(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 12 월 3 일 (03.12.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/242095 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/006241

(22) 국제출원일: 2020 년 5 월 13 일 (13.05.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0061042 2019 년 5 월 24 일 (24.05.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 류지훈 (**RYU, Ji Hoon**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김은비 (**KIM, Eun Bee**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 이정필 (**LEE, Jung Pil**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 이석우 (**LEE, Suk Woo**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

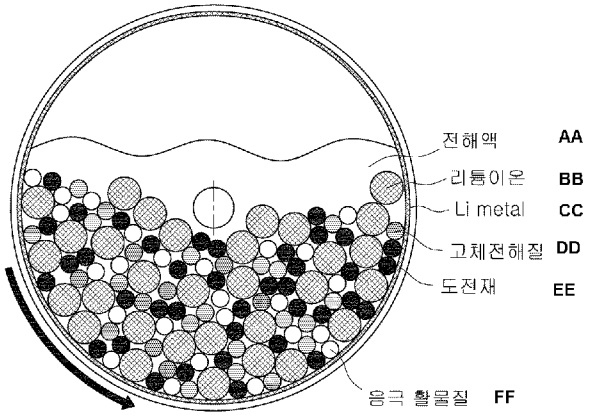
(74) 대리인: 특허법인명륜 (**MYUNGRYUN IP & LAW FIRM**); 06132 서울시 강남구 논현로 503, 9층 2호, Seoul (KR).

(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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

WO 2020/242095 A1

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING NEGATIVE ELECTRODE FOR ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) **발명의 명칭:** 전고체전지용 음극의 제조방법



AA ... Electrolyte solution
BB ... Lithium ion
CC ... Li metal
DD ... Solid electrolyte
EE ... Conductive agent
FF ... Negative electrode active material

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for manufacturing a negative electrode for an all-solid-state battery, the method comprising the steps of: (a) preparing a powder mixture comprising a negative electrode active material, a solid electrolyte, and a conductive agent; (b) adding the powder mixture into a reactor; (c) adding an electrolyte solution to the reactor; and (d) forming a solid electrolyte interface (SEI) film while the reactor is rotated, wherein the inner surface of the reactor is treated with lithium metal. (Representative drawing) figure 1

(57) **요약서:** 본 발명은 전고체전지용 음극의 제조방법으로서, (a) 음극활물질, 고체전해질 및 도전제를 포함하는 파우더 혼합물을 준비하는 단계, (b) 상기 파우더 혼합물을 반응기에 투입하는 단계, (c) 상기 반응기에 전해액을 투입하는 단계, 및 (d) 상기 반응기를 회전하며 고체 전해질계면(Solid Electrolyte Interface; SEI막)을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 반응기는 내측면에 리튬 금속 처리가 되어 있는 전고체전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다. (대표도) 도 1

[다음 쪽 계속]

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 전고체전지용 음극의 제조방법

기술분야

[1] 본 출원은 2019년 5월 24일자 한국 특허 출원 제2019-0061042호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[2] 본원 발명은 전고체전지용 음극의 제조방법에 관한 것으로서, 구체적으로 내측면에 리튬 금속 처리가 된 반응기에 음극활물질, 고체전해질 및 도전제를 혼합함으로써 안정적인 특성을 갖는 고체전해질막이 형성된 전고체전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[3] 휴대폰을 포함한 모바일 전자기기의 다기능화에 따라 고에너지 밀도의 리튬 이차전지에 관한 수요가 증가하고 있다.

[4] 이와 함께, 대용량 고출력의 에너지원이 필요한 전력 저장 장치 및 전기자동차 등에 리튬 이차전지를 사용하기 위하여 리튬 이차전지의 안전성 향상 및 고전압화에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

[5] 리튬 이차전지의 일종인 리튬이온 이차전지는 니켈 망간 전지나 니켈 카드뮴 전지에 비하여 에너지 밀도가 높고 자가 방전율이 낮으며 수명이 긴 장점이 있으나, 과열에 관한 안정성 문제 및 저출력 등의 문제들이 단점으로 지적되고 있다.

