(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 6 월 6 일 (06.06.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/117675 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 10/0585 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/019040

(22) 국제출원일: 2023 년 11 월 23 일 (23.11.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0163396 2022 년 11 월 29 일 (29.11.2022) KR

(71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (**SAMSUNG SDI CO., LTD.**) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: **오승현 (OH, Seunghyun)**; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). **안선혁 (AN, Seonhyeok)**; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). **정미정 (JUNG, Mijung)**; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM)**; 06234 서울특별시 강남구 논현로 85길 70, 13층, Seoul (KR).

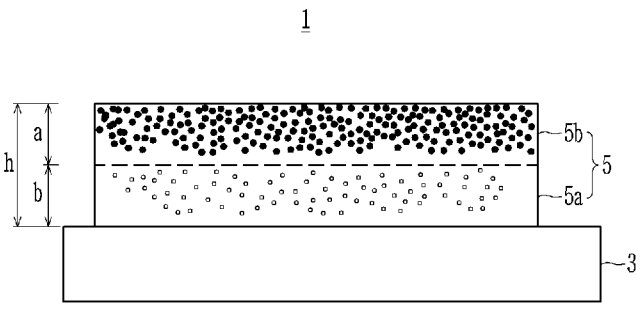
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) **Title:** ALL SOLID-STATE BATTERY

(54) **발명의 명칭:** 전고체 전지



(57) **Abstract:** The present invention relates to an all solid-state battery comprising: a negative electrode; an electrolyte layer; and a positive electrode including a positive electrode layer and a current collector supporting the positive electrode layer, wherein the positive electrode layer includes a first area adjacent to the electrolyte layer and a second area adjacent to the positive electrode current collector, the first area includes first solid-state electrolyte particles, the second area includes second solid-state electrolyte particles, and the average diameter of the first solid-state electrolyte particles is greater than that of the second solid-state electrolyte particles.

(57) **요약서:** 전고체 전지에 관한 것으로서, 상기 전고체 전지는 음극, 전해질층, 및 양극층 및 상기 양극층을 지지하는 전류 집전체를 포함하는 양극을 포함하는 전고체 전지로서, 상기 양극층은 상기 전해질층과 접하는 제1 영역 및 상기 양극 집전체와 접하는 제2 영역을 포함하고, 상기 제1 영역은 제1 고체 전해질 입자를 포함하고, 상기 제2 영역은 제2 고체 전해질 입자를 포함하고, 상기 제1 고체 전해질 입자의 평균 입경이 상기 제2 고체 전해질 입자의 평균 입경보다 큰 것이다.

WO 2024/117675 A1

명세서

발명의 명칭: 전고체 전지

기술분야

[1] 전고체 전지에 관한 것이다.

배경기술

[2] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량이면서도 상대적으로 고용량인 이차 전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차 전지는 경량이고 에너지 밀도가 높기 때문에 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차 전지의 성능 향상을 위한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다.

[3] 리튬 이차 전지 중, 전고체 전지는 모든 물질들이 고체로 구성된 전지로서, 특히 고체 전해질을 사용하는 전지를 말한다. 이러한 전고체 전지는 전해액 누출 위험이 없어 안전성이 우수하며, 박형의 전지 제작이 용이하다는 장점이 있다.

[4] 이러한 전고체 전지는 양극 또는 음극과, 고체 전해질간의 물리적 접촉을 통하여 이온 수송이 발생되므로, 양극 또는 음극과 고체 전해질간의 접촉 면적이 중요하다. 이러한 접촉 면적을 증가시키기 위하여, 고체 전해질 입경을 감소시키는 방안이 연구되었으나, 이 경우 계면 저항이 증가되어, 전지의 급속 충방전 성능이 저하되는 문제가 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[5] 일 구현예는 급속 충방전 성능 및 용량이 우수한 전고체 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[6] 일 구현예는 음극; 전해질층; 및 양극층 및 상기 양극층을 지지하는 전류 집전체를 포함하는 양극을 포함하는 전고체 전지로서, 상기 양극층은 상기 전해질층과 접하는 제1 영역 및 상기 양극 집전체와 접하는 제2 영역을 포함하고, 상기 제1 영역은 제1 고체 전해질 입자를 포함하고, 상기 제2 영역은 제2 고체 전해질 입자를 포함하고, 상기 제1 고체 전해질 입자의 평균 입경이 상기 제2 고체 전해질 입자의 평균 입경보다 큰 것인 전고체 전지를 제공한다.

[7] 상기 제2 고체 전해질 입자의 평균 입경과 상기 제1 고체 전해질 입자의 평균 입경의 비는 1:1.1 내지 1:40일 수 있다.

[8] 상기 양극층은 상기 제1 영역 및 상기 제2 영역으로 이루어질 수 있다.

[9] 상기 제1 영역은, 상기 양극층 전체 두께에 대하여, 70% 이하의 두께에 해당할 수 있다. 또한, 상기 제2 영역은, 상기 양극층 전체 두께에 대하여, 30% 이상의 두께에 해당할 수 있다.

[10] 상기 제1 고체 전해질 입자는 고체 전해질 대립 입자와 고체 전해질 소립 입자를 포함하고, 상기 제2 고체 전해질 입자는 고체 전해질 소립 입자를 포함할 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 제1 고체 전해질 입자는 고체 전해질 대립 입자와 고체 전해질 소립 입자이고, 상기 제2 고체 전해질 입자는 고체 전해질 소립 입자이다.

[11] 상기 고체 전해질 소립 입자와 상기 고체 전해질 대립 입자의 평균 입경비는 1:1.5 내지 1: 40일 수 있다.

[12] 상기 고체 전해질 대립 입자의 평균 입경은 1㎛ 내지 20㎛일 수 있다. 상기 고체 전해질 소립 입자의 평균 입경은 0.1㎛ 내지 5㎛일 수 있다.

[13] 상기 제1 영역 및 상기 제2 영역의 두께비는 70 : 30 내지 30 : 70 일 수 있다.

[14] 상기 양극층은 상기 제1 영역 및 상기 제2 영역 사이의 제3 영역을 포함할 수 있다. 상기 제3 영역은 제3 고체 전해질 입자를 포함하고, 상기 제3 고체 전해질 입자는 상기 제2 영역과 접하는 제2 표면으로부터 상기 제1 영역과 접하는 제1 표면 방향으로 평균 입경이 증가하는 구배를 갖는 것일 수 있다. 이때, 상기 제1 영역은, 상기 양극층 전체 두께, 100%에 대하여, 56% 이하, 24% 이상의 두께에 해당하고, 상기 제2 영역은, 상기 양극층 전체 두께, 100%에 대하여, 24% 이상, 56% 이하 두께에 해당하는 것일 수 있다. 또한, 상기 제3 영역은, 상기 양극층 전체 두께에 대하여 20% 내지 50%에 해당하는 것일 수 있다.

[15] 상기 제2 표면의 제3 고체 전해질 입자의 평균 입경은 0.1㎛ 내지 5㎛이고, 상기 제1 표면의 제3 고체 전해질 입자의 평균 입경은 1㎛ 내지 20㎛일 수 있다.

[16] 상기 제2 영역의 제2 고체 전해질 입자의 입경에 대한 제1 영역의 제1 고체 전해질 입자의 입경비가 1.1/1 이상, 5/1 미만이고, 상기 제2 영역과 접하는 제2 표면을 0%로 하고, 상기 제1 영역과 접하는 제1 표면을 100%로 하면, 상기 제3 영역에서, 상기 양극층의 제2 표면으로부터 제1 표면으로의, 두께 방향으로 10% 증가하는 위치에서, 제3 고체 전해질의 평균 입경은 1% 내지 40%씩 증가할 수 있다.

[17] 다른 일 구현예에 따르면, 상기 제2 영역의 제2 고체 전해질 입자의 입경에 대한 제1 영역의 제1 고체 전해질 입자의 입경비가 5/1 이상, 40/1 이하이고, 상기 제2 영역과 접하는 제2 표면을 0%로 하고, 상기 제1 영역과 접하는 제1 표면을 100%로 하면, 상기 제3 영역에서, 상기 양극층의 제2 표면으로부터 제1 표면으로의, 두께 방향으로 10% 증가하는 위치에서, 제3 고체 전해질의 평균 입경은 40% 내지 390%씩 증가할 수 있다.

[18] 상기 제3 영역은 두께 방향으로 2개 내지 5개의 구역으로 나뉘며, 각 구역마다 제3 고체 전해질 입자의 평균 입경이 서로 상이한 것일 수 있다.

[19] 상기 제3 영역은 두께 방향으로 2개 내지 5개의 구역으로 나뉘며, 상기 제1 영역과 접하는 구역이 제1 구역, 상기 제2 영역과 접하는 구역을 n 구역이고, 상기 n 구역에서, 상기 제1 구역 방향으로 제3 고체 전해일 입자의 평균 입경이 증가할 수 있다.

발명의 효과

[20] 일 구현예에 따른 전고체 전지는 전지의 급속 충방전 성능 및 용량을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[21] 도 1은 일 구현예에 따른 전고체 전지의 양극을 개략적으로 나타낸 단면도.

[22] 도 2는 다른 일 구현예에 따른 전고체 전지의 양극을 개략적으로 나타낸 단면도.

[23] 도 3은 일 구현예에 따른 전고체 전지를 개략적으로 나타낸 단면도.

[24] 도 4는 다른 일 구현예에 따른 전고체 전지를 개략적으로 나타낸 단면도.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[25] 이하, 본 발명의 구현예를 상세하게 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로서, 이에 의해 본 발명이 제한되지 않으며, 본 발명은 후술한 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[26] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[27] 본 발명에 있어서 "입자 크기", "입경"은, 평균 입경일 수 있다. 또한, 상기 평균 입경은 입경 분포 곡선(cumulative size-distribution curve)에서 체적 누적량의 50% 기준에서의 평균 입경(D50)으로 정의할 수 있다. 상기 입경은 예를 들어 주사전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM), 전계 방사형 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 등을 이용한 전자 현미경 관찰이나, 또는 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 레이저 회절법에 의해 측정 시, 보다 구체적으로는, 측정하고자 하는 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입경 측정 장치(예를 들어, Microtrac社 MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 60 W의 출력으로 조사한 후, 측정장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입경(D50)을 산출할 수 있다.

