

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 7월 11일 (11.07.2024)



WIPO PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/147652 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/52 (2010.01)
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/000160

(22) 국제출원일: 2024년 1월 4일 (04.01.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0002443 2023년 1월 6일 (06.01.2023) KR

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

(72) 발명자: 김규성 (KIM, Guesung); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 서광중 (SUH, Kwang Jong); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 김주윤 (KIM, Juyun); 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.

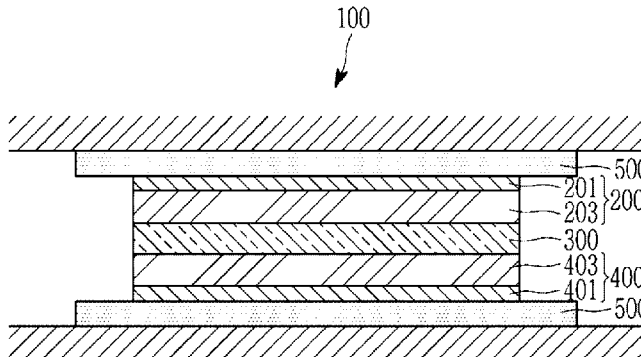
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, 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: SOLID ELECTROLYTE, SOLID ELECTROLYTE MEMBRANE, POSITIVE ELECTRODE, AND ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 고체 전해질, 고체 전해질 막, 양극 및 전고체 이차 전지



(57) Abstract: The present invention relates to: a solid electrolyte comprising sulfide-based solid electrolyte particles, and a coating layer located on the surface of the sulfide-based solid electrolyte particles, wherein the coating layer includes alkylene glycol unit-containing (meth)acrylate; a solid electrolyte membrane comprising the solid electrolyte; a positive electrode for an all-solid-state secondary battery; or an all-solid-state secondary battery.

(57) 요약서: 황화물계 고체 전해질 입자, 및 상기 황화물계 고체 전해질 입자의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타) 아크릴레이트를 포함하는, 고체 전해질에 관한 것이며, 상기 고체 전해질을 포함하는 고체 전해질 막, 또는 전고체 이차 전지용 양극, 또는 전고체 이차 전지에 관한 것이다.



WO 2024/147652 A1

명세서

발명의 명칭: 고체 전해질, 고체 전해질 막, 양극 및 전고체 이차 전지

기술분야

- [1] 고체 전해질, 고체 전해질 막, 양극 및 전고체 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 액체 전해질을 사용한 전지의 폭발 위험성이 보고되면서, 고체 전해질을 사용한 전지에 대한 개발이 활발히 이루어지고 있다. 고체 전해질 중에서는 이온 전도도가 뛰어난 황화물계 고체 전해질이 널리 사용되고 있다. 그런데, 황화물계 고체 전해질은 수분에 의해 쉽게 열화되는 문제가 있다. 예를 들어, 황화물계 고체 전해질은 공기 중의 수분과 반응하여 유독한 황화수소(H_2S) 가스를 발생시키면서 황화물계 고체 전해질의 구조가 바뀌게 된다. 이에 따라 황화물계 고체 전해질이 수분에 노출될 경우 위험할뿐만 아니라 전해질의 이온 전도도가 급격히 떨어지게 되어 성능을 구현할 수가 없게 된다. 따라서 전고체 전지는 수분이 제거된 환경에서만 제조, 운반 및 구동되어야 하는 한계가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [3] 황화물계 고체 전해질의 수분 안정성과 열 안정성을 확보하고, 저항 증가를 최소화할 수 있는 고체 전해질을 제공하고, 이를 적용함으로써 성능이 향상된 고체 전해질 막, 양극 및 전고체 이차 전지를 제공한다.

과제 해결 수단

- [4] 일 구현예에서는 황화물계 고체 전해질 입자, 및 상기 황화물계 고체 전해질 입자의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트를 포함하는, 고체 전해질을 제공한다.
- [5] 다른 일 구현예에서는 상기 고체 전해질을 포함하는 전고체 이차 전지용 고체 전해질 막을 제공한다.
- [6] 다른 일 구현예에서는 집전체, 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함하고, 상기 양극 활물질 층은 전술한 고체 전해질, 양극 활물질, 도전제, 및 바인더를 포함하는 것인 전고체 이차 전지용 양극을 제공한다.
- [7] 다른 일 구현예에서는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 고체 전해질 층을 포함하고, 상기 양극, 음극 및 고체 전해질 층 중 적어도 하나가 전술한 고체 전해질을 포함하는 것인 전고체 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [8] 일 구현예에 따른 고체 전해질은 수분 및 열에 대한 안정성이 높고, 코팅에 의한 저항 증가가 최소화되어 뛰어난 성능을 구현할 수 있다. 이러한 고체 전해질

을 포함하는 고체 전해질 막과 양극 및 전고체 이차 전지는 그 제조 과정이 더욱 용이해지고 뛰어난 성능을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [9] 도 1 및 도 2는 일 구현예에 따른 전고체 이차 전지를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [10] 이하, 구체적인 구현예에 대하여 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.
- [11] 여기서 사용되는 용어는 단지 예시적인 구현예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [12] 여기서 "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.
- [13] 여기서 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [14] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [15] 또한 여기서 “층”은 평면도로 관찰했을 때 전체 면에 형성되어 있는 형상뿐만 아니라 일부 면에 형성되어 있는 형상도 포함한다.
- [16] 또한 평균 입경은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기로 측정하거나, 또는 투과전자현미경 사진 또는 주사전자현미경 사진으로 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법을 이용하여 측정하고 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 사이즈 범위에 대하여 입자수를 카운팅한 뒤 이로부터 계산하여 평균 입경 값을 얻을 수 있다. 평균 입경은 현미경 이미지로 측정하거나 입도 분석기로 측정될 수 있으며, 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D50)을 의미할 수 있다.
- [17] 여기서 “또는”은 배제적인(exclusive) 의미로 해석되지 않으며, 예를 들어 “A 또는 B”는 A, B, A+B 등을 포함하는 것으로 해석된다.
- [18] "치환"이란 적어도 하나의 수소 원자가 할로젠 원자(F, Cl, Br, I), 히드록시기, C1 내지 C20 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아민기, 이미노기, 아지도기, 아미디

노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 에테르기, 카르복실기 또는 그것의 염, 술폰산기 또는 그것의 염, 인산이나 그것의 염, C1 내지 C20 알킬기, C2 내지 C20 알케닐기, C2 내지 C20 알키닐기, C6 내지 C20 아릴기, C3 내지 C20 사이클로알킬기, C3 내지 C20 사이클로알케닐기, C3 내지 C20 사이클로알키닐기, C2 내지 C20 헤테로사이클로알킬기, C2 내지 C20 헤테로사이클로알케닐기, C2 내지 C20 헤테로사이클로알키닐기, C3 내지 C20 헤테로아릴기 또는 이들의 조합의 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[19] 여기서, 예를 들어 C1 내지 C20은 탄소수가 1개 내지 20개임을 의미한다.

[20] 고체 전해질

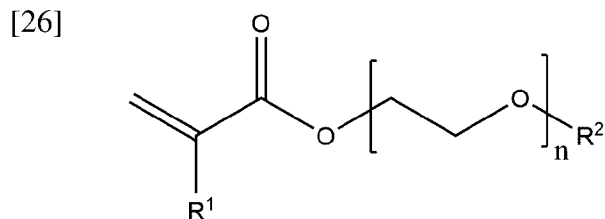
[21] 일 구현예에서는 황화물계 고체 전해질 입자, 및 상기 황화물계 고체 전해질 입자의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트를 포함하는, 고체 전해질을 제공한다. 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 황화물계 고체 전해질의 표면에 아주 얇은 두께로 코팅되어, 고체 전해질의 열 안정성과 수분 안정성을 모두 향상시킬 수 있고 코팅에 따른 저항 증가를 최소화할 수 있다.

[22] 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 알킬렌 글리콜 단위를 가지면서 (메타)아크릴레이트 작용기를 가지는 화합물이라고 할 수 있다.

[23] 여기서, (메타)아크릴레이트는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미한다. 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 (메타)아크릴레이트 작용기를 1개 내지 5개 가질 수 있고, 예를 들어 1개 또는 2개 가질 수 있다. 상기 알킬렌 글리콜 단위에서 알킬렌의 탄소 수는 C1 내지 C10일 수 있고, 또는 C1 내지 C8, C1 내지 C6, C1 내지 C4, C1 내지 C3, 또는 C1 내지 C2일 수 있다. 예를 들어 상기 알킬렌 글리콜은 메틸렌 글리콜 또는 에틸렌 글리콜일 수 있다. 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 상기 알킬렌 글리콜 단위를 2개 내지 100개 함유하는 것일 수 있고, 예를 들어 2개 내지 80개, 2개 내지 60개, 2개 내지 40개, 2개 내지 20개, 또는 2개 내지 10개 함유하는 것일 수 있다.

[24] 일 예로 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 에틸렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트일 수 있다. 구체적으로, 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시될 수 있다.