[6] 이와 같은 리튬이온 이차전지의 문제점을 극복하기 위하여 전고체전지가 대안으로 제시되고 있는 바, 상기 전고체전지는 고체전해질을 포함하는 양극층 및 고체전해질을 포함하는 음극층이 고체전해질 필름의 양면에 형성되어 있고, 각 전극에는 집전체가 결합된 구조로 이루어질 수 있다.

[7] 상기 리튬 이차전지는 초기 충방전 과정에서 양극에서 음극으로 이동하는 리튬이온이 음극과 반응하여 음극에 부착되고, 전해액과 반응한 리튬이온이 음극활물질 표면에 고체 전해질계면(Soild Electrolyte Interface, SEI막)을 형성한다. 이와 같이 초기 충전 과정에서 음극으로 이동한 리튬이온 중 일부는 음극에 잔존하고 방전 과정에서 양극으로 이동하지 않는 비가역 리튬이온이 된다.

[8] 이차전지의 충방전 과정에서 음극활물질의 팽창과 수축에 의해 상기 SEI막이 깨지면서 음극활물질 표면에서 제거될 수 있으며, 제거된 SEI막을 보충하기 위해서 지속적으로 추가의 리튬이 비가역 리튬이온으로 소모된다. 이는 전지의 용량을 현저히 저하시키고 수명이 짧아지는 문제를 야기한다.

[9] 충방전에 따른 음극활물질의 수축 및 팽창에 불구하고 음극활물질에서 깨지거나 분리되지 않는 안정적인 SEI막을 제조하여 리튬이온의 비가역 용량을

감소시키기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

[10] 특허문헌 1은 양극활물질 및 리튬이온 전도성 고체전해질의 혼합물로 구성되는 양극재의 표면에 리튬이온 전도성 고체전해질층을 가압하여 적층한 후, 상기 적층된 고체전해질층의 표면에 음극활물질 및 리튬이온 전도성 고체전해질의 혼합물로 구성되는 음극재를 적층하여 적층체를 형성하고, 상기 적층체를 봉투형 용기 안에 봉입한 후 소정 전압을 인가함으로써 상기 음극재에 리튬이온을 사전 도핑시키는 음극재의 제조방법에 관한 것이다.

[11] 상기 특허문헌 1은 사전에 음극재에 리튬이온을 도핑하고 있으나, 양극, 고체전해질층, 음극층을 적층하여 전압을 인가하여 리튬이온을 사전 도핑하고, 상기 사전 도핑된 음극을 새로운 양극에 적층하여 전극조립체를 제조하는 방법을 사용하고 있는 바, 리튬이온의 사전 도핑을 위해 양극재가 필요하고, 제조공정이 복잡해지는 문제가 있다.

[12] 특허문헌 2는 이차전지용 실리콘 산화물 음극을 전해액에 침지시켜 웨팅(wetting)하는 제1단계; 및 상기 웨팅(wetting)한 이차전지용 실리콘 산화물 음극을 리튬 금속에 직접 접촉시키는 제2단계로 이루어지는 이차전지용 실리콘 산화물 음극의 전리튬화 방법에 관한 것이다.

[13] 상기 특허문헌 2는 액체 전해질을 사용하는 이차전지에 사용하는 음극의 제조방법으로서, 고체전해질을 사용하는 이차전지에서 소망하는 SEI막을 제조하기 위한 방법을 인식하지 못하고 있다.

[14] 특허문헌 3은 리튬 도핑 가능한 재료와 리튬 금속을 용제의 존재 하에 혼합함으로써 리튬을 리튬 도핑 가능 재료에 사전 도핑하는 공정을 포함하고, 상기 공정 중에 볼과의 충돌, 마찰에 의해 혼합하는 공정을 포함하는 리튬의 사전 도핑 방법을 개시하고 있다.

