, 동시에 리튬이온의 이동 가역성을 향상시켜 전극에서 리튬금속의 석출을 방지하거나 줄일 수 있는 양극활물질 및 이를 포함하는 전고체전지 및 그의 제조방법에 대한 것이다.

배경기술

- [2] 이차전지의 일종인 리튬이온 이차전지는 니켈 망간 전지나 니켈 카드뮴 전지에 비하여 에너지 밀도가 높고 자기 방전율이 낮으며 수명이 긴 장점이 있으나, 과열에 대한 안정성 문제 및 저출력 등이 단점으로 지적되고 있다.
- [3] 이와 같은 리튬이온 이차전지의 문제점을 극복하기 위하여 전고체전지가 대안으로 제시되고 있다. 전고체전지는 고체전해질을 포함하는 고체전해질층과 고체전해질을 포함하는 양극 및 음극이 상기 고체전해질층의 양면에 형성되어 있고, 상기 양극 및 음극은 전극활물질, 고체전해질 및 도전제가 혼합된 형태로 이루어진다.
- [4] 고체전해질은 크게 사용되는 재료에 따라 무기계 고체전해질과 고분자계 고체전해질로 분류할 수 있으며, 무기계 고체전해질은 각각 산화물계와 황화물계 고체전해질로 나눌 수 있다. 황화물계 고체전해질을 사용하면 우수한 출력 특성을 가지나, 유독 가스인 황화수소(H_2S) 가스가 발생하는 문제점이 있다. 최근 이차전지의 안전성이 이슈 사항으로 대두하면서, 산화물 고체전해질은 황화물 전해질에 비해 낮은 이온전도도를 나타내지만 안정성이 우수하여 최근 주목을 받고 있다.
- [5] 상기와 같은 고체전해질은 이온이 고체 격자에서 이동하기 때문에 이온이 유체에서 자유롭게 이동하는 액체전해질에 비해 이온전도도가 낮고, 고체전해질이 전극과의 계면저항이 큰 문제점이 있고, 기존의 리튬이온 이차전지 대비 용량이나 효율이 낮은 단점이 있다.

- [6] 또한, 양극층의 두께를 두껍게 하고 고체전해질층의 두께를 얇게 하는 방법으로 전고체전지의 용량을 향상시킬 수 있으나, 음극에서 리튬금속의 석출량이 증가하고, 단락이 쉽게 일어나는 문제점이 있다.
- [7] 이와 관련하여, 특허문헌 1은 양극/제1고체전해질층/제2고체전해질층/음극을 포함하는 전고체 전지를 개시한다. 상기 제1전극과 제2전극사이에는 고체전해질층이 적어도 2층 적층되어 있는 구조로 이루어져 있고, 상기 제2고체전해질층의 외연의 일부 또는 전부가 상기 제1고체전해질층의 외연보다 바깥쪽에 위치하는 구조인바, 음극층에 리튬 등의 금속이 석출했을 경우에도 단락이 발생할 가능성을 낮게 억제하기 위하여 적층되어 형성된 다층구조의 고체전해질층을 제시하고 있다.
- [8] 특허문헌 2는 제1고체전해질층과 제2고체전해질층을 포함하는 전고체 리튬이차전지용 하이브리드 고체전해질 시트를 개시한다. 음극을 대면하는 제1고체전해질층은 전도성 고분자를 포함하고 있고, 양극을 대면하는 제2고체전해질층은 바인더를 포함하여 리튬이온의 가역성을 향상시키는 하이브리드 고체전해질 시트를 개시한다.
- [9] 이들 특허문헌 1 및 2 모두 전극과 고체전해질의 입자 크기와 구조를 달리한 이중 구조의 고체 전해질층을 형성하여, 고체전해질의 경계면에서 계면저항을 감소시켜 충방전 과정에서 리튬이온이 원활하게 이동하고, 전극에 리튬이온이 접촉되지 않도록 고체전해질의 밀도를 리튬이온의 가역성을 향상시켜 전극에 리튬이온이 접촉되지 않도록 고체전해질의 밀도를 향상시킴으로써 충방전 특성을 유지할 수 있는 양극활물질 및 이를 포함하는 전고체전지에 관한 것이다. 구체적으로는 $\text{Li}(\text{NixCoyMnz})\text{O}_2$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x + y + z = 1$)층을 포함하며, 산화물계 고체전해질 및 황화물계 고체전해질이 코팅된 양극활물질을 포함하는 양극 및 고체전해질에 관해서는 개시하고 있지 않다.
- [10] (선행기술문헌)
- [11] (특허문헌)
- [12] 한국 공개특허공보 제2021-0027023호 ('특허문헌 1')
- [13] 한국 등록특허공보 제2212795호 ('특허문헌 2')

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본원발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위한 것으로서, 전극과 고체전해질 경계면에서의 계면저항을 감소시키면서 리튬이온의 이동 가역성을 향상시킬 수 있는 양극활물질 및 이를 포함하는 전고체전지에 관한 것이다. 구체적으로는 $\text{Li}(\text{NixCoyMnz})\text{O}_2$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x + y + z = 1$)층을 포함하며, 산화물계 고체전해질 및 황화물계 고체전해질이 코팅된 양극활물질을 포함하는 양극, 하이브리드 고체전해질 및 이를 포함하는 전고체전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [15] 이러한 목적을 달성하기 위한 본원발명에 따른 양극활물질은, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x + y + z = 1$)층 및 상기 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 층 하면에 형성된 LiCoO_2 를 포함하며 산화물계 고체전해질 및 황화물계 고체전해질이 코팅된 양극활물질일 수 있다.
- [16] 또한, 상기 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 층 상면에 형성된 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{2-w}\text{X}_w$ ($0 < x < 1, 0 < w < 0.2$)를 포함하며, 상기 산화물계 고체전해질이 코팅된 후 상기 황화물계 고체전해질이 코팅될 수 있다.
- [17] 또한, 상기 산화물계 고체전해질 및 상기 황화물계 고체전해질은 농도구배를 갖으며 코팅될 수 있다.
- [18] 이러한 목적을 달성하기 위한 본원발명에 따른 전고체전지는, 산화물계 고체전해질 및 황화물계 고체전해질이 코팅된 양극활물질을 포함하는 양극(100); 음극(300); 상기 양극(100)과 상기 음극(300) 사이에 위치하는 하이브리드 고체전해질(200);을 포함하고, 상기 하이브리드 고체전해질(200)은 밀도가 상이한 두개 이상의 고체전해질층을 포함하는 전고체전지를 포함할 수 있다.
- [19] 또한, 상기 하이브리드 고체전해질(200)은 저밀도 고체전해질을 포함하는 제1고체전해질층(210); 및 고밀도 고체전해질을 포함하는 제2고체전해질층(220)을 포함할 수 있다.
- [20] 또한, 상기 제2고체전해질층(220)은 리튬염을 추가로 포함할 수 있다.
- [21] 또한, 상기 제1고체전해질층(210)은 상기 양극(100)과 대면하여 위치하고, 상기 제2고체전해질층(220)은 상기 음극(300)과 대면하여 위치할 수 있다.
- [22] 또한, 상기 제1고체전해질층(210)은 미세입자상 고체전해질을 포함하고, 상기 제2고체전해질층(220)은 상기 제1고체전해질층(210)에 포함되는 미세입자상 고체전해질보다 크기가 큰 벌크입자상 고체전해질을 포함할 수 있다.
- [23] 또한, 상기 제2고체전해질층(220)은 상기 제1고체전해질층(210)의 미세입자상 고체전해질을 추가로 포함할 수 있다.
- [24] 또한, 상기 하이브리드 고체전해질(200)은 다공성 고분자 필름을 포함하고 있고, 상기 두개 이상의 고체전해질층은 상기 다공성 고분자 필름의 양 측면에 위치할 수 있다.
- [25] 또한, 상기 음극(100)은 규소산화물의 표면의 일부 또는 전부에 탄소를 가지고 이루어지며, 상기 탄소가 0.5질량% 이상 5질량% 미만으로 포함할 수 있다.
- [26] 본원발명은 (s1) 다공성 고분자 필름의 일면 상에 제1고체전해질을 코팅하는 단계; (s2) 상기 (s1)단계에서 제1고체전해질이 코팅된 다공성 고분자 필름의 타면 상에 제2고체전해질을 코팅하는 단계; (s3) 상기 (s2)단계에서 제2고체전해질이 코팅된 다공성 고분자 필름을 건조한 후 압착하여 하이브리드 고체전해질을 형성하는 단계; 및 (s4) 상기 하이브리드 고체전해질의 양측면

상에 각각 음극 및 양극을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 제2고체 전해질의 밀도가 상기 제1고체 전해질의 밀도보다 작은 것을 특징으로 하는 전고체 전지 제조방법을 제공한다.

- [27] 상기 (s2) 단계에서 제2고체 전해질은 상기 제1고체 전해질보다 입경이 큰 고체 전해질을 포함할 수 있고, 상기 (s4) 단계에서 상기 음극은 리튬 성분을 포함할 수 있다.
- [28] 본원발명은 또한, 상기 과제 of 해결 수단을 다양하게 조합한 형태로도 제공이 가능하다.