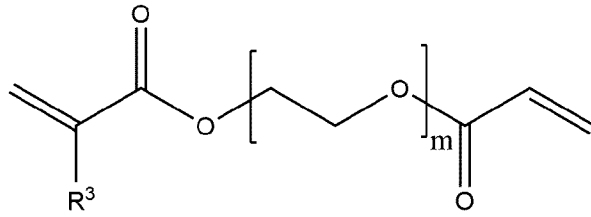
[25] [화학식 1]



[27] 상기 화학식 1에서 R¹은 수소 또는 메틸기이고, R²는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고, n은 2 내지 100이다.

[28] [화학식 2]

[29]



[30] 상기 화학식 2에서 R^3 은 수소 또는 메틸기이고, m 은 2 내지 100이다.

[31] 상기 화학식 1에서 R^2 는 예를 들어 C1 내지 C16 알킬기, C1 내지 C14 알킬기, C1 내지 C12 알킬기, 또는 C1 내지 C10 알킬기일 수 있고, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 에틸헥실기 등일 수 있다.

[32] 화학식 1의 n 과 화학식 2의 m 은 에틸렌 글리콜 단위의 개수를 의미하며, 예를 들어 2 내지 80, 2 내지 60, 2 내지 40, 2 내지 20, 또는 2 내지 10일 수 있다.

[33] 구체적인 예로서, 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 폴리(에틸렌글리콜) 메틸 에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 에틸 에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 디(메타)아크릴레이트, 디(에틸렌글리콜) 디(메타)아크릴레이트, 트리(에틸렌글리콜) 디(메타)아크릴레이트, 디(에틸렌글리콜) 2-에틸헥실 에테르 (메타)아크릴레이트, 디(에틸렌글리콜) 메틸 에테르 (메타)아크릴레이트, 및 디(에틸렌글리콜) 에틸 에테르 (메타)아크릴레이트로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다. 이러한 화합물들은 코팅 품질이 우수하며 고체 전해질의 열과 수분에 대한 안정성을 향상시킬 수 있다.

[34] 일 구현예에 따른 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 비교적 작은 분자량의 화합물일 수 있다. 예를 들어 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트의 중량 평균 분자량은 100 g/mol 내지 500 g/mol일 수 있다. 이 경우 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 매우 얇은 두께로 코팅되어 우수한 코팅 품질을 나타낼 수 있고, 고체 전해질의 열과 수분에 대한 안정성을 개선할 수 있다.

[35] 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트의 함량은 특별히 제한되지 않으나, 상기 황화물계 고체 전해질 입자 100 중량부에 대하여 0.001 중량부 내지 10 중량부일 수 있고, 예를 들어 0.001 중량부 내지 8 중량부, 0.001 중량부 내지 6 중량부, 0.001 중량부 내지 4 중량부, 0.001 중량부 내지 2 중량부, 0.01 중량부 내지 1 중량부, 또는 0.01 중량부 내지 0.1 중량부일 수 있다. 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 소량으로 포함되더라도, 황화물계 고체 전해질 입자의 표면에 얇은 두께로 코팅될 수 있고 우수한 코팅 품질을 나타낼 수 있다.

[36] 상기 코팅층의 두께는 1 nm 내지 50 nm일 수 있고, 예를 들어 1 nm 내지 40 nm, 1 nm 내지 30 nm, 또는 5 nm 내지 20 nm일 수 있다. 상기 코팅층은 매우 얇은 두께로 형성될 수 있고 이에 따라 코팅에 따른 저항 증가를 최소화하여 고체 전해질의 성능을 향상시킬 수 있다.

- [37] 상기 코팅층은 상기 황화물계 고체 전해질 입자의 표면에 연속적인 막 형태로 존재할 수도 있고 혹은 아일랜드 형태로 존재할 수도 있다.
- [38] 상기 황화물계 고체 전해질 입자는 예를 들어 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiX}$ (X는 할로젠 원소이고, 예를 들면 I, 또는 Cl임), $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Z}_m\text{S}_n$ (m, n은 각각 정수이고, Z는 Ge, Zn 또는 Ga임), $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_p\text{MO}_q$ (p, q는 정수이고, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga 또는 In임), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [39] 이러한 황화물계 고체 전해질은 일 예로 Li_2S 와 P_2S_5 를 50: 50 내지 90: 10의 몰비, 또는 50: 50 내지 80: 20의 몰비로 혼합하고 선택적으로 열처리하여 얻을 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.
- [40] 황화물계 고체 전해질을 제조하기 위한 황 함유 원료의 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 열처리하는 경우 고체 전해질의 결정은 더욱 견고해질 수 있고 이온 전도도를 향상시킬 수 있다. 일 예로, 황화물계 고체 전해질은 황 함유 원료를 혼합하고 2번 이상 열처리하여 제조될 수 있으며, 이 경우 이온 전도도가 높고 견고한 황화물계 고체 전해질을 제조할 수 있다.
- [41] 일 구현에 따른 황화물계 고체 전해질 입자는 일 예로 황 함유 원료를 혼합하고 120°C 내지 350°C로 소성하는 제1 열처리 및 제1 열처리 결과물을 혼합하고 350°C 내지 800°C로 소성하는 제2 열처리를 통해 제조될 수 있다. 제1 열처리와 제2 열처리는 각각 비활성 기체 혹은 질소 분위기에서 진행될 수 있다. 제1 열처리는 1 시간 내지 10 시간 동안 수행될 수 있고, 제2 열처리는 5 시간 내지 20 시간 동안 수행될 수 있다. 제1 열처리를 통해 작은 원료들을 밀링하는 효과를 얻을 수 있고 제2 열처리를 통해 최종 고체 전해질이 합성될 수 있다. 이와 같은 2차례 이상의 열처리를 통해 이온 전도도가 높고 견고한 고성능의 황화물계 고체 전해질을 얻을 수 있으며, 이 같은 고체 전해질은 양산에 적합하다고 할 수 있다. 제1 열처리의 온도는 예를 들어 150°C 내지 330°C, 혹은 200°C 내지 300°C일 수 있고, 제2 열처리의 온도는 예를 들어 380°C 내지 700°C, 또는 400°C 내지 600°C일 수 있다.
- [42] 일 예로, 상기 황화물계 고체 전해질 입자는 아지로다이트(argyrodite)형 황화물을 포함할 수 있다. 상기 아지로다이트형 황화물은 예를 들어 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{P}_c\text{S}_d\text{A}_e$ (a, b, c, d 및 e는 모두 0 이상 12 이하, M은 Ge, Sn, Si 또는 이들의 조합이고, A는 F, Cl, Br, 또는 I임)의 화학식으로 표현될 수 있고, 구체적인 예로 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{A}_x$ (x는 0.2 이상

1.8 이하이고, A는 F, Cl, Br, 또는 I임)의 화학식으로 표현될 수 있다. 상기 아지로드ایت형 황화물은 구체적으로 Li_3PS_4 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, Li_7PS_6 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Li}_{5.8}\text{PS}_{4.8}\text{Cl}_{1.2}$, $\text{Li}_{6.2}\text{PS}_{5.2}\text{Br}_{0.8}$ 등일 수 있다.

- [43] 이러한 아지로드ایت형 황화물을 포함하는 황화물계 고체 전해질 입자는 상온에서 일반적인 액체 전해질의 이온 전도도인 10^{-4} 내지 10^{-2} S/cm 범위에 근접한 높은 이온 전도도를 가지고 있고, 이온 전도도의 감소를 유발하지 않으면서 양극 활물질과 고체 전해질 간의 긴밀한 결합을 형성할 수 있고, 나아가 전극 층과 고체 전해질 층 간에 긴밀한 계면을 형성할 수 있다. 이를 포함하는 전고체 이차 전지는 율 특성, 쿨롱 효율, 및 수명 특성과 같은 전지 성능이 향상될 수 있다.
- [44] 아지로드ایت형 황화물계 고체 전해질은 예를 들어 황화리튬과 황화인, 선택적으로 할로젠화리튬을 혼합하여 제조할 수 있다. 이들을 혼합한 후 열처리를 진행할 수도 있다. 상기 열처리는 예를 들어 2차례 이상의 열처리 단계를 포함할 수 있다. 여기서 아지로드ایت형 황화물계 고체 전해질을 제조하는 것은, 일 예로, 원료를 혼합하고 120°C 내지 350°C로 소성하는 제1 열처리 및 제1 열처리 결과물을 다시 혼합하고 350°C 내지 800°C로 소성하는 제2 열처리를 포함할 수 있다.
- [45] 상기 황화물계 고체 전해질 입자의 평균 입경(D50)은 예를 들어, 0.1 μm 내지 5.0 μm 일 수 있으며, 0.1 μm 내지 1.9 μm 의 소립자이거나, 2.0 μm 내지 5.0 μm 의 대립자일 수 있다. 상기 황화물계 고체 전해질 입자의 평균 입경은 전자 현미경 이미지로 측정된 것일 수 있고, 예를 들어 주사 전자 현미경 이미지에서 약 20 여개의 입자의 크기(직경 혹은 장축의 길이)를 측정하여 입도 분포를 얻고 여기서 D50을 계산한 것일 수 있다.
- [46] 일 구현예에 따른 고체 전해질은 황화물계 고체 전해질 입자, 및 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트를 용매에서 혼합한 후 건조하여 제조될 수 있다. 여기서 용매는 예를 들어 이소부틸 이소부티레이트, 자일렌, 톨루엔, 벤젠, 헥산 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 건조는 일 예로 40 °C 내지 80 °C의 온도에서 0.1 시간 내지 40시간 동안 진공 건조하는 것일 수 있고, 또는 불활성 가스에서 60°C 내지 300°C의 온도에서 0.1 내지 40시간 동안 진행되는 것일 수 있다.
- [47] 고체 전해질-도전재 복합 재료
- [48] 일 구현예에서는 황화물계 고체 전해질 입자, 탄소 재료, 그리고 상기 황화물계 고체 전해질 입자의 표면과 상기 탄소 재료의 표면에 위치하는 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트를 포함하는 복합 재료를 제공한다.
- [49] 상기 복합 재료는 고체 전해질과 도전재의 복합체라고 할 수 있으며, 전고체 이차 전지의 전극이나 고체 전해질 막에 사용될 수 있다. 상기 복합 재료는 황화물계 고체 전해질 입자, 탄소 재료, 및 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트를 용매에서 혼합한 후 건조함으로써 제조될 수 있다.
- [50] 상기 탄소 재료는 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 또는 이들의 조합일 수 있고, 일 예로 탄소