[15] 상기 특허문헌 3은 음극활물질에 리튬을 사전 도핑하는 과정을 개시하고 있으나, 음극활물질 표면에 SEI 막이 형성되는 방법에 대해서는 개시하지 않고 있다.

[16] 이와 같이 전고체전지용 음극활물질에 있어서, 리튬의 비가역 용량을 줄이고, 소망하는 SEI막을 형성하기 위한 기술에 관한 구체적인 해결책은 제시되지 않았다.

[17] (선행기술문헌)

[18] (특허문헌 1) 일본 등록특허공보 제5435469호 (2013.12.20)

[19] (특허문헌 2) 한국 공개특허공보 제2018-0127044호 (2018.11.28)

[20] (특허문헌 3) 일본 공개특허공보 제2012-204306호 (2012.10.22)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[21] 본원 발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위한 것으로서, 전고체전지용 전극조립체 제조 이전에 음극활물질 표면에 SEI막을 미리 형성함으로써 리튬의

비가역 용량을 최소화할 수 있는 바, 수명 특성이 향상되고 전지의 용량 저하를 방지할 수 있는 전고체전지용 음극의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[22] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 전고체전지용 음극의 제조방법으로서, (a) 음극활물질, 고체전해질 및 도전제를 포함하는 파우더 혼합물을 준비하는 단계, (b) 상기 파우더 혼합물을 반응기에 투입하는 단계, (c) 상기 반응기에 전해액을 투입하는 단계 및 (d) 상기 반응기를 회전하며 고체 전해질계면(Solid Electrolyte Interface; SEI막)을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 반응기는 내측면에 리튬 금속 처리가 되어 있는 구조일 수 있다.

[23] 상기 반응기의 내측면에 있는 리튬 금속이 전해액과 반응하여 SEI막이 형성될 수 있다.

[24] 상기 단계 (c)에서 첨가제를 더 추가할 수 있다.

[25] 상기 전해액을 투입하기 전에 파우더 혼합물이 투입된 반응기를 회전하여 음극활물질과 리튬 금속의 접촉면을 증가시킬 수 있다.

[26] 상기 단계 (b)와 단계 (c)는 동시에 진행되고, 상기 음극활물질은 표면에 형성된 SEI막의 상태가 균일한 형태로 형성될 수 있다.

[27] 상기 전해액은 환형 카보네이트계일 수 있다.

[28] 상기 단계 (d)는 상기 반응기를 가열하는 과정을 포함할 수 있다.

[29] 상기 단계 (d) 이후에 상기 반응기 내의 물질을 세척 및 건조하는 과정을 더 포함할 수 있다.

[30] 상기 건조하는 과정 후 잔여물을 체로 거르는 과정을 포함할 수 있다.

[31] 상기 고체전해질은 산화물계, 황화물계 또는 고분자계 고체전해질일 수 있다.

[32] 상기 SEI막은 주생성물과 부생성물을 포함하고, 상기 주생성물은 리튬을 포함하는 유기물로 구성되며 음극활물질에 관한 부착 상태가 안정적으로 유지될 수 있다.

[33] 본 발명은 또한, 상기 전고체전지용 음극의 제조방법에 의해 제조된 음극, 고체전해질 필름 및 양극이 적층된 구조로 이루어진 전극조립체를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[34] 도 1은 본 발명에 따른 반응기의 수직 단면도를 나타낸 모식도이다.

[35] 도 2는 실시예 및 비교예에 따른 코인하프셀의 1회 충방전 결과를 나타내는 그래프이다.

[36] 도 3은 실시예 및 비교예에서 제조된 코인하프셀의 충방전 횟수에 따른 용량 유지율(cycle retention)을 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[37] 리튬 이차전지는 반복적인 충방전이 가능한 이차전지로서, 충전시에는 양극에 있는 리튬이온이 음극으로 이동하고, 방전시에는 음극에 있는 리튬이온이 양극으로 이동하면서 전자의 이동을 만들어 전류의 흐름이 형성된다.