[28] 일 구현예에 따른 전고체 전지는 음극, 전해질층 및 양극을 포함하며, 상기 양극은 양극층 및 상기 양극층을 지지하는 전류 집전체를 포함하며, 상기 양극층은 상기 전해질층과 접하는 제1 영역 및 상기 양극 집전체와 접하는 제2 영역을 포함한다. 일 구현예에서, 상기 제1 영역은 상기 제1 고체 전해질 입자를 포함하고, 상기 제2 영역은 제2 고체 전해질 입자를 포함하고, 상기 제1 고체 전해질 입자의 평균 입경이 상기 제2 고체 전해질 입자의 평균 입경보다 큰 것일 수 있다.

[29] 상기 전고체 전지는 전고체 이차 전지, 또는 전고체 리튬 이차 전지라고 표현할 수도 있다.

[30] 상기 제2 고체 전해질 입자의 평균 입경과 상기 제1 고체 전해질 입자의 평균 입경의 비는 1: 1.1 내지 40, 1:1.1 내지 20, 1:1.5 내지 10, 1:1.5 내지 5, 1:2 내지 4일 수 있다.

[31] 이와 같이, 전해질층과 인접하는 제1 영역에는 평균 입경이 큰 제1 고체 전해질 입자를 포함시켜, 리튬 이온 전도도를 증가시켜 급속 충방전 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 전류 집전체와 인접한 제2 영역에는 평균 입경이 작은 제2 고체 전해질 입자를 포함시켜, 양극 활물질과 접촉 면적을 증가시킬 수 있어, 용량을 증가시킬 수 있다. 또한, 전류 집전체와 인접한 제2 영역에 평균 입경이 작은 제2 고체 전해질 입자가 포함되므로, 이온 수송 통로가 증가될 수 있다.

[32] 이와 같이, 양극층 위치에 따라 평균 입경이 상이한 고체 전해질 입자를 사용함에 따른 효과는, 제2 고체 전해질 입자의 평균 입경에 대한 상기 제1 고체 전해질 입자의 평균 입경의 비가 상기 범위에 포함되는 경우, 보다 효과적으로 얻을 수 있다.

[33] 일 구현예에 따른 양극은 상기 양극층이 상기 제1 영역 및 상기 제2 영역으로 이루어진 것일 수 있다. 즉, 양극층이 두 영역으로 구별될 수 있다. 이러한 양극을 도 1을 참고하여 설명하면, 양극(1)은 전류 집전체(3) 및 양극층(5)을 포함하며, 전해질층과 인접하는, 즉 전류 집전체와 인접하지 않은 제1 영역(5a) 및 상기 전류 집전체(3)와 인접한 제2 영역(5b)을 포함한다. 또한, 상기 제1 영역(5a)에 포함된 제1 고체 전해질 입자의 평균 입경이 제2 영역(5b)에 포함된 제2 고체 전해질 입자의 평균 입경보다 클 수 있다. 도 1의 제1 영역(5a) 및 제2 영역(5b)에 제1 및 제2 고체 전해질 입자만 나타내었고, 고체 전해질 입자 이외는 생략하였다.

[34] 일 구현예에서, 상기 제1 영역은 상기 양극층의 전체 두께에 대하여 70% 이하에 해당하는 영역을 나타내는 것으로서, 즉 도 1에 나타낸 a가 양극층 전체 두께(h)에 대하여 70% 이하에 해당하는 영역을 나타내는 것이다. 또한, 상기 제2 영역은 상기 양극층의 전체 두께에 대하여 30% 이상에 해당하는 영역을 나타내는 것으로서, 즉 도 1에 나타낸 b가 양극층 전체 두께(h)에 대하여 30% 이상에 해당하는 영역을 나타내는 것이다.

[35] 이와 같이, 상기 양극층이 상기 제1 영역 및 상기 제2 영역으로 구성된 경우, 상기 제1 고체 전해질 입자는 고체 전해질 대립 입자와 고체 전해질 소립 입자를 포함하고, 상기 제2 고체 전해질 입자는 고체 전해질 소립 입자를 포함할 수 있다. 이에 대하여 보다 자세하게 설명하면, 상기 제1 영역의 제1 고체 전해질 입자는 입경 크기가 서로 상이한, 즉 고체 전해질 대립 입자와 고체 전해질 소립 입자를 포함하고, 상기 제2 영역의 제2 고체 전해질 입자는 실질적으로 균일한 크기를 갖는 입자, 즉 소립 입자만을 포함할 수 있다.

[36] 이때, 상기 고체 전해질 소립 입자와 상기 고체 전해질 대립 입자의 평균 입경비는 1:1.5 내지 1:40일 수 있고, 1: 1.5 내지 1 : 20 , 1 :1.5 내지 1 : 10, 1 : 2 내지 1 : 5, 1 : 2 내지 1:4 일 수 있다.

[37] 제1 영역이 대립 입자와 소립 입자를 포함하는 경우, 대립 입자만을 포함하는 경우에 비하여, 고체 전해질의 표면적을 더욱 증가시킬 수 있다. 특히, 제1 고체 전해질 입자가 상기 평균 입경비를 갖는 고체 전해질 대립 입자와 고체 전해질

소립 입자를 포함하는 경우, 활물질과 고체전해질 간 연결 수를 더욱 증가시킬 수 있다.

[38] 일 구현예에서, 상기 고체 전해질 대립 입자의 평균 입경은 1㎛ 내지 20㎛일 수 있고, 1㎛ 내지 10㎛, 1.5㎛ 내지 10㎛, 2㎛ 내지 5㎛일 수도 있다. 또한, 상기 고체 전해질 소립 입자의 평균 입경은 0.1㎛ 내지 5㎛일 수 있고, 0.5㎛ 내지 4㎛, 0.5㎛ 내지 3㎛일 수도 있다. 고체 전해질 대립 입자의 평균 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 입계 저항을 보다 감소시킬 수 있어, 전도도를 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 고체 전해질 소립 입자의 평균 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 양극 극판의 공극률 감소의 장점이 있을 수 있다.

[39] 상기 제1 영역 및 상기 제2 영역의 두께비는 70 : 30 내지 30 : 70일 수도 있다. 상기 제1 영역 및 상기 제2 영역의 두께비가 상기 범위에 해당되는 경우, 양극의 이온 저항을 보다 감소시킬 수 있다.

[40] 제1 영역과 제2 영역을 포함하는 양극층은 전류 집전체에 제2 고체 전해질 입자를 포함하는 양극층 제2 조성물을 도포하고 건조하고, 제1 고체 전해질 입자를 도포하고 건조하여 형성할 수 있다.

[41] 다른 일 구현예에 따르면, 상기 양극층은 상기 제1 영역 및 상기 제2 영역 사이에 제3 영역을 더욱 포함할 수도 있다. 이 구조는 도 2에 나타낸 것과 같이, 양극(1')은 전류 집전체(3') 및 양극층(5')을 포함하며, 전해질층과 인접하는, 즉 전류 집전체(3')와 인접하지 않은 제1 영역(5a') 및 상기 전류 집전체(3')와 인접한 제2 영역(5b')을 포함하고, 상기 제1 영역(5a') 및 상기 제2 영역(5b') 사이에 위치하는 제3 영역(5c')을 포함한다.

[42] 양극층이 제3 영역을 더욱 포함하는 경우, 제3 영역은 상기 양극층 전체 두께에 대하여 20% 내지 50%의 두께에 해당할 수 있다.

[43] 이때, 제1 영역은 상기 양극층 전체 두께, 100%에 대하여, 56% 이하, 24% 이상의 두께에 해당하고, 상기 제2 영역은, 상기 양극층 전체 두께, 100%에 대하여, 24% 이상, 56% 이하의 두께에 해당할 수 있다. 즉, 도 2에 나타낸 제1 영역에 해당하는 두께(a')이 양극층 전체 두께(h)의 56% 이하, 24% 이상일 수 있고, 제2 영역에 해당하는 두께(b')이 양극층 전체 두께(h)의 24% 이상, 56% 이하일 수 있다.

[44] 상기 제1 영역과 상기 제2 영역에 포함된 제1 고체 전해질 입자와 제2 고체 전해질 입자의 평균 입경에 관한 구성은 앞서 설명한 바와 같다.

[45] 상기 제3 영역 또한 고체 전해질 입자(이하, 제3 고체 전해질 입자"라 한다)를 포함하며, 상기 제3 고체 전해질 입자의 평균 입경은 구배를 가질 수 있다. 제3 고체 전해질 입자의 평균 입경의 구배는 점진적으로 증가할 수 있고, 또한, 단계적으로 증가할 수도 있다.

[46] 평균 입경이 점진적으로 증가하는 경우, 제3 고체 전해질 입자는 상기 제2 영역과 접하는 제2 표면으로부터 상기 제1 영역과 접하는 제1 표면 방향으로 평균 입경이 증가하는 구배를 가질 수 있다. 상기 제2 영역과 접하는 제2 표면을 0%로하

고, 상기 제1 영역과 접하는 제1 표면을 100%로 하여, 제2 표면으로부터 제1 표면 방향으로 구배를 가질 수 있다.

[47] 제3 고체 전해질 입자의 평균 입경의 구배가 점진적으로 증가하는 경우, 상기 구배는 제1 영역의 제1 고체 전해질 입자와 제2 영역의 제2 고체 전해질 입자 사이의 입경비에 따라 적절하게 조절할 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 영역의 제2 고체 전해질 입자의 입경에 대한 제1 영역의 제1 고체 전해질 입자의 입경비가 1.1/1 이상, 5/1 미만인 경우에는, 상기 제2 표면으로부터 제1 표면으로의, 즉 두께 방향으로 10% 증가하는 위치에서, 제3 고체 전해질 입자의 입경은 1% 내지 40% 씩 증가할 수 있다. 이때, 증가되는 입경값은 최초 입경의 1% 내지 40%, 즉, 제2 표면에서의 제3 고체 전해질 입자의 입경값을 기준으로 하여, 이 값의 1% 내지 40%임을 의미한다. 예를 들어, 제2 표면에서의 제3 고체 전해질 입경이 0.1㎛인 경우, 두께 방향으로 10% 증가된 위치에서 제3 고체 전해질 입경이 0.101㎛ 내지 0.14㎛이고, 20% 증가된 위치에서는 0.102㎛ 내지 0.18㎛일 수 있다.