나노섬유, 탄소나노튜브, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 용매는 예를 들어 이소부틸 이소부티레이트, 자일렌, 톨루엔, 벤젠, 헥산 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 건조는 일 예로 40 °C 내지 80 °C의 온도에서 진공 건조하는 것일 수 있다.

- [51] 상기 복합 재료는 제조시에 분산도가 높아져 극소량의 바인더만으로도 전극 또는 고체 전해질 막을 제조하는 것을 가능하게 한다.
- [52] 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 상기 황화물계 고체 전해질 입자와 상기 탄소재료의 표면에 얇은 두께의 코팅층으로 존재할 수 있다. 황화물계 고체 전해질과 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트에 대한 내용은 전술한 바와 같으므로 자세한 설명은 생략한다.
- [53] 상기 탄소 재료의 함량은 상기 황화물계 고체 전해질 입자 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 50 중량부일 수 있고, 예를 들어 1 중량부 내지 40 중량부, 1 중량부 내지 30 중량부, 1 중량부 내지 20 중량부, 1 중량부 내지 10 중량부, 또는 1 중량부 내지 5 중량부일 수 있다.
- [54] 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트의 함량은 상기 황화물계 고체 전해질 입자와 상기 탄소 재료 100 중량부에 대하여 0.001 중량부 내지 10 중량부일 수 있으며, 예를 들어 0.001 중량부 내지 8 중량부, 0.001 중량부 내지 6 중량부, 0.001 중량부 내지 4 중량부, 0.001 중량부 내지 2 중량부, 0.01 중량부 내지 1 중량부, 또는 0.01 중량부 내지 0.1 중량부일 수 있다. 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 소량으로 포함되더라도, 황화물계 고체 전해질과 탄소 재료의 표면에 얇은 두께로 코팅될 수 있고 우수한 코팅 품질을 나타낼 수 있다.

[55] 고체 전해질 막

- [56] 일 구현예에서는 전술한 고체 전해질을 포함하는 전고체 이차 전지용 고체 전해질 막을 제공한다. 상기 고체 전해질 막은 전고체 이차 전지에서 양극과 음극 사이에 위치하여 전해질과 분리막의 역할을 하는 것으로 그 두께는 약 10 μm 내지 500 μm , 20 μm 내지 300 μm , 또는 30 μm 내지 100 μm 일 수 있다. 전술한 고체 전해질은 이온 전도도가 높은 황화물계 고체 전해질 입자를 포함하면서 그 표면에 얇은 두께의 유기물 코팅층을 포함하여 열과 수분에 대한 안정성이 높고 코팅에 따른 저항 증가가 최소화되어, 극대화된 성능을 구현할 수 있다. 또한 상기 고체 전해질은 분산도가 높아 소량의 바인더 만으로도 우수한 품질의 고체 전해질 막을 형성할 수 있다.
- [57] 상기 고체 전해질 막에서, 상기 고체 전해질의 평균 입경(D50)은 2.0 μm 내지 5.0 μm 일 수 있으며, 이 경우 우수한 이온 전도도와 분산성을 구현할 수 있다.
- [58] 상기 고체 전해질 막은 전술한 고체 전해질 이외에, 산화물계 고체 전해질을 더 포함할 수 있다. 상기 산화물계 무기 고체 전해질은 예를 들어 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (LTAP)($0 \leq x \leq 4$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 2$, $0 \leq y < 3$), BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT)($0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$), $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT),

HfO₂, SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, Na₂O, MgO, NiO, CaO, BaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, 리튬포스페이트(Li₃PO₄), 리튬티타늄포스페이트(Li_xTi_y(PO₄)₃, 0<x<2, 0<y<3), Li_{1+x+y}(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O₁₂(0≤x≤1, 0≤y≤1), 리튬란탄티타네이트(Li_xLa_yTiO₃, 0<x<2, 0<y<3), Li₂O, LiAlO₂, Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-TiO₂-GeO₂계 세라믹스, 가넷(Garnet)계 세라믹스 Li_{3+x}La₃M₂O₁₂(M= Te, Nb, 또는 Zr; x는 1 내지 10의 정수임), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

- [59] 상기 고체 전해질 막은 전술한 고체 전해질 이외에 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 바인더로는 스티렌 부타디엔 러버, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 아크릴레이트계 고분자 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 당해 기술 분야에서 바인더로 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있다. 상기 아크릴레이트계 고분자는 예를 들어 부틸 아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 또는 이들의 조합일 수 있다.

[60] 전고체 이차 전지

- [61] 일 구현예에서는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 고체 전해질 층을 포함하는 전고체 이차 전지로서, 상기 양극, 음극 및 고체 전해질 층 중 적어도 하나가 전술한 고체 전해질을 포함하는 것인 전고체 이차 전지를 제공한다. 상기 고체 전해질은 양극, 음극, 또는 고체 전해질 층 중 어느 하나에 포함될 수 있으며, 혹은 둘 이상, 혹은 세 군데 모두에 포함될 수 있다. 상기 전고체 이차 전지는 전고체 리튬 이차 전지라고 할 수도 있다.

- [62] 도 1은 일 구현예에 따른 전고체 이차 전지의 단면도이다. 도 1을 참고하면, 전고체 이차 전지(100)는 음극 집전체(401)와 음극 활물질 층(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 이차 전지(100)는 양극(200)과 음극(400) 중 적어도 하나의 외측에 탄성층(500)을 더 포함할 수 있다. 도 1에는 음극(400), 고체 전해질층(300) 및 양극(200)을 포함하는 하나의 전극 조립체가 도시되어 있으나 2개 이상의 전극 조립체를 적층하여 전고체 이차 전지를 제작할 수도 있다.

[63] 양극

- [64] 일 구현예에서는 집전체, 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함하고, 상기 양극 활물질 층은 전술한 고체 전해질, 양극 활물질, 도전제, 및 바인더를 포함하는 전고체 이차 전지용 양극을 제공한다.

[65] 고체 전해질

- [66] 상기 전고체 이차 전지용 양극은 전술한 고체 전해질을 포함함으로써 높은 이온 전도도를 구현하고, 열과 수분에 의해 재료들이 열화되는 문제가 개선되면서 저항 증가가 최소화되어, 제조 및 유통 과정이 수월해지고, 용량, 효율, 및 수명 특성 등이 개선될 수 있다.

- [67] 또한 상기 고체 전해질은 표면에 얇은 두께로 유기물이 코팅되어 있어, 분산성이 뛰어나고, 소량의 바인더로도 양극 제조를 가능하게 하고, 건식으로 양극을 제조하는 것을 가능하게 한다. 고체 전해질 자체에 대한 내용은 전술한 바와 같으므로 자세한 설명은 생략한다.
- [68] 상기 양극에서, 고체 전해질의 평균 입경(D50)은 약 0.1 μm 내지 1.9 μm 일 수 있고, 이는 고체 전해질 층에 포함되는 고체 전해질의 평균 입정보다 작은 것일 수 있다. 상기 평균 입경 범위를 만족하는 고체 전해질은 양극 활물질 사이에 효과적으로 침투할 수 있으며, 양극 활물질과의 접촉성 및 고체 전해질 입자들 간의 연결성이 우수하다. 상기 고체 전해질 입자의 평균 입경은 현미경 이미지로 측정된 것일 수 있고, 예를 들어 주사 전자 현미경 이미지에서 약 20 여개의 입자의 크기를 측정하여 입도 분포를 얻고 여기서 D50을 계산한 것일 수 있다.
- [69] 상기 양극에서 고체 전해질의 함량은 상기 양극 활물질 층 100 중량%에 대해 0.5 중량% 내지 35 중량%일 수 있고, 예를 들어 0.5 중량% 내지 30 중량%, 1 중량% 내지 25 중량%, 3 중량% 내지 20 중량%, 또는 5 중량% 내지 17 중량%일 수 있다.
- [70] 도전재
- [71] 상기 양극 활물질 층은 도전재를 더 포함할 수 있다. 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 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 조합을 포함할 수 있다.
- [72] 일 구현예에서, 상기 도전재는 탄소 재료 및 상기 탄소 재료의 표면에 위치하는 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트를 포함하는 것일 수 있다. 양극 제조시에 황화물계 고체 전해질과 탄소 재료, 및 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트를 용매에서 혼합한 후 건조하여 고체전해질-도전재 복합 재료를 제조하고, 이것을 양극 활물질 및 바인더와 혼합하여 양극 슬러리를 제조한 후, 집전체에 양극 슬러리를 도포하고 건조 및 압연하여 양극을 제조할 수 있다. 이러한 방법 등에 의해 양극 내에서 고체 전해질뿐만 아니라 도전재 역할을 하는 탄소 재료의 표면에도 유기물이 코팅되어 있을 수 있다. 이 경우 양극 내에서 고체 전해질, 도전재 등의 재료들의 분산성이 향상되고, 제조 과정이 수월하며, 소량의 바인더로도 양극 제조가 가능하여 바인더의 함량을 줄여 용량을 극대화할 수 있다. 또한 건식으로 양극을 제조하는 것이 가능해진다.
- [73] 상기 탄소 재료는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 또는 이들의 조합일 수 있다. 일 예로 상기 탄소 재료는 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 이 경우 양극 슬러리의 분산성이 향상되고 양극의 전기 전도성 및 이온 전도성이 전체적으로 개선될 수 있다.