[38] 일반적으로 액체전해질을 사용하는 리튬 이차전지의 경우에는 초기 활성화 단계에서 음극으로 이동한 리튬이온이 전해액 및 첨가제와 반응하여 음극 표면에 고체 전해질계면(이하, SEI막)을 형성하는데, 전해액 및 첨가제의 종류에 따라 생성되는 SEI막의 종류 및 매커니즘이 다양하게 나타난다.

[39] 구체적으로, SEI막은 형성 단계에 따라 Stage I 및 Stage II로 나눌 수 있으며, 일반적으로, 음극의 초기 전압이 1.3V 이상인 경우에는 Stage I 반응이 우세하게 일어나고, 1.3V 보다 낮아지면 Stage II 반응이 진행된다.

[40] 상기 Stage I 반응에서 생성되는 SEI막은 무기물로 구성되는데, 예를 들어, LiF로 생성된 SEI막은 매우 불안정하여 분해되기 쉽다. 이와 같이 Stage I 반응에서 생성된 SEI막은 이차전지의 충방전 과정에서 음극활물질의 팽창과 수축에 의해 깨지면서 음극활물질 표면에서 제거될 수 있으며, 제거된 SEI막을 보충하기 위해서 지속적으로 추가의 리튬이 비가역 리튬이온으로 소모된다. 이는 전지의 용량을 현저히 저하시키고 수명이 짧아지는 문제를 야기한다.

[41] 또한, 상기 Stage I의 반응생성물인 Li_2O, Li_2CO_3 등은 전해액과 반응하여 가스를 발생하는 원인이 되는 바, 전지의 스웰링 현상이 빠르게 일어나는 문제가 생길 수 있다.

[42] 반면에, 상기 Stage II 반응에서 생성되는 SEI막은 유기물로 구성되는데, 음극활물질의 팽창 및 수축에도 쉽게 깨지지 않고 안정적인 상태를 유지한다.

[43] 따라서, 깨지거나 분리되지 않는 안정적인 SEI막을 형성하기 위하여 상기 Stage II 반응을 오래 지속하거나, Stage I 반응을 단축시키는 것이 바람직하다.

[44] 일반적으로, 액체전해질을 사용하는 리튬이온 이차전지의 경우에는, 다양한 종류의 전해액이 혼합된 혼합물과 첨가제들을 사용하기 때문에 Stage I 반응과 Stage II 반응이 모두 일어난다. 따라서, 두 종류의 SEI막이 함께 형성될 수 있다.

[45] 한편, 고체전해질을 사용하는 리튬 이차전지의 경우에는, 파우더 형태의 음극활물질, 고체전해질 및 도전재를 포함하는 혼합물을 사용하기 때문에, 액체전해액이나 첨가제에 의한 Stage II 반응은 거의 일어나지 않고 리튬이온에 의한 Stage I 반응만 소량 발생하는 것으로 예상된다. 따라서, 고체전해질용 음극은 Stage II에 의한 안정적인 SEI막이 형성될 수 없다.

[46] 전고체전지 또한 초기 활성화 과정에서 음극으로 이동한 리튬이온이 음극 또는 고체전해질과 반응하여 포집되는 Stage I 반응에 따른 SEI 막이 형성되는 바, 음극으로 이동한 리튬이온 중 일부는 양극으로 돌아가는 가역반응을 하지 못한다. 특히, 전고체전지의 경우 고체전해질의 종류에 따라 비가역 용량이 차이가 나게 되는데, 예를 들어, 고분자계 고체전해질의 경우에는 20% 내지 30% 수준까지 관찰된다.

[47] 이와 같은 리튬이온의 비가역 용량이 늘어나면 전지의 용량이 감소하게 되는 바, 전극조립체를 조립하여 초기 활성화 과정을 진행하기 이전에, 미리 음극에 SEI막을 형성하는 전리튬화 반응을 진행하면, 이차전지 조립 후 SEI막의 초기 형성을 위해 리튬이온이 소모되는 것을 방지할 수 있다.