[48] 다른 일 구현예에 따르면, 상기 제2 영역의 제2 고체 전해질 입자의 입경에 대한 제1 영역의 제1 고체 전해질 입자의 입경비가 5/1 이상, 40/1 이하인 경우, 상기 제3 영역에서, 상기 양극층의 제2 표면으로부터 제1 표면으로의, 두께 방향으로 10% 증가하는 위치에서, 제3 고체 전해질의 평균 입경은 40% 내지 390%씩 증가할 수 있다. 이때, 증가되는 입경값은 최초 입경의 40% 내지 390, 즉, 제2 표면에서의 제3 고체 전해질 입자의 입경값을 기준으로 하여, 이 값의 40% 내지 390%임을 의미한다. 예를 들어, 예를 들어, 제2 표면에서의 제3 고체 전해질 입경이 1㎛인 경우, 두께 방향으로 10% 증가된 위치에서 제3 고체 전해질 입경이 4.9㎛일 수 있고, 20% 증가된 위치에서는 8.8㎛일 수 있다.

[49] 제3 영역에서 고체 전해질 입자가 제2 표면으로부터 제1 표면 방향으로 평균 입경이 증가하는 경우, 양극의 이온 저항을 더욱 감소시킬 있다. 특히, 상기 조건을 만족하여 증가하는 경우, 보다 효과적으로 양극의 이온 저항 감소시킬 수 있다.

[50] 상기 제3 영역에서 고체 전해질 입자가 상기 제2 표면으로부터 상기 제1 표면 방향으로 단계적으로 증가하는 경우는, 제3 영역을 2개 내지 5개의 구역으로 나뉘며, 각 구역마다 고체 전해질 입자의 평균 입경이 서로 상이할 수 있다. 이에 대하여, 설명하면, 상기 제3 영역은 두께 방향으로 2개 내지 5개의 구역으로 나뉘며, 상기 제1 영역과 접하는 구역이 제1 구역, 상기 제2 영역과 접하는 구역을 n 구역이라 할 때, 상기 n 구역에서, 상기 제1 구역 방향으로 고체 전해일 입자의 평균 입경이 증가할 수 있다.

[51] 상기 제2 표면의 제3 고체 전해질 입자의 평균 입경은 0.1㎛ 내지 5㎛이고, 상기 제1 표면의 제3 고체 전해질 입자의 평균 입경은 1㎛ 내지 20㎛일 수 있다.

[52] 상기 제2 표면의 제3 고체 전해질 입자의 평균 입경 및 상기 제1 표면의 제3 고체 전해질 입자의 평균 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 양극 공극을 더욱 감소시킬 수 있고, 이온 저항을 더욱 감소시킬 수 있다.

[53] 상기 제3 영역에서 고체 전해질 입자의 평균 입경이 단계적으로 증가하는 것은, 양극층을 형성하기 위한 조성물을 전류 집전체에 코팅하는 공정을 다회 실시하며, 이때 조성물에 포함되는 고체 전해질 입자의 평균 입경을 상이하게 하여 실시하여 얻을 수 있다. 즉, 전류 집전체에 직접 코팅하는 양극층 형성용 조성물에 포함되는 고체 전해질 입자는 작은 평균 입경을 갖는 것을 사용하고, 복수회로 코팅시, 즉 코팅 횟수가 증가할 수록, 고체 전해질 입자의 평균 입경 또한 증가하여 형성할 수 있다.

[54] 코팅 횟수 1회 증가마다, 고체 전해질 입자의 평균 입경은 고체 전해질 입자의 최초 평균 입경의 2% 내지 780%씩 증가할 수 있다. 이에 제2 영역과 접하는 상기 제2 표면의 고체 전해질 입자의 평균 입경은 0.1㎛ 내지 5㎛이고, 최종적으로, 전해질층과 접하는 제1 영역과 접하는 n번째 구역에서의 고체 전해질 입자의 평균 입경은 1㎛ 내지 20㎛가 되도록 형성할 수 있다.

[55] 상기 고체 전해질은 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질 또는 이들의 조합일 수 있다

[56] 상기 황화물계 고체 전해질은 예를 들어 Li_2S-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5--LiX(X는 할로겐 원소이고, 예를 들면 I, 또는 Cl임), Li_2S-P_2S_5-Li_2O, Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI, Li_2S-SiS_2, Li_2S-SiS_2-LiI, Li_2S-SiS_2-LiBr, Li_2S-SiS_2-LiCl, Li_2S-SiS_2-B_2S_3-LiI, Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI, Li_2S-B_2S_3, Li_2S-P_2S_5-Z_mS_n(m, n은 각각 정수이고, Z는 Ge, Zn 또는 Ga임), Li_2S-GeS_2, Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4, Li_2S-SiS_2-Li_pMO_q(p, q는 정수이고, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga 또는 In임)등을 들 수 있다.

[57] 상기 황화물계 고체 전해질은 일 예로 Li_2S와 P_2S_5를 50: 50 내지 90: 10의 몰비, 또는 50: 50 내지 80: 20의 몰비로 혼합시켜 얻은 것일 수 있다. 상기 혼합비 범위에서, 우수한 이온 전도도를 가지는 황화물계 고체 전해질을 제조할 수 있다. 여기에 다른 성분으로서 SiS_2, GeS_2, B_2S_3 등을 더 포함시켜 이온 전도도를 더욱 향상시킬 수도 있다. 혼합 방법으로는 기계적 밀링이나 용액법을 적용할 수 있다. 기계적 밀링은 반응기 내 출발 원료와 볼 밀 등을 넣어 강하게 교반하여 출발 원료를 미립자화하여 혼합시키는 방법이다. 용액법을 이용하는 경우 용매 내에서 출발 원료를 혼합시켜 석출물로서 고체 전해질을 얻을 수 있다. 또한 혼합 이후 추가로 소성을 수행할 수 있다. 추가적인 소성을 수행하는 경우 고체 전해질의 결정은 더욱 견고해질 수 있다.

[58] 일 예로, 상기 고체 전해질은 아지로다이트(argyrodite)형 황화물계 고체 전해질일 수 있다. 상기 황화물계 고체 전해질은 예를 들어 $Li_aM_bP_cS_dA_e$(a, b, c, d 및 e는 모두 0 이상 12 이하, M은 Ge, Sn, Si 또는 이들의 조합이고, A는 F, Cl, Br, 또는 I 중 하나임)일 수 있고, 구체적으로 Li_3PS_4, $Li_7P_3S_{11}$, Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br, Li_6PS_5I 등일 수 있다.

[59] 상기 황화물계 고체 전해질은 비정질 또는 결정질일 수 있고, 이들이 혼합된 상태일 수도 있다. 물론, 황화물계 고체 전해질은 시판되는 고체 전해질을 사용할 수도 있다.

[60] 상기 산화물계 무기 고체 전해질은 예를 들어 $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al(PO_4)_3$(LTAP)($0\leq x\leq 4$), $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$($0<x<2$, $0\leq y<3$), $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT), $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$(PLZT)($0\leq x<1$, $0\leq y<1$), $PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$(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), 리튬티타늄포스페이트($Li_xTi_y(PO_4)_3$, $0<x<2$, $0<y<3$), $Li_{1+x+y}(Al,Ga)_x(Ti,Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$($0\leq x\leq 1$, $0\leq y\leq 1$), 리튬란탄티타네이트($Li_xLa_yTiO_3$, $0<x<2$, $0<y<3$), Li_2O, $LiAlO_2$, Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2계 세라믹스, 가넷(Garnet)계 세라믹스 $Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$(M= Te, Nb, 또는 Zr; x는 1 내지 10의 정수임), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[61] 상기 고체 전해질은 입자 형태이고, 평균 입경(D50)은 5.0 ㎛ 이하일 수 있으며, 예를 들어, 0.1 ㎛ 내지 5.0 ㎛, 0.5 ㎛ 내지 5.0 ㎛, 0.5 ㎛ 내지 4.0 ㎛, 0.5 ㎛ 내지 3.0 ㎛, 0.5 ㎛ 내지 2.0 ㎛, 또는 0.5 ㎛ 내지 1.0 ㎛일 수 있다. 이러한 고체 전해질은 양극 활물질 사이에 효과적으로 침투할 수 있으며, 양극 활물질과의 접촉성 및 고체 전해질 입자들 간의 연결성이 우수하다.

[62] 일 구현예에서, 상기 제1 고체 전해질 입자, 상기 제2 고체 전해질 입자 및 상기 제3 고체 전해질 입자는 동일할 수도 서로 상이할 수도 있다.

[63] 상기 양극층에서, 상기 제1 고체 전해질 입자, 제2 고체 전해질 입자 및 제3 고체 전해질 입자의 총 함량은 상기 양극층 총 중량에 대하여, 0.1 중량% 내지 35 중량%일 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%일 수 있다. 또한 상기 양극층에서 양극 활물질과 고체 전해질의 총 중량에 대하여, 양극 활물질 65 중량% 내지 99 중량% 및 고체 전해질 1 중량% 내지 35 중량%가 포함될 수 있고, 예를 들어 양극 활물질 80 중량% 내지 90 중량% 및 고체 전해질 10 중량% 내지 20 중량%가 포함될 수 있다. 상기 고체 전해질이 이와 같은 함량으로 양극 내 포함될 경우, 용량을 저하시키지 않으면서 전고체 전지의 효율과 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[64] 양극층에 포함되는 고체 전해질 입자의 총 함량만 조절하면 되며, 각 영역에 포함되는 고체 전해질 입자의 함량을 조절할 필요는 없다.

[65] 상기 양극층은 양극 활물질을 포함한다.