- [74] 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 상기 탄소 재료의 표면에 막 형태로 코팅되어 있을 수도 있고 아일렌드 형태로 코팅되어 있을 수 있으며, 혹은 고체 전해질과 탄소 재료 사이에 점 접촉을 이루고 있을 수 있다.
- [75] 상기 양극에서, 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트의 함량은 상기 황화물계 고체 전해질 입자와 상기 탄소 재료 100 중량부에 대하여 0.001 중량부 내지 10 중량부일 수 있으며, 예를 들어 0.001 중량부 내지 8 중량부, 0.001 중량부 내지 6 중량부, 0.001 중량부 내지 4 중량부, 0.001 중량부 내지 2 중량부, 0.01 중량부 내지 1 중량부, 또는 0.01 중량부 내지 0.1 중량부일 수 있다. 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 소량으로 포함되더라도, 황화물계 고체 전해질 입자와 탄소 재료의 표면에 얇은 두께로 코팅될 수 있고 우수한 코팅 품질을 나타낼 수 있다.
- [76] 상기 탄소 재료의 함량은 상기 황화물계 고체 전해질 입자 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 50 중량부일 수 있고, 예를 들어 1 중량부 내지 40 중량부, 1 중량부 내지 30 중량부, 1 중량부 내지 20 중량부, 1 중량부 내지 10 중량부, 또는 1 중량부 내지 5 중량부일 수 있다.
- [77] 상기 양극에서 상기 도전제의 함량은 상기 양극 활물질 층 100 중량%에 대해 0.1 중량% 내지 5 중량%일 수 있고, 예를 들어 0.1 중량% 내지 3 중량%, 0.1 중량% 내지 2 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 1 중량%일 수 있다. 상기 함량 범위에서 도전제는 전지 성능을 저하시키지 않으면서 전기 전도성을 향상시킬 수 있다.
- [78] 양극 활물질
- [79] 상기 양극 활물질은 전고체 이차 전지에 일반적으로 사용되는 것이라면 제한 없이 적용 가능하다. 예를 들어 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물일 수 있고, 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [80] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$);
- [81] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$);
- [82] $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$);
- [83] $\text{Li}_a\text{E}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$);
- [84] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < \alpha \leq 2$);
- [85] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$);
- [86] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$);
- [87] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$);
- [88] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$);
- [89] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$);
- [90] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$);
- [91] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$);

- [92] $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$);
- [93] $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$);
- [94] $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b}\text{G}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$);
- [95] $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$);
- [96] $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-g}\text{G}_g\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$);
- [97] QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ;
- [98] V_2O_5 ; LiV_2O_5 ;
- [99] LiZO_2 ;
- [100] LiNiVO_4 ;
- [101] $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$);
- [102] $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$);
- [103] Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$).
- [104] 상기 화학식들에서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [105] 상기 양극 활물질은 예를 들어 리튬코발트산화물(LCO), 리튬니켈산화물(LNO), 리튬니켈코발트산화물(NC), 리튬니켈코발트알루미늄산화물(NCA), 리튬니켈코발트망간산화물(NCM), 리튬니켈망간산화물(NM), 리튬망간산화물(LMO), 또는 리튬인산철산화물(LFP) 등일 수 있다.
- [106] 상기 양극 활물질은 하기 화학식 11로 표시되는 리튬 니켈계 산화물, 하기 화학식 12로 표시되는 리튬 코발트계 산화물, 하기 화학식 13으로 표시되는 리튬인산철계 화합물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [107] [화학식 11]
- [108] $\text{Li}_{a1}\text{Ni}_{x1}\text{M}^1_{y1}\text{M}^2_{1-x1-y1}\text{O}_2$
- [109] 상기 화학식 11에서, $0.9 \leq a1 \leq 1.8$, $0.3 \leq x1 \leq 1$, $0 \leq y1 \leq 0.7$ 이고, M^1 및 M^2 는 각각 독립적으로 Al, B, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, F, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, 및 Zr로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.
- [110] [화학식 12]
- [111] $\text{Li}_{a2}\text{Co}_{x2}\text{M}^3_{1-x2}\text{O}_2$

- [112] 상기 화학식 12에서, $0.9 \leq a_2 \leq 1.8$, $0.6 \leq x_2 \leq 1$ 이고, M^3 은 Al, B, Ba, Ca, Ce, Cr, Cu, F, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, 및 Zr로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.
- [113] [화학식 13]
- [114] $Li_{a_3}Fe_{x_3}M^4_{(1-x_3)}PO_4$
- [115] 상기 화학식 13에서, $0.9 \leq a_3 \leq 1.8$, $0.6 \leq x_3 \leq 1$ 이고, M^4 는 Al, B, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, F, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, 및 Zr로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.
- [116] 상기 양극 활물질의 평균 입경(D50)은 $1 \mu m$ 내지 $25 \mu m$ 일 수 있고, 예를 들어 $3 \mu m$ 내지 $25 \mu m$, $1 \mu m$ 내지 $20 \mu m$, $1 \mu m$ 내지 $18 \mu m$, $3 \mu m$ 내지 $15 \mu m$, 또는 $5 \mu m$ 내지 $15 \mu m$ 일 수 있다. 일 예로, 상기 양극 활물질은 평균 입경(D50)이 $1 \mu m$ 내지 $9 \mu m$ 인 소립자와 평균 입경(D50)이 $10 \mu m$ 내지 $20 \mu m$ 인 대립자를 포함하는 것일 수 있다. 이러한 입경 범위를 가지는 양극 활물질은 양극 활물질 층 내에서 다른 성분들과 조화롭게 혼합될 수 있고 고용량 및 고에너지 밀도를 구현할 수 있다.
- [117] 상기 양극 활물질은 복수의 1차 입자들이 응집되어 이루어지는 2차 입자 형태일 수 있고, 또는 단입자 형태일 수 있다. 또한 상기 양극 활물질은 구형이거나 구형에 가까운 형상일 수 있으며, 혹은 다면체 또는 비정형일 수 있다.
- [118] 바인더
- [119] 상기 양극 활물질 층은 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질 입자들과 고체 전해질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 입자들을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더의 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [120] 상기 바인더는 상기 전고체 이차 전지용 양극의 각 성분의 총 중량에 대하여, 또는 양극 활물질 층의 총 중량에 대하여, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 0.1 중량% 내지 3 중량%, 0.1 중량% 내지 2 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 1 중량%로 포함될 수 있다. 일 구현예에 따른 양극은 전술한 유기물로 코팅된 고체 전해질을 포함함으로써, 소량의 바인더로도 제조되는 것이 가능하고 건식으로 제조가 가능하다.
- [121] 일 구현예에서, 상기 양극 활물질 층은 상기 양극 활물질 층 100 중량%에 대하여 55 중량% 내지 99 중량%의 양극 활물질, 0.5 중량% 내지 35 중량%의 고체 전해질, 0.1 중량% 내지 5 중량%의 바인더, 및 0.1 중량% 내지 5 중량%의 도전재를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 활물질 층은 78 중량% 내지 94 중량%의 양

극 활물질, 5 중량% 내지 17 중량%의 고체 전해질, 0.1 중량% 내지 3 중량%의 바인더, 및 0.1 중량% 내지 2 중량%의 도전재를 포함할 수 있다.