[48] 본 발명에 따른 전고체전지용 음극의 제조방법은 음극활물질, 고체전해질 및 도전재를 포함하는 파우더 혼합물을 준비(단계 (a))하고, 이를 회전가능하고 내측면에 리튬 금속 처리가 되어 있는 원통형 반응기에 투입(단계 (b))하여 Stage I에 의한 SEI막을 미리 형성하는 점에 특징이 있다.

[49] 또는, 상기 반응기에 전해액을 투입(단계 (c))하여, 액체전해액을 사용하는 리튬 이차전지에서 SEI막이 형성되는 과정을 진행할 수 있는 바, 상기 반응기의 내측면에 있는 리튬 금속이 전해액에 용해되어 리튬이온을 생성하면, 상기 리튬이온이 전해액과 반응하여 음극활물질 표면에 SEI막이 형성될 수 있다.

[50] 이와 관련하여, 도 1은 본 발명에 따른 반응기의 수직 단면도를 도시하고 있다.

[51] 도 1을 참조하면, 원통형 구조로 이루어진 반응기는 내측면에 리튬 금속 처리가 된 구조로서, 원통의 중심을 축으로 회전하며 반응을 진행한다.

[52] 상기 반응기에 음극활물질, 고체전해질 및 도전재 입자를 투입하고, 전해액을 추가로 투입한 후 반응기를 회전하며 교반하면 전체 음극활물질과 리튬 이온 및 전해액이 반응하면서 상기 음극활물질 표면에 SEI막이 형성될 수 있다.

[53] 또는, 상기 반응기에 전해액을 추가로 투입하기 전에 반응기를 회전하며 교반하여 음극활물질 표면에 Stage I 반응에 따른 SEI막을 형성한 후, 전해액을 상기 반응기에 추가하여 Stage II 반응에 따른 SEI막을 형성하는 과정을 진행할 수 있다.

[54] 이와 같이 회전하는 원통형 반응기를 사용하는 경우에는, 음극활물질을 평면 구조로 넓게 배치한 상태에서 리튬 메탈과 면대 면으로 접촉시키는 방법으로 SEI막을 형성하는 것과 비교할 때, 대용량의 음극활물질 표면에 SEI막 형성이 가능할 뿐 아니라 균일한 반응생성물을 얻을 수 있는 장점이 있다.

[55] 본 발명에서는 반응기에 상기 파우더 혼합물을 먼저 투입하고 반응기를 회전하면, 반응기의 내측면에 처리된 리튬 금속에서 떨어져 나온 리튬이온이 음극활물질과 혼합되는 바, 음극활물질이 리튬이온과 반응하는 면적이 증가하기 때문에 SEI막 형성 반응이 균일하게 진행된 음극활물질을 얻을 수 있다.

[56] 이후, 상기 반응기에 전해액을 투입하면, 리튬이온이 전해액과 반응하여 상기 음극활물질 표면에 Stage II 반응에 따른 SEI막이 형성될 수 있는 바, 상기 단계 (b)에서 Stage I 반응에 따른 SEI막 형성 반응에 의해 음극의 전압이 감소되어 1.3V 보다 낮은 상태라면, Stage II 반응만 진행되어 안정적인 성질을 갖는 SEI막이 형성될 수 있다.

[57] 상기 단계 (b)와 단계 (c)를 순차적으로 진행하는 경우에는, 단계 (b)에서 Stage I 반응이 진행되고, 단계 (c)에서 Stage II 반응이 진행될 수 있는 바, 단계 (c)에서는 Stage II 반응을 위한 소스만 사용함으로써 Stage I 반응은 적게 일어나고 Stage II 반응이 우세하게 이루어질 수 있다.

[58] 한편, 상기 Stage I 반응은 리튬이온이 고체전해질에 의해서만 이동이 가능하기 때문에 리튬이온의 이동 경로가 길어져서 반응이 오래 걸리게 된다.

[59] 또는, 상기 단계 (b)와 단계 (c)를 동시에 진행할 수 있는 바, 이와 같은 경우에는 Stage I 및 Stage II 반응이 구별되지 않고 동시에 일어날 수 있고, Stage I 및 Stage II 반응 모두 전해액을 통해 리튬이온이 전달되기 때문에 빠른 반응이 진행될 수 있다.