[66] 상기 양극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 흡장 및 방출할 수 있는 양극 활물질일 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 활물질은 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 양극 활물질의 구체적인 예로는, $Li_aA_{1-b}B^1_bD^1_2$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0\leq b\leq 0.5$); $Li_aE_{1-b}B^1_bO_{2-c}D^1_c$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0\leq b\leq 0.5$, $0\leq c\leq 0.5$); $Li_aE_{2-b}B^1_bO_{4-c}D^1_c$($0.90\leq a\leq 1.8$, 0

≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 05); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB^1_cD^1_\alpha$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0 < α ≤ 2); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB^1_cO_{2-\alpha}F^1_\alpha$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0 < α < 2); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB^1_cO_{2-\alpha}F^1_2$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0 < α < 2); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB^1_cD^1_\alpha$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0 < α ≤ 2); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB^1_cO_{2-\alpha}F^1_\alpha$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0 < α < 2); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB^1_cO_{2-\alpha}F^1_2$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0 < α < 2); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.9, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0.001 ≤ d ≤ 0.1); $Li_aNi_bCo_cL^1_dG_eO_2$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.9, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0 ≤ d ≤0.5, 0 ≤ e ≤ 0.1); $Li_aNiG_bO_2$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0.001 ≤ b ≤ 0.1); $Li_aCoG_bO_2$(0.90 ≤ a ≤1.8, 0.001 ≤ b ≤ 0.1); $Li_aMnG_bO_2$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0.001 ≤ b ≤ 0.1); $Li_aMn_2G_bO_4$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0.001 ≤ b ≤ 0.1); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; V_2O_5; LiV_2O_5; LiI^1O_2; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$(0 ≤ f ≤ 2); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$(0 ≤ f ≤ 2); 또는 $LiFePO_4$를 들 수 있다.

[67] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B^1는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D^1는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고 E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F^1는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I^1는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이고; L^1은 Mn, Al 또는 이들의 조합이다.

[68] 일 구현예에 따르면, 양극 활물질로 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$(NCA), $LiNi_xCo_yMn_zO_2$(NCM) (단, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1, x+y+z=1) 등의 삼성분계 리튬 전이 금속 산화물을 들 수 있다.

[69] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[70] 또한, 상기 코팅층으로, 이외에 전고체 전지의 양극 활물질의 코팅층으로 공지의 것이라면 모두 적용할 수 있으며, 그 예로는 Li_2O-ZrO_2 (LZO) 등을 들 수 있다.

[71] 여기서, 양극 활물질의 형상으로는, 예를 들어, 구형, 타원구형 등의 입자 형상을 들 수 있다. 또한, 양극 활물질의 평균 입경은 특별히 제한되지 않으며, 기존의

전고체 이차전지의 양극 활물질에 적용 가능한 범위이면 된다. 또한, 양극 활물질층의 양극 활물질의 함유량도 특별히 제한되지 않으며, 기존의 전고체 이차 전지의 양극층에 적용 가능한 범위이면 된다.

[72] 일 구현예에서, 상기 양극 활물질은 상기 양극층 총 중량에 대하여, 55 중량% 내지 99.7 중량%으로 포함될 수 있고, 예를 들어 74 중량% 내지 89.8 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함될 경우 전고체 전지의 용량을 최대화하면서 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[73] 상기 양극층은 도전재를 더욱 포함할 수도 있다. 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하다. 상기 도전재는 예를 들어, 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.

[74] 상기 도전재는 상기 전고체 전지용 양극의 각 성분의 총 중량에 대하여, 또는 양극층의 총 중량에 대하여, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위에서 도전재는 전지 성능을 저하시키지 않으면서 전기 전도성을 향상시킬 수 있다.

[75] 상기 전류 집전체는 예를 들어, 인듐(In), 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 스테인리스강, 티타늄(Ti), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 게르마늄(Ge), 리튬(Li) 또는 이들의 합금을 포함하며, 포일 또는 쉬트 형태일 수 있다.

[76] 상기 음극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체의 일면에 위치하는 음극층을 포함한다.

[77] 상기 음극층은 음극 활물질층일 수도 있고, 음극 코팅층일 수도 있다. 또는 상기 음극층은 리튬 금속층일 수도 있다.

[78] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하고, 바인더, 도전재, 및/또는 고체 전해질을 더 포함할 수 있다.

[79] 상기 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.

[80] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소계 음극 활물질로, 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상형, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본 또는 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[81] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn에서 선택되는 하나 이상의 금속과의 합금이 사용될 수 있다.

[82] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질을 사용할 수 있으며, 상기 Si계 음극 활물질로는 실리콘, 실리콘-탄소 복합체, SiO_x(0<x<2), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), 상기 Sn계 음극 활물질로는 Sn, SnO_2, Sn-R 합금(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[83] 상기 실리콘-탄소 복합체는 예를 들어 결정질 탄소 및 실리콘 입자를 포함하는 코어 및 이 코어 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층을 포함하는 실리콘-탄소 복합체일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 인조 흑연, 천연 흑연 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 비정질 탄소 전구체로는 석탄계 핏치, 메조페이스 핏치, 석유계 핏치, 석탄계 오일, 석유계 중질유 또는 페놀 수지, 퓨란 수지, 폴리이미드 수지 등의 고분자 수지를 사용할 수 있다. 이때, 실리콘의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 10 중량% 내지 50 중량%일 수 있다. 또한, 상기 결정질 탄소의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 10 중량% 내지 70 중량%일 수 있고, 상기 비정질 탄소의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 20 중량% 내지 40 중량%일 수 있다. 또한, 상기 비정질 탄소 코팅층의 두께는 5nm 내지 100nm일 수 있다.

[84] 상기 실리콘 입자의 평균 입경(D50)은 10nm 내지 20㎛일 수 있고, 예를 들어 10nm 내지 500nm일 수 있다. 상기 실리콘 입자는 산화된 형태로 존재할 수 있고, 이때, 산화 정도를 나타내는 실리콘 입자내 Si:O의 원자 함량 비율은 99:1 내지 33:67일 수 있다. 상기 실리콘 입자는 SiO_x 입자일 수 있으며 이때 SiO_x에서 x 범위는 0 초과, 2 미만일 수 있다. 여기서 평균 입경(D50)은 레이저 회절법을 이용한 입도 분석기로 측정된 것으로서 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름을 의미한다.

[85] 상기 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질과 혼합하여 사용될 수 있다. Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질 및 탄소계 음극 활물질의 혼합비는 중량비로 1:99 내지 90:10일 수 있다.

[86] 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.

[87] 일 구현예에서 상기 음극 활물질 층은 바인더를 더 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 포함할 수 있다.

[88] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[89] 상기 비수용성 바인더는 예를 들어 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 에틸렌 프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[90] 상기 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. 상기 고분자 수지 바인더는 폴리에틸렌옥시드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.

[91] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 증점제를 함께 사용할 수 있고, 상기 증점제는 예를 들어 셀룰로즈 계열 화합물을 포함할 수 있다. 상기 셀룰로즈 계열 화합물은 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 이들의 알칼리 금속염, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다. 상기 셀룰로즈 계열 화합물은 바인더로서도 역할할 수 있다.

[92] 상기 바인더는 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용하는 것이라면 모두 가능하며, 이들의 함량 또한 적절하게 조절할 수 있다.

[93] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 포함하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[94] 상기 음극 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[95] 상기 음극층이 음극 코팅층인 경우는 음극이 석출형 음극을 의미한다. 상기 석출형 음극은 전지 조립 시에는 음극 활물질을 포함하지 않으나 전지의 충전 시 리튬 금속 등이 석출되어 이것이 음극 활물질의 역할을 하는 음극을 의미한다. 이에 대하여, 보다 자세하게 설명하면, 전고체 전지 충전시 리튬 이온이 양극 활물질로부터 방출되어 고체 전해질을 통과하여 음극쪽으로 이동하게 되고, 음극 전류 집전체에 증착되어 결과적으로 전류 집전체와 음극 코팅층 사이에 리튬 석출층이 형성될 수 있다. 이러한 리튬 석출층을 갖는 음극을 석출형 음극이라고 칭한다.

[96] 즉, 리튬 석출층이 음극 전류 집전체와 음극층 사이에 형성될 수 있다.

[97] 상기 충전 공정은 약 25℃ 내지 50℃에서 0.05C 내지 1C로 1회 내지 3회 실시한 화성 공정일 수 있다.

[98] 상기 리튬 석출층의 두께는 10㎛ 내지 50㎛일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 석출층의 두께는 10㎛ 이상, 20㎛ 이상, 30 ㎛이상 또는 40㎛ 이상일 수 있고, 50㎛ 이하, 40㎛ 이하, 30㎛ 이하 또는 20㎛ 이하일 수 있다. 리튬 석출층의 두께가 상기 범위에 포함되는 경우, 충/방전 시 가역적으로 리튬이 석출되어 수명을 더욱 향상시킬 수 있는 장점이 있을 수 있다.

[99] 상기 음극 코팅층은 촉매 역할을 하는 금속, 탄소재, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 음극 코팅층에서 예를 들어, 금속이 탄소재에 담지되어 있을 수 있고, 또는 금속 및 탄소재가 혼합되어 존재할 수도 있다. 일 구현예에서, 상기 음극 코팅층은 금속과 탄소재를 포함할 수 있다.

[100] 상기 탄소재는 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소, 또는 이들의 조합일 수 있고, 비정질 탄소일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 메조페이스카본 마이크로비드, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 비정질 탄소는, 그 예를 들면, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 퍼니스 블랙, 활성탄, 그래핀 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 카본 블랙의 예로는 슈퍼 피(Super P, Timcal사)를 들 수 있다. 상기 비정질 탄소가 이에 한정되는 것은 아니며, 당해 분야에서 비정질 탄소로 분류되는 것이라면 모두 가능함은 물론이다.

[101] 상기 비정질 탄소는 단일 입자일 수도 있고, 복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태를 가질 수도 있으며, 이들의 조합일 수도 있다.

[102] 상기 단일 입자의 입경은 10nm 내지 60mm일 수 있다. 또한, 상기 1차 입자의 입경은 20nm 내지 100nm일 수 있고, 상기 2차 입자의 입경은 1㎛ 내지 20㎛일 수 있다.

[103] 일 구현예에서, 상기 1차 입자의 입경은 20nm 이상, 30nm 이상, 40nm 이상, 50nm 이상, 60nm 이상, 70nm 이상, 80nm 이상 또는 90nm 이상일 수 있으며,

100nm 이하, 90nm 이하, 80nm 이하, 70nm 이하, 60nm 이하, 50nm 이하, 40nm 이하 또는 30nm 이하일 수 있다.