- [122] 한편, 상기 양극 활물질 층은 전술한 고체 전해질 이외에 산화물계 무기 고체 전해질을 더 포함할 수도 있다. 상기 산화물계 무기 고체 전해질에 대한 내용은 전술한 바와 같다.
- [123] 일 구현예에서는 (i) 황화물계 고체 전해질 입자, 탄소 재료, 및 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트를 용매에서 혼합한 후 건조하여 복합 재료를 준비하고 (ii) 상기 복합 재료와 양극 활물질, 및 바인더를 혼합하여 양극 조성물을 준비하고 (iii) 상기 양극 조성물을 집전체에 도포하는 것을 포함하는 전고체 이차 전지용 양극의 제조 방법을 제공한다.
- [124] 상기 방법에 따라 제조된 양극에서는, 황화물계 고체 전해질 입자의 표면에 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트가 얇은 두께로 코팅된 형태의 고체 전해질과, 또한 탄소 재료의 표면에 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트가 코팅된 도전재가 골고루 분산되어 있고, 이들과 양극 활물질은 긴밀하게 연결되어 있다. 이에 따라 에너지 밀도가 높고 이온 전도도 및 전자 전도도가 높은 양극을 제공할 수 있으며, 황화물계 고체 전해질 입자가 유기물로 안정적으로 코팅되어 있어 열과 수분에 의해 열화되는 문제가 해소되어 성능이 향상된 양극을 제공할 수 있다.
- [125] 상기 (i)번 단계에서 상기 용매는 예를 들어 이소부틸 이소부티레이트, 자일렌, 톨루엔, 벤젠, 헥산 또는 이들의 조합일 수 있고, 상기 건조는 일 예로 40℃ 내지 80℃의 온도에서 0.1 시간 내지 40시간 동안 진공 건조하는 것일 수 있고, 또는 불활성 가스에서 60℃ 내지 300℃의 온도로 0.1 시간 내지 40시간 동안 건조하는 것일 수 있다. (i) 단계에서 건조에 의해 용매가 제거되며, 이에 따라 황화물계 고체 전해질 입자의 표면에 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트가 얇은 두께로 코팅된 형태의 고체 전해질과, 또한 탄소 재료의 표면에 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트가 코팅된 도전재가 양호하게 혼합된 형태의 고체 전해질-도전재 복합체가 제조된다.
- [126] 상기 (ii)번 단계는 일 예로 건식으로 진행될 수 있다. 기존의 전극의 제조에는 일반적으로 습식 코팅 방법이 사용되었는데, 이 경우 용매의 독성, 전극 재료와 용매 사이의 화학적 부반응, 코팅된 전극의 물리화학적 특성 저하 등의 문제가 있다. 또한 습식 방법의 경우, 전극 소재를 용매에 분산시킨 후 집전체에 코팅하고 이후 오븐 등에서 건조 과정을 통해 용매를 제거해야 하는데, 그 과정에서 시간과 에너지가 소요되어 비용이 증가한다. 반면, 전극 제조시 건식 방법을 도입하면, 생산성을 많이 높일 수 있고, 용매 건조 장비의 비용을 줄이고 용매 건조 장비가 차지하는 공간도 줄임으로써 전체적으로 비용을 낮출 수 있다. 또한 용매에 의한 전극 재료의 열화를 막을 수 있어 고품질의 전극을 제조하는 것이 가능하다.

- [127] 다만, 건식 공정의 경우 바인더가 다량 필요하게 되고, 건식 공정 중에서 발생하는 열에 의해 고체 전해질이 열화되고, 유입되는 수분에 의해서도 고체 전해질이 열화되는 문제가 있다.
- [128] 반면 일 구현예에 따른 양극은 건식 공정으로 제조되더라도, 전술한 고체 전해질을 도입함으로써, 건식 공정 중에 황화물계 고체 전해질 입자가 열 및 수분에 의해 열화되는 문제가 개선되고, 또한 우수한 분산성으로 인해 소량의 바인더로도 양극의 제조가 가능하여 바인더의 함량을 줄일 수 있다.
- [129] 상기 (ii)번 단계는 예를 들어 상기 복합 재료와 양극 활물질, 및 바인더를 (용매 없이) 혼합한 후 압출기로 압출 성형하고 이를 해쇄하여 양극 파우더를 제조하는 것일 수 있다. 이후 (iii)번 단계에서 제조한 양극 파우더를 집전체 상에 롤 프레스하여 양극을 제조하는 것일 수 있다.
- [130] **음극**
- [131] 전고체 이차 전지용 음극은 일 예로 집전체 및 이 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질을 포함하고, 바인더, 도전제, 및/또는 고체 전해질을 더 포함할 수 있다.
- [132] 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.
- [133] 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.
- [134] 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.
- [135] 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_2 를 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.

- [136] 일 예로 상기 음극 활물질은 실리콘-탄소 복합체 입자를 포함할 수 있다. 상기 실리콘-탄소 복합체 입자의 평균 입경(D50)은 예를 들어 0.5 μm 내지 20 μm 일 수 있다. 여기서 평균 입경(D50)은 입도 분석기로 측정된 것으로서 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름을 의미할 수 있다. 상기 실리콘-탄소 복합체 입자 100 중량%에 대하여, 실리콘은 10 중량% 내지 60 중량%로 포함되고 탄소는 40 중량% 내지 90 중량%로 포함될 수 있다.
- [137] 상기 실리콘-탄소 복합체 입자는 예를 들어, 실리콘 입자를 포함하는 코어, 및 상기 코어의 표면에 위치하는 탄소 코팅층을 포함할 수 있다. 상기 코어에서 실리콘 입자의 평균 입경(D50)은 10 nm 내지 1 μm , 혹은 10 nm 내지 200nm일 수 있다. 상기 실리콘 입자는 실리콘 단독으로 존재하거나, 실리콘 합금 형태이거나, 혹은 산화된 형태로 존재할 수도 있다. 실리콘의 산화된 형태는 SiO_x ($0 < x < 2$)로 표시될 수 있다. 또한, 상기 탄소 코팅층의 두께는 약 5 nm 내지 100 nm일 수 있다.
- [138] 일 예로, 상기 실리콘-탄소 복합체 입자는 실리콘 입자와 결정질 탄소를 포함하는 코어, 및 상기 코어의 표면에 위치하고 비정질 탄소를 포함하는 탄소 코팅층을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 실리콘-탄소 복합체 입자에서 비정질 탄소는 코어에는 존재하지 않고 탄소 코팅층에만 존재하는 것일 수 있다.
- [139] 상기 결정질 탄소는 인조 흑연, 천연 흑연 또는 이들의 조합일 수 있고, 상기 비정질 탄소는 석탄계 펄치, 메조페이스 펄치, 석유계 펄치, 석탄계 오일, 석유계 중질유 또는 고분자 수지(페놀 수지, 푸란 수지, 폴리아미드 수지 등)로부터 형성된 것일 수 있다. 이때, 상기 실리콘-탄소 복합체 입자 100 중량%에 대하여 상기 결정질 탄소의 함량은 10 중량% 내지 70 중량%일 수 있고, 상기 비정질 탄소의 함량은 20 중량% 내지 40 중량%일 수 있다.
- [140] 상기 실리콘-탄소 복합체 입자에서 코어는 중앙부에 공극을 포함할 수 있다. 상기 공극의 반지름은 상기 실리콘-탄소 복합체 입자 반지름의 30 길이% 내지 50 길이%일 수 있다.
- [141] 전술한 실리콘-탄소 복합체 입자는 충방전에 따른 부피 팽창이나 구조 붕괴 또는 입자 파쇄 등의 문제가 효과적으로 억제되어, 전도성 경로가 단절되는 현상을 막을 수 있고, 고용량 및 고효율을 구현할 수 있으며 고전압이나 고속 충전 조건에 사용되기에 유리하다.
- [142] 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.
- [143] 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.

- [144] 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.
- [145] 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.
- [146] 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.
- [147] 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 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설포화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.
- [148] 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.
- [149] 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.
- [150] 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.

