

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7399191号  
(P7399191)

(45)発行日 令和5年12月15日(2023.12.15)

(24)登録日 令和5年12月7日(2023.12.7)

|                                      |                  |                    |         |                        |  |
|--------------------------------------|------------------|--------------------|---------|------------------------|--|
| (51)国際特許分類                           |                  | F I                |         |                        |  |
| H O 1 M                              | 10/0565(2010.01) | H O 1 M            | 10/0565 |                        |  |
| H O 1 M                              | 10/0562(2010.01) | H O 1 M            | 10/0562 |                        |  |
| H O 1 M                              | 10/0585(2010.01) | H O 1 M            | 10/0585 |                        |  |
| H O 1 M                              | 10/052 (2010.01) | H O 1 M            | 10/052  |                        |  |
| H O 1 B                              | 1/06 (2006.01)   | H O 1 B            | 1/06    | A                      |  |
|                                      |                  |                    |         | 請求項の数 10 (全24頁)        |  |
| (21)出願番号 特願2021-565102(P2021-565102) |                  | (73)特許権者 521065355 |         |                        |  |
| (86)(22)出願日 令和2年4月28日(2020.4.28)     |                  |                    |         | エルジー エナジー ソリューション リ    |  |
| (65)公表番号 特表2022-531417(P2022-531417  |                  |                    |         | ミテッド                   |  |
| A)                                   |                  |                    |         | 大韓民国 ソウル ヨンドウンポーク ヨ    |  |
| (43)公表日 令和4年7月6日(2022.7.6)           |                  |                    |         | イーデロ 1 0 8 タワー1        |  |
| (86)国際出願番号 PCT/KR2020/005628         |                  | (74)代理人 100188558  |         |                        |  |
| (87)国際公開番号 WO2020/226334             |                  |                    |         | 弁理士 飯田 雅人              |  |
| (87)国際公開日 令和2年11月12日(2020.11.12)     |                  | (74)代理人 100110364  |         |                        |  |
| 審査請求日 令和3年11月2日(2021.11.2)           |                  |                    |         | 弁理士 実広 信哉              |  |
| (31)優先権主張番号 10-2019-0052531          |                  | (72)発明者 ジュン・ビル・イ   |         |                        |  |
| (32)優先日 令和1年5月3日(2019.5.3)           |                  |                    |         | 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ |  |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 韓国(KR)             |                  |                    |         | ン・グ・ムンジーロ・1 8 8・エルジー   |  |
| (31)優先権主張番号 10-2019-0147026          |                  | (72)発明者 スン・ジュン・カン  |         | ・ケム・リサーチ・パーク           |  |
| (32)優先日 令和1年11月15日(2019.11.15)       |                  |                    |         | スン・ジュン・カン              |  |
|                                      |                  |                    |         | 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ |  |
| 最終頁に続く                               |                  | 最終頁に続く             |         |                        |  |

(54)【発明の名称】 固体電解質膜及びそれを含む全固体電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

全固体電池用固体電解質膜であって、  
前記固体電解質膜は、イオン伝導性固体電解質材料（a）と、リチウムイオンまたはリチウムが挿入可能な無機物粒子（b）とを含み、  
前記固体電解質膜は、二つ以上の固体電解質層及び一つ以上の体積膨張層を含み、前記体積膨張層は、前記固体電解質層同士の間配置され、  
前記体積膨張層は、前記リチウムイオンまたはリチウムが挿入可能な無機物粒子（b）を含み、  
前記無機物粒子は、リチウムイオンまたはリチウムと物理的、化学的または電気化学的に反応してリチウム化するものであって、金属及び／または金属酸化物を含み、リチウム化して体積が膨張し、リチウム化前に対するリチウム化後の体積膨張率が10%～100%であり、  
前記無機物粒子は、電極と直接的に接触しないように位置する、固体電解質膜。

【請求項2】

前記無機物粒子は、Si、Sn、SiO、SnO、MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはこれらのうち二つ以上を含むものである、請求項1に記載の固体電解質膜。

【請求項3】

前記無機物粒子（b）は、前記固体電解質膜100重量%を基準にして1～30重量%である、請求項1または2に記載の固体電解質膜。

## 【請求項 4】

前記体積膨張層の厚さは、 $10\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の固体電解質膜。

## 【請求項 5】

前記イオン伝導性固体電解質材料 (a) は、 $10^{-5}\text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導性を有し、高分子系固体電解質、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質またはこれらのうち二種以上を含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の固体電解質膜。

## 【請求項 6】

前記体積膨張層は、前記体積膨張層  $100\text{ 重量}\%$ を基準にして  $30\text{ 重量}\% \sim 100\text{ 重量}\%$ で無機物粒子 (b) を含む、請求項 1 に記載の固体電解質膜。

## 【請求項 7】

前記無機物粒子は、複数のパターンユニットを含んでパターンニングされ、前記パターンユニットは、規則的または不規則的に分布されている、請求項 1 に記載の固体電解質膜。

## 【請求項 8】

前記体積膨張層は、無機物粒子 (b) 及び前記無機物粒子が化学的に結合された高分子共重合体を含み、前記高分子共重合体の自己組織化から由来した微細パターンを有し、

前記高分子共重合体は、前記無機物粒子と化学的結合が可能な官能基を含み、

前記無機物粒子が官能基を媒介にして高分子共重合体と結合される、請求項 7 に記載の固体電解質膜。

## 【請求項 9】

全固体電池であって、

前記全固体電池は、正極、負極及び前記正極と前記負極との間に介在された固体電解質膜を含み、

前記固体電解質膜は、請求項 1 に記載の固体電解質膜である、全固体電池。

## 【請求項 10】

前記固体電解質膜は、第 1 固体電解質層、第 2 固体電解質層及び体積膨張層を含み、前記体積膨張層は、前記第 1 固体電解質層と前記第 2 固体電解質層との間に配置され、

前記体積膨張層は、前記リチウムイオンまたはリチウムが挿入可能な無機物粒子 (b) を含み、

前記第 1 固体電解質層は、前記負極と対面し、

前記第 1 固体電解質層の厚さが前記第 2 固体電解質層の厚さよりも厚い、請求項 9 に記載の全固体電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、全固体電池用電解質膜及びそれを含む全固体電池に関する。

## 【0002】

本出願は、2019年5月3日付け出願の韓国特許出願第10-2019-0052531号、2019年11月15日付け出願の韓国特許出願第10-2019-0147026号に基づく優先権を主張し、当該出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に組み込まれる。

## 【背景技術】

## 【0003】

液体電解質を使用するリチウムイオン電池は、分離膜によって負極と正極とが区画される構造であるため、変形や外部の衝撃によって分離膜が破損されれば短絡が生じ、過熱または爆発などにつながるおそれがある。したがって、リチウムイオン二次電池の分野では、安全性を確保可能な固体電解質の開発が非常に重要な課題であると言える。

## 【0004】

固体電解質を用いたリチウム二次電池は、電池の安全性が増大し、電解液の漏出を防止できるため電池の信頼性が向上し、薄型の電池を製作し易いという長所がある。

## 【0005】

しかし、固体電解質電池は、電池駆動中に負極から形成されたリチウムデンドライトが成長し、正極と接触することで短絡を起こすという問題がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上述した問題点を解消するためのものであって、具体的には、リチウムデンドライトの成長を根本的に抑制して短絡を防止することで安全性が改善された全固体電池用固体電解質膜及びそれを含む全固体電池を提供することを目的とする。一方、本発明の他の目的及び長所は、下記の説明によって理解できるであろう。また、本発明の目的及び長所は、特許請求の範囲に示される手段、方法またはその組合せによって実現することができる。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様は、下記具現例による固体電解質膜を提供する。

【0008】

第1具現例は、

全固体電池用固体電解質膜に関し、

前記固体電解質膜は、イオン伝導性固体電解質材料(a)と、リチウムイオンまたはリチウムが挿入(inter-calculation)可能な無機物粒子(b)とを含み、

前記無機物粒子は、リチウムイオンと物理的、化学的または電気化学的に反応してリチウム化するものであって、金属及び／または金属酸化物を含み、リチウム化して体積が膨張し、電極と直接的に接触しないように位置する、固体電解質膜を提供する。

20

【0009】

第2具現例によれば、第1具現例において、

前記固体電解質膜は、二つ以上の固体電解質層及び一つ以上の体積膨張層を含み、前記体積膨張層は、前記固体電解質層同士の間配置され、前記リチウムイオンまたはリチウムが挿入可能な無機物粒子(b)を含む。

【0010】

第3具現例によれば、上述した具現例のうちいずれか一具現例において、

前記無機物粒子(b)は、リチウム化前に対するリチウム化後の体積膨張率が10%～1000%である。

30

【0011】

第4具現例によれば、上述した具現例のうちいずれか一具現例において、

前記無機物粒子は、Si、Sn、SiO、SnO、MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはこれらのうち二つ以上を含む。

【0012】

第5具現例によれば、上述した具現例のうちいずれか一具現例において、

前記無機物粒子(b)は、前記固体電解質膜100重量%を基準にして1～30重量%である。

【0013】

第6具現例によれば、上述した具現例のうちいずれか一具現例において、

前記体積膨張層の厚さは、10nm～50μmである。

40

【0014】

第7具現例によれば、上述した具現例のうちいずれか一具現例において、

前記イオン伝導性固体電解質材料(a)は、10<sup>-5</sup>S/cm以上のイオン伝導性を有し、高分子系固体電解質、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質またはこれらのうち二種以上を含む。