[104] 일 구현예에서, 상기 2차 입자의 입경은 1㎛ 이상, 3㎛ 이상, 5㎛ 이상, 7㎛ 이상, 10㎛ 이상 또는 15㎛ 이상일 수 있으며, 20㎛ 이하, 15㎛ 이하, 10㎛ 이하, 7㎛ 이하, 5㎛ 이하 또는 3㎛ 이하일 수 있다.

[105] 상기 1차 입자의 형태는 구형, 타원형, 판상형 및 이들의 조합일 수 있으며, 일 구현예에서, 상기 1차 입자의 형태는 구형, 타원형 및 이들의 조합일 수 있다.

[106] 상기 금속은 Ag, Zn, Al, Sn, Mg, Ge, Cu, In, Ni, Bi, Au, Si, Pt, Pd 및 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 일 구현예에서 Ag일 수 있다. 음극 코팅층이 상기 금속을 포함하는 경우, 음극의 전기 전도성을 향상시킬 수 있다.

[107] 상기 금속은 금속 입자일 수 있고, 상기 금속 입자는 5nm 내지 800nm의 크기를 가질 수 있다. 상기 금속 입자의 크기는 5nm 이상, 50nm 이상, 100nm 이상, 150nm 이상, 200nm 이상, 250nm 이상, 300nm 이상, 350nm 이상, 400nm 이상, 450nm 이상, 500nm 이상, 550nm 이상, 600nm 이상, 650nm 이상, 700nm 이상 또는 750nm 이상일 수 있다. 또한, 상기 금속 입자의 크기는 800nm 이하, 750nm 이하, 700nm 이하, 650nm 이하, 600nm 이하, 550nm 이하, 500nm 이하, 450nm 이하, 400nm 이하, 350nm 이하, 300nm 이하 250nm 이하, 200nm 이하, 150nm 이하, 100nm 이하 또는 50nm 이하일 수 있다. 금속 입자의 크기가 상기 범위 내에 있을 때, 전고체 전지의 전지 특성(예를 들면, 수명 특성)을 향상시킬 수 있다.

[108] 상기 음극 코팅층이 탄소계 물질과 금속 입자를 포함하는 경우, 상기 탄소계 물질과 상기 금속 입자의 혼합비는 1:1 내지 99:1의 중량비일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소계 물질의 중량은, 금속 입자에 대하여 1 이상, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 10 이상, 15 이상, 20 이상, 25 이상, 30 이상, 35 이상, 40 이상, 45 이상, 50 이상, 55 이상, 60 이상, 65 이상, 70 이상, 75 이상, 80 이상, 85 이상, 90 이상 또는 95 이상일 수 있고, 99 이하, 95 이하, 90 이하, 85 이하, 80 이하, 75 이하, 70 이하, 65 이하, 60 이하, 55 이하, 50 이하, 45 이하, 40 이하, 35 이하, 30 이하, 25 이하, 20 이하, 15 이하, 10 이하, 5 이하, 4 이하, 3 이하 또는 2 이하일 수 있다. 예를 들어 상기 탄소계 물질과 금속 입자의 중량비는 1:1 내지 5:1, 1:1 내지 10:1, 1:1 내지 20:1, 1:1 내지 30:1, 1:1 내지 40:1, 1:1 내지 50:1, 1:1 내지 60:1, 1:1 내지 70:1, 1:1 내지 80:1, 또는 1:1 내지 90:1일 수 있다. 상기 탄소계 물질과 상기 금속 입자가 상기 중량비로 포함될 때, 음극의 전기 전도성이 더욱 향상될 수 있다.

[109] 또한 상기 음극 코팅층은 바인더, 도전재, 및/또는 고체 전해질을 더 포함할 수 있다.

[110] 상기 바인더 및 상기 도전재는 상기 음극 활물질층에서 설명한 것과 동일하다

[111] 상기 고체 전해질은 앞서 양극에서 설명한 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질 또는 이들의 조합일 수 있다. 음극에 포함된 고체 전해질은 양극에 포함되는 고체 전해질과 동일할 수도 상이할 수도 있다.

[112] 상기 음극층은 예를 들어, 필러, 분산제, 이온 도전재 등의 첨가제를 더욱 포함할 수도 있다. 또한, 음극층에 포함 가능한 필러, 분산제, 이온 도전재 등으로, 일반적으로 전고체 전지에 사용되는 공지의 재료를 사용할 수 있다.

[113] 상기 음극 코팅층의 두께는 1㎛ 내지 15㎛일 수 있고, 5㎛ 내지 10㎛일 수도 있다.

[114] 상기 전류 집전체는 예를 들어, 인듐(In), 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 스테인리스강, 티타늄(Ti), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 게르마늄(Ge), 리튬(Li) 또는 이들의 합금일 수 있으며, 포일(foil) 또는 쉬트 형태일 수 있다. 상기 전류 집전체의 두께는 1㎛ 내지 20㎛일 수 있고, 5㎛ 내지 15㎛, 또는 7㎛ 내지 10㎛일 수 있다.

[115] 상기 전해질층은 고체 전해질을 포함할 수 있다. 상기 고체 전해질은 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 할라이드계 고체 전해질 등의 무기 고체 전해질이거나 또는 고체 고분자 전해질일 수 있다.

[116] 상기 황화물계 고체 전해질, 상기 산화물계 고체 전해질은 상술한 바와 같고, 상기 양극 또는 상기 음극에 포함된 고체 전해질과 동일할 수도, 서로 상이할 수도 있다.

[117] 상기 고체 고분자 전해질은 예를 들어, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리(디알릴디메틸암모늄)트리플루오로메탄술포닐이미드(poly(diallyldimethylammonium)TFSI), Cu_3N, Li_3N, LiPON, Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2, Li_2S-GeS_2-Ga_2S_3, Li_2O-11Al_2O_3, Na_2O-11Al_2O_3, $(Na,Li)_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$($0.1\leq x\leq 0.9$), $Li_{1+x}Hf_{2-x}Al_x(PO_4)_3$($0.1\leq x\leq 0.9$), $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Li_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Na_5ZrP_3O_{12}$, $Na_5TiP_3O_{12}$, $Na_3Fe_2P_3O_{12}$, $Na_4NbP_3O_{12}$, Na-Silicates, $Li_{0.3}La_{0.5}TiO_3$, $Na_5MSi_4O_{12}$(M은 Nd, Gd, Dy 등의 희토류원소) $Li_5ZrP_3O_{12}$, $Li_5TiP_3O_{12}$, $Li_3Fe_2P_3O_{12}$, $Li_4NbP_3O_{12}$, $Li_{1+x}(M,Al,Ga)_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}(PO_4)_3$($x\leq 0.8$, $0\leq y\leq 1.0$, M은 Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 또는 Yb), $Li_{1+x+y}Q_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$($0<x\leq 0.4$, $0<y\leq 0.6$, Q 는 Al 또는 Ga), $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, $Li_5La_3Nb_2O_{12}$, $Li_5La_3M_2O_{12}$(M은 Nb, Ta) 및 $Li_{7+x}A_xLa_{3-x}Zr_2O_{12}$($0<x<3$, A는 Zn) 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[118] 상기 할라이드계 고체 전해질은 Li 원소와, M 원소(M은 Li 이외의 금속이다)와, X 원소(X는 할로겐이다)를 포함할 수 있다. X로는, 예를 들면, F, Cl, Br 및 I를 들 수 있다. 특히, 할라이드계 고체 전해질은, 상기 X로, Br 및 Cl 중 적어도 하나가 적절하다. 또한, 상기 M으로는, 예를 들면, Sc, Y, B, Al, Ga, In 등의 금속 원소를 들 수 있다.

[119] 상기 할라이드계 고체 전해질의 조성은 특별하게 한정되지 않지만, $Li_{6-3a}M_aBr_bCl_c$(식 중, M은, Li 이외의 금속이며, $0<a<2$, $0\leq b\leq 6$, $0\leq c\leq 6$, $b+c=6$)로 표현될 수 있다. 이때, 상기 a는 0.75 이상일 수 있고, 1 이상일 수 있고, a는, 1.5 이하일 수 있다. 상기 b는 1 이상일 수 있고, 2 이상일 수 있다. 또한, 상기 c는, 3 이상일 수 있고, 4 이상일 수도 있다. 상기 할라이드계 고체 전해질의 구체적인 예로는 Li_3YBr_6, Li_3YCl_6 또는 $Li_3YBr_2Cl_4$를 들 수 있다.

[120] 상기 전해질층은 바인더를 더욱 포함할 수도 있다. 이때, 바인더로는 스티렌 부타디엔 러버, 니트릴 부타디엔 러버, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 아크릴레이트계 고분자 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 당해 기술 분야에서 바인더로 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있다. 상기 아크릴레이트계 고분자는 부틸 아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 또는 이들의 조합일 수 있다.

[121] 상기 전해질층의 두께는 예를 들어 1㎛ 내지 150㎛일 수 있다.

[122] 상기 전해질층은 알칼리 금속염, 이온성 액체 또는 이들의 조합을 더 포함할 수도 있다.

[123] 상기 알칼리 금속염은 예를 들어 리튬염일 수 있다. 상기 고체 전해질층에서 리튬염의 함량은 1M 이상일 수 있고, 예를 들어, 1M 내지 4M일 수 있다. 이 경우 상기 리튬염은 고체 전해질층의 리튬 이온 이동도를 향상시킴으로써 이온 전도도를 개선할 수 있다.

[124] 상기 리튬염은 예를 들어 LiSCN, $LiN(CN)_2$, $Li(CF_3SO_2)_3C$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$, LiCl, LiF, LiBr, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiBF_4$, $LiBF_3(C_2F_5)$, 리튬 비스(옥살레이토)보레이트(lithium bis(oxalato) borate, LiBOB), 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(lithium oxalyldifluoroborate, LIODFB), 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트(lithium difluoro(oxalato)borate, LiDFOB), 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(lithium bis(trifluoro methanesulfonyl)imide, LiTFSI, $LiN(SO_2CF_3)_2$), 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI, $LiN(SO_2F)_2$), $LiCF_3SO_3$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiClO_4$ 또는 그 혼합물을 포함할 수 있다.