- [151] 한편, 일 구현예에 따라, 전고체 이차 전지용 음극은 전술한 고체 전해질을 포함할 수 있다. 이에 따르면 전고체 이차 전지용 음극은 집전체, 및 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하고, 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질 및 전술한 고체 전해질을 포함하며, 선택적으로 바인더 및/또는 도전재를 더 포함할 수 있다.
- [152] 일 예로, 상기 음극 활물질 층에서 고체 전해질 층과 접하는 면에 인접한 영역에만 고체 전해질이 포함되도록 설계될 수 있다. 다른 예로, 음극 활물질 층에서 고체 전해질 층과 접하는 면에서 반대 방향(집전체 방향)으로 고체 전해질의 함량이 점점 줄어드는 농도 구배를 가지도록 설계될 수도 있다.
- [153] 전고체 이차 전지용 음극에 전술한 고체 전해질을 적용할 경우, 음극의 이온 전도도를 높이면서 저항을 낮출 수 있고, 소량의 바인더로도 우수한 품질의 음극을 제조하는 것이 가능하다.
- [154] 상기 음극에서 고체 전해질의 함량은 상기 음극 활물질 층 100 중량%에 대하여 0.1 중량% 내지 35 중량%일 수 있고, 예를 들어 들어 0.5 중량% 내지 30 중량%, 1 중량% 내지 25 중량%, 3 중량% 내지 20 중량%, 또는 5 중량% 내지 17 중량%일 수 있다.
- [155] 다른 일 구현예에서, 상기 전고체 이차 전지용 음극은 석출형 음극일 수 있다. 상기 석출형 음극은 전지 조립 시에는 음극 활물질을 포함하지 않으나 전지의 충전 시 리튬 금속 등이 석출되어 이것이 음극 활물질의 역할을 하는 음극을 의미한다.
- [156] 도 2는 석출형 음극을 포함하는 전고체 이차 전지의 개략적인 단면도이다. 도 2를 참고하면, 상기 석출형 음극(400')은 집전체(401) 및 상기 집전체 상에 위치하는 음극 코팅층(405)을 포함할 수 있다. 이러한 석출형 음극(400')을 가지는 전고체 이차 전지는 음극 활물질이 존재하지 않는 상태에서 초기 충전이 시작되고, 충전시 집전체(401)와 음극 코팅층(405) 사이에 고밀도의 리튬 금속 등이 석출되어 리튬 금속층(404)이 형성되며, 이것이 음극 활물질의 역할을 할 수 있다. 이에 따라, 1회 이상의 충전이 진행된 전고체 이차 전지에서 상기 석출형 음극(400')은 집전체(401), 상기 집전체 상에 위치하는 리튬 금속층(404) 및 상기 금속층 상에 위치하는 음극 코팅층(405)을 포함할 수 있다. 상기 리튬 금속층(404)은 전지의 충전 과정에서 리튬 금속 등이 석출된 층을 의미하며 금속층 또는 음극 활물질층 등으로 칭할 수 있다.
- [157] 상기 음극 코팅층(405)은 촉매 역할을 하는 금속, 탄소재, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [158] 상기 금속은 예를 들어 금, 백금, 팔라듐, 실리콘, 은, 알루미늄, 비스무스, 주석, 아연, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고, 이들 중 1종으로 구성되거나 또는 여러 종류의 합금으로 구성될 수도 있다. 상기 금속이 입자 형태로 존재하는 경우 그 평균 입경(D50)은 약 4 μm 이하일 수 있고 예를 들어 10 nm 내지 4 μm 일 수 있다.

- [159] 상기 탄소재는 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 메조페이스카본 마이크 로비드, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 비정질 탄소는 예를 들어 카본 블랙, 활성탄, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [160] 상기 음극 코팅층(405)이 상기 금속과 상기 탄소재를 모두 포함하는 경우, 금속 과 탄소재의 혼합 비율은 예를 들어 1:10 내지 2:1의 중량비일 수 있다. 이 경우 효 과적으로 리튬 금속의 석출을 촉진할 수 있고 전고체 이차 전지의 특성을 향상시 킬 수 있다. 상기 음극 코팅층(405)은 예를 들어 촉매 금속이 담지된 탄소재를 포 함할 수 있고, 또는 금속 입자 및 탄소재 입자의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [161] 상기 음극 코팅층(405)은 일 예로 상기 금속과 비정질 탄소를 포함할 수 있으며, 이 경우 리튬 금속의 석출을 효과적으로 촉진할 수 있다.
- [162] 상기 음극 코팅층(405)은 바인더를 더 포함할 수 있고, 상기 바인더는 전도성 바 인더일 수 있다. 또한 상기 음극 코팅층(405)은 일반적인 첨가제인 필러, 분산제, 이온 도전제 등을 더 포함할 수 있다.
- [163] 상기 음극 코팅층(405)의 두께는 예를 들어 100 nm 내지 20 μm , 또는 500 nm 내 지 10 μm , 또는 1 μm 내지 5 μm 일 수 있다.
- [164] 상기 석출형 음극(400')은 일 예로 상기 집전체의 표면에, 즉 집전체와 음극 코 텅층 사이에 박막을 더 포함할 수 있다. 상기 박막은 리튬과 합금을 형성할 수 있 는 원소를 포함할 수 있다. 리튬과 합금을 형성할 수 있는 원소는 예를 들어 금, 은, 아연, 주석, 인듐, 규소, 알루미늄, 비스무스 등일 수 있고 이들 중 1종으로 구 성되거나 여러 종류의 합금으로 구성될 수도 있다. 상기 박막은 리튬 금속층(404) 의 석출 형태를 더욱 평탄화할 수 있고 전고체 이차 전지의 특성을 더욱 향상시 킬 수 있다. 상기 박막은 예를 들어 진공 증착법, 스퍼터링 법, 도금법 등의 방법 으로 형성될 수 있다. 상기 박막의 두께는 예를 들어 1 nm 내지 500 nm일 수 있다.
- [165] 고체 전해질 층
- [166] 고체 전해질 층(300)은 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질 등을 포함 할 수 있다. 일 예로 고체 전해질 층(300)은 전술한 고체 전해질을 포함할 수 있다.
- [167] 한편, 고체 전해질층(300)에 포함되는 고체 전해질의 평균 입경(D50)은 양극 (200)에 포함되는 고체 전해질의 평균 입경(D50)보다 큰 것일 수 있다. 이 경우 전 고체 이차 전지의 에너지 밀도를 극대화하면서 리튬 이온의 이동성을 높여 전반 적인 성능을 향상시킬 수 있다. 예를 들어 양극(200)에 포함되는 고체 전해질의 평균 입경(D50)은 0.1 μm 내지 1.9 μm , 또는 0.1 μm 내지 1.0 μm 일 수 있고, 고체 전해 질층(300)에 포함되는 고체 전해질의 평균 입경(D50)은 2.0 μm 내지 5.0 μm , 또는 2.0 μm 내지 4.0 μm , 또는 2.5 μm 내지 3.5 μm 일 수 있다. 이 같은 입경 범위를 만족하 는 경우 전고체 이차 전지의 에너지 밀도를 극대화하면서 리튬 이온의 전달이 용 이하여 저항이 억제되고 이에 따라 전고체 이차 전지의 전반적인 성능이 향상될 수 있다. 여기서 고체 전해질의 평균 입경(D50)은 레이저 회절법을 이용한 입도 분석기를 통해 측정된 것일 수 있다.

- [168] 상기 고체 전해질층은 고체 전해질 이외에 바인더를 더욱 포함할 수도 있다. 이때 바인더로는 스티렌 부타디엔 러버, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 아크릴레이트계 고분자 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 당해 기술 분야에서 바인더로 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있다. 상기 아크릴레이트계 고분자는 예를 들어 부틸 아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [169] 상기 고체 전해질층은 고체 전해질을 바인더 용액에 첨가하고, 이를 기재 필름에 코팅하고, 건조하여 형성할 수 있다. 상기 바인더 용액의 용매로는 이소부틸릴 이소부틸레이트, 자일렌, 톨루엔, 벤젠, 헥산 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 고체 전해질층 형성 공정은 당해 분야에 널리 알려져 있기에 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [170] 상기 고체 전해질층의 두께는 예를 들어 10 μm 내지 150 μm 일 수 있다.
- [171] 상기 고체 전해질층은 알칼리 금속염, 및/또는 이온성 액체, 및/또는 전도성 고분자를 더 포함할 수 있다.
- [172] 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.
- [173] 상기 리튬염은 예를 들어 LiSCN , $\text{LiN}(\text{CN})_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, LiCl , LiF , LiBr , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, LiBF_4 , $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$, 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(lithium bis(oxalato) borate, LiBOB), 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(lithium oxalyldifluoroborate, LiODFB), 리튬 디플루오로(옥살레이트)보레이트(lithium difluoro(oxalato)borate, LiDFOB), 리튬 비스(트리플루오로메탄술폰닐)이미드(lithium bis(trifluoro methanesulfonyl)imide, LiTFSI , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), 리튬 비스(플루오로술폰닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$), LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiClO_4 또는 그 혼합물을 포함할 수 있다.
- [174] 또한 상기 리튬염은 이미드계일 수 있고, 예를 들어 상기 이미드계 리튬염은 리튬 비스(트리플루오로메탄술폰닐)이미드(lithium bis(trifluoro methanesulfonyl)imide, LiTFSI , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), 리튬 비스(플루오로술폰닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)를 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 이온성 액체와의 화학적 반응성을 적절히 유지함으로써 이온 전도도를 유지 또는 개선시킬 수 있다.
- [175] 상기 이온성 액체는 상온 이하의 융점을 가지고 있어 상온에서 액체 상태이면서 이온만으로 구성되는 염 또는 상온 용융염을 말한다.
- [176] 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^- , $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$, 및 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 중에서 선택된 1종 이상의 음이온을 포함하는 화합물일 수 있다.

[177] 상기 이온성 액체는 예를 들어 N-메틸-N-프로필피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 N-부틸-N-메틸피롤리디늄 비스(3-트리플루오로메틸술포닐)이미드, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)아미드 및 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[178] 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. 상기 범위를 만족하는 고체 전해질층은 전극과의 전기화학적 접촉 면적이 향상되어 이온 전도도를 유지 또는 개선할 수 있다. 이에 따라 전고체 이차 전지의 에너지 밀도, 방전용량, 율 특성 등이 개선될 수 있다.

[179] 상기 전고체 이차 전지는 양극/고체전해질층/음극의 구조를 갖는 단위 전지, 음극/고체전해질층/양극/고체전해질층/음극의 구조를 갖는 바이셀, 또는 단위 전지의 구조가 반복되는 적층 전지일 수 있다.