【0015】

第8具現例によれば、第2具現例において、

前記体積膨張層は、前記体積膨張層100重量%を基準にして30重量%～100重量

50

%で無機物粒子（b）を含む。

【0016】

第9具現例によれば、上述した具現例のうちいずれか一具現例において、

前記無機物粒子は、複数のパターンユニットを含んでパターンニングされ、前記パターンユニットは、規則的または不規則的に分布されている。

【0017】

第10具現例によれば、第9具現例において、

前記固体電解質膜は、二つ以上の固体電解質層及び一つ以上の体積膨張層を含み、前記体積膨張層は、前記固体電解質層同士の上に配置され、

前記体積膨張層は、前記リチウムイオンまたはリチウムが挿入可能な無機物粒子（b）を含み、

前記体積膨張層は、無機物粒子（b）及び前記無機物粒子が化学的に結合された高分子共重合体を含み、前記高分子共重合体の自己組織化（self-assembly）から由来した微細パターンを有し、

前記高分子共重合体は、前記無機物粒子と化学的結合が可能な官能基を含み、

前記無機物粒子が官能基を媒介にして高分子共重合体と結合される。

【0018】

本発明の他の一態様は、下記具現例による全固体電池を提供する。

【0019】

第11具現例は、

全固体電池に関し、

前記全固体電池は、正極、負極及び前記正極と負極との間に介在された固体電解質膜を含み、

前記固体電解質膜は、上述した具現例のうちいずれか一具現例による固体電解質膜である、全固体電池を提供する。

【0020】

第12具現例によれば、第11具現例において、

前記固体電解質膜は、第1固体電解質層、第2固体電解質層及び体積膨張層を含み、前記体積膨張層は、前記固体電解質層同士の上に配置され、

前記体積膨張層は、前記リチウムイオンまたはリチウムが挿入可能な無機物粒子（b）を含み、

第1固体電解質層は、負極と対面し、

前記第1固体電解質層の厚さが第2固体電解質層の厚さよりも厚い。

【発明の効果】

【0021】

本発明の一態様による固体電解質膜は、リチウムとリチウム化して体積が膨張する無機物粒子を含むことによって、リチウムデンドライトの成長を抑制して根本的に短絡を防止することで安全性が改善された全固体電池用固体電解質膜及びそれを含む全固体電池を提供することができる。

【0022】

本明細書に添付される図面は、本発明の望ましい実施形態を例示するものであり、発明の内容とともに本発明の技術的な思想をさらに理解させる役割をするものであるため、本発明は図面に記載された事項だけに限定されて解釈されてはならない。一方、本明細書に添付される図面における要素の形状、大きさ、縮尺または比率などはより明確な説明を強調するため誇張されることもある。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】従来の全固体電池において、負極からリチウムデンドライトが成長して短絡が引き起こされる問題を図式化した図である。

【図2】本発明の一実施形態による固体電解質膜を概略的に示した図である。

【図 3】本発明の一実施形態による固体電解質膜を含む全固体電池において、無機物粒子またはそれを含む体積膨張層によってリチウムデンドライトの成長が抑制される過程を概略的に示した図である。

【図 4】パターン化した体積膨張層を含む固体電解質膜を概略的に示した図である。

【図 5】本発明の一実施形態による固体電解質膜の断面を概略的に示した図である。

【図 6】本発明の一実施形態による固体電解質膜の断面を概略的に示した図である。

【図 7】本発明の一実施形態による体積膨張層を含む全固体電池において、無機物粒子またはそれを含む体積膨張層によってリチウムデンドライトの成長が抑制される過程を概略的に示した図である。

【図 8】本発明の一実施形態による体積膨張層を含む全固体電池において、無機物粒子またはそれを含む体積膨張層によってリチウムデンドライトの成長が抑制される過程を概略的に示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の具現例を詳しく説明する。これに先だち、本明細書及び特許請求の範囲に使われた用語や単語は通常的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に則して本発明の技術的な思想に必ずしも意味及び概念で解釈されねばならない。したがって、本明細書に記載された実施形態に示された構成は、本発明のもっとも望ましい一実施形態に過ぎず、本発明の技術的な思想のすべてを代弁するものではないため、本出願の時点においてこれらに代替できる多様な均等物及び変形例があり得ることを理解せねばならない。

【0025】

本明細書の全体において、ある部分が他の構成要素を「含む」とは、特に言及しない限り、他の構成要素を除くのではなく、他の構成要素をさらに含み得ることを意味する。

【0026】

また、本明細書の全体で使われる用語「約」、「実質的に」などは、言及された意味に固有の製造及び物質許容誤差が提示されるとき、その数値でまたはその数値に近接した意味として使われ、本願の理解を助けるために正確又は絶対的な数値が言及された開示内容を非良心的な侵害者が不当に利用することを防止するために使われる。

【0027】

本明細書の全体において、「A 及び／または B」との記載は「A、B またはこれら全て」を意味する。

【0028】

詳細な説明における特定の用語は便宜上使用されるものであって、制限的なものではない。「右」、「左」、「上面」及び「下面」の単語は参照する図面における方向を示す。「内側に」及び「外側に」の単語は、それぞれ指定された装置、システム及びその部材の幾何学的中心に向かう方向及びそれから遠くなる方向を示す。「前方」、「後方」、「上方」、「下方」及びその関連単語及び語句は、参照する図面における位置及び方位を示すものであって、制限的なものではない。このような用語は上記の単語、その派生語及び類似意味の単語を含む。

【0029】

本発明は、全固体電池用固体電解質膜及びそれを含む全固体電池に関する。本発明による全固体電池用固体電解質膜は、リチウムと合金化する無機物粒子を体積膨張層に含むことで、短絡が根本的に防止されて安全性が改善された全固体電池を提供することができる。

【0030】

図 1 は、従来の全固体電池において、負極からリチウムデンドライトが成長して短絡が引き起こされる問題を図式化した図である。このとき、前記電池は負極活物質としてリチウム金属を含み得る。負極活物質材料としてリチウム金属が使用されると、負極の表面からリチウムデンドライトが成長する問題があり、成長したリチウムデンドライトが正極と接触するようになれば電池の短絡が引き起こされる。図 1 は、このような従来の全固体電

10

20

30

40

50

池を図式化した図である。全固体電池においては、分離膜の代わりに固体電解質膜が正極／負極の電気絶縁体の役割を果たす。しかし、固体電解質として高分子材料が使用される場合は、リチウムデンドライトの成長によって固体電解質膜が破損されることがある。図1は、従来の固体電解質を使用する全固体電池において、リチウムデンドライト14aの成長によって短絡が発生するメカニズムを図式化した図である。図1の全固体電池では、集電体11の表面に正極活物質層12が形成され、前記正極活物質層は負極14と固体電解質層13を介して積層されている。このような全固体電池では、電池の使用に伴って負極からリチウムデンドライト14aが垂直方向に成長し得、リチウムデンドライトによって固体電解質層13が損傷され、結局正極と接触して短絡を引き起こすおそれがある。そこで、リチウムデンドライトの成長を抑制できる全固体電池用電解質膜の開発が求められている。図1を参照すると、従来の固体電解質膜は、通常、粒子状のイオン伝導性無機材料を集積して層状構造を形成したものであって、粒子同士の間インターstitial volumeによる気孔を多数含んでいる。該気孔によって提供される空間を通じて負極から成長したリチウムデンドライトが正極と接触して短絡が発生するようになる。

10

#### 【0031】

一方、本発明の一態様による全固体電池用固体電解質膜は、無機物粒子(b)を含むことで、電池駆動中のリチウムデンドライトの成長による短絡を根本的に抑制することができる。

#### 【0032】

図2は、本発明の一実施形態による固体電解質膜を概略的に示した図であり、第1固体電解質層133、体積膨張層132及び第2固体電解質層131が順次に積層されて形成された固体電解質膜130を示している。以下、図2を参照して本発明の構成を詳しく説明する。

20

#### 【0033】

本発明の一態様による全固体電池用固体電解質膜は、イオン伝導性固体電解質材料(a)と、リチウムイオンまたはリチウムが挿入可能な無機物粒子(b)とを含み、前記無機物粒子は、リチウムイオンまたはリチウムと物理的、化学的または電気化学的に反応してリチウム化するものであって、金属及び／または金属酸化物を含み、リチウム化して体積が膨張し、電極と直接的に接触しないように位置する。

30

#### 【0034】

##### (1) 固体電解質膜

本発明による固体電解質膜は、体積膨張層を含むものであって、前記固体電解質膜は、例えば、液体電解質を使用しない全固体電池にイオン伝導性電解質として適用することができる。本発明の一実施形態において、前記固体電解質膜は、二つ以上の固体電解質層を含み、固体電解質層同士の間体積膨張層が介在し得る。本発明において、それぞれの固体電解質層はイオン伝導性固体電解質材料(a)を含み、前記体積膨張層はリチウムイオンまたはリチウムが挿入可能な無機物粒子(b)を含む。

#### 【0035】

本発明において、前記固体電解質膜は、体積膨張層を含み、正極と負極とを電氣的に絶縁しながら正極と負極との間にイオン伝導経路を提供するものであって、25℃～150℃の範囲で、 $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上、望ましくは $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有し得る。