발명의 효과

- [29] 본원발명의 전고체 전지에 의하면, 전극에서 리튬 금속의 석출을 방지하거나 감소시켜 전고체 전지의 성능 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [30] 또한, 본원발명은 추가의 물질이 없이 전극과 고체 전해질 사이 경계면의 계면 저항을 낮추면서 충방전 과정에서 리튬이온의 가역성을 향상시킬 수 있어, 전고체 전지의 생산 비용을 저감할 수 있다.
- [31] 또한, 전고체 전지의 에너지 용량을 증가시키기 위하여 양극층의 두께를 두껍게 하여 발생하는 단락 현상을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [32] 도 1은 본원발명의 제1실시예에 따른 하이브리드 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지 개요도이다.
- [33] 도 2는 본원발명의 제2실시예에 따른 하이브리드 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지 개요도이다.
- [34] 도 3은 본원발명에 따른 하이브리드 고체 전해질 및 종래의 기술에 따른 고체 전해질의 벌크 저항 측정 결과이다.
- [35] 도 4는 본원발명에 따른 하이브리드 고체 전해질 및 종래의 기술에 따른 고체 전해질을 이용한 전지의 충방전 용량 측정 결과이다.
- [36] 도 5는 본원발명의 제1실시예에 따른 하이브리드 고체 전해질을 포함
- [37] 하는 전고체 전지 개요도이다.
- [38] 도 6은 본원발명에 따른 전극 조립체의 치수 측정 방법을 나타낸 도면이다.
- [39] 도 7은 본원발명의 제조 방법에 따른 고체 전해질과 종래의 제조 방법에 따른 고체 전해질의 SEM 분석 결과를 나타낸 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [40] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본원발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본원발명을 쉽게 실시할 수 있는 실시예를 상세히 설명한다. 다만, 본원발명의 바람직한 실시예에 대한 동작 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본원발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.
- [41] 또한, 도면 전체에 걸쳐 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 동일한

- 도면 부호를 사용한다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 연결되어 있다고 할 때, 이는 직접적으로 연결되어 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고, 간접적으로 연결되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 어떤 구성요소를 포함한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [42] 또한, 본 명세서에서 어느 실시예에 대한 한정 또는 부가사항은 특정한 실시예에 적용될 뿐 아니라, 그 외 다른 실시예들에 동일하게 적용될 수 있다.
- [43] 또한, 본원의 발명의 설명 및 청구범위 전반에 걸쳐서 단수로 표시된 것은 별도로 언급되지 않는 한 복수인 경우도 포함한다.
- [44] 본원발명을 도면에 따라 상세한 실시예와 같이 설명한다.
- [45] 도 1은 본원발명의 제1실시예에 따른 하이브리드 고체전해질을 포함하는 전고체전지 개요도이다.
- [46] 도 1을 참조하면, 본원발명에 따른 전고체전지는 음극(100), 양극(300) 및 음극(100)과 양극(300) 사이에 위치하는 하이브리드 고체전해질(200)을 포함할 수 있다.
- [47] 양극활물질은, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x + y + z = 1$)층 및 상기 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 층 하면에 형성된 LiCoO_2 를 포함하며 산화물계 고체전해질 및 황화물계 고체전해질이 코팅된 양극활물질일 수 있다.
- [48] 또한, 상기 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 층 상면에 형성된 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{2-w}\text{X}_w$ ($0 < x < 1, 0 < w < 0.2$)를 포함하며, 상기 산화물계 고체전해질이 코팅된 후 상기 황화물계 고체전해질이 코팅될 수 있다.
- [49] 또한, 상기 산화물계 고체전해질 및 상기 황화물계 고체전해질은 농도구배를 갖으며 코팅될 수 있다.
- [50] 전고체전지는, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x + y + z = 1$)층 및 상기 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 층 하면에 형성된 LiCoO_2 를 포함하는 양극활물질을 포함하는 양극(100); 음극(300); 상기 양극(100)과 상기 음극(300) 사이에 위치하는 하이브리드 고체전해질(200);을 포함하고, 상기 하이브리드 고체전해질(200)은 밀도가 상이한 두개 이상의 고체전해질층을 포함하는 전고체전지를 포함할 수 있다.
- [51] 또한, 상기 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 층 상면에 형성된 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{2-w}\text{X}_w$ ($0 < x < 1, 0 < w < 0.2$)를 포함하는 양극활물질을 포함하는 양극(100);를 포함할 수 있다.
- [52] 우선 음극(100)에 관해 구체적으로 설명하면, 비록 도면에는 도시하지 않았으나, 음극(100)은 음극집전체(미도시) 및 음극활물질(미도시)을 포함할 수 있고, 음극집전체의 양면에 음극활물질층(미도시)이 코팅되거나, 음극집전체의 일면에만 음극활물질층이 형성된 구조를 포함할 수 있다.
- [53] 상기 음극(100)은 규소산화물의 표면의 일부 또는 전부에 탄소를 가지고 이루어지며, 상기 탄소가 0.5질량% 이상 5질량% 미만으로 포함할 수 있다.
- [54] 상기 음극집전체는 호일(foil) 또는 플레이트 형태로 구성될 수 있다.

일반적으로 음극집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다

- [55] 음극활물질로는 통상적으로 리튬이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속, 규소, 실리콘 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 상세하게는 음극활물질로 탄소재를 사용할 수 있는데, 상기 탄소재로서 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 상기 저결정성 탄소는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 상기 고결정성 탄소는 천연 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다. 여기서, 음극(100)은 상기 음극집전체에 음극활물질이 부가되는 형태로 구성될 수 있고, 또는 별도의 음극집전체를 포함하지 않고 고체 전해질의 일측면에 음극활물질층이 부가되는 형태로 구성될 수 있다.
- [56] 또한, 본원발명에서 음극(100)은 리튬 금속을 포함할 수 있고, 상세하게는, 고체 전해질의 일측면에 리튬 금속 또는 리튬을 포함하는 금속층이 압착 및 적층하는 형태로 음극(100)을 구성할 수 있다.
- [57] 다음으로 양극(300)에 관해 설명하면, 비록 도면에는 도시하지 않았지만, 양극은 양극집전체(미도시)와 양극활물질층(미도시)을 포함할 수 있고, 양극집전체의 양면에 양극활물질층(미도시)이 코팅되거나, 양극집전체의 일면에만 양극활물질층이 형성된 구조를 포함할 수 있다.
- [58] 일반적으로 양극집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테리인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [59] 그리고, 양극활물질은 리튬이온을 가역적으로 흡장 및 방출하는 것이 가능한 물질이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2), $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_v]\text{O}_2$ (상기 식에서, M은 Al, Ga 및 In으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소이고; $0.3 \leq x < 1.0$, $0 \leq y$, $z \leq 0.5$, $0 \leq v \leq 0.1$, $x+y+z+v=1$ 이다), $\text{Li}(\text{Li}_a\text{M}_{b-a-b}\text{M}'_b)\text{O}_{2-c}\text{A}_c$ (상기 식에서, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.6 \leq b \leq 1$, $0 \leq b' \leq 0.2$, $0 \leq c \leq 0.2$ 이고; M은 Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며; M'는 Al, Mg 및 B로

이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, A는 P, F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물 (Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga , $0.01 \leq y \leq 0.3$)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta , $0.01 \leq y \leq 0.1$) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

- [60] 여기서 상기 양극(300)은 양극 집전체에 양극 합제층이 부가되는 형태로 구성될 수 있고, 또는 별도의 양극 집전체를 포함하지 않고 고체 전해질의 일측면에 양극 합제층이 부가되는 형태로 구성될 수 있다
- [61] 또한 상기 양극(100) 및 음극(300)은 전기전도도를 향상시킬 수 있도록 도전체를 포함할 수 있으며, 예를 들어, 상기 도전체는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 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; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [62] 이어서, 하이브리드 고체 전해질(200)에 관해 구체적으로 설명하면, 도 1에 도시한바와 같이 본원발명의 제1 실시예에 따른 하이브리드 고체 전해질(200)은 제1고체 전해질층(210)과 상기 제1고체 전해질층(210) 상에 위치하는 제2고체 전해질층(220)을 포함할 수 있다.
- [63] 제1고체 전해질층(210)과 제2고체 전해질층(220)은 적층되어 하이브리드 고체 전해질(200)을 구성하고, 제2고체 전해질층(220)과 대면 밀착 또는 일체화되는 제1고체 전해질층(210) 면의 타면은 양극(100)과 대면 밀착하며, 제1고체 전해질층(210)과 대면 밀착 또는 일체화되는 제2고체 전해질층(220)면의 타면은 음극(300)과 대면 밀착한다.
- [64] 여기서, 제1고체 전해질층(210)은 상기 제1고체 전해질층(210)의 전체에 균일하게 분산되어 위치하는 미분형태의 고체 전해질을 포함할 수 있다. 상기 고체 전해질은 구형 또는 반구형 형상일 수 있고, 평균 입자크기는 10 μm 이하일 수 있고, 상세하게는 5~7 μm 이하일 수 있다. 이와 같은 미분입자 형태는 고체 전해질의 비표면적을 증가시켜, 대면하는 양극(100)과의 경계면에서 제1고체 전해질층(210)에 포함되는 고체 전해질과 양극(100)의 접촉면적을 증대시키고, 또한, 제1고체 전해질층(210)과 양극(100) 사이 경계면에서의 계면저항을 감소시키는데 유리하다.
- [65] 또한, 제2고체 전해질층(220)은 제2고체 전해질층(220)의 전체에 균일하게

분포되는 고체전해질을 포함한다. 상기 제2고체전해질층(220)에 포함되는 고체전해질은 입자크기가 제1고체전해질(211)보다 큰 벌크형태의 leaf 형상의 조대입자일 수 있고, 평균 입자크기가 제1고체전해질층(210)에 포함되는 고체전해질의 3배 이상일 수 있으며, 상세하게는 20 μm 이상 일 수 있다. 이는 제2고체전해질층(220)에서 고체전해질의 밀도를 향상시켜 고체전해질 사이의 계면저항을 줄일 수 있어, 리튬이온 전도도를 향상시킬 수 있다. 또한, 제2고체전해질(221)이 미세입자가 아닌 조대입자로 구성되어, 고체전해질 내에서의 리튬이온 전도도를 향상시키는데 유리하다. 또한, 제2고체전해질층(220)과 대면 밀착하는 음극(300)과의 계면에서 리튬이온의 전도도를 향상시킬 수 있어, 음극(300)에서 리튬이온의 흡장속도와 배출속도를 일정하여 리튬금속의 석출을 줄이는데 유리하다.