[125] 또한 상기 리튬염은 이미드계일 수 있고, 예를 들어 상기 이미드계 리튬염은 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(lithium bis(trifluoro methanesulfonyl)imide, LiTFSI, $LiN(SO_2CF_3)_2$), 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI, $LiN(SO_2F)_2$)를 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 이온성 액체와의 화학적 반응성을 적절히 유지함으로써 이온 전도도를 유지 또는 개선시킬 수 있다.

[126] 상기 이온성 액체는 상온 이하의 융점을 가지고 있어 상온에서 액체 상태이면서 이온만으로 구성되는 염 또는 상온 용융염을 말한다.

[127] 상기 이온성 액체는 a) 암모늄계, 피롤리디늄계, 피리디늄계, 피리미디늄계, 이미다졸륨계, 피페리디늄계, 피라졸륨계, 옥사졸륨계, 피리다지늄계, 포스포늄계, 설포늄계, 트리아졸륨계 및 그 혼합물 중에서 선택된 하나 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^-, $CF_3SO_3^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(C_2F_5SO_2)(CF_3SO_2)N^-$, 및 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 중에서 선택된 1종 이상의 음이온을 포함하는 화합물일 수 있다.

[128] 상기 이온성 액체는 예를 들어 N-메틸-N-프로필피롤디니움 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 N-부틸-N-메틸피롤리디움 비스(3-트리플루오로메틸술포

닐)이미드, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)아미드 및 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[129] 상기 고체 전해질층에서 고체 전해질과 이온성 액체의 중량비는 0.1:99.9 내지 90:10일 수 있고 예를 들어, 10:90 내지 90:10, 20:80 내지 90:10, 30:70 내지 90:10, 40:60 내지 90:10, 또는 50:50 내지 90:10일 수 있다.

[130] 상기 고체 전해질층은 고체 전해질을 바인더 용액에 첨가하고, 이를 기재 필름에 코팅하고, 건조하여 형성할 수 있다. 상기 바인더 용액의 용매로는 아이소부티릴 아이소부티레이트(isobutylyl isobutylate), 자일렌, 톨루엔, 벤젠, 헥산 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 고체 전해질층 형성 공정은 당해 분야에 널리 알려져 있기에, 본 명세서에서 자세한 설명을 생략하기로 한다.

[131] 일 구현예에서, 전고체 전지가 충방전시 발생되는 두께 변화를 완충시키기 위한 완충재가 추가로 포함될 수 있다. 상기 완충재는 상기 음극과 케이스 사이에 위치할 수 있고, 전극 조립체가 하나 이상 적층되는 전지일 경우, 서로 다른 전극 조립체와 전극 조립체 사이에 위치할 수 있다.

[132] 상기 완충재로 탄성 회복율이 50% 이상이며, 절연 기능을 갖는 물질을 들 수 있고, 구체적으로 실리콘 고무, 아크릴 고무, 불소계 고무, 나일론, 합성 고무 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 상기 완충재는 고분자 시트(sheet) 형태로 존재할 수 있다.

[133] 도 3은 일 구현예에 따른 전고체 전지의 단면도이다. 도 3을 참고하면, 전고체 전지(100)는 음극 집전체(401)와 음극층(403)을 포함하는 음극(400), 고체 전해질층(300), 및 양극 활물질 층(203)과 양극 집전체(201)를 포함하는 양극(200)이 적층된 전극 조립체가 파우치 등의 케이스에 수납된 구조일 수 있다. 상기 전고체 전지(100)는 양극(200)과 음극(400) 중 적어도 하나의 외측에 탄성층(500)을 더 포함할 수 있다. 도 3에는 음극(400), 고체 전해질층(300) 및 양극(200)을 포함하는 하나의 전극 조립체가 도시되어 있으나 2개 이상의 전극 조립체를 적층하여 전고체 전지를 제작할 수도 있다.

[134] 도 4는 다른 일 구현예에 따른 전고체 전지, 예를 들어, 충전을 진행한 상태의 전고체 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 전고체 전지(100)은 양극 집전체(201) 및 양극 활물질층(203)을 포함하는 양극(200), 음극 전류 집전체(401), 음극층(403')을 포함하는 음극(400') 및 상기 양극(200)과 상기 음극(400') 사이에 위치하는 고체 전해질(300)을 포함하고, 이들이 수납된 전지 케이스(500)을 포함한다.

[135] 또한, 리튬 이온이 양극 활물질로부터 방출되어, 음극 전류 집전체(401')에 증착되고, 결과적으로 리튬 석출층(405')이 전류 집전체(401')과 음극층(403') 사이에 위치하게 된다.

발명의 실시를 위한 형태

[136] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[137] (실시예 1)

[138] (1) 양극의 제조

[139] $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O_2$ 양극 활물질, 평균 입경(D50)이 5㎛인 아지로다이트형 제1 고체 전해질 Li_6PS_5Cl, 카본나노튜브 도전재 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 아이소부티릴 아이소부티레이트(isobutylyl isobutylate) 용매 중에서 혼합하여 제1 영역 슬러리를 제조하였다. 이때, 혼합비는 양극 활물질, 제1 고체 전해질, 도전재 및 바인더의 혼합비가 85 : 13.3 : 0.4 : 1.3 중량비가 되게 하였다.

[140] $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O_2$ 양극 활물질, 평균 입경(D50)이 1㎛인 아지로다이트형 제2 고체 전해질 Li_6PS_5Cl, 카본나노튜브 도전재를 옥틸 아세테이트 용매 중에서 혼합하여 제2 영역 슬러리를 제조하였다. 이때, 혼합비는 양극 활물질, 제2 고체 전해질, 도전재 및 바인더의 혼합비가 85 : 13.3 : 0.4 : 1.3 중량비가 되게 하였다.

[141] 알루미늄 전류 집전체에 상기 제2 영역 슬러리를 코팅하고, 60℃에서 건조 및 압연 공정을 실시하여 제2 영역을 형성하고, 상기 제2 영역에 상기 제1 영역 슬러리를 코팅하고, 60℃에서 건조 및 압연 공정을 실시하여 제1 영역을 형성한 전고체 전지용 양극을 제조하였다. 이때, 제2 영역의 두께는 35㎛이었고, 제1 영역의 두께는 35㎛이었다.

[142] (2) 음극의 제조

[143] 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더, Ag 나노입자(D50: 60nm) 및 카본 블랙을 N-메틸 피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 음극 코팅층 조성물을 제조하였다. 상기 카본 블랙으로는 입경이 38nm인 단일 입자와, 2차 입자의 혼합물이었으며, 상기 2차 입자는 입경이 76nm인 1차 입자들이 조립되고, 입경이 275nm인 2차 입자였다. 상기 바인더, 상기 Ag 나노입자 및 카본블랙의 혼합비는 5 : 23.75 : 71.25 중량비가 되게 하였다.

[144] 상기 음극 코팅층 조성물을 스테인리스 강 포일 전류 집전체에 코팅한 후, 100℃에서 진공건조하고 압연공정을 실시하여, 7㎛ 두께의 음극 코팅층 및 두께가 10㎛인 전류 집전체를 포함하는 음극을 제조하였다.

[145] (3) 고체 전해질 층의 제조

[146] 아지로다이트형 고체 전해질 Li_6PS_5Cl에 부틸 아크릴레이트(butyl acrylate)인 아크릴레이트계 고분자가 첨가된 아이소부티릴 아이소부티레이트 바인더 용액(고형분 함량: 50 중량%)을 투입하고 혼합하였다. 이때, 고체 전해질과 바인더의 혼합비는 98.7: 1.3 중량비가 되게 하였다.

[147] 상기 혼합 공정은 싱키 혼합기(Thinky mixer)를 이용하여 실시하였다. 얻어진 혼합물에 2mm 지르코니아 볼을 첨가하고 싱키 혼합기로 다시 교반하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 이형 폴리테트라플루오로에틸렌 필름 상에 캐스팅하고 상온 건조하여, 고체 전해질층 두께가 60㎛인 고체 전해질을 제조하였다.

[148] (3) 전고체 전지의 제조

[149] 제조된 음극, 고체 전해질 및 양극을 차례로 적층하고, 2Nm으로 압력을 가해 전고체 전지를 제조하였다. 제조된 전지에서, 양극층(전류 집전체 제외)의 두께는 70㎛이었고, 음극층(전류 집전체 제외)의 두께는 7㎛이었고, 고체 전해질층의 두께는 60㎛이었다.

[150] (실시예 2)

[151] 평균 입경(D50)이 3㎛인 아지로다이트형 제1 고체 전해질 Li_6PS_5Cl을 사용하여 제1 영역 슬러리를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 양극을 제조하였다.

[152] 상기 양극과, 상기 실시예 1에서 제조된 음극 및 고체 전해질을 이용하여 전고체 전지를 제조하였다.

[153] (실시예 3)

[154] 평균 입경(D50)이 3㎛인 아지로다이트형 제2 고체 전해질 Li_6PS_5Cl을 사용하여 제2 영역 슬러리를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 양극을 제조하였다.

[155] 상기 양극과, 상기 실시예 1에서 제조된 음극 및 고체 전해질을 이용하여 전고체 전지를 제조하였다.

[156] (실시예 4)

[157] 평균 입경(D50)이 10㎛인 아지로다이트형 제1 고체 전해질 Li_6PS_5Cl을 사용하여 제1 영역 슬러리를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 양극을 제조하였다.

[158] 상기 양극과, 상기 실시예 1에서 제조된 음극 및 고체 전해질을 이용하여 전고체 전지를 제조하였다.

[159] (비교예 1)

[160] 평균 입경(D50)이 1㎛인 아지로다이트형 제1 고체 전해질 Li_6PS_5Cl을 사용하여 제1 영역 슬러리를 제조하고,

[161] 평균 입경(D50)이 5㎛인 아지로다이트형 제2 고체 전해질 Li_6PS_5Cl을 사용하여 제2 영역 슬러리를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 양극을 제조하였다.

[162] 상기 양극과, 상기 실시예 1에서 제조된 음극 및 고체 전해질을 이용하여 전고체 전지를 제조하였다.

[163] (비교예 2)

[164] 평균 입경(D50)이 3㎛인 아지로다이트형 제2 고체 전해질 Li_6PS_5Cl을 사용하여 제2 영역 슬러리를 제조한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여, 양극을 제조하였다.