40

#### 【0036】

本発明の一実施形態において、前記固体電解質膜は、厚さが5 μm～500 μmであり得る。前記固体電解質膜は、物理的強度及び形態安定性の面で、例えば10 μm以上、20 μm以上、30 μm以上、50 μm以上、100 μm以上、200 μm以上または300 μm以上であり得る。一方、イオン伝導度の面で、400 μm以下、300 μm以下、200 μm以下、100 μm以下、70 μm以下または50 μm以下であり得る。具体的には、前記固体電解質膜の厚さは30 μm～100 μmまたは30 μm～50 μmであり

50

得る。

【0037】

前記イオン伝導性固体電解質材料は、高分子固体電解質及び無機固体電解質の一つ以上を含むことができる。

【0038】

本発明の一実施形態において、前記高分子固体電解質は、高分子樹脂とリチウム塩を含むものであって、溶媒化したリチウム塩と高分子樹脂との混合物の形態を有する高分子電解質であるか、または、有機溶媒とリチウム塩を含んだ有機電解液を高分子樹脂に含有させた高分子ゲル電解質であり得る。

【0039】

本発明の一実施形態において、前記固体高分子電解質は、例えば、高分子樹脂としてポリエーテル系高分子、ポリカーボネート系高分子、アクリレート系高分子、ポリシロキサン系高分子、ホスファゼン系高分子、ポリエチレン誘導体、アルキレンオキサイド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリアジテーションリシン (agitation lysine)、ポリエステルスルファイド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン及びイオン性解離基を含む重合体からなる群より選択された1種または2種以上の混合物を含むことができるが、これらに限定されることはない。

【0040】

本発明の具体的な一実施形態において、前記固体高分子電解質は、高分子樹脂としてポリエチレンオキサイド (PEO) 主鎖に、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリカーボネート、ポリシロキサン (pdms) 及び／またはホスファゼンのような無定形高分子を共単量体として共重合させた分枝状共重合体、状高分子樹脂 (comb-like polymer) 及び架橋高分子樹脂からなる群より選択された1種または2種以上の混合物を含むことができる。

【0041】

また、本発明の具体的な一実施形態において、前記高分子ゲル電解質は、リチウム塩を含む有機電解液及び高分子樹脂を含むものであって、前記有機電解液は高分子樹脂の重量に対して60～400重量部で含まれる。ゲル電解質に適用される高分子樹脂は、特定の成分に限定されないが、例えば、ポリ塩化ビニル (PVC) 系、PMMA系、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 及びポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン (PVdF-HFP) からなる群より選択された1種または2種以上の混合物であり得るが、これらに限定されることはない。

【0042】

本発明の電解質において、上述したリチウム塩は、イオン化可能なリチウム塩であって、 $Li^+X^-$  で表すことができる。このようなリチウム塩の陰イオン (X) としては、特に制限されないが、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $N(CN)_2^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $SCN^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$  などが挙げられる。

【0043】

一方、本発明の具体的な一実施形態において、高分子固体電解質は、追加的な高分子ゲル電解質をさらに含むことができる。前記高分子ゲル電解質は、イオン伝導度に優れ (または、 $10^{-4} S/m$  以上であり)、結着特性があり、電解質としての機能を提供するだけでなく、電極活物質同士の結着力及び電極層と集電体との間の結着力を提供する電極バインダー樹脂の機能を提供することができる。

【0044】

一方、本発明において、前記固体電解質膜は、固体電解質層の電解質材料として高分子

10

20

30

40

50

材料が使用される場合、固体電解質層を製造するとき、架橋剤及び／または開始剤をさらに含むことができる。前記架橋剤及び／または開始剤は、熱、光及び／または温度条件によって架橋反応や重合反応を開始可能なものであって、高分子材料の架橋及び／または重合を誘導できるものであれば特別な成分に限定されることはない。本発明の一実施形態において、前記架橋剤及び／または開始剤としては有機過酸化物、アルキル化銀のような有機金属試薬、アゾ系化合物などが使用できるが、これらに限定されることはない。

【0045】

一方、本発明において、前記無機固体電解質は、硫化物系固体電解質及び／または酸化物系固体電解質を含むことができる。

【0046】

本発明の具体的な一実施形態において、前記硫化物系固体電解質は、電解質成分中に硫黄原子を含むものであって、具体的な成分に特に限定されず、結晶性固体電解質、非結晶性固体電解質（ガラス質固体電解質）、ガラスセラミック固体電解質のうち一つ以上を含むことができる。前記硫化物系固体電解質の具体的な例としては、硫黄とリンを含むLP S型硫化物、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ （ $x$ は0.1～2、具体的には3/4、2/3）、 $\text{Li}_{10\pm1}\text{MP}_2\text{X}_{12}$ （ $\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ）、 $\text{Li}_{3.833}\text{Sn}_{0.833}\text{As}_{0.166}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{B}_2\text{S}_3-\text{Li}_2\text{S}$ 、 $x\text{Li}_2\text{S}-(100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ （ $x$ は70～80）、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ などが挙げられるが、これらに限定されることはない。

【0047】

本発明の具体的な一実施形態において、前記酸化物系固体電解質は、例えば、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ のようなペロブスカイト構造のLLT系、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ のようなLISICON、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ のようなLATP系、 $(\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3)$ のようなLAGP系、LiPONのようなリン酸塩系などを適切に選択して使用することができるが、特にこれらに限定されることはない。

【0048】

## (2) 体積膨張層

本発明による固体電解質膜は、体積膨張層を含み、該体積膨張層はイオン伝導性固体電解質材料(a)と、リチウムイオンまたはリチウムが挿入可能な無機物粒子(b)とを含む。

【0049】

本発明による全固体電池用固体電解質膜は、負極と直接接触しないように位置した無機物粒子を含む。前記無機物粒子は、電池駆動中に負極から成長したリチウムデンドライトと直接接触して負極と電氣的に接続され、無機物粒子は負極電位を呈する。これによって、無機物粒子は負極活物質の役割を果たすようになる。その後、電池の駆動によって正極から供給されるリチウムイオンまたはリチウムデンドライトから成長したリチウムと前記無機物粒子とが物理的または化学的に反応してリチウム化する。

【0050】

このとき、前記リチウムは、リチウム原子自体であり得る。前記リチウムは、リチウムデンドライトによって無機物粒子と接触するとき電気伝導性を有し、負極電位を有し得るため、無機物粒子と接触してリチウム化することができる。

【0051】

図7及び図8に示されたように、リチウム化した無機物粒子は体積が膨張し、固体電解質膜内でデッドスペースまたは空隙を生成する。生成されたデッドスペースまたは空隙にはイオンが伝達できず、電極組立体内の抵抗が急激に増加するようになって、リチウムデンドライトの成長を止めることができる。これによって、負極と正極との間の短絡を根本的に抑制することができる。

10

20

30

40

50



## 【0052】

本発明の一態様による固体電解質膜において、前記固体電解質膜は、イオン伝導性固体電解質材料（a）と、リチウムイオンまたはリチウムが挿入可能な無機物粒子（b）を含む。換言すれば、前記無機物粒子（b）は、リチウムイオンまたはリチウムを収容可能なものである。このとき、リチウムイオンまたはリチウムは、前記無機物粒子と物理的、化学的または電気化学的に反応して前記無機物粒子と複合化している。これによって、前記無機物粒子（b）は、リチウムイオンまたはリチウムとリチウム化した後は該リチウムイオンまたはリチウムが脱離できず、リチウム化以前には戻れないものである。換言すれば、空隙またはデッドスペースの発生によってイオンを伝達できないか又は放電によってリチウムデンドライトから離れて電氣的に絶縁された状態になることで、リチウム化した無機物粒子からリチウムが脱離できず、リチウム化する以前には戻れない。

10

## 【0053】

本発明による前記無機物粒子（b）は、リチウムイオンまたはリチウムと物理的、化学的または電気化学的に反応してリチウム化するものであって、金属及び／または金属酸化物を含む。

## 【0054】

具体的には、前記リチウム化は、無機物粒子が金属である場合は、該金属の無機物粒子とリチウムイオンまたはリチウムとの合金形態であり得る。

## 【0055】

具体的には、前記リチウム化は、無機物粒子が金属酸化物である場合は、該金属酸化物の無機物粒子がリチウムイオンまたはリチウムと複合化してリチウムと化学結合した形態であり得る。

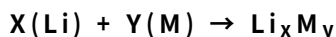
20

## 【0056】

より具体的には、前記リチウム化は、下記の化学式1のような無機物粒子の反応であり得る。

## 【0057】

[化学式1]



ここで、MはSi、Sn、SiO、SnO、MnO<sub>2</sub>またはこれらのうち二つ以上を含み、x、yはMの酸化数によって決定されるものであり、X、Yは1以上の整数である。

30

## 【0058】

前記無機物粒子が金属及び金属酸化物をとともに含む場合にも上記の反応が同様に適用可能である。

## 【0059】

本発明による無機物粒子（b）は、リチウムイオンまたはリチウムとリチウム化して体積が膨張する。

## 【0060】

すなわち、本発明においては、体積膨張が可能な無機物粒子を使用することで、電池駆動中に固体電解質膜内に空隙を発生させることができる。このような空隙の発生によってリチウムイオンまたはリチウムの移動を根本的に制限でき、電池の抵抗が増加することで微小短絡（micro short circuit）なしに電池を退化させることができる。すなわち、本発明の一態様によれば、短絡による安全性の問題を予め根本的に防止することができる。

40

## 【0061】

そのため、本発明による無機物粒子（b）は、電極と直接接触しないように位置する。換言すれば、前記無機物粒子は、固体電解質膜の内部に位置し、電池駆動中に生成されるリチウムデンドライトの成長を根本的に抑制することができる。