- [66] 상기 제2고체전해질층(220)은 제1고체전해질층(210)에 포함된 형상과크기의고체전해질을 포함할 수 있다. 제2고체전해질층(220)에서 포함되는 고체전해질의 밀도는 제1고체전해질층(210)에 포함된 고체전해질의 밀도와 같거나 또는 작거나 또는 클 수 있다. 제2고체전해질층(220)에 포함되는 고체전해질의 밀도가 제1고체전해질층(210)에 포함되는 고체전해질의 밀도보다 클 수 있다. 상세하게는 제2고체전해질층(220)에 포함되는 고체전해질의 밀도는 제1고체전해질층(210)에 포함되는 고체전해질 밀도의 1.5배 이상이 될 수 있다.
- [67] 본원발명에서 상기 제1고체전해질층(210) 및 제2고체전해질층(220)에 포함되는 고체전해질의 밀도를 제어하기 위하여 고체전해질의 입자 입자형상을 구형, 반구형 또는 leaf 형상 중 하나이상을 선택할 수 있다.
- [68] 상기 제1고체전해질층(210)에서 상기 고체전해질이 구형 또는 반구형중의 한가지 이상의 형상으로 구성되고, 상기 구형 및 반구형의 형상의 혼합물일 수 있다. 상기 구형 및 반구형 형상의 고체전해질 구성 비율은 중량 기준으로 0.8~1.2:1.0~1.5 일 수 있고, 상세하게는 1:1.2일 수 있다. 제1고체전해질층(210)에서 상기 형상들의 고체전해질의 평균 입경(D50)은 2 μm 내지 10 μm 이고, 상세하게는 5 μm 일 수 있다.
- [69] 상기 제2고체전해질층(220)에서 상기 고체전해질이 구형, 반구형 및 leaf 형상의 혼합물일 수 있다. 상기 구형, 반구형 및 leaf 형상의 고체전해질 구성 비율은 중량 기준으로 0.6~1.0:0.8~1.2:0.8:1.2 일 수 있고, 상세하게는 0.8:1:1일 수 있다. 제2고체전해질층(220)에서 상기 형상들의 고체전해질의 평균 입경(D50)은 2 μm 내지 30 μm 이고, 상세하게는 15 μm 일 수 있다.
- [70] 상기 제1고체전해질층(210)과 제2고체전해질층(220)의 두께 비율은 0.5~1.5:1.8~3일 수 있고, 상세하게는 0.8 내지 2.0일 수 있다.
- [71] 상기 제1고체전해질층(210)과 제2고체전해질층(220)에 포함되는 고체전해질은 산화물계 고체전해질, 황화물계 고체전해질 또는 고분자계 고체전해질일 수 있다.
- [72] 여기서, 산화물계 고체전해질은 예를 들면 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ [$x=0.3\sim0.7$,

$ya=0.3\sim 0.7$] (LLT), $Li_{xb}La_{yb}Zr_{zb}M^{bb}_{mb}O_{nb}$ (M^{bb} 는 Al, Mg, Ca, Sr, V, Nb, Ta, Ti, Ge, In, Sn 중 적어도 1종 이상의 원소이며, xb 는 $5\leq xb\leq 10$ 을 충족시키고, yb 는 $1\leq yb\leq 4$ 를 충족시키며, zb 는 $1\leq zb\leq 4$ 를 충족시키고, mb 는 $0\leq mb\leq 2$ 를 충족시키며, nb 는 $5\leq nb\leq 20$ 을 충족시킴), $Li_{xc}B_{yc}M^{cc}_{zc}O_{nc}$ (M^{cc} 는 C, S, Al, Si, Ga, Ge, In, Sn 중 적어도 1종 이상의 원소이며, xc 는 $0\leq xc\leq 5$ 를 충족시키고, yc 는 $0\leq yc\leq 1$ 을 충족시키며, zc 는 $0\leq zc\leq 1$ 을 충족시키고, nc 는 $0\leq nc\leq 6$ 을 충족시킴), $Li_{xd}(Al, Ga)_{yd}(Ti, Ge)_{zd}Si_{ad}P_{md}O_{nd}$ (단, $1\leq xd\leq 3$, $0\leq yd\leq 1$, $0\leq zd\leq 2$, $0\leq ad\leq 1$, $1\leq md\leq 7$, $3\leq nd\leq 13$), $Li_{(3-2xe)}M^{ee}_{xc}D^{ee}O$ (xe 는 0 이상 0.1 이하의 수를 나타내고, M^{ee} 는 2가의 금속 원자를 나타낸다. D^{ee} 는 할로젠 원자 또는 2종 이상의 할로젠 원자의 조합을 나타냄), $Li_{xf}Si_{yf}O_{zf}$ ($1\leq xf\leq 5$, $0<yf\leq 3$, $1\leq zf\leq 10$), $Li_{xg}S_{yg}O_{zg}$ ($1\leq xg\leq 3$, $0<yg\leq 2$, $1\leq zg\leq 10$), Li_3BO_3 - Li_2SO_4 , Li_2O - B_2O_3 - P_2O_5 , Li_2O - SiO_2 , $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$, $Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$ (w 는 $w<1$), LISICON(Lithium super ionic conductor)형 결정 구조를 갖는 $Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$, 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$, NASICON(Natrium super ionic conductor)형 결정 구조를 갖는 $LiTi_2P_3O_{12}$, $Li_{1+xh+yh}(Al, Ga)_{xh}(Ti, Ge)_{2-xh}Si_{yh}P_{3-yh}O_{12}$ (단, $0\leq xh\leq 1$, $0\leq yh\leq 1$), 가닛형 결정 구조를 갖는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) 등을 들 수 있다. 또 Li, P 및 O를 포함하는 인 화합물도 바람직하다. 예를 들면 인산 리튬(Li_3PO_4), 인산 리튬의 산소의 일부를 질소로 치환한 LiPON, LiPOD¹(D¹은, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Ta, W, Pt, Au 등으로부터 선택된 적어도 1종) 등을 들 수 있다. 또, LiA¹ON(A¹은, Si, B, Ge, Al, C, Ga 등으로부터 선택된 적어도 1종) 등도 바람직하게 이용할 수 있다.

- [73] 상기 황화물계 고체전해질은, 황 원자(S)를 함유하고, 또한 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 가지며, 또한 전자 절연성을 갖는 것이 바람직하다. 황화물계 고체전해질은, 원소로서 적어도 Li, S 및 P를 함유하고, 리튬 이온 전도성을 갖고 있는 것이 바람직하지만, 목적 또는 경우에 따라, Li, S 및 P 이외의 다른 원소를 포함할 수 있다.
- [74] 구체적인 황화물계 무기 고체 전해질의 예를 하기에 나타낸다. 예를 들면 Li_2S - P_2S_5 , Li_2S - P_2S_5 -LiCl, Li_2S - P_2S_5 - H_2S , Li_2S - P_2S_5 - H_2S -LiCl, Li_2S -LiI- P_2S_5 , Li_2S -LiI- Li_2O - P_2S_5 , Li_2S -LiBr- P_2S_5 , Li_2S - Li_2O - P_2S_5 , Li_2S - Li_3PO_4 - P_2S_5 , Li_2S - P_2S_5 - P_2O_5 , Li_2S - P_2S_5 - SiS_2 , Li_2S - P_2S_5 - SiS_2 -LiCl, Li_2S - P_2S_5 -SnS, Li_2S - P_2S_5 - Al_2S_3 , Li_2S - GeS_2 , Li_2S - GeS_2 -ZnS, Li_2S - Ga_2S_3 , Li_2S - GeS_2 - Ga_2S_3 , Li_2S - GeS_2 - P_2S_5 , Li_2S - GeS_2 - Sb_2S_5 , Li_2S - GeS_2 - Al_2S_3 , Li_2S - SiS_2 , Li_2S - Al_2S_3 , Li_2S - SiS_2 - Al_2S_3 , Li_2S - SiS_2 - P_2S_5 , Li_2S - SiS_2 - P_2S_5 -LiI, Li_2S - SiS_2 -LiI, Li_2S - SiS_2 - Li_4SiO_4 , Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4 , $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 등을 들 수 있다.
- [75] 상기 고분자계 고체전해질은 각각 독립적으로 용매화된 리튬염에 고분자 수지가 첨가되어 형성된 고체 고분자 전해질이거나, 유기 용매와 리튬염을 함유한 유기 전해액을 고분자 수지에 함유시킨 고분자 겔 전해질일 수 있다.
- [76] 예를 들어, 상기 고체 고분자 전해질은 이온 전도성 재질로 통상적으로 전고체전지의 고체 전해질 재료로 사용되는 고분자 재료이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 고체 고분자 전해질은 예를 들어, 폴리에테르계 고분자,

폴리카보네이트계 고분자, 아크릴레이트계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌 유도체, 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신, 폴리에스테르설파이드, 폴리비닐알코올, 폴리불화비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등을 포함할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시예에 있어서, 상기 고체 고분자 전해질은 고분자 수지로서 PEO(polyethyleneoxide) 주쇄에 PMMA, 폴리카보네이트, 폴리실록산 및/또는 포스파젠과 같은 무정형 고분자를 공단량체로 공중합시킨 가지형 공중합체, 빗형 고분자 수지 (comb-like polymer) 및 가교 고분자 수지 등이 포함될 수 있다.

- [77] 상기 고분자 겔 전해질은 리튬염을 포함하는 유기 전해액과 고분자 수지를 포함하는 것으로서, 상기 유기 전해액은 고분자 수지의 중량 대비 60~400 중량부를 포함하는 것이다. 겔 전해질에 적용되는 고분자는 특정한 성분으로 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 폴리비닐클로라이드계(Polyvinylchloride, PVC), 폴리메틸메타크릴레이트(Poly(Methyl methacrylate), PMMA)계, 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리불화비닐리덴(poly(vinylidene fluoride, PVDF), 폴리불화비닐리덴-육불화프로필렌(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene: PVDF-HFP) 등이 포함될 수 있다.
- [78] 상기 리튬염은 이온화 가능한 리튬염으로서 Li^+X^- 로 표현할 수 있다. 이러한 리튬염의 음이온으로는 특별히 제한되지 않으나, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- , $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 등을 예시할 수 있다.
- [79] 또한, 상기 제1고체전해질층(210)은 바인더 더 포함할 수 있다. 상기 바인더가 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리에틸렌 글리콜(polyethyleneglycol), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리프로필렌옥사이드(polypropyleneoxide), 폴리포스파젠(Polyphosphazene), 폴리실록산(Polysiloxane), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVDF-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-CTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드-테트라플루오로에틸렌공중합체(PVDF-TFE), 폴리비닐리덴카보네이트(polyvinylidencarbonate) 및 폴리비닐피롤리디논(polyvinylpyrrolidinone)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 상세하게는 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVDF-HFP),

폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-CTFE) 및 폴리비닐리덴플루오라이드-테트라플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-TFE)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 보다 상세하게는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVDF-HFP)를 포함할 수 있다.