[165] 상기 양극과, 상기 실시예 1에서 제조된 음극 및 고체 전해질을 이용하여 전고체 전지를 제조하였다.

[166] (비교예 3)

[167] $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O_2$ 양극 활물질, 평균 입경(D50)이 1㎛인 아지로다이트형 고체 전해질 Li_6PS_5Cl, 카본나노튜브 도전재 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 아이소부티릴 아이소부티레이트(isobutylyl isobutylate) 용매 중에서 혼합하여 양극층 슬러리를 제조하였다. 이때, 혼합비는 양극 활물질, 고체 전해질, 도전재 및 바인더의 혼합비가 85 : 13.3 : 0.4 : 1.3 중량비가 되게 하였다.

[168] 상기 양극층 슬러리를 알루미늄 전류 집전체에 코팅하고, 60℃에서 건조 및 압연 공정을 실시하여 전고체 전지용 양극을 제조하였다. 이때, 양극층의 두께는 70㎛이었다.

[169] (비교예 4)

[170] 평균 입경(D50)이 5㎛인 아지로다이트형 고체 전해질 Li_6PS_5Cl을 사용하여 양극층 슬러리를 제조한 것을 제외하고는 상기 비교예 3과 동일하게 실시하여 전고체 전지용 양극을 제조하였다.

[171] 상기 양극과, 상기 실시예 1에서 제조된 음극 및 고체 전해질을 이용하여 전고체 전지를 제조하였다.

[172] (실시예 5)

[173] $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O_2$ 양극 활물질, 평균 입경(D50)이 2㎛인 아지로다이트형 고체 전해질 Li_6PS_5Cl, 카본나노튜브 도전재를 옥틸 아세테이트 용매 중에서 혼합하여 제3 영역의 제2 슬러리를 제조하였으며, 평균 입경 3.5㎛ 인 아지로다이트형 고체 전해질 Li_6PS_5Cl를 사용하여, 제3 영역의 제1 슬러리를 제조하였다. 이때, 혼합비는 최종 양극에서 양극 활물질, 고체 전해질, 도전재 및 바인더의 혼합비가 85 : 13.3 : 0.4 : 1.3 중량비가 되게 하였다.

[174] 알루미늄 전류 집전체에 상기 실시예 1에서 제조된 제2 영역 슬러리를 코팅하고, 60℃에서 건조 및 압연 공정을 실시하여 제2 영역을 형성하고, 상기 제2 영역에 상기 제3 영역의 제2 슬러리를 코팅하고, 60℃에서 건조하고, 상부에 상기 제3 영역의 제1 슬러리를 코팅하고, 60℃에서 건조 및 압연 공정을 실시하여 제3 영역을 형성하였다. 이어서, 상기 실시예 1에서 제조된 제1 영역 슬러리를 코팅하고, 60℃에서 건조 및 압연 공정을 실시하여 제1 영역을 형성한 전고체 전지용 양극을 제조하였다. 이때, 제2 영역의 두께는 20㎛이었고, 제3 영역의 두께는 30㎛이었고, 제1 영역의 두께는 20㎛이었다. 또한, 제3 영역에서의 제3 고체 전해질 입자의 평균 크기는 2.8㎛이었다.

[175] 상기 실시예 1 내지 와 상기 비교예 1 내지 4의 양극 구성을 하기 표 1에 정리하여 나타내었다.

[176] [표1]

	제1영역의	제2 영역의 제2 고체 전해질	제3 영역의 제3 고체 전해질	제1 영역의 두께(㎛)	제2 영역의 두께(㎛)	제3 영역의 두께(㎛)

	제1 고체 전해질 입자 평균 입경(㎛)	입자 평균 입경(㎛)	입자 평균 입경(㎛)			
실시예 1	5	1	-	35	35	-
실시예 2	3	1	-	35	35	-
실시예 3	5	3	-	35	35	-
실시예 4	10	1	-	35	35	-
비교예 1	1	5	-	35	35	-
비교예 2	1	3	-	35	35	-
비교예 3	1(단일영역)			70		-
비교예 4	5(단일영역)			70		-
실시예 5	5	1	2.8	20	20	30

[177] 실험예 1) 이온전도도 및 전자전도도 평가

[178] 상기 실시예 1 내지 5 및 상기 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 양극의 이온 전도도 및 전자전도도를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[179] 이온 전도도 및 전자전도도는 양극을 10Φ(직경 10mm)로 샘플링한 후, 상온(25℃)에서 10N·m의 토크를 가해준 상태에서 전기 저항 스펙트로스코피(Electric Impedance Spectroscopy) 측정기를 이용하여 측정하였다. 이 때, 개방회로전위(open circuit potential)에서 50mV의 진폭(amplitude)를 이용하여 500kHz 내지 50mHz의 주파수를 스캔하였다.

[180] 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[181] [표2]

	이온전도도(S/cm)	전자전도도(S/cm)
실시예 1	0.23	1.21
실시예 2	0.18	1.15

실시예 3	0.34	1.13
실시예 4	0.30	1.17
실시예 5	0.38	1.18
비교예 1	0.17	1.11
비교예 2	0.11	1.15
비교예 3	0.08	1.13
비교예 4	0.17	1.21

[182]

[183] 상기 표 2에 나타낸 것과 같이, 실시예 1 내지 5의 전자 전도도는 비교예 1 내지 4와 다소 유사하나, 이온 전도도가 비교예 1 내지 4에 매우 우수함을 알 수 있다.

[184] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

청구범위

[청구항 1] 음극;
전해질층; 및
양극층 및 상기 양극층을 지지하는 전류 집전체를 포함하는 양극을 포함하는 전고체 전지로서,
상기 양극층은 상기 전해질층과 인접하는 제1 영역 및 상기 전류 집전체와 인접하는 제2 영역을 포함하고,
상기 제1 영역은 제1 고체 전해질 입자를 포함하고,
상기 제2 영역은 제2 고체 전해질 입자를 포함하고,
상기 제1 고체 전해질 입자의 평균 입경이 상기 제2 고체 전해질 입자의 평균 입경보다 큰 것인 전고체 전지.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제2 고체 전해질 입자의 평균 입경과 상기 제1 고체 전해질 입자의 평균 입경의 비는 1: 1.1 내지 40인 전고체 전지.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 양극층은 상기 제1 영역 및 상기 제2 영역으로 이루어진 것인 전고체 전지.

[청구항 4] 제3항에 있어서,
제1 영역은, 상기 양극층 전체 두께에 대하여, 70% 이하의 두께에 해당하는 것인 전고체 전지.

[청구항 5] 제3항에 있어서,
상기 제2 영역은, 상기 양극층 전체 두께에 대하여, 30% 이상의 두께에 해당하는 것인 전고체 전지.

[청구항 6] 제3항에 있어서,
상기 제1 고체 전해질 입자는 고체 전해질 대립 입자와 고체 전해질 소립 입자를 포함하고,
상기 제2 고체 전해질 입자는 고체 전해질 소립 입자를 포함하는 것인 전고체 전지.

[청구항 7] 제3항에 있어서,
상기 제1 고체 전해질 입자는 고체 전해질 대립 입자와 고체 전해질 소립 입자이고,
상기 제2 고체 전해질 입자는 고체 전해질 소립 입자인 전고체 전지.

[청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 고체 전해질 대립 입자와 상기 고체 전해질 소립 입자의 평균 입경비는 1.5 : 1 내지 40:1 인 전고체 전지.

[청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 고체 전해질 대립 입자의 평균 입경은 1㎛ 내지 20㎛인 전고체 전지.

[청구항 10] 제6항에 있어서,
상기 고체 전해질 소립 입자의 평균 입경은 0.1㎛ 내지 5㎛인 전고체 전지.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 제1 영역 및 상기 제2 영역의 두께비는 70 : 30 내지 30 : 70인 전고체 전지.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 양극층은 상기 제1 영역 및 상기 제2 영역 사이의 제3 영역을 포함하는 것인 전고체 전지.

[청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 제1 영역은, 상기 양극층 전체 두께, 100%에 대하여, 56% 이하, 24% 이상의 두께에 해당하고, 상기 제2 영역은, 상기 양극층 전체 두께, 100%에 대하여, 24% 이상, 56% 이하의 두께에 해당하는 것인 전고체 전지.

[청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 제3 영역은, 상기 양극층 전체 두께에 대하여 20% 내지 50%에 해당하는 것인 전고체 전지.

[청구항 15] 제12항에 있어서,
상기 제3 영역은 제3 고체 전해질 입자를 포함하고, 상기 제3 고체 전해질 입자는 상기 제2 영역과 접하는 제2 표면으로부터 상기 제1 영역과 접하는 제1 표면 방향으로 평균 입경이 증가하는 구배를 갖는 것인 전고체 전지.

[청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 제2 표면의 제3 고체 전해질 입자의 평균 입경은 0.1㎛ 내지 5㎛이고,
상기 제1 표면의 제3 고체 전해질 입자의 평균 입경은 1㎛ 내지 20㎛인 전고체 전지.

[청구항 17] 제12항에 있어서,
상기 제3 영역은 제3 고체 전해질 입자를 포함하고,
상기 제2 영역의 제2 고체 전해질 입자의 입경에 대한 제1 영역의 제1 고체 전해질 입자의 입경비가 1.1/1 이상, 5/1 미만이고,
상기 제2 영역과 접하는 제2 표면을 0%로 하고, 상기 제1 영역과 접하는 제1 표면을 100%로 하면, 상기 제3 영역에서, 상기 양극층의 제2 표면으로부터 제1 표면으로의, 두께 방향으로 10% 증가하는 위치에서, 제3 고체 전해질의 평균 입경은 1% 내지 40%씩 증가하는 것인 전고체 전지.