## 【0062】

一方、本発明の一態様において、前記無機物粒子は、固体電解質膜の内部で体積が膨張して空隙を発生させるため、密集していることが望ましい。

50

## 【0063】

本発明の具体的な一実施形態において、前記無機物粒子は、リチウム化前に対するリチウム化後の体積膨張率が10～1000%、20～500%、または50～300%であり得る、すなわち、本発明による無機物粒子(b)は、リチウムイオンまたはリチウムとリチウム化する場合、リチウム化した無機物粒子(c)になり、前記リチウム化した無機物粒子(c)は無機物粒子(b)に比べて体積が著しく大きい。

## 【0064】

このとき、リチウム化した無機物粒子(c)は、下記の化学式2のようになり得る。

## 【0065】

[化学式2]



ここで、MはSi、Sn、SiO、SnO、MnO<sub>2</sub>またはこれらのうち二つ以上を含み、x、yはMの酸化数によって決定されるものである。

## 【0066】

本発明の一実施形態において、前記無機物粒子(b)は金属または金属酸化物を含む。具体的には、前記無機物粒子は、Si、Sn、SiO、SnO、MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはこれらのうち二つ以上を含むことができる。

## 【0067】

特に、Siは、リチウム化前に対するリチウム化後の体積膨張率が約300%にも達するという点で、本発明の一態様による課題を解決するのに好適である。

## 【0068】

本発明の具体的な一実施形態において、前記無機物粒子(b)は、前記固体電解質膜100重量%を基準にして1～30重量%、2～20重量%、または5～10重量%で含むことができる。

## 【0069】

本発明の具体的な一実施形態において、前記固体電解質膜は、二つ以上の固体電解質層及び一つ以上の体積膨張層を含み、前記体積膨張層は前記固体電解質層同士の上に配置され、前記イオン伝導性固体電解質材料(a)及び無機物粒子(b)を含むことができる。

## 【0070】

前記無機物粒子は、体積膨張層の全体にかけて均一な分布または不均一な分布で分散し得る。この場合、前記体積膨張層は、高分子材料の自己組織化によって形成される微細パターンを有し得、効果的にリチウムデンドライトの成長抑制機能を果たすとともにイオン伝導度を低下させない。

## 【0071】

本発明の一実施形態において、前記体積膨張層は、無機物粒子が含まれたパターンユニットが体積膨張層内に規則的または不規則的に配列される方式でパターン化した形態であり得る。前記パターンユニットは、無機物粒子のみを含むか又は必要に応じて無機物粒子と固体電解質材料との混合物を含み得る。一方、前記パターンユニットの間に存在し得る無地部は、前記体積膨張層の上下部に積層される固体電解質層に埋め込まれるかまたは別途の固体電解質材料によって充填され得る。

## 【0072】

例えば、前記パターンユニットは、体積膨張層のうち無機物粒子が高濃度で含まれたものであって、例えば、一つのパターンユニット100重量%のうち無機物粒子が50重量%以上、60重量%以上または70重量%以上の濃度で含まれた部分を意味する。前記パターンユニットは、無機物粒子(b)のみを含むかまたは無機物粒子(b)とイオン伝導性固体電解質材料(a)との混合物を含み得る。一方、前記パターンユニットの間に存在し得る無地部は、体積膨張層の上下部に積層される固体電解質層に埋め込まれるか(図5)または別途の固体電解質材料で充填(図4)され得る。本発明の一実施形態において、前記パターンユニットは特別な形状に限定されない。これらの平面形状は線形、円形または四角形の閉曲線形態であり得る。線形パターンの場合、これらが互いに平行であるか

10

20

30

40

50

または交差するように形成され得る。例えば、前記パターンユニットはストライプやドットの平面形状を有し得る。図4は、本発明の一実施形態による固体電解質膜330の断面を概略的に示した図であって、体積膨張層332内に多数のパターン要素（図示せず）が含まれている様子が示されている。本発明の一実施形態において、固体電解質層は、その表面100面積%に対して体積膨張層で被覆される面積が80%未満、70%未満、60%未満または50%未満であることが望ましい。体積膨張層が固体電解質層の表面を過度に被覆するように形成される場合は、かえって体積膨張層によってイオン伝導経路が遮断され、固体電解質膜のイオン伝導特性が低下するおそれがある。体積膨張層の被覆面積が上記の範囲を満足する場合、リチウムデンドライトの成長抑制効果が高く、体積膨張層の形成によるリチウムイオン伝導度の低下が防止できる。ただし、上述した体積膨張層及び固体電解質膜の形状は、例示的なものであり、本発明の構造的な特徴が具現できる形状であれば特に制限なく適用可能である。

10

#### 【0073】

本発明において、前記体積膨張層の厚さは、製造方式によって変わり得、例えば0超過100 $\mu\text{m}$ 以下であり得る。上述したように、固体電解質材料などとの混合物によってパターン化する場合は10nm～100 $\mu\text{m}$ の範囲を有し得、該範囲内で70 $\mu\text{m}$ 以下、50 $\mu\text{m}$ 以下または30 $\mu\text{m}$ 以下で形成され得る。

#### 【0074】

本発明の一実施形態において、前記体積膨張層は、適切な溶媒に抑制物質を投入して抑制物質溶液を製造した後、それを固体電解質層の表面にコーティングすることで形成することができる。このような方式で体積膨張層を導入する場合、体積膨張層の厚さを非常に薄く、例えばナノメートルスケールに薄膜化することができる。また、本発明の一実施形態によれば、前記体積膨張層は、ストライプ状またはドット状になるように前記溶液をコーティングし得るが、この場合はパターンユニットが形成されていない無地部の厚さが非常に薄い。そのため、上下部に積層される固体電解質層によって埋め込まれるため、上下部の固体電解質層同士の離隔発生やそれによる界面抵抗の増加を最小化することができる。図5は、体積膨張層332の無地部が第1固体電解質層333及び第2固体電解質層331によって埋め込まれて充填された様子を概略的に示した図である。このように無機物粒子の組成物を塗布して体積膨張層を形成する場合、前記体積膨張層の厚さは700nm以下、500nm以下、300nm以下、100nm以下または50nm以下で形成され得る。

20

30

#### 【0075】

本発明の具体的な一実施形態において、固体電解質層の表面に無機物粒子の組成物などを直接塗布して体積膨張層を形成する方法の他にも、体積膨張層を別途の離型シートにパターン化して形成した後、パターン化された体積膨張層を固体電解質層に転写する方法、固体電解質層にリソグラフィーを用いてパターン化する方法を適用できる。一方、体積膨張層にパターンを付与する場合、パターン化工程を行った後、 $\text{O}_2$ プラズマやUVオゾン、エッチングなどを通じて無機物粒子をさらに露出させてもよい。

#### 【0076】

また、本発明の具体的な一実施形態において、高分子共重合体の自己組織化方法を適用して達成でき、それを通じてナノメートルレベルの非常に微細なパターンユニット（ミセル（micelle）など）を均一な分布で体積膨張層に整列させることができる。高分子共重合体の自己組織化によって形成された体積膨張層は、無機物粒子及び高分子共重合体を含み、前記無機物粒子が前記高分子共重合体に化学的に結合されている。本明細書において、「化学的に結合されている」とは、前記無機物粒子が前記高分子共重合体とイオン結合、共有結合、配位結合などの化学的方式で結合されていることを意味する。このように高分子共重合体の自己組織化によって体積膨張層を形成する場合は、前記体積膨張層の厚さが1 $\mu\text{m}$ 以下、700nm以下、500nm以下、300nm以下、100nm以下または50nm以下で形成され得る。

40

#### 【0077】

50

一方、本発明の一実施形態による高分子共重合体の自己組織化による抑制物質のパターニングにおいて、前記高分子共重合体は前記抑制物質と化学的結合が可能な官能基を含むものであって、すなわち、前記抑制物質が前記官能基を媒介にして高分子共重合体と結合している。本発明の一実施形態において、前記官能基は酸素又は窒素を含み、例えばエーテル及びアミンのように金属塩と結合可能な官能基及びそのうち選択された１種以上を含むことができる。このような官能基内の酸素または窒素の（－）電荷と金属塩中の金属イオンの（＋）電荷との間に引力が作用することで結合が行われる。

【００７８】

このような高分子共重合体としては、ポリスチレン－ブロック－ポリ（２－ビニルピリジン）共重合体、ポリスチレン－ブロック－ポリ（４－ビニルピリジン）共重合体、ポリ（１，４－イソプレン）－ブロック－ポリスチレン－ブロック－ポリ（２－ビニルピリジン）共重合体、及びポリスチレン－ブロック－ポリ（エチレンオキシド）共重合体などが挙げられるが、上述した官能基を含み、自己組織化によるナノスケールの微細パターンを形成できるものであれば、種類は特に限定されない。

【００７９】

本発明の具体的な一実施形態において、前記体積膨張層は、自己組織化ブロック共重合体によって形成されたミセルが六方稠密構造で整列された形状を有し得る。例えば、ブロック共重合体としてポリスチレン－ブロック－ポリ（４－ビニルピリジン）を使用する場合、自己組織化によってポリスチレンブロック（ＰＳ）を主に含むマトリクスにポリビニルピリジン（ＰＶＰ）ブロックを主に含むミセルが一定の規則に従って配列され、ＰＶＰブロックに結合された無機物粒子はこのようなミセルの配列によって体積膨張層の全面にかけて高い水準の均一な分散状態を確保することができる。前記ミセルは、コア部分及び前記コアの表面を囲んでいるシェル部分からなり得、無機物粒子はコア部分及び／またはシェル部分と結合されている。