- [80] 또한, 제2고체전해질층(220)은 전도성 고분자와 추가의 화합물질 포함할 수 있다. 상기 전도성 고분자는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol), 폴리프로필렌옥사이드(polypropyleneoxide), 폴리포스파젠(Polyphosphazene), 폴리실록산(Polysiloxane), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride) 및 그들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 상세하게는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide)를 포함할 수 있다. 상기 추가의 화합물은 리튬이온의 투과속도 향상시키는 역할을 할 수 있다. 상기 화합물질은 디메틸에테르(dimethyl ether, DME), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME) 및 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(Polyethylene glycol dimethyl ether, PEGDME)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 상세하게는 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(PEGDME)를 포함할 수 있다.
- [81] 제2고체전해질층(220)은 리튬염을 추가로 포함할 수 있고, 상기 리튬염이 리튬퍼클로레이트(LiClO₄), 리튬트리플루오로메탄설포네이트(LiCF₃SO₃), 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF₄) 및 리튬비스트리플루오로메탄설포닐이미드(LiN(CF₃SO₂)₂), 리튬비스플로로설포닐이미드(LiFSI), 리튬비스(옥살레이트)보레이트(LiBOB), 리튬디플로로(옥살레이트)보레이트(LiDFOB) 및 리튬디플로로(비스옥살락토)포스포레이트(LiDFBP)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 이는 리튬이온의 이동속도를 향상시키는데 유리하다.
- [82] 또한, 비록 도면에는 도시하지 않았으나, 제1고체전해질층(210)과 제2고체전해질층(220) 사이에는 다공성 고분자 필름(미도시)이 추가로 위치할 수 있다.
- [83] 상기 다공성 고분자 필름이 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리아미드(PA), 폴리우레탄(PU), 비스코스레이온, 저밀도폴리에틸렌(LDPE), 고밀도폴리에틸렌(HDPE), 중밀도폴리에틸렌(MDPE), 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE), 폴리프로필렌(PP), 폴리스티렌(PS), 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 폴리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 다공성 고분자 필름이 부직포일 수 있다.
- [84] 또한, 본원발명에 따른 전고체전지는 전지케이스(미도시)를 포함할 수 있다.

- [85] 상기 전지케이스는 금속재질의 케이스일 수 있고, 금속층과 수지층이 적층된 라미네이트 시트로 이루어질 수 있고, 수납부가 형성되어 양극(100), 하이브리드 고체 전해질(200) 및 음극(300)을 수납할 수 있다. 상기 전지케이스 내측면의 적어도 일부에 열전달층이 구비되어 상기 전지케이스의 온도를 증가시키기 위한 발열 구조를 포함할 수 있다.
- [86] 상기 열전달층은 상기 금속 물질에 전류가 흐르면 발열되는 구조로 이루어질 수 있고, 상기 열전달층에 전류를 공급하기 위한 전원 공급부가 추가로 구비될 수 있다. 또한 상기 열전달층은 종래의 면상발열체를 사용할 수 있다.
- [87] 도 2는 본원발명의 제2실시예에 따른 하이브리드 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지 개요도이다.
- [88] 본원발명의 제2실시예는 하이브리드 고체 전해질(1200)이 제3고체 전해질층(1230)을 더 포함하는 것을 제외하고는 도 1을 참조하면서 설명한 제1실시예와 동일함으로, 이하에는 제3고체 전해질층(1230)에 관해서만 설명하기로 한다.
- [89] 도 2를 참조하면, 본원발명의 제2실시예에 따른 하이브리드 고체 전해질(1200)은 제1고체 전해질층(1210)과 제2고체 전해질층(1220) 사이에 위치하는 제3고체 전해질층(1230)을 추가로 포함할 수 있다.
- [90] 제3고체 전해질층(1230)은 제1고체 전해질(1211)의 입자보다 큰 제3고체 전해질(1231)을 추가로 포함하는 것을 제외하고는 제1고체 전해질층(1210)과 동일하다.
- [91] 상기 제3고체 전해질층(1230)에 포함되는 고체 전해질의 입자크기는 제1고체 전해질층(1210)에 포함되는 고체 전해질의 평균 입자크기보다 크고, 제2고체 전해질(1220)의 평균 입자크기보다 작을 수 있다. 이는 제1고체 전해질층(1210)에 포함되는 고체 전해질의 밀도와 제2고체 전해질층(1220)에 포함되는 고체 전해질의 밀도의 차이가 큰 경우, 사이에 중간정도의 밀도를 갖는 고체 전해질을 포함하는 제3고체 전해질층(1230)을 배치하여 리튬이온의 안정적인 이동속도를 유지하는데 유리하다.
- [92] 상기 제3고체 전해질층(1230)에 포함되는 고체 전해질은 구형, 반구형 및 leaf 형상 중 한가지 이상을 선택할 수 있다.
- [93] 그 외, 도 1 및 도 2에 도시하지 않았으나, 본원발명에서 상기 제1고체 전해질층, 상기 제2고체 전해질층 및 상기 제3고체 전해질층은 동일한 입자크기의 고체 전해질을 각각의 위치별로 밀도를 달리하여 포함할 수 있다. 상기 위치별 고체 전해질의 밀도는 각각의 경계면에서의 계면 저항을 감소하고, 전극에서 리튬이온의 안정적인 흡장 및 배출을 유지할 수 있다면 특히 한정되지 않는다.
- [94] 본원발명은 다공성 고분자 필름상의 일면 상에 제1고체 전해질을 코팅하고, 타면 상에 제1고체 전해질보다 밀도가 큰 제2고체 전해질을 코팅한 후, 상기 제1고체 전해질 및 제2고체 전해질이 양측면에 코팅된 다공성 고분자 필름을

건조한 후 압착한 다음, 생산된 하이브리드 고체 전해질의 양측면 상에 각각 음극 및 양극을 형성하는 전고체전지 제조방법을 제공한다. 또한 여기서 상기 제2고체전해질은 상기 제1고체전해질보다 입자크기가 크고 제1고체전해질을 포함할 수 있고, 상기 음극은 리튬 성분을 포함할 수 있다.

- [95] 이하에서는, 본원발명의 실시예를 참조하여 설명하지만, 이는 본원발명의 더욱 용이한 이해를 위한 것으로, 본원발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [96] <실시예1>
- [97] 하이브리드 고체전해질층은 $\text{LiLaZrO:PEO:CAN} = 35\text{wt\%:}45\text{wt\%:}20\text{wt\%}$ 비율로 혼합된 고체전해질을 포함한다.
- [98] 제1고체전해질층(210)에 포함되는 고체전해질의 평균입자(D50)은 $5\mu\text{m}$ 이고, 제2고체전해질층(220)에 포함되는 고체전해질의 평균입자(D50) $15\mu\text{m}$ 이다.
- [99] 또한, 제1고체전해질층(210) 두께:제2고체전해질층(220) 두께 = 0.8:2.0일 수 있다.
- [100] 제1고체전해질층(210)에 포함되는 고체전해질은 구형 및 반구형 형상이 혼합된 것이고, 상기 형상의 고체전해질의 구성 비율은 중량 기준으로 구형:반구형 = 1:1.2이다.
- [101] 제2고체전해질층(220)에 포함되는 고체전해질은 구형, 반구형 및 leaf 형상이 혼합된 것이고, 상기 형상의 고체전해질의 구성 비율은 중량 기준으로 구형:반구형:leaf = 0.8:1:1이다.
- [102] 준비된 양극의 상단면에 제1고체전해질층(210)이 대면하도록 하이브리드 고체전해질층을 배치하고, 제2고체전해질층(220)의 상단면에 음극을 위치시킨 후, 가열 가압하여 전극조립체를 제조하였다.
- [103] <비교예1>
- [104] 종래에 따른 고체전해질 배치는 양극 활물질의 상단면에 한층의 고
- [105] 체 전해질층을 배치하고 이 배치된 상단면에 음극 활물질을 배치한다. 여기에 사용되는 음극 활물질은 일반적으로 카본을 함유하고 추가된 SiO_2 를 첨가한 복합체 물질을 사용할 수 있다. 이렇게 합치된 것을 배열한후 가열 가압하여 전극 조립체를 제조하게 된다.
- [106] (1) 고체전해질층 벌크 저항 평가
- [107] 상기 실시예1에 따른 전극조립체 샘플 5개 및 비교예에 따른 전극조립체 샘플 4개를 이용하여 양극과 고체전해질의 계면 벌크 저항을 측정하였다. 전극조립체의 벌크 저항 평가는 가로 15cm, 세로 12cm의 크기에 대해서 표면저항을 탐침 저항 측정기로 평가하였다
- [108] 상기 계면 표면 저항 측정 결과는 아래 표 1 및 도 3에 정리하였다.
- [109] 본원발명에 따른 하이브리드 고체전해질의 평균 벌크 표면저항은 29.2Ω 으로 종래의 기술에 따른 고체전해질의 평균 벌크 표면저항 88.6Ω 대비 59.4% 낮아진 것을 확인하였다.

[110] [표1]

No.	고체전해질 표면 벌크 저항 (Ω)	
	비교예1	실시예1
1	100.1	20
2	86.37	26
3	82.31	29
4	85.67	35
5		36
평균	88.6	29.2

[111] (2) 전지의 충방전 용량 평가

[112] 상기 실시예1에 따른 전극조립체 및 비교예1에 따른 전극조립체를 이용하여, 작동온도 70°C, OCV(Open Circuit Voltage) 3.07V, 충방전속도 0.5C, Cut off voltage 3.0~ 4.1V 조건에서 100 Cycle 충방전 반복테스트 한 결과는 도 4에 나타내었다.

[113] 도 4에는 본원발명에 따른 하이브리드 고체전해질 및 종래의 기술에 따른 고체전해질을 이용한 전지의 충방전 용량 측정 결과를 나타내었다.

[114] 본원발명의 실시예1에 따른 전극조립체의 용량유지율은 94.8%로 종래기술의 용량유지율 91.2% 대비 약 4% 개선되는 것을 확인하였다.

[115] 이와 같이 본원발명은 층별 고체전해질의 밀도가 상이한 하이브리드 고체전해질을 구성하여, 경계면에서의 계면저항을 줄이고, 동시에 전극에서 리튬금속이 석출되는 것을 방지할 수 있다.

[116] 전고체전지는 복합양극(100); 음극(300); 및 상기 복합양극(100)과 상기 음극(300) 사이에 위치하는 고체전해질(200);을 포함하고, 상기 복합양극(100)과 상기 고체전해질(200) 사이에는 제1복합필름(410)이 위치하고, 상기 음극(300)과 상기 고체전해질(200) 사이에는 제2복합필름(420)이 위치하며, 상기 제1복합필름(410) 및 상기 제2복합필름(420)은 리튬염, 복합바인더 및 도전제를 포함할 수 있다

[117] 상기 제1복합필름(410) 및 상기 제2복합필름(420)은 별도로 제조된 후, 상기 복합양극(100)과 상기 고체전해질(200) 사이 및 상기 음극(300)과 상기 고체전해질(200) 사이에 배치될 수 있다.