[180] 상기 전고체 이차 전지의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 코인형, 버튼형, 시트형, 적층형, 원통형, 편평형 등일 수 있다. 또한 상기 전고체 이차 전지는 전기 자동차 등에 사용되는 대형 전지에도 적용할 수 있다. 예를 들어, 상기 전고체 이차 전지는 플러그인 하이브리드 차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드 차량에도 사용될 수 있다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용될 수 있고, 예를 들어, 전기 자전거 또는 전동 공구 등에도 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[181] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기한 실시예는 본 발명의 일 예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[182] **실시예 1**

[183] **1. 양극의 제조**

[184] 평균 입경(D50)이 $0.85 \mu\text{m}$ 인 아지로드ایت형 황화물계 고체 전해질 입자($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)를 준비하고, 상기 황화물계 고체 전해질 입자 100 중량부에 대하여 약 3.4 중량부의 탄소나노튜브를 준비한다. 상기 황화물계 고체 전해질 입자와 탄소나노튜브 총량 100 중량부에 대하여 0.05 중량부의 폴리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트(중량 평균 분자량: 420 g/mol)를 준비하여, 자일렌 용매에서 이들을 30분간 혼합한다. 이후 60°C 에서 60분 동안 진공 건조하여 용매를 제거하고, 고체 전해질-도전재 복합체를 제조한다.

- [185] 준비한 고체 전해질-도전재 복합체와 양극 활물질($\text{LiNi}_{0.944}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.012}\text{Mn}_{0.004}\text{O}_2$), 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 바인더를 혼합하는데, 이때 고체 전해질, 도전재, 양극 활물질, 및 바인더의 중량 비율이 순서대로 8.7:0.3:90:1.0이 되도록 혼합한다.
- [186] 이 혼합물을 60°C 압출기를 통해 압출 성형하고, 수득물을 10,000 rpm으로 2분 동안 해쇄하여 양극 파우더를 제조한다. 이를 60 °C 롤프레스를 통해 집전체 상에 압착하여 양극을 제조한다.
- [187] 2. 전고체 이차 전지의 제조
- [188] 일차 입경이 약 30nm 인 카본 블랙과 평균 입경(D50)이 약 60nm인 은(Ag)을 3:1의 중량비로 혼합한 촉매를 준비하고, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더가 7 중량% 포함된 NMP 용액 2g에 상기 촉매 0.25g을 넣고 혼합하여 음극 코팅층 조성물을 준비한다. 이를 음극 집전체 위에 도포한 후 건조하여, 집전체 상에 음극 코팅층이 형성된 석출형 음극을 준비한다.
- [189] $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 의 아지로드ایت형 고체 전해질을 아크릴계 바인더가 포함된 IBIB 용매를 투입하고 혼합하여, 고체 전해질 층 형성용 조성물을 제조한다. 상기 조성물을 이형 필름 상에 캐스팅하고 상온 건조하여 고체 전해질 층을 제조한다.
- [190] 준비한 양극, 음극 및 고체 전해질층을 재단하고, 양극 위에 고체 전해질 층을 적층한 후, 그 위에 음극을 적층한다. 이를 파우치 형태로 밀봉하여 80°C에서 500 MPa로 30분간 고온으로, 정수압 프레스하여 전고체 이차 전지(미니셀)를 제조한다.
- [191] 실시예 2
- [192] 폴리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트 대신에, 디(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 메타크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 전고체 이차 전지를 제조한다.
- [193] 실시예 3
- [194] 폴리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트 대신에, 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 메타크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 전고체 이차 전지를 제조한다.
- [195] 실시예 4
- [196] 폴리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트와 디(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 메타크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 전고체 이차 전지를 제조한다.
- [197] 비교예 1
- [198] 폴리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 전고체 이차 전지를 제조한다.
- [199] 비교예 2

[200] 폴리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트 대신에, 중량 평균 분자량이 1,000 g/mol인 폴리(에틸렌글리콜(PEG)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 전고체 이차 전지를 제조한다.

[201] **비교예 3**

[202] 폴리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트 대신에, 중량 평균 분자량이 4,000 g/mol인 에틸헥실 아크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 전고체 이차 전지를 제조한다.

[203] **평가예: 초기 방전 용량 및 초기 충방전 효율 평가**

[204] 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조한 미니셀에 대해 45 °C에서 0.1C의 정전류로 상한 전압 4.25V까지, 정전압으로 0.05C까지 충전 후, 방전 종지 전압 2.5V까지 0.1C로 방전하여 초기 방전 용량을 측정하고, 또한 초기 충전 용량에 대한 초기 방전 용량의 비율을 계산하여, 아래 표 1에 나타냈다.

[205] [표1]

	초기방전용량 (mAh/g)	초기 충방전 효율 (%)
실시예 1	186	82
실시예 2	181	84
실시예 3	177	75
실시예 4	164	81
비교예 1	127	59
비교예 2	120	62
비교예 3	105	63

[206] 표 1을 참고하면, 실시예 1 및 2의 경우 비교예 1 내지 3에 비하여 초기 방전 용량이 증가하였고, 초기 충방전 효율이 개선되었다는 것을 확인할 수 있다. 이상 바람직한 실시예들에 대해 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것이 아니고, 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

[207] [부호의 설명]

[208] 100: 전고체 전지 200: 양극

[209] 201: 양극 집전체 203: 양극 활물질 층

[210] 300: 고체 전해질 층 400: 음극

[211] 401: 음극 집전체 403: 음극 활물질 층

[212] 400': 석출형 음극 404: 리튬 금속층

[213] 405: 음극 코팅층 500: 탄성층

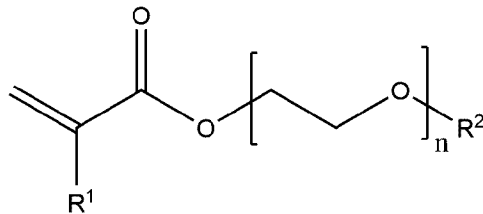
청구범위

[청구항 1] 황화물계 고체 전해질 입자, 및 상기 황화물계 고체 전해질 입자의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고,
상기 코팅층은 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트를 포함하는, 고체 전해질.

[청구항 2] 제1항에서,
상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 에틸렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트인, 고체 전해질.

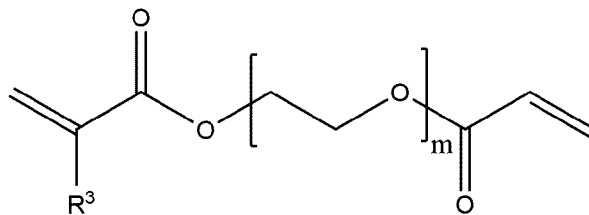
[청구항 3] 제1항에서,
상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는, 고체 전해질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R¹은 수소 또는 메틸기이고, R²는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고, n은 2 내지 100이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서 R³은 수소 또는 메틸기이고, m은 2 내지 100이다.

[청구항 4] 제1항에서,
상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트는 폴리(에틸렌글리콜) 메틸 에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 에틸 에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 디(메타)아크릴레이트, 디(에틸렌글리콜) 디(메타)아크릴레이트, 트리(에틸렌글리콜) 디(메타)아크릴레이트, 디(에틸렌글리콜) 2-에틸헥실 에테르 (메타)아크릴레이트, 디(에틸렌글리콜) 메틸 에테르 (메타)아크릴레이트, 및 디(에틸렌글리콜) 에틸 에테르 (메타)아크릴레이트로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인, 고체 전해질.

[청구항 5] 제1항에서,

- 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트의 중량 평균 분자량은 100 g/mol 내지 500 g/mol인 고체 전해질.
- [청구항 6] 제1항에서,
상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트의 함량은 상기 황화물계 고체 전해질 입자 100 중량부에 대하여 0.001 중량부 내지 10 중량부인 고체 전해질.
- [청구항 7] 제1항에서,
상기 코팅층의 두께는 1 nm 내지 50 nm인 고체 전해질.
- [청구항 8] 제1항에서,
상기 황화물계 고체 전해질 입자는 아지로다이트형 황화물을 포함하는 고체 전해질.
- [청구항 9] 제1항에서,
상기 고체 전해질의 평균 입경(D50)은 0.1 μm 내지 5.0 μm 인 고체 전해질.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 고체 전해질을 포함하는 전고체 이차 전지용 고체 전해질 막.
- [청구항 11] 제10항에서,
상기 고체 전해질의 평균 입경(D50)은 2.0 μm 내지 5.0 μm 인 전고체 이차 전지용 고체 전해질 막.
- [청구항 12] 집전체, 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함하고,
상기 양극 활물질 층은 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 고체 전해질, 양극 활물질, 도전제, 및 바인더를 포함하는, 전고체 이차 전지용 양극.
- [청구항 13] 제12항에서,
상기 고체 전해질의 평균 입경(D50)은 0.1 μm 내지 1.9 μm 이고,
상기 양극 활물질의 평균 입경(D50)은 3 μm 내지 25 μm 인 전고체 이차 전지용 양극.
- [청구항 14] 제12항에서,
상기 도전제는 탄소 재료 및 상기 탄소 재료의 표면에 위치하는 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트를 포함하는 것인 전고체 이차 전지용 양극.
- [청구항 15] 제14항에서,
상기 탄소 재료는 탄소 나노 튜브, 탄소 나노 섬유, 또는 이들의 조합인 전고체 이차 전지용 양극.
- [청구항 16] 제14항에서,
상기 탄소 재료의 함량은 상기 황화물계 고체 전해질 입자 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 50 중량부인 전고체 이차 전지용 양극.
- [청구항 17] 제14항에서,
상기 전고체 이차 전지용 양극에서, 상기 알킬렌 글리콜 단위 함유 (메타)아크릴레이트의 함량은 상기 황화물계 고체 전해질 입자와 상기 탄소 재