【００８０】

図６は、自己組織化ブロック共重合体によって形成された体積膨張層及びそれを含む固体電解質膜の断面を概略的に示した図である。これを参照すると、固体電解質膜４３０において、第１固体電解質層４３３及び第２固体電解質層４３１との間に体積膨張層４３２が介在されている。これによれば、ミセル４３２ａ、特にミセルのうちコア部分は相対的に厚いが、ミセル同士の間は相対的に薄い。または、ミセル同士の間には、工程条件によって、例えばスピンコーティングの速度、ミセル溶液の濃度などによってマトリクスが形成されていないこともある。したがって、体積膨張層が固体電解質層の表面の殆どに被覆される形態で配置されても、マトリクスを通じてリチウムイオンが透過できて固体電解質層のイオン伝導度が適切に維持でき、多少減少しても固体電解質膜として使用するには問題がない。本発明の一実施形態において、Ｏ<sub>2</sub>プラズマやＵＶオゾン処理を通じて体積膨張層の厚さを調節することができる。このようにイオン伝導が可能であると同時にミセルのコアに結合された無機物粒子によってリチウムデンドライトの成長が抑制される。

【００８１】

本発明の具体的な一実施形態において、ミセルの大きさは２０ｎｍ～３００ｎｍであり得、ミセル同士の間隔は１０ｎｍ～５００ｎｍであり得る。

【００８２】

このように本発明による電解質膜は、体積が膨張する無機物粒子を含むことで、負極活物質としてリチウム金属を含む全固体電池に適用される場合、リチウムデンドライトの成長による短絡を効果的に抑制することができる。

【００８３】

前記体積膨張層は、無機物粒子が他の層（例えば、固体電解質層）に比べて高濃度で含まれる。例えば、前記無機物粒子は、体積膨張層１００重量％に対して３０重量％～１００重量％の範囲で含まれ得る。前記無機物粒子の含量は、上記の範囲内で５０重量％以上、８０重量％以上、または９０重量％以上であり得る。前記無機物粒子の含量が多くなると、イオン伝導度の減少幅が少なく、固体電解質膜内で不要な量を最小化することができる。

る。一方、上記の数値範囲内で本発明の一態様による固体電解質膜がリチウムデンドライトの成長を根本的に抑制することができる。

【0084】

本発明の一実施形態において、前記体積膨張層は、前記固体電解質層の表面100面積%に対して90%未満、50%未満、または30%未満で被覆され得る。前記体積膨張層が上記の数値範囲内で被覆されることで、イオン伝導度の減少幅を最小化しながら、本発明の安全性改善効果を最大化することができる。

【0085】

本発明の一実施形態において、体積膨張層の厚さ、無機物粒子の濃度、前記体積膨張層が固体電解質層を被覆する面積などは、固体電解質膜のイオン伝導度を考慮して適切に調節できる。すなわち、前記固体電解質膜に含まれる体積膨張層は、前記固体電解質膜が $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有するように、体積膨張層の厚さ、無機物粒子の濃度、前記体積膨張層が固体電解質層を被覆する面積を適切な範囲に調節することができる。

10

【0086】

(3) 固体電解質膜の構造

本発明の一実施形態において、前記固体電解質膜は無機物粒子を含み、前記無機物粒子は電極と直接的に接触しないように位置する。

【0087】

本発明の一態様による前記固体電解質膜は、二つ以上の固体電解質層及び一つ以上の体積膨張層を含み、前記体積膨張層は前記固体電解質層同士の間配置される。

20

【0088】

例えば、前記固体電解質膜は、第1固体電解質層、体積膨張層及び第2固体電解質層が順次に積層された形態である層状構造を有し得る。または、前記固体電解質膜は、第1、第2及び第3固体電解質層を備え、前記第1固体電解質層と第2固体電解質層との間に第1体積膨張層が配置され、第2固体電解質層と第3固体電解質層との間に第2体積膨張層が配置され得る。すなわち、前記体積膨張層は、体積膨張層に含まれる無機物粒子が正極及び／または負極と直接的に接触しない構造であり得る。それぞれの体積膨張層は、形状や材料の面で互いに独立的なものであり、一方の体積膨張層は他方の体積膨張層と同一であるかまたは相異なり得る。それぞれの固体電解質層は、形状や材料の面で互いに独立的なものであり、それぞれの固体電解質層は互いに同一であるかまたは相異なり得る。

30

【0089】

本発明の一実施形態において、固体電解質膜は下記のような方法で形成することができる。しかし、これらに限定されることはない。

【0090】

まず、第1固体電解質層を用意する。

【0091】

その後、イオン伝導性固体電解質材料を溶媒に投入して高分子溶液を用意し、前記高分子溶液に無機物粒子を投入して体積膨張層形成用組成物を用意する。前記高分子溶液及び組成物には、溶媒中に投入された成分の均一な分散のため、攪拌工程が適用されてもよい。

40

【0092】

一方、本発明において、前記溶媒は、トルエン、テトラヒドロフラン、エチレン、アセトン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド(DMF)から選択された1種以上を含むことができる。

【0093】

次いで、用意した第1固体電解質層上に前記体積膨張層形成用組成物をコーティングした後、第2固体電解質層を積層する。このとき、第1固体電解質層は負極と対面する層であり得る。

【0094】

本発明において、前記固体電解質膜は、体積膨張層が含まれた状態でイオン伝導度が1

50

$\times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上または  $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上である。このとき、前記イオン伝導度は、前記固体電解質膜を含む全固体電池を通常の駆動温度で測定したときの値である。

【0095】

本発明の一実施形態において、前記体積膨張層は、無機物粒子の他に、バインダー樹脂及びイオン伝導性固体電解質材料のうち1種以上をさらに含むことができる。前記バインダー樹脂は、無機物粒子相互間の結合及び体積膨張層と他の固体電解質層との結合を補助する性質を有し、電気化学的に安定的な成分であれば、特に制限なく使用できる。このようなバインダー樹脂の非制限的な例としては、アクリル系高分子、ポリフッ化ビニリデン系高分子、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース（CMC）、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、多様な共重合体などが挙げられる。

【0096】

本発明の一実施形態において、体積膨張層の厚さ、無機物粒子の濃度、体積膨張層が固体電解質層を被覆する面積などは固体電解質膜のイオン伝導度を考慮して適切に調節できる。すなわち、前記固体電解質膜に含まれる体積膨張層は、前記固体電解質膜が  $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有するように、体積膨張層の厚さ、無機物粒子の濃度、体積膨張層が固体電解質層を被覆する面積が適切な範囲に調節され得る。

【0097】

一方、本発明の具体的な一実施形態において、第1固体電解質層及び第2固体電解質層に含まれるイオン伝導性固体電解質の組成は、同一であるかまたは相異なり得る。例えば、第1固体電解質層には酸化物系固体電解質材料が含まれ、第2固体電解質層には硫化物系固体電解質材料が含まれ得る。

【0098】

一実施形態において、前記固体電解質膜は、第1固体電解質層を形成した後、その表面に体積膨張層を形成し、体積膨張層の表面に第2固体電解質層を形成する方式で製造することができる。もし、体積膨張層が二つ以上含まれる場合は、第2固体電解質層の表面に体積膨張層を形成した後、その上に第3固体電解質層を形成する方法で製造できる。本発明の一実施形態において、これ以上の体積膨張層や固体電解質層を含む固体電解質膜を製造する場合は、体積膨張層と固体電解質層の形成方法を繰り返して行えばよい。

【0099】

前記体積膨張層、第1固体電解質層及び第2固体電解質層に含まれる無機物粒子及びイオン伝導性固体電解質材料は、上述した内容を参照できる。

【0100】

このとき、前記体積膨張層は、次のような方式でパターン化することができる。例えば、前記体積膨張層は、第1固体電解質層の表面に凸パターンのパターン層で形成される。その後、前記体積膨張層の表面に第2固体電解質層用スラリーを塗布して、パターン同士の間が無地部（体積膨張層が形成されていない部分）が第2固体電解質で埋め込まれるようにする。例えば、第1固体電解質層の表面に無機物粒子を含む体積膨張層パターン要素が形成される。その後、前記表面が第2固体電解質層で被覆されて固体電解質膜が形成される。本発明の一実施形態において、前記第2固体電解質層は流動性のあるスラリーから形成され得る。該スラリーを前記体積膨張層パターン要素が形成された第1固体電解質層の表面に塗布してパターン要素同士の間が無地部を埋め込むことで、体積膨張層／第1固体電解質層／第2固体電解質層の間に離隔した空いた空間が生じることを防止することができる。

【0101】

または、前記体積膨張層は、第1固体電解質層に表面から所定深さの凹パターンを形成した後、該凹パターンに抑制物質を埋め込む方式（インレイ（inlay）方式）で形成してもよい。その後、前記体積膨張層の表面を第2固体電解質層で被覆して固体電解質膜を収得できる。