[118] 상기 복합바인더는 무기 바인더 및 유기바인더를 포함할 수 있다.

[119] 상기 유기바인더는 25wt% 내지 35wt% 포함할 수 있고, 유기바인더는 부타티엔일 수 있다.

[120] 상기 무기바인더는 고상 실리카를 포함하고, 상기 도전제는 탄소계 도전제일 수 있다.

- [121] 상기 제1복합필름(410)은 양극(100)의 양극활물질을 포함할 수 있다.
- [122] 또한, 상기 제1복합필름(410) 및 상기 제2복합필름(420)은 상기 고체 전해질을 포함할 수 있다.
- [123] 상기 고체 전해질(200)은 산화물계 고체 전해질일 수 있다.
- [124] 본원 발명에서는 (s1) 양극을 제조하는 단계; (s2) 리튬염, 리튬 이온 전도성 고분자, 도전제 및 복합 바인더를 포함하는 복합 필름층을 제조하는 단계; (s3) 산화물계 고체 전해질을 제조하는 단계; 및 (s4) 양극/복합 필름층/고체 전해질/음극의 순서로 적층하여 적층체를 형성하는 단계;를 포함하는 전고체 전지 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [125] 상기 (s4) 단계에서 온도 50°C에서 40 Mpa의 압력으로 2min 동안 가압하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [126] 상기 (s2) 단계에서 상기 복합 필름층은 제1복합 필름층과 제2복합 필름층을 포함하고, 상기 제1복합 필름층은 상기 양극의 양극 활물질을 추가로 포함할 수 있다.
- [127] 상기 (s4) 단계에서 양극은 상기 제1복합 필름층과 대면하여 배치될 수 있다.
- [128] 상기 (s2) 단계에서 복합 바인더는 무기 바인더와 유기 바인더를 포함할 수 있고, 상기 무기 바인더는 고상의 나노 실리카를 포함하고, 상기 유기 바인더는 부타디엔을 포함할 수 있다.
- [129] 제조예 1: 양극 제조
- [130] NCM계 양극 활물질 70wt%, 카본 10wt% 및 고체 전해질 20wt%를 혼합하여 양극을 제조하였다. 여기서 상기 고체 전해질은 후술 고체 전해질 방법에서 유기 용매를 제외한 산화물계 고체 전해질과 유기 바인더로 구성되었다.
- [131] 제조예 2: 복합 필름층 제조
- [132] 리튬염, 리튬 이온 전도성 고분자, 도전제 및 복합 바인더를 포함하여 복합 필름층을 제조하였다. 상기 리튬염을 15wt%, 폴리에틸렌 25wt%, 카본 10wt%, SiO₂ 20wt%, 부타디엔 30wt%를 혼합하여 복합 필름층을 제조하였다.
- [133] 제조예 3: 본원 발명에 따른 고체 전해질 제조
- [134] LiLaZrO 산화물 35wt%, PEO 45wt% 및 CAN(아세토니트릴) 20wt%를 혼합하여 고체 전해질을 제조하였다.
- [135] 본원 발명에서 고체 전해질(200)은 LiLaZrO가 산화물: 유기 바인더 (PEO, PVDF, PO) : 유기 용매 (CAN, 아세토니트릴) = 30~40 wt% (35wt%) : 40~50 wt% (45wt%) : 15~30wt% (20wt%) 비율로 혼합하여 제조할 수 있다. 상세하게는 LiLaZrO 산화물 35wt%, PEO 45wt% 및 CAN(아세토니트릴) 20wt%를 혼합한 후 건조하여 고체 전해질을 제조할 수 있다.
- [136] 제조예 4: 종래의 방법에 따른 고체 전해질 제조
- [137] 종래의 방법에 따른 고체 전해질은 LiLaZrO가 산화물 : 유기 바인더 (PEO, PVDF, PO) : 유기 용매 (CAN, 아세토니트릴) = 30~40 wt% (35wt%) : 40~50 wt% (45wt%) : 15~30wt% (20wt%) 비율로 혼합하여 슬러리를 제조한 후, Casting 설비

(성형기기)를 이용하여 PET 필름에 코팅한 후 건조하여 제조할 수 있다.

[138] <실시예 2>

[139] 제조예 1에 따라 제조된 양극의 상단면에 제조예 2에 따라 제조된 첫번째 복합필름층을 배치하고, 상기 복합필름층의 상단에 제조예 3에 따라 제조된 고체전해질을 배치하며, 상기 고체전해질 상단면에 제조예 2에 따라 제조된 두번째 복합필름층을 배치한 후, 상기 두번째 복합필름층 상단면에 리튬 플레이트로 구성되는 음극을 배치하여 적층체를 형성한다.

[140] 상기 적층체를 온도 50°C에서 40 Mpa의 압력으로 2min동안 가압하여, 전극조립체를 제조하였다.

[141] <비교예 2>

[142] 상기 실시예 2에서 첫번째 복합필름층과 두번째 복합필름층을 포함하지 않는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 전극조립체를 제조하였다.

[143] <시험예>

[144] (1) 계면접합력 평가

[145] 상기 실시예 2 및 비교예 2에 따른 각각의 전극조립체 샘플 10개를 이용하여 양극과 고체전해질의 계면 접합력을 측정하였다. 전극조립체의 양극과 고체전해질의 계면 접합력의 측정방법은 Li 메탈 기판상에 복합필름층이 적층하여 이를 유연한 띠를 만들고 90° 각도를 유지하여 위로 당겨서 이 계면이 분리되는 강도를 계면 결합력으로 측정하였다.

[146] 상기 계면 접합력 측정 결과는 아래 표 2에 정리하였다. 본원발명에 따른 양극과 고체전해질의 평균 계면 접합력은 1.17kgf/cm²으로 종래의 기술에 따른 양극과 고체전해질의 평균 계면 접합력 0.93kgf/cm² 대비 25% 향상된 것을 확인하였다.

[147]

[148] [표2]

No.	계면 결합력 (kgf/cm ²)	
	비교예2	실시예2
1	1	1.2
2	0.9	1.2
3	1	1.1
4	0.8	1.2
5	0.9	1.1
6	1	1.3
7	1.1	1.1
8	0.7	1.2
9	0.9	1.1
10	1	1.2
평균	0.93	1.17

[149] (2) 복합 필름층 벌크 저항 평가

[150] 상기 실시예 2 및 비교예 2에 따른 각각의 전극조립체 샘플 10개를 이용하여 양극과 고체전해질의 계면 벌크 저항을 측정하였다. 전극조립체의 복합 필름층의 벌크 평가는 가로 15cm, 세로 12cm의 크기에 고체전해질 바인더 필름층과 종래 고체전해질 소결층에 대해서 표면저항을 탐침 저항 측정기로 평가하였다.

[151] 상기 계면 표면 저항 측정 결과는 아래 표 3에 정리하였다. 본원발명에 따른 고체전해질의 바인더 필름층 표면저항은 41.4Ω으로 종래의 기술에 따른 고체전해질 소결층과 고체전해질 바인더 필름층의 벌크 표면저항 74.2Ω 대비 43% 낮아진 것을 확인하였다.

[152] [표3]

No.	고체 전해질 표면 벌크 저항 (Ω)	
	비교예2	실시예2
1	75	42
2	73	41
3	72	40
4	75	42
5	76	39
6	74	42
7	72	40
8	75	43
9	76	42
10	74	43
평균	74.2	41.4

[153] (3) 적층 변형을 평가도6 에는 적층전 사진과 적층후 전극조립체, 가로길이 및 세로길이 측정 방법을 나타내었다.

[154] 상기 실시예 2 및 비교예 2에 따른 각각의 전극조립체 샘플 즉 양극/복합필름층/고체 전해질/복합필름층/음극을 가열 및 가압한 전극조립체 샘플 10개를 이용하여 적층후 치수 변형율을 측정하였다. 본원발명에서 가열 및 가압 시도 2에 도시한 바와 같이 가로 세로 모두 변형된 전극조립체의 치수를 측정하고 하기 수식에 의해 변형율을 계산하였다.

[155] 적층후 치수 변형율 = (적층전 면적 - 적층후 면적) / 적층전 면적 * 100% (1)

[156] 적층전 면적 = 적층전 가로길이 * 적층전 세로길이 (2)

[157] 적층후 면적 = 적층후 가로길이 * 적층후 세로길이 (3)

[158] 상기 적층후 치수 변형율을 계산 결과는 아래 표 4에 정리하였다. 종래의 방법에 따른 전극조립체의 적층후 치수 변형율은 14.46%로, 본원발명에 따른 방법에 의한 전극조립체의 적층후 치수 변형율 4.61%의 3배 이상인 것으로 나타났으며, 본원 발명에 따른 전극조립체는 종래의 방법에 비해 적층후 치수 변형율이 감소하는 것을 확인하였다.

[159] [표4]

No.	적층후 치수 변형율 (%)	
	비교예2	실시예2
1	13.3	5.1
2	14.2	4.1
3	13.3	4.3
4	15.1	4.2
5	13.5	4.9
6	12.9	4.6
7	14.3	4.8
8	15.9	5
9	16.4	4.8
10	15.7	4.3
평균	14.46	4.61

[160] (4) 표면 젖음 장력 평가표면 젖음 장력으로 고해 전해질층과 양극층간의 접합되고자 하는 면적이 커지고 또한 바인더 및 전해질, 양극재간의 유동성과 결합력이 우수하며 온도와 압력을 가할 시 계면의 박리나 Void가 없이 계면 결합력이 우수한 특성을 가질 수 있다. 일반적으로 표면 젖음 장력이 커지면 계면 결합력과 적층성이 우수하다고 평가할 수 있다.

[161] 상기 실시예 2 및 비교예 2에 따른 각각의 전극조립체 샘플 10개를 이용하여 표면 젖음 장력을 측정하였다. 표면 젖음 장력의 평가방법은 국제 평가 규격인 JIS K6788 규격에 준하여 표면 젖음 장력(Surface Wetting Tension)을 평가하였다.

[162] 본원발명에 따른 표면 젖음 장력은 표 5에서 53.8 dynes/cm로 종래의 기술에 따른 표면 젖음 장력은 49.4 dynes/cm 대비 8.9% 우수한 효과를 나타내었다.