[청구항 18] 제12항에 있어서,
상기 제3 영역은 제3 고체 전해질 입자를 포함하고,
상기 제2 영역의 제2 고체 전해질 입자의 입경에 대한 제1 영역의 제1 고체 전해질 입자의 입경비가 5/1 이상, 40/1 이하이고,
상기 제2 영역과 접하는 제2 표면을 0%로 하고, 상기 제1 영역과 접하는 제1 표면을 100%로 하면, 상기 양극층의 두께 방향으로 10% 증가마다 제

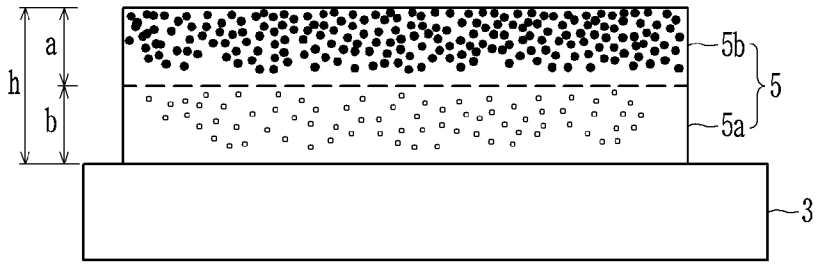
3 고체 전해질 입자의 평균 입경이 40 내지 390%씩 증가하는 것인 전고체 전지.

[청구항 19] 제12항에 있어서,
상기 제3 영역은 두께 방향으로 2개 내지 5개의 구역으로 나뉘며, 각 구역마다 제3 고체 전해질 입자의 평균 입경이 서로 상이한 것인 전고체 전지.

[청구항 20] 제12항에 있어서,
상기 제3 영역은 두께 방향으로 2개 내지 5개의 구역으로 나뉘며, 상기 제1 영역과 접하는 구역이 제1 구역, 상기 제2 영역과 접하는 구역을 n 구역이고, 상기 n 구역에서, 상기 제1 구역 방향으로 제3 고체 전해일 입자의 평균 입경이 증가하는 것인 전고체 전지.

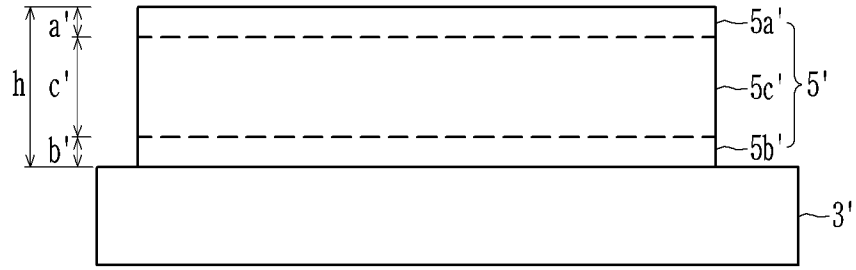
[도1]

1

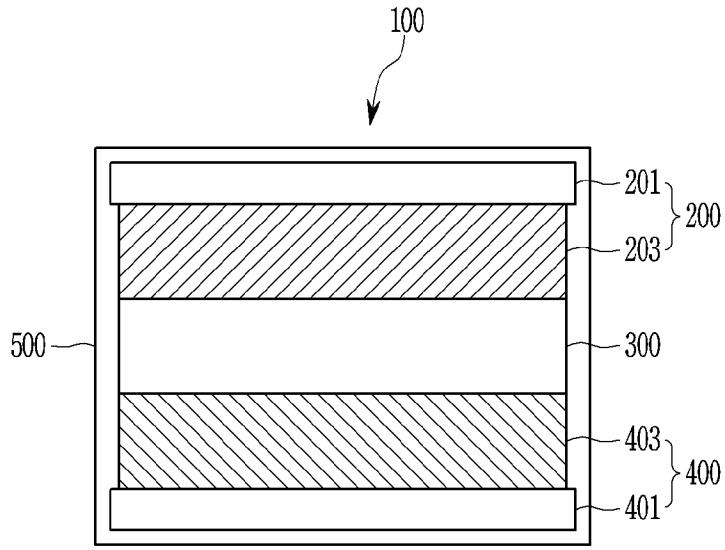


[도2]

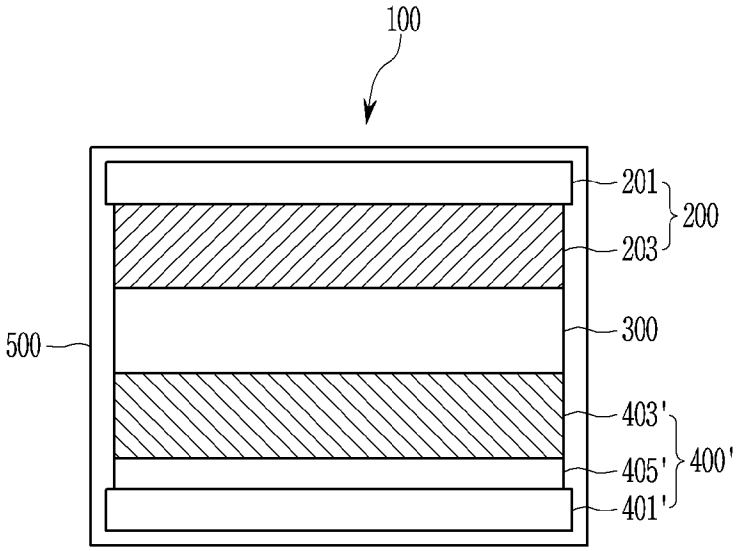
1'



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/019040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/0585**(2010.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i; **H01M 10/0565**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)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 4/13(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0562(2010.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/1391(2010.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 6/18(2006.01)

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: 전고체 전지(all solid battery), 음극(anode), 양극(cathode), 전해질층(electrolyte layer), 양극층(cathode layer), 집전체(current collector), 전해질 입자(electrolyte particle), 평균 입경(average particle diameter)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 112786840 A (HONEYCOMB ENERGY TECHNOLOGY (WUXI) CO., LTD.) 11 May 2021 (2021-05-11) See claims 1 and 9; and paragraph [0093].	1-20
A	JP 2012-104270 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 31 May 2012 (2012-05-31) See entire document.	1-20
A	JP 2019-212430 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 12 December 2019 (2019-12-12) See entire document.	1-20
A	US 2014-0199598 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 17 July 2014 (2014-07-17) See entire document.	1-20
A	JP 2020-027701 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 20 February 2020 (2020-02-20) See entire document.	1-20

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ 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	Date of mailing of the international search report
04 March 2024	**04 March 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/019040

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2015-0060584 A (LG CHEM, LTD.) 03 June 2015 (2015-06-03) See entire document.	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/019040

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112786840	A	11 May 2021	CN	112786840	B	15 April 2022
JP	2012-104270	A	31 May 2012	CN	102468476	A	23 May 2012
				CN	102468476	B	03 September 2014
				JP	5413355	B2	12 February 2014
				US	2012-0115028	A1	10 May 2012
				US	9246161	B2	26 January 2016
JP	2019-212430	A	12 December 2019	CN	110556524	A	10 December 2019
				CN	110556524	B	31 May 2022
				JP	7061266	B2	28 April 2022
				US	11476497	B2	18 October 2022
				US	2019-0372156	A1	05 December 2019
US	2014-0199598	A1	17 July 2014	JP	2015-136488	A1	03 August 2015
				JP	5784819	B2	24 September 2015
				US	9705155	B2	11 July 2017
				WO	2013-136488	A1	19 September 2013
JP	2020-027701	A	20 February 2020	CN	110828889	A	21 February 2020
				CN	110828889	B	04 July 2023
				JP	7017128	B2	08 February 2022
				US	2020-0052327	A1	13 February 2020
KR	10-2015-0060584	A	03 June 2015	EP	2899793	A1	29 July 2015
				EP	2899793	A4	04 November 2015
				EP	2899793	B1	16 November 2016
				JP	2016-502746	A	28 January 2016
				JP	5957618	B2	27 July 2016
				KR	10-1624805	B1	26 May 2016
				US	2016-0043430	A1	11 February 2016
				US	9583786	B2	28 February 2017
				WO	2015-080450	A1	04 June 2015

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/019040

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/13(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/0585**(2010.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i; **H01M 10/0565**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/13(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0562(2010.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/1391(2010.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 6/18(2006.01)

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: 전고체 전지(all solid battery), 음극(anode), 양극(cathode), 전해질층(electrolyte layer), 양극층(cathode layer), 집전체(current collector), 전해질 입자(electrolyte particle), 평균 입경(average particle diameter)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	CN 112786840 A (HONEYCOMB ENERGY TECHNOLOGY (WUXI) CO., LTD.) 2021.05.11 청구항 1, 9; 단락 [0093]	1-20
A	JP 2012-104270 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2012.05.31 전체 문헌	1-20
A	JP 2019-212430 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2019.12.12 전체 문헌	1-20
A	US 2014-0199598 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 2014.07.17 전체 문헌	1-20
A	JP 2020-027701 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2020.02.20 전체 문헌	1-20

☑ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 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 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년03월04일(04.03.2024)	**2024년03월04일(04.03.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

허주형

전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/019040

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2015-0060584 A (주식회사 엘지화학) 2015.06.03 전체 문헌	1-20

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2023/019040

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 112786840 A	2021/05/11	CN 112786840 B	2022/04/15
JP 2012-104270 A	2012/05/31	CN 102468476 A	2012/05/23
		CN 102468476 B	2014/09/03
		JP 5413355 B2	2014/02/12
		US 2012-0115028 A1	2012/05/10
		US 9246161 B2	2016/01/26
JP 2019-212430 A	2019/12/12	CN 110556524 A	2019/12/10
		CN 110556524 B	2022/05/31
		JP 7061266 B2	2022/04/28
		US 11476497 B2	2022/10/18
		US 2019-0372156 A1	2019/12/05
US 2014-0199598 A1	2014/07/17	JP 2015-136488 A1	2015/08/03
		JP 5784819 B2	2015/09/24
		US 9705155 B2	2017/07/11
		WO 2013-136488 A1	2013/09/19
JP 2020-027701 A	2020/02/20	CN 110828889 A	2020/02/21
		CN 110828889 B	2023/07/04
		JP 7017128 B2	2022/02/08
		US 2020-0052327 A1	2020/02/13
KR 10-2015-0060584 A	2015/06/03	EP 2899793 A1	2015/07/29
		EP 2899793 A4	2015/11/04
		EP 2899793 B1	2016/11/16
		JP 2016-502746 A	2016/01/28
		JP 5957618 B2	2016/07/27
		KR 10-1624805 B1	2016/05/26
		US 2016-0043430 A1	2016/02/11
		US 9583786 B2	2017/02/28
		WO 2015-080450 A1	2015/06/04