## 【0102】

また、本発明の一実施形態において、前記体積膨張層は、高分子共重合体の自己組織化の方法でパターンニングすることができる。前記自己組織化による体積膨張層の製造方法は、ミセル (micelle) が形成されて体積膨張層内に規則的または不規則的に整列される構造を有するものであれば何れも適用可能である。例えば、自己組織化が可能な適切な高分子共重合体を溶媒に投入して高分子溶液を用意し、前記高分子溶液に無機物粒子を投入して無機物粒子形成用混合物を用意する。前記高分子溶液及び混合物には、溶媒中に投入された成分の均一な分散のため、攪拌工程が適用されてもよい。特に、前記混合物を攪拌することで、無機物粒子と高分子共重合体との化学的結合が促進できる。次いで、用意された混合物を用意した固体電解質層の表面に塗布し乾燥して、自己組織化を誘導する。塗布は、例えばスピンコーティング方法を使用し得る。このとき、コーティング速度は約1,000rpm~5,000rpmの範囲に制御され得る。一方、本発明において、前記溶媒はトルエン、テトラヒドロフラン、エチレン、アセトン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド (DMF) から選択された1種以上を含むことができ、例えば六方稠密構造のミセルの配列の面でトルエンを含むことができる。

10

## 【0103】

## (4) 全固体電池

本発明の他の一態様は、上述した固体電解質膜を含む全固体電池を提供する。前記全固体電池は、正極、負極及び固体電解質膜を含み、前記固体電解質膜は上述した固体電解質膜を含む。

20

## 【0104】

図3は、本発明の一実施形態による全固体電池200を概略的に示した図である。前記全固体電池は、正極集電体210の表面に正極活物質層220が形成され、負極240が固体電解質膜230を介して正極と積層されている。前記固体電解質膜230は、第2固体電解質層231、体積膨張層232及び第1固体電解質層233が順次に積層されている。前記負極からはリチウムデンドライト241が垂直方向に成長し得るが、体積膨張層232によって成長を抑制することができる。

## 【0105】

このような構造の全固体電池において、第1固体電解質層は負極と対面し、前記第1固体電解質層の厚さが第2固体電解質層の厚さよりも厚くなり得る。

30

## 【0106】

また、本発明の一実施形態において、負極と対面する固体電解質膜の表面に別途の保護層のような要素をさらに付け加えてもよい。特に、Li金属との直接的な接触による反応を抑制することを目的として、無機固体電解質、LiF、Li<sub>2</sub>Oのような無機物系材料またはPEO系のような有機物系材料を用いた不動態膜が配置され得る。

## 【0107】

本発明の具体的な一実施形態において、

前記固体電解質膜は、第1固体電解質層、第2固体電解質層及び体積膨張層を含み、前記体積膨張層は前記固体電解質層同士の間配置され、

前記体積膨張層は、前記リチウムが挿入可能な無機物粒子 (b) を含み、

40

第1固体電解質層は負極と対面し、

前記第1固体電解質層の厚さが第2固体電解質層の厚さよりも厚い。

## 【0108】

このように負極に近い第1固体電解質層の厚さを負極から遠い第2固体電解質層の厚さに比べて厚くすることで、リチウムデンドライトの成長がより効果的に抑制されて安全性が改善できる。

## 【0109】

本発明において、前記正極及び負極は、集電体及び前記集電体の少なくとも一面に形成された電極活物質層を含み、前記電極活物質層は複数の電極活物質粒子及び固体電解質を含む。また、前記電極は、必要に応じて導電材及びバインダー樹脂のうち一つ以上をさら

50

に含むことができる。また、前記電極は、電極の物理化学的特性の補完や改善を目的として、多様な添加剤をさらに含むことができる。

【0110】

本発明において、負極は、集電体及び前記集電体の表面に形成された負極活物質層を含み、前記負極活物質層はアルカリ金属、アルカリ土類金属、3B族または遷移金属に属する元素を1種以上含むことができる。本発明の具体的な一実施形態において、前記アルカリ金属の非制限的な例としては、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、フランシウム(Fr)からなる群より選択された少なくとも一つの金属が挙げられ、望ましくはリチウムを含む。本発明の具体的な一実施形態において、前記負極は、負極集電体と所定の厚さを有するリチウム金属薄膜とが圧着によって結着して積層されたものであり得る。

10

【0111】

本発明において、正極は、集電体及び前記集電体の少なくとも一面に形成された正極活物質層を含み、前記正極活物質層は正極活物質、固体電解質及び導電材を含む。また、本発明の具体的な一実施形態において、前記正極活物質層はバインダー材料をさらに含むことができる。前記バインダー材料の投入によって正極活物質層と集電体及び／または固体電解質膜との結着力を高めることができ、これと独立的にまたはこれと同時に、正極活物質に含まれた構成成分同士の結着力の改善にも役に立つ。

【0112】

正極の場合、電極活物質は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として使用可能なものであれば制限なく使用できる。例えば、前記正極活物質は、リチウムコバルト酸化物(LiCoO<sub>2</sub>)、リチウムニッケル酸化物(LiNiO<sub>2</sub>)などの層状化合物、または、一つまたはそれ以上の遷移金属で置換された化合物；化学式Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>(xは0~0.33)、LiMnO<sub>3</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LiMnO<sub>2</sub>などのリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物(Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>)；LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、LiV<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>などのバナジウム酸化物；化学式LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>(M=Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、BまたはGa、x=0.01~0.3)で表されるNiサイト型リチウムニッケル酸化物；化学式LiMn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>(M=Co、Ni、Fe、Cr、ZnまたはTa、x=0.01~0.1)またはLi<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>MO<sub>8</sub>(M=Fe、Co、Ni、CuまたはZn)で表されるリチウムマンガン複合酸化物；LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>で表されるスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物；化学式のLiの一部がアルカリ土類金属イオンで置換されたLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>；ジスルフィド化合物；Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>などを含むことができるが、これらに限定されることはない。

20

30

【0113】

本発明において、前記集電体は、金属板などの電気伝導性を有して二次電池分野で公知の集電体を、電極の極性に合わせて適切を使用することができる。また、前記集電体は、一般に3~500μmの厚さで製造される。このような集電体は、当該電池に化学的变化を誘発せず高い導電性を有するものであれば特に制限されなく、例えば、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどを使用でき、このうち正極または負極の極性に応じて適切に選択して使用することができる。

40

【0114】

本発明において、前記導電材は、通常、電極活物質を含む混合物の全体重量を基準にして1~30重量%で添加される。このような導電材は、当該電池に化学的变化を誘発せず導電性を有するものであれば特に制限されなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材から選択された1種または2種以

50



上の混合物を含むことができる。

【0115】

本発明において、前記バインダー樹脂は、活物質と導電材などとの結合、及び集電体に対する結合を補助する成分であれば特に制限されず、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、多様な共重合体などが挙げられる。前記バインダー樹脂は、通常、電極層100重量%に対して1～30重量%、または1～10重量%の範囲で含むことができる。

10

【0116】

一方、本発明において、前記電極活物質層は、必要に応じて酸化安定添加剤、還元安定添加剤、難燃剤、熱安定剤、防曇剤(antifogging agent)などのような添加剤を1種以上含むことができる。

【0117】

本発明において、前記固体電解質は、高分子系固体電解質、酸化物系固体電解質及び硫化物系固体電解質のうち一つ以上をさらに含むことができる。

【0118】

本発明において、前記固体電解質は、正極、負極及び固体電解質膜に対して相異なるものが使用されるか、または、二つ以上の電池素子に対して同じものが使用され得る。例えば、正極の場合、固体電解質として酸化安定性に優れた高分子電解質が使用され得る。また、負極の場合は、固体電解質として還元安定性に優れた高分子電解質が使用され得る。しかし、これらに限定されることはなく、電極で主にリチウムイオンを伝達する役割をするため、イオン伝導度の高い素材、例えば、 $10^{-7} \text{ S/m}$ 以上または $10^{-7} \text{ S/m}$ 以上のものであれば何れも使用可能であり、特定の成分に限定されない。

20

【0119】

本発明において、前記高分子電解質は、それぞれ独立的に、溶媒化したリチウム塩に高分子樹脂が添加されて形成された固体高分子電解質であるか、または、有機溶媒とリチウム塩を含む有機電解液を高分子樹脂に含有させた高分子ゲル電解質であり得る。

【0120】

本発明において、前記高分子電解質は、固体電解質膜についての説明を参照できる。

30

【0121】

また、本発明は、上述した構造を有する二次電池を提供する。また、本発明は、前記二次電池を単位電池として含む電池モジュール、前記電池モジュールを含む電池パック、及び前記電池パックを電源として含むデバイスを提供する。このとき、前記デバイスの具体的な例としては、電気モーターによって動力を受けて駆動するパワーツール；電気自動車(Electric Vehicle: EV)、ハイブリッド電気自動車(Hybrid Electric Vehicle: HEV)、プラグインハイブリッド電気自動車(Plug-in Hybrid Electric Vehicle: PHEV)などを含む電気車；電気自転車(E-bike)、電気スクーター(E-scooter)を含む電気二輪車；電気ゴルフカート；電力システムなどが挙げられるが、これらに限定されることはない。

40

【0122】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳しく説明するが、下記の実施例は本発明を例示するためのものであって、本発明の範疇がこれらに限定されることはない。