[163] [표5]

No.	표면 젖은 장력 (dynes/cm)	
	비교예	실시예
1	48	53
2	49	54
3	50	55
4	51	52
5	51	54
6	48	54
7	50	53
8	50	54
9	48	55
10	49	54
평균	49.4	53.8

- [164] (5) 표면 분산성상기 제조예 3에서 설명한 본원발명의 제조방법에 따른 고체전해질과 상기 제조예 4에서 설명한 종래의 제조방법에 따른 고체전해질의 파우더 분산성을 비교하기 위하여, 상기 두가지 방법에 의해 제조된 고체전해질의 표면을 SEM분석한 결과를 도 7에 나타내었다.
- [165] 본원발명의 제조방법에 따른 고체전해질의 평균 입경은 1~5um 범위의 크기이고, 종래의 제조방법에 따른 고체전해질의 평균 입경은 20~30um 범위의 크기인 것으로 분석되었다.
- [166] 이로부터 본원발명의 제조방법에 따른 파우더 입자가 작아 비표면적이 높고, 단위면적당 얇은 두께에서 파우더간 응집력이 높아 밀도가 우수하며 이로 인해 적층된 고체전해질층의 얇은 두께에서 밀도가 높아짐으로써 결국은 부피당 에너지 밀도가 높음과 동시에 적층성이 향상되는 효과를 얻을 수 있는 장점이 있다.
- [167] (6) 방수성
- [168] 비교예 2에 따른 양극/고체전해질/음극전극조립체를 30cm 깊이 물속에 투입하였을 시 계면에 물 침투시간은 5~8sec이고, 본원발명에 실시예 1에 따른 양극/복합필름층/고체전해질/복합필름층/음극을 가열 가압한 전극조립체를 30cm 깊이 물속에 투입하였을 시 계면의 물의 침투시간은 10~12sec로 물 침투 시간이 2~7sec 정도 지연되는 것을 확인하였다. 이로부터 본원발명의 제조방법에 따른 전극조립체는 방수성이 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [169] 이와 같이 본원발명은 층별 고체전해질의 밀도가 상이한 하이브리드

고체전해질을 구성하여, 경계면에서의 계면저항을 줄이고, 동시에 전극에서 리튬금속이 석출되는 것을 방지할 수 있다.

[170] 본원발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본원발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 수행하는 것이 가능할 것이다.

[171] (부호의 설명)

[172] 100, 1100: 양극

[173] 200, 1200: 하이브리드 고체전해질

[174] 210, 1210: 제1고체전해질층

[175] 220, 1220: 제2고체전해질층

[176] 1230: 제3고체전해질층

[177] 300, 1300: 음극

[178] 400: 복합필름층

[179] 410: 제1복합필름층

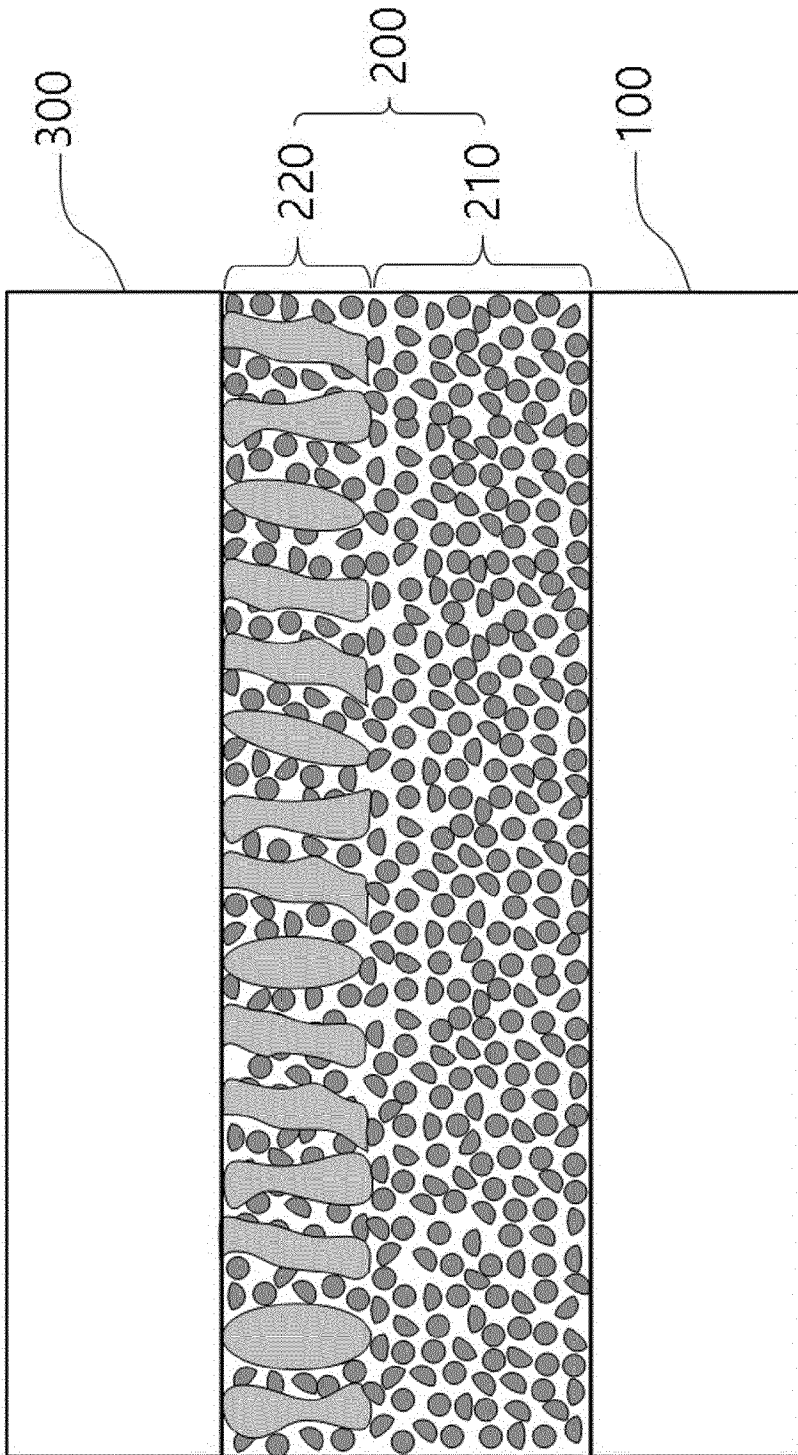
[180] 420: 제2복합필름층

청구범위

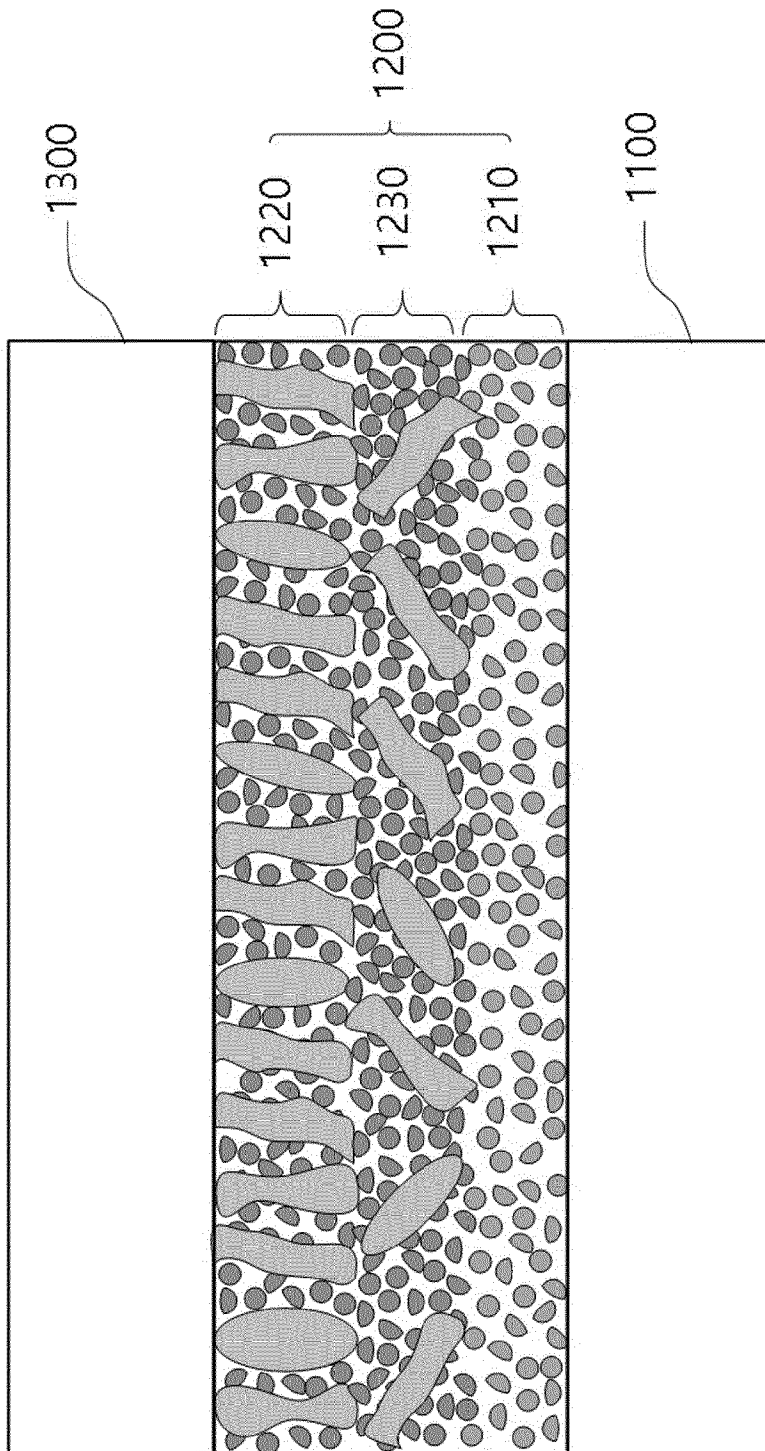
- [청구항 1] $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x + y + z = 1$)층 및 상기 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 층 하면에 형성된 LiCoO_2 를 포함하며 산화물계 고체전해질 및 황화물계 고체전해질이 코팅된 양극활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 층 상면에 형성된 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{2-w}\text{X}_w$ ($0 < x < 1, 0 < w < 0.2$)를 포함하며, 상기 산화물계 고체전해질이 코팅된 후 상기 황화물계 고체전해질이 코팅된 양극활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 산화물계 고체전해질 및 상기 황화물계 고체전해질은 농도구배를 갖으며 코팅된 양극활물질.
- [청구항 4] 산화물계 고체전해질 및 황화물계 고체전해질이 코팅된 양극활물질을 포함하는 양극(100);
음극(300);
상기 양극(100)과 상기 음극(300) 사이에 위치하는 하이브리드 고체전해질(200);을 포함하고,
상기 하이브리드 고체전해질(200)은 밀도가 상이한 두개 이상의 고체전해질층을 포함하는 전고체전지.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 하이브리드 고체전해질(200)은 저밀도 고체전해질을 포함하는 제1고체전해질층(210); 및
고밀도 고체전해질을 포함하는 제2고체전해질층(220)을 포함하는 전고체전지.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 제2고체전해질층(220)은 리튬염을 추가로 포함하는 전고체전지.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 제1고체전해질층(210)은 상기 양극(100)과 대면하여 위치하고,
상기 제2고체전해질층(220)은 상기 음극(300)과 대면하여 위치하는 전고체전지.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 제1고체전해질층(210)은 미세입자상 고체전해질을 포함하고,
상기 제2고체전해질층(220)은 상기 제1고체전해질층(210)에 포함되는 미세입자상 고체전해질보다 크기가 큰 벌크입자상 고체전해질을 포함하는 전고체전지.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 제2고체전해질층(220)은 상기 제1고체전해질층(210)의 미세입자상 고체전해질을 추가로 포함하는 전고체전지.