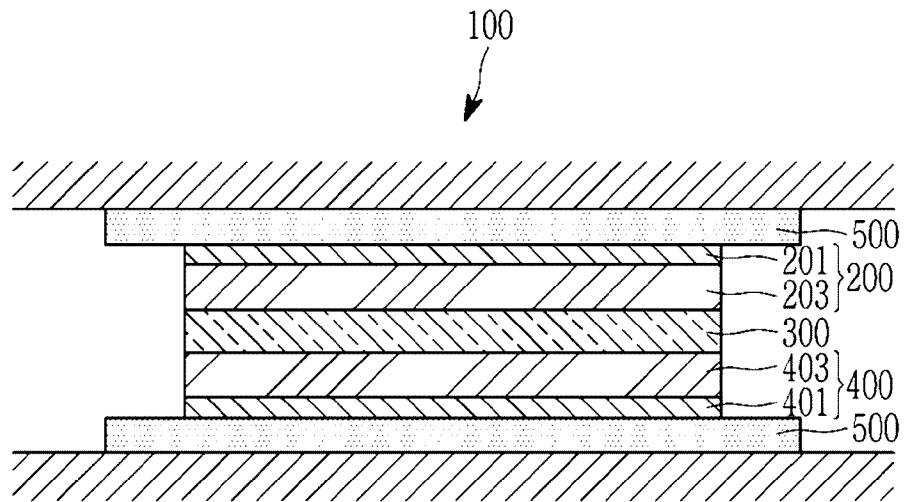
료 100 중량부에 대하여 0.001 중량부 내지 10 중량부인 전고체 이차 전지용 양극.

[청구항 18] 제12항에서,
상기 양극 활물질은 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬니켈코발트산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈망간산화물, 리튬망간산화물, 리튬인산철산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 전고체 이차 전지용 양극.

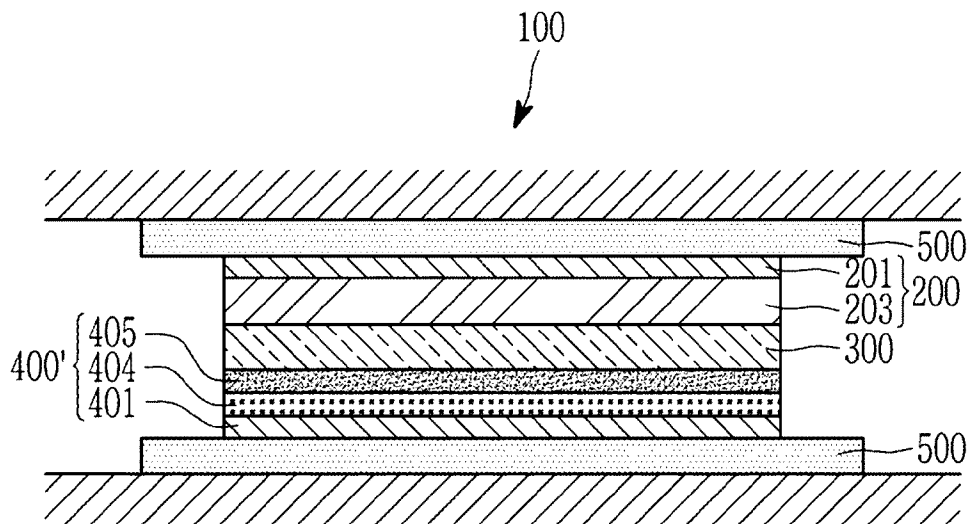
[청구항 19] 제12항에서,
상기 양극 활물질 층은 상기 양극 활물질 층 100 중량%에 대하여,
55 중량% 내지 99 중량%의 양극 활물질,
0.5 중량% 내지 35 중량%의 고체 전해질,
0.1 중량% 내지 5 중량%의 바인더, 및
0.1 중량% 내지 5 중량%의 도전재를 포함하는 것인 전고체 이차 전지용 양극.

[청구항 20] 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 고체 전해질 층을 포함하고,
상기 양극, 음극 및 고체 전해질 층 중 적어도 하나가 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 고체 전해질을 포함하는 전고체 이차 전지.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/000160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/52(2010.01)i; H01M 4/505(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 10/0562(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/056(2010.01); H01M 10/0585(2010.01); H01M 4/62(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), STN (registry, caplus) & keywords: 황화물계 고체 전해질(sulfide-based solid electrolyte), 코팅층(coating layer), 알킬렌 글리콜(alkylene glycol), 전고체 이차전지(all-solid-state battery)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2021-0065147 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 03 June 2021 (2021-06-03) See claims 1-4; and paragraphs [0152], [0162]-[0170], [0172] and [0184].	1-20
Y	WANG, Y. et al. Facile Design of Sulfide-Based all Solid-State Lithium Metal Battery: In Situ Polymerization within Self-Supported Porous Argyrodite Skeleton. Advanced Functional Materials. 2021, vol. 31, article no. 2101523, pp. 1-10. See abstract; page 2 and page 8; and figure 3a.	1-20
A	CN 111435755 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY COMPANY LIMITED) 21 July 2020 (2020-07-21) See entire document.	1-20
A	KR 10-2017-0050562 A (LG CHEM, LTD.) 11 May 2017 (2017-05-11) See entire document.	1-20
A	KR 10-2022-0147630 A (FUJIFILM CORPORATION) 03 November 2022 (2022-11-03) 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 11 April 2024		Date of mailing of the international search report 12 April 2024
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/000160

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2021-0065147	A	03 June 2021	CN	112969730	A	15 June 2021
				CN	112969730	B	28 February 2023
				EP	3854826	A1	28 July 2021
				EP	3854826	A4	22 June 2022
				JP	2021-095996	A1	07 October 2021
				JP	7239846	B2	15 March 2023
				KR	10-2605125	B1	27 November 2023
				US	2021-0249700	A1	12 August 2021
				WO	2020-095996	A1	14 May 2020
CN	111435755	A	21 July 2020	CN	111435755	B	21 February 2023
KR	10-2017-0050562	A	11 May 2017	KR	10-2003300	B1	24 July 2019
KR	10-2022-0147630	A	03 November 2022	CN	115298873	A	04 November 2022
				EP	4131461	A1	08 February 2023
				JP	2021-193826	A1	30 September 2021
				JP	7292498	B2	16 June 2023
				US	2023-0067637	A1	02 March 2023
				WO	2021-193826	A1	30 September 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/52(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0562(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/056(2010.01); H01M 10/0585(2010.01); H01M 4/62(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), STN(registry, caplus) & 키워드: 황화물계 고체 전해질(sulfide-based solid electrolyte), 코팅층(coating layer), 알킬렌 글리콜(alkylene glycol), 전고체 이차전지(all-solid-state battery)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2021-0065147 A (다이킨 교고 가부시키키가이샤) 2021.06.03 청구항 1-4; 단락 [0152], [0162]-[0170], [0172], [0184]	1-20
Y	WANG, Y. 등, "Facile Design of Sulfide-Based all Solid-State Lithium Metal Battery: In Situ Polymerization within Self-Supported Porous Argyrodite Skeleton", Advanced Functional Materials, 2021, 31권, 아티클번호 2101523, 페이지 1-10 초록; 페이지 2; 페이지 8; 도면 3a	1-20
A	CN 111435755 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY COMPANY LIMITED) 2020.07.21 전문	1-20
A	KR 10-2017-0050562 A (주식회사 엘지화학) 2017.05.11 전문	1-20
A	KR 10-2022-0147630 A (후지필름 가부시키키가이샤) 2022.11.03 전문	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 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2024년04월11일(11.04.2024)		국제조사보고서 발송일 2024년04월12일(12.04.2024)
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

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0065147 A	2021/06/03	CN 112969730 A	2021/06/15
		CN 112969730 B	2023/02/28
		EP 3854826 A1	2021/07/28
		EP 3854826 A4	2022/06/22
		JP 2021-095996 A1	2021/10/07
		JP 7239846 B2	2023/03/15
		KR 10-2605125 B1	2023/11/27
		US 2021-0249700 A1	2021/08/12
		WO 2020-095996 A1	2020/05/14
CN 111435755 A	2020/07/21	CN 111435755 B	2023/02/21
KR 10-2017-0050562 A	2017/05/11	KR 10-2003300 B1	2019/07/24
KR 10-2022-0147630 A	2022/11/03	CN 115298873 A	2022/11/04
		EP 4131461 A1	2023/02/08
		JP 2021-193826 A1	2021/09/30
		JP 7292498 B2	2023/06/16
		US 2023-0067637 A1	2023/03/02
		WO 2021-193826 A1	2021/09/30