【0123】

実施例1

1. 固体電解質膜の製造

(1) 第1固体電解質層及び第2固体電解質層の製造

溶媒としてのアセトニトリル(AN)にポリエチレンオキシド(PEO、 $M_w = 4$ 、

50

000, 000 g/mol) を溶かして 4 wt% の高分子溶液を用意した。このとき、リチウム塩として LiTFSI を  $[EO] / [Li^+] = 18 / 1$  (モル比) になるように一緒に投入した。前記高分子溶液を PEO 及びリチウム塩が十分に溶けるように 70℃で一晩攪拌した。次いで、開始剤及び硬化剤を含む添加剤溶液を用意した。硬化剤としてはポリエチレングリコールジアクリレート (PEGDA、 $M_w = 575$ )、開始剤としては過酸化ベンゾイル (BPO) を使用したが、PEGDA は PEO 対比 20 wt%、BPO は PEGDA の 1 wt% の量になるようにし、溶媒としてはアセトニトリルを使用した。前記添加剤溶液を投入された成分がよく混合されるように約 1 時間攪拌した。その後、前記添加剤溶液を前記高分子溶液に添加し、二つの溶液を十分に混合した。混合した溶液を離型フィルムにドクターブレードを用いて塗布及びコーティングした。コーティングギャップは 800  $\mu\text{m}$ 、コーティング速度は 20 mm/分にした。前記溶液がコーティングされた離型フィルムをガラス板に移し、水平を維持しながら常温条件で一晩乾燥し、100℃で 12 時間真空乾燥した。このような方式で第 1 固体電解質層及び第 2 固体電解質層を収得した。収得された第 1 固体電解質層及び第 2 固体電解質層の厚さは約 50  $\mu\text{m}$  であった。

【0124】

## (2) 体積膨張層の製造

無機物粒子として Si (シグマアルドリッチ社製、 $< 100 \text{ nm}$ ) を N-メチルピロリドン (NMP) 溶媒に 1 wt% の濃度で超音波処理 (sonication) で分散させて無機物粒子分散液を用意した。用意した分散液を第 1 固体電解質層対比 1 wt% でスピンコーティングし、第 1 固体電解質層上に体積膨張層を形成した。

【0125】

## (3) 多層構造固体電解質膜の構造

体積膨張層がコーティングされた第 1 固体電解質層及び用意した第 2 固体電解質層を重ね、ロール間隔を 100  $\mu\text{m}$  に調節して 60℃でカレンダーリングした。このとき、第 1 固体電解質層と第 2 固体電解質層との間に体積膨張層を配置させた。このような方式で第 1 固体電解質層、体積膨張層及び第 2 固体電解質層が順次に積層された固体電解質膜を収得した。収得された固体電解質膜の厚さは約 100  $\mu\text{m}$  であった。

【0126】

## 2. 正極の製造

電極活物質としての NCM811 ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ )、導電材としての VGCF (気相法炭素繊維 (vapor grown carbon fiber)) 及び高分子系固体電解質 (PEO + LiTFSI、18:1 モル比) を 80:3:17 の重量比で混合し、アセトニトリルに投入して攪拌して電極スラリーを製造した。これを厚さ 20  $\mu\text{m}$  のアルミニウム集電体にドクターブレードを用いて塗布し、その結果物を 120℃で 4 時間真空乾燥した。その後、前記真空乾燥の結果物をロールプレスを用いて圧延工程を行って、2 mAh/cm<sup>2</sup> の電極ローディング、電極層の厚さが 48  $\mu\text{m}$ 、気孔度が 22% である電極を収得した。

【0127】

## 3. 電池の製造

製造された正極を 1.4875 cm<sup>2</sup> の円形に打ち抜いて用意した。1.7671 cm<sup>2</sup> の円形で切断したリチウム金属薄膜を負極として用意した。二つの電極の間に製造された固体電解質膜を介在させてコイン型ハーフセルを製造した。このとき、体積膨張層がコーティングされていない第 1 固体電解質層の面が負極と対面するように製造した。

【0128】

## 実施例 2

用意した分散液を第 1 固体電解質層対比 5 wt% でスピンコーティングして第 1 固体電解質層上に体積膨張層を形成したことを除き、実施例 1 と同じ方法で固体電解質膜を製造した。

【0129】

### 実施例 3

体積膨張層を次のような方法で製造したことを除き、実施例 1 と同じ方法で固体電解質膜を製造した。具体的には、無機物粒子として Si (シグマアルドリッチ社製、 $<100\text{ nm}$ ) を、NMP 溶媒に  $0.5\text{ wt\%}$  の PEO + LiTFSI を  $[\text{EO}] / [\text{Li}^+] = 18 / 1$  (モル比) で追加した NMP 溶液に、 $5\text{ wt\%}$  の濃度で超音波処理を通じて分散させて無機物粒子分散液を用意した。用意した分散液を第 1 固体電解質層対比  $1\text{ wt\%}$  でスピンコーティングし、第 1 固体電解質層上に体積膨張層を形成した。

【0130】

### 実施例 4

体積膨張層を次のような方法で製造したことを除き、実施例 1 と同じ方法で固体電解質膜を製造した。具体的には、無機物粒子として Si (シグマアルドリッチ社製、 $<100\text{ nm}$ ) の代わりに  $\text{SnO}_2$  (シグマアルドリッチ社製、 $<100\text{ nm}$ ) を使用し、該無機物粒子が含まれた分散液を第 1 固体電解質層対比  $5\text{ wt\%}$  でスピンコーティングして第 1 固体電解質層上に体積膨張層を形成した。

【0131】

### 実施例 5

第 1 固体電解質層の厚さが  $30\text{ }\mu\text{m}$ 、第 2 固体電解質層の厚さが  $70\text{ }\mu\text{m}$  になるように製造し、無機物粒子が含まれた分散液を第 1 固体電解質層対比  $5\text{ wt\%}$  でスピンコーティングして第 1 固体電解質層上に体積膨張層を形成したことを除いて、実施例 1 と同様に固体電解質膜を製造した。すなわち、実施例 5 は負極と近い第 1 固体電解質層の厚さが負極から相対的に遠い第 2 固体電解質層の厚さよりも薄い場合である。

【0132】

### 実施例 6

第 1 固体電解質層の厚さが  $70\text{ }\mu\text{m}$ 、第 2 固体電解質層の厚さが  $30\text{ }\mu\text{m}$  になるように製造し、無機物粒子が含まれた分散液を第 1 固体電解質層対比  $5\text{ wt\%}$  でスピンコーティングして第 1 固体電解質層上に体積膨張層を形成したことを除いて、実施例 1 と同様に固体電解質膜を製造した。すなわち、実施例 6 は負極と近い第 1 固体電解質層の厚さが負極から相対的に遠い第 2 固体電解質層の厚さよりも厚い場合である。

【0133】

### 実施例 7

#### (1) 第 1 固体電解質層及び第 2 固体電解質層の製造

溶媒としてのアセトニトリル (AN) にポリエチレンオキサイド (PEO、 $M_w = 4,000, 000\text{ g/mol}$ ) を溶かして  $4\text{ wt\%}$  の高分子溶液を用意した。このとき、リチウム塩として LiTFSI を  $[\text{EO}] / [\text{Li}^+] = 18 / 1$  (モル比) になるように一緒に投入した。前記高分子溶液を PEO 及びリチウム塩が十分に溶けるように  $70^\circ\text{C}$  で一晩攪拌した。次いで、開始剤及び硬化剤を含む添加剤溶液を用意した。硬化剤としては PEGDA ( $M_w = 575$ )、開始剤としては BPO を使用したが、PEGDA は PEO 対比  $20\text{ wt\%}$ 、BPO は PEGDA の  $1\text{ wt\%}$  の量になるようにし、溶媒としてはアセトニトリルを使用した。前記添加剤溶液を投入された成分がよく混合されるように約 1 時間攪拌した。その後、前記添加剤溶液を前記高分子溶液に添加し、二つの溶液を十分に混合した。混合した溶液を離型フィルムにドクターブレードを用いて塗布及びコーティングした。コーティングギャップは  $800\text{ }\mu\text{m}$ 、コーティング速度は  $20\text{ mm/分}$  にした。前記溶液がコーティングされた離型フィルムをガラス板に移し、水平を維持しながら常温条件で一晩乾燥し、 $100^\circ\text{C}$  で 12 時間真空乾燥した。このような方式で第 1 固体電解質層及び第 2 固体電解質層を収得した。収得された第 1 固体電解質層及び第 2 固体電解質層の厚さは約  $50\text{ }\mu\text{m}$  であった。

【0134】

#### (2) 体積膨張層の製造

ポリスチレン-ブロッカーポリ (4-ビニルピリジン) (S4VP、 $P_{S\ Mn} 41.5\text{ kg/mol}$ 、 $P_{4VP\ Mn} 17.5\text{ kg/mol}$ ) を  $0.5\text{ wt\%}$  の濃度でトルエ

10

20

30

40

50

ンに常温で一日間攪拌した。この溶液に、無機物粒子としてS i（シグマアルドリッチ社製、 $<100\text{ nm}$ ）を固体電解質層の総含量100重量部対比1wt%の濃度で添加した後、6時間攪拌することで、S4VPミセル内にS i粒子を結合させた。該溶液を収得された第1固体電解質層上に3,000rpmの速度でスピンコーティングし、単一層のS4VPミセルを自己組織化を通じてパターン化した。このとき、ミセルの大きさは40nmであり、ミセル同士の間隔は約70nmであった。

【0135】

### （3）多層構造固体電解質膜の製造

体積膨張層がコーティングされた第1固体電解質層及び用意した第2固体電解質層を重ね、ロール間隔を100 $\mu\text{m}$ に調節して60℃でカレンダーリングした。このとき、第1固体電解質層と第2固体電解質層との間に体積膨張層を配置させた。このような方式で第1固体電解質層、体積膨張層及び第2固体電解質層が順次に積層された固体電解質膜を収得した。収得された固体電解質膜の厚さは約100 $\mu\text{m}$ であった。このとき、体積膨張層の厚さは100nmであった。