- [청구항 10] 제4항에 있어서,
상기 하이브리드 고체 전해질(200)은 다공성 고분자 필름을 포함하고
있고,
상기 두개 이상의 고체 전해질층은 상기 다공성 고분자 필름의 양 측면에
위치하는 전고체 전지.
- [청구항 11] 제4항에 있어서,
상기 음극(100)은 규소산화물의 표면의 일부 또는 전부에 탄소를 가지고
이루어지며, 상기 탄소가 0.5질량% 이상 5질량% 미만으로 포함하는
전고체 전지.
- [청구항 12] 제5항에 있어서,
상기 제1고체 전해질층(210)과 상기 제2고체 전해질층(220) 사이에는
버퍼고체 전해질층이 위치하고,
상기 버퍼고체 전해질층은 상기 저밀도 고체 전해질의 밀도보다 크고,
상기 고밀도 고체 전해질의 밀도보다 작은 밀도의 고체 전해질을 포함하는
전고체 전지.

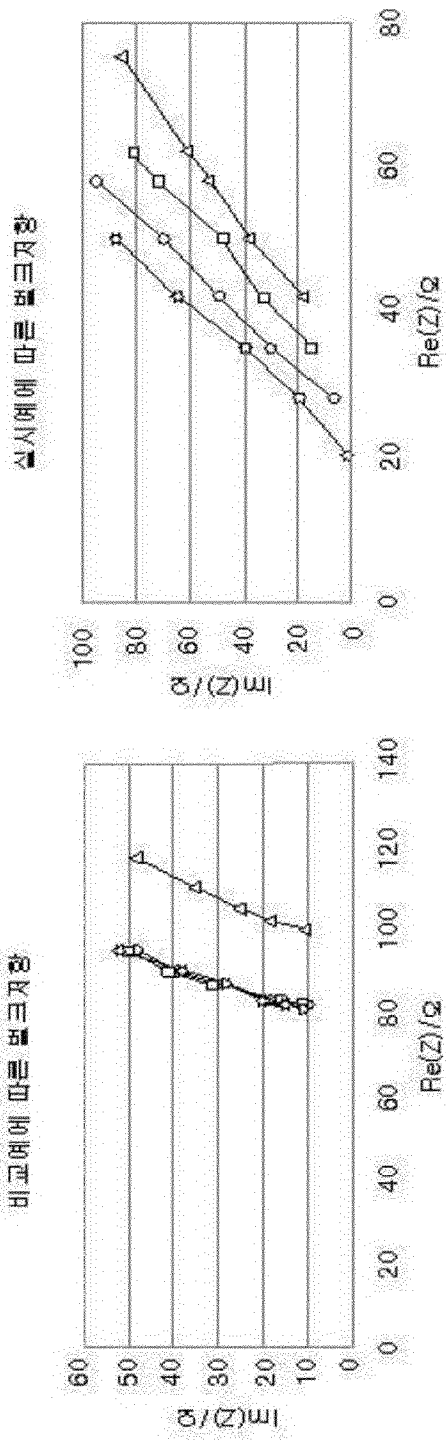
[도 1]



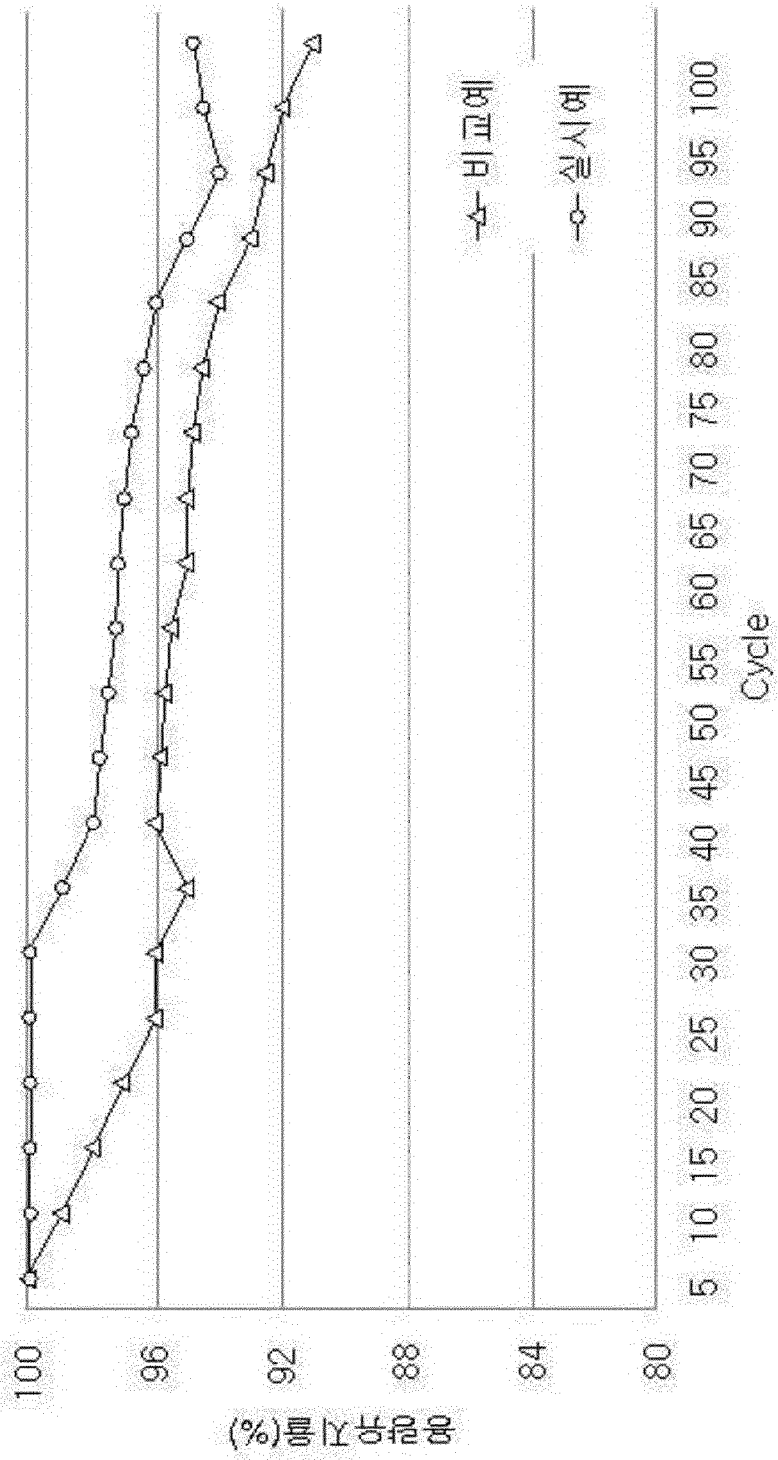
[도2]



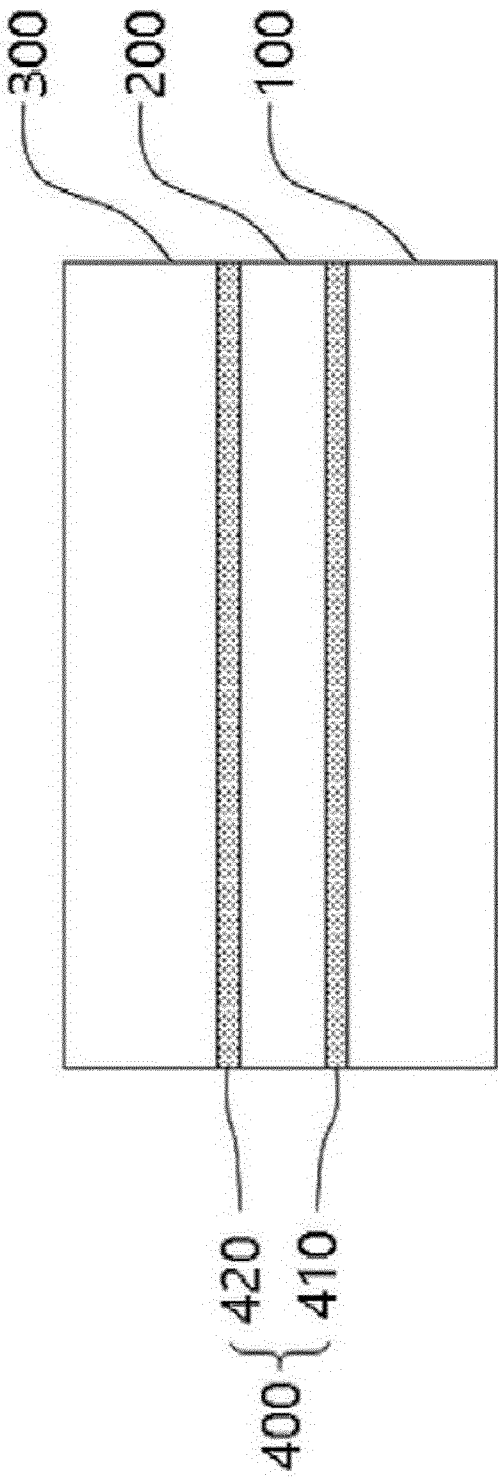
[도3]