【0136】

### 実施例8

固体電解質膜を製造するとき、無機物粒子を固体電解質層の総含量100重量部対比2重量%で添加したことを除き、実施例7と同じ方法で固体電解質膜を製造した。このとき、ミセルの大きさは50nmであり、ミセル同士の間隔は約70nmであった。

【0137】

### 実施例9

体積膨張層を製造するとき、S i粒子の代わりにS n O<sub>2</sub>（シグマアルドリッチ社製、 $<100\text{ nm}$ ）を使用したことを除き、実施例1と同じ方法で固体電解質膜を製造した。このとき、ミセルの大きさは40nmであり、ミセル同士の間隔は約70nmであった。

【0138】

### 比較例1

無機物粒子を含む体積膨張層を備えないことを除き、実施例1と同じ方法で固体電解質膜を製造した。

【0139】

実施例1～9及び比較例1の結果を下記の表1に示した。

【0140】

### 評価実験

#### 固体電解質膜のイオン伝導度の測定

それぞれの実施例及び比較例で収得した固体電解質膜を大きさ1.7671cm<sup>2</sup>の円形に打ち抜き、それを二枚のステンレス鋼の間に配置してコインセルを製作した。分析装置（VMP3、バイオロジック社製）を使用して60℃、振幅10mV及びスキャンレンジ500kHz～0.1MHzの条件で電気化学的インピーダンスを測定し、それに基づいてイオン伝導度を計算した。

【0141】

#### 初期放電容量の評価

製造された電池を60℃の条件で充放電を行い、初期放電容量を測定した。

【0142】

充電条件：CC（定電流）／CV（定電圧）（4.0V、0.05C－レート、0.005Cで電流カットオフ）

放電条件：CC（定電流）（3V、0.05C－レート）

【0143】

初期放電容量を評価した後、0.05C－レートで充放電を行って寿命を評価するため、リチウムデンドライトの形成時点を確認した。

【0144】

10

20

30

40

50

【表 1】

|      | イオン伝導度<br>(S/cm、60℃) | 初期放電容量<br>(mAh/g、4.15V) | 短絡発生時点<br>(サイクル) |
|------|----------------------|-------------------------|------------------|
| 実施例1 | $1 \times 10^{-4}$   | 119                     | 9                |
| 実施例2 | $9 \times 10^{-5}$   | 117                     | 8                |
| 実施例3 | $9 \times 10^{-5}$   | 118                     | 8                |
| 実施例4 | $9 \times 10^{-5}$   | 114                     | 11               |
| 実施例5 | $9 \times 10^{-5}$   | 116                     | 5                |
| 実施例6 | $9 \times 10^{-5}$   | 115                     | 14               |
| 実施例7 | $1 \times 10^{-4}$   | 121                     | 8                |
| 実施例8 | $9 \times 10^{-5}$   | 120                     | 7                |
| 実施例9 | $1 \times 10^{-4}$   | 119                     | 10               |
| 比較例1 | $1 \times 10^{-4}$   | 120                     | 17               |

## 【0145】

表1から、同一電極を用い、異なる固体電解質膜を用いた場合、短絡発生時点が相違することが分かる。比較例1の電池は、17サイクルにリチウムデンドライトによって微小短絡が発生し、追加的な駆動の際には発火または爆発などの危険性がある。一方、実施例の場合、リチウムデンドライトが正極に接して微小短絡が発生することなく、固体電解質内の体積膨張物質と接触することで、性能退化によって以後生じ得る問題を予め遮断した。また、体積膨張物質の位置とリチウムデンドライト成長方向との距離を調節することで、電池駆動時間を調節することができる。

## 【符号の説明】

## 【0146】

10：全固体電池、11：集電体、12：正極活物質層、13：固体電解質層、14：負極（リチウム金属）、14a：デンドライト

130：固体電解質膜、133：第1固体電解質層、132：体積膨張層、131：第2固体電解質層

200：全固体電池、210：集電体、220：正極活物質層、233：第1固体電解質層、232：体積膨張層、231：第2固体電解質層、240：負極（リチウム金属）、241：デンドライト

330：固体電解質膜、333：第1固体電解質層、332：体積膨張層、331：第2固体電解質層

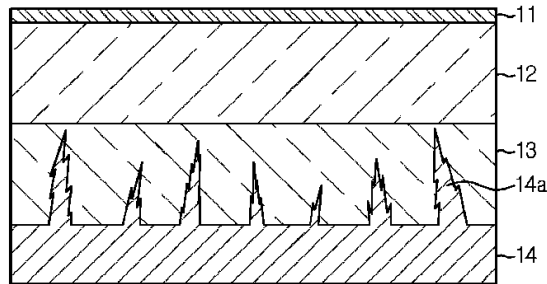
430：固体電解質膜、433：第1固体電解質層、431：第2固体電解質層、432：体積膨張層、432a：ミセル

500：全固体電池、510：集電体、520：正極活物質層、533：第1固体電解質層、532：体積膨張層、531：第2固体電解質層、534：無機物粒子（b）、535：リチウムまたはリチウムイオンとリチウム化した無機物粒子、540：負極（リチウム金属）

【図面】

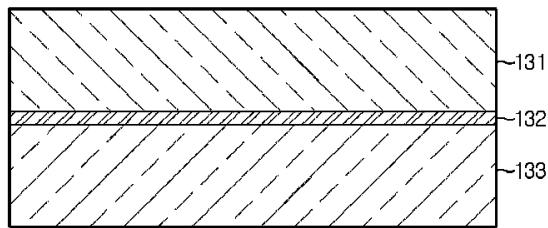
【図 1】

[도1]  
10



【図 2】

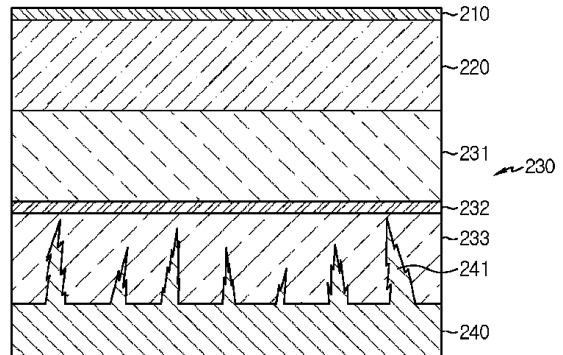
[도2]  
130



10

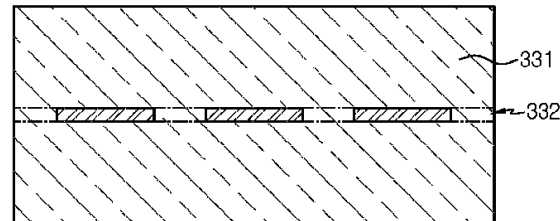
【図 3】

[도3]  
200



【図 4】

[도4]  
330



20

30

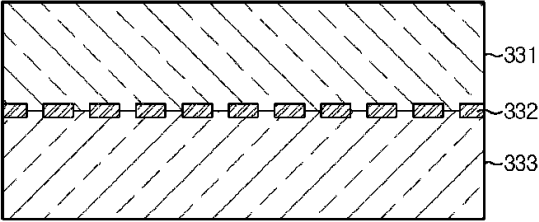
40

50

【図 5】

[図5]

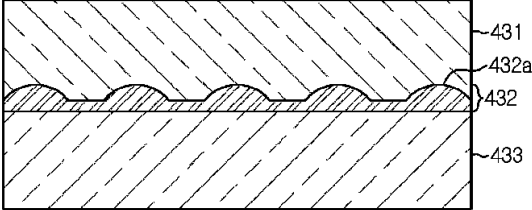
330



【図 6】

[図6]

430

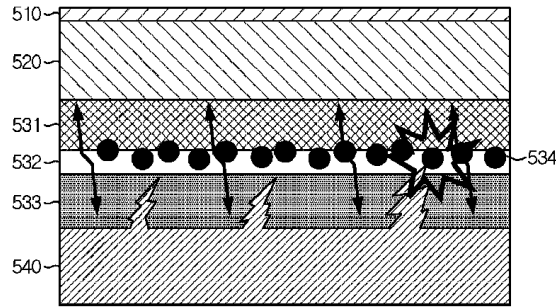


10

【図 7】

[図7]

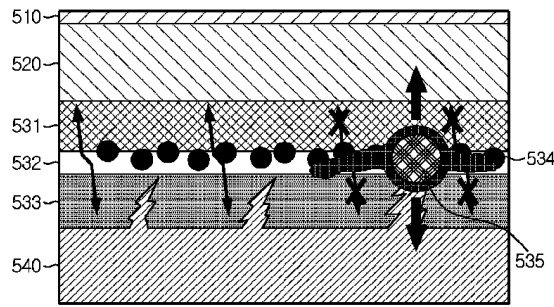
500



【図 8】

[図8]

500



20

30

40

50

## フロントページの続き

## (33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

ソング・ムンジーロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

## (72)発明者 ウン・ビ・キム

大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソング・ムンジーロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

## (72)発明者 ジーフン・リュ

大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソング・ムンジーロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

## (72)発明者 スクーウ・イ

大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソング・ムンジーロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 山本 佳

## (56)参考文献 特開２０２０－０８７５２４（ＪＰ，Ａ）

特開２０１９－２１２４３１（ＪＰ，Ａ）

特開２０１７－２２４５３６（ＪＰ，Ａ）

特開２０１７－０５４７６１（ＪＰ，Ａ）

国際公開第２０１８／１８３７７１（ＷＯ，Ａ１）

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 10/05 - 10/0587

H01M 10/36 - 10/39

H01B 1/06