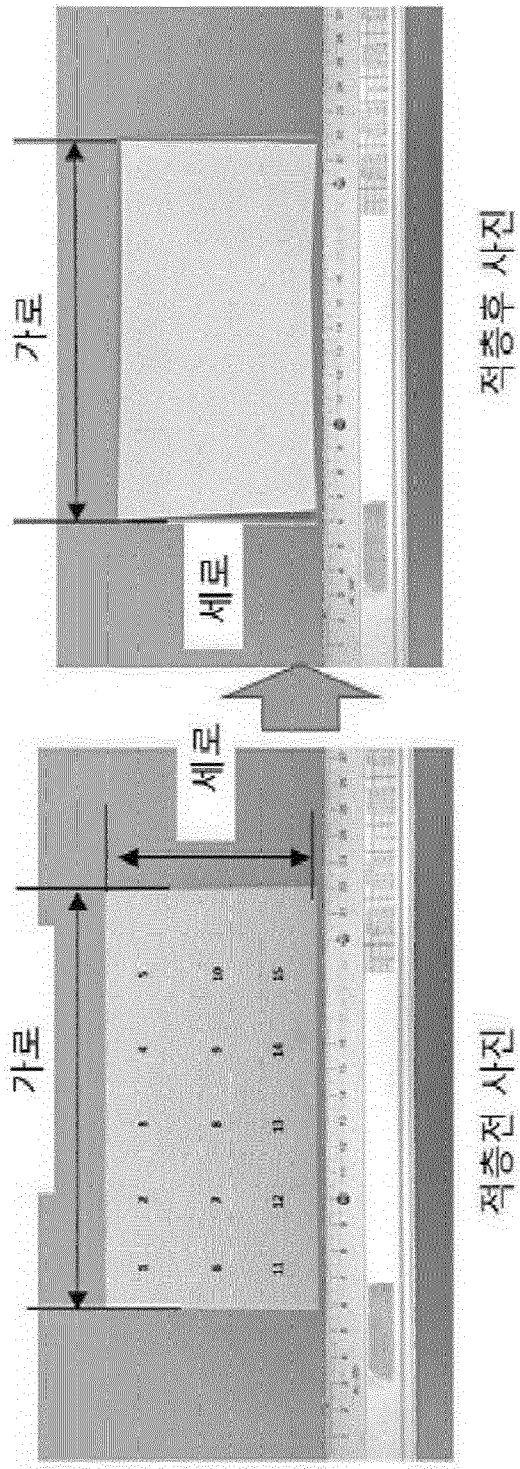
[도4]



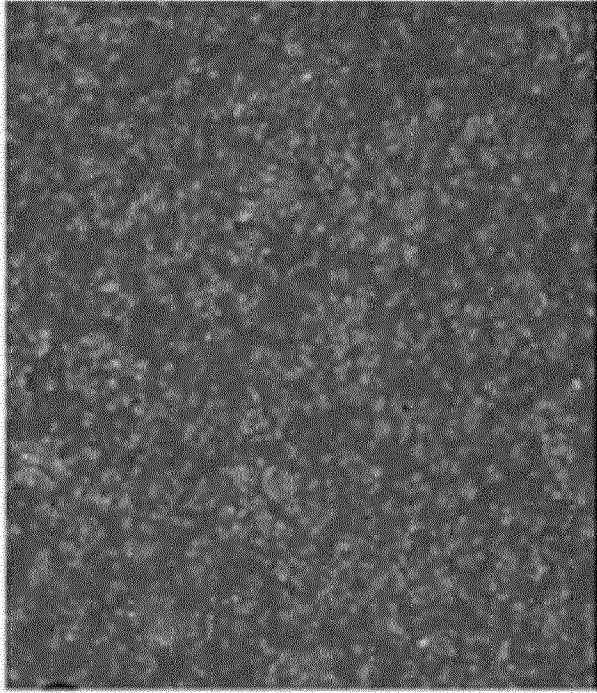
[도5]



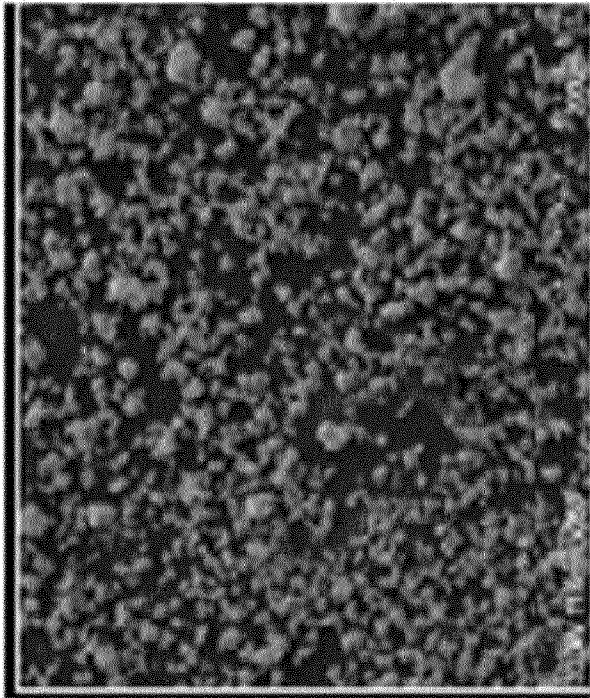
[도6]



[도7]



본원발명의 제조방법



종래의 제조방법

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/011843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/36(2006.01); C01G 53/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/056(2010.01); H01M 10/0562(2010.01); H01M 4/131(2010.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 양극활물질(cathode active material), 산화물(oxide), 황화물(sulfide), 코팅(coating), 고체 전해질(solid electrolyte), 전고체 전지(all solid state battery), 밀도(density), 입자(particle), 다공성 고분자 필름(porous polymer film), 탄소(carbon), 규소(silicon)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	KR 10-2021-0058101 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 24 May 2021 (2021-05-24) See paragraphs [0007], [0033] and [0034] and claims 1-4 and 14.	4-7,10,11 1-3,8,9,12
Y	KR 10-2020-0113779 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 07 October 2020 (2020-10-07) See claims 1, 2 and 14.	4-7,10,11
Y	KR 10-2019-0030676 A (DAE JOO ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 22 March 2019 (2019-03-22) See claims 1 and 4.	11
A	JP 2017-152347 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 31 August 2017 (2017-08-31) See claims 1-3.	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “ A ” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “ D ” document cited by the applicant in the international application “ E ” earlier application or patent but published on or after the international filing date “ L ” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “ O ” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “ P ” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “ T ” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “ X ” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “ Y ” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “ & ” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 November 2022		Date of mailing of the international search report 18 November 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/011843

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2016-0085467 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 18 July 2016 (2016-07-18) See paragraphs [0016] and [0023] and claim 1.	1-12
PX	KR 10-2388591 B1 (TDL CO., LTD.) 22 April 2022 (2022-04-22) See claims 1, 3, 4, 6, 7 and 9-11. * This document is a published earlier application that serves as a basis for claiming priority of the present international application.	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/011843

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2021-0058101	A	24 May 2021	KR	10-2347799	B1	07 January 2022
KR	10-2020-0113779	A	07 October 2020	KR	10-2212795	B1	08 February 2021
KR	10-2019-0030676	A	22 March 2019	CN	108630887	A	09 October 2018
				CN	113410446	A	17 September 2021
				EP	3379611	A1	26 September 2018
				JP	2018-156922	A	04 October 2018
				JP	6306767	B1	04 April 2018
				KR	10-1960855	B1	21 March 2019
				KR	10-1999191	B1	11 July 2019
				US	11043668	B2	22 June 2021
				US	2018-0269475	A1	20 September 2018
JP	2017-152347	A	31 August 2017	CN	107134591	A	05 September 2017
				JP	6323475	B2	16 May 2018
				US	10122017	B2	06 November 2018
				US	10700354	B2	30 June 2020
				US	2017-0250407	A1	31 August 2017
				US	2019-0027751	A1	24 January 2019
KR	10-2016-0085467	A	18 July 2016	KR	10-1724817	B1	07 April 2017
KR	10-2388591	B1	22 April 2022		None		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36(2006.01); C01G 53/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/056(2010.01); H01M 10/0562(2010.01); H01M 4/131(2010.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양극활물질(cathode active material), 산화물(oxide), 황화물(sulfide), 코팅(coating), 고체전해질(solid electrolyte), 전고체전지(all solid state battery), 밀도(density), 입자(particle), 다공성 고분자 필름(porous polymer film), 탄소(carbon), 규소(silicon)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y A	KR 10-2021-0058101 A (한국생산기술연구원) 2021.05.24 단락 [0007], [0033], [0034] 및 청구항 1-4, 14	4-7,10,11 1-3,8,9,12
Y	KR 10-2020-0113779 A (한국생산기술연구원) 2020.10.07 청구항 1, 2, 14	4-7,10,11
Y	KR 10-2019-0030676 A (대주전자재료 주식회사) 2019.03.22 청구항 1, 4	11
A	JP 2017-152347 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2017.08.31 청구항 1-3	1-12
A	KR 10-2016-0085467 A (현대자동차주식회사) 2016.07.18 단락 [0016], [0023] 및 청구항 1	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2022년11월17일 (17.11.2022)	2022년11월18일 (18.11.2022)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	KR 10-2388591 B1 ((주)티디엘) 2022.04.22 청구항 1, 3, 4, 6, 7, 9-11 * 위 문헌은 본 국제출원의 우선권주장의 기초가 되는 선출원의 공개된 공보임	1-12

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0058101 A	2021/05/24	KR 10-2347799 B1	2022/01/07
KR 10-2020-0113779 A	2020/10/07	KR 10-2212795 B1	2021/02/08
KR 10-2019-0030676 A	2019/03/22	CN 108630887 A	2018/10/09
		CN 113410446 A	2021/09/17
		EP 3379611 A1	2018/09/26
		JP 2018-156922 A	2018/10/04
		JP 6306767 B1	2018/04/04
		KR 10-1960855 B1	2019/03/21
		KR 10-1999191 B1	2019/07/11
		US 11043668 B2	2021/06/22
		US 2018-0269475 A1	2018/09/20
JP 2017-152347 A	2017/08/31	CN 107134591 A	2017/09/05
		JP 6323475 B2	2018/05/16
		US 10122017 B2	2018/11/06
		US 10700354 B2	2020/06/30
		US 2017-0250407 A1	2017/08/31
		US 2019-0027751 A1	2019/01/24
KR 10-2016-0085467 A	2016/07/18	KR 10-1724817 B1	2017/04/07
KR 10-2388591 B1	2022/04/22	없음	