[60] 다만, 이와 같은 경우에는 상기 단계 (b)와 단계 (c)를 순차적으로 진행하는 경우와 비교할 때, 상대적으로 빠른 Stage I 반응이 일어날 수 있는 바, 상기 전해액을 환형 카보네이트계 만을 사용하는 등, 전해액에서 Stage I의 소스로 사용될 수 있는 성분을 최소화하여 Stage II 반응이 주반응으로 진행되도록 할 수 있다.

[61] 상기 단계 (c)에서 첨가제를 더 추가할 수 있는 바, 상기 첨가제는 예를 들어, 비닐 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 및 석시노니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 첨가제는 전해액과 함께 리튬이온과 반응하여 유기물로 구성되는 SEI막을 형성하는 바, 안정적인 SEI막이 형성될 수 있다.

[62] 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 음극은 2종류의 SEI막이 형성될 수 있는 바, 상기 SEI막은 주생성물과 부생물을 포함하고, 상기 주생성물은 리튬을 포함하는 유기물로 구성되며 음극활물질에 관한 부착 상태가 안정적으로 유지될 수 있다.

[63] 따라서, 상기 SEI막의 추가 생성을 위해 리튬이온이 소모되는 것을 방지할 수 있으므로 전지의 수명 단축을 최소화할 수 있을 뿐 아니라, 음극활물질이 공기 등에 의해 산화 및 분해되는 것을 방지할 수 있다.

[64] 본 발명은 Stage I 반응을 짧게 진행하고 Stage II 반응을 길게 진행하는 것이 바람직한 바, 반응기의 온도가 높은 경우에는 Stage I 반응이 짧게 진행될 수 있다. 따라서, 상기 단계 (d)는 상기 반응기를 가열하는 과정을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 반응기의 온도는 45℃ 내지 70℃의 범위로 유지할 수 있으며, 반응기의 온도가 70℃보다 높은 경우에는 SEI막이 분해될 수 있고, 45℃ 보다 낮은 경우에는 Stage I을 단축시키는 효과를 달성하기 어려우므로 바람직하지 않다.

[65] 상기와 같이 반응기에서의 SEI막의 형성 과정이 끝난 후에는, 반응기 내의 물질을 세척 및 건조하여 전해액과 첨가제를 완전히 제거할 수 있다.

[66] 일반적으로 리튬 금속의 입경은 수 ㎜의 크기로 이루어지는 바, 수십 마이크로미터 단위의 크기인 음극활물질, 고체전해질 및 도전재의 입경과 비교할 때 상대적으로 큰 크기이다. 이에, 상기 고형분으로부터 리튬 금속만을 제거하여 음극용 파우더 혼합물을 얻기 위하여, 잔여물을 체로 거르는 과정을 진행할 수 있다.

[67] 상기 환형 카보네이트계 전해액은 예를 들어, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 프로필렌 카보네이트(PC) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[68] 상기 고체전해질은 황화물계 고체전해질, 산화물계 고체전해질 또는 고분자계

고체전해질일 수 있다.

[69] 상기 황화물계 고체전해질은, 황 원자(S)를 함유하고, 또한 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 가지며, 또한 전자 절연성을 갖는 것이 바람직하다. 황화물계 고체전해질은, 원소로서 적어도 Li, S 및 P를 함유하고, 리튬 이온 전도성을 갖고 있는 것이 바람직하지만, 목적 또는 경우에 따라, Li, S 및 P 이외의 다른 원소를 포함할 수 있다.

[70] 구체적인 황화물계 무기 고체 전해질의 예를 하기에 나타낸다. 예를 들면 Li_2S-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5-LiCl, Li_2S-P_2S_5-H_2S, Li_2S-P_2S_5-H_2S-LiCl, Li_2S-LiI-P_2S_5, Li_2S-LiI-Li_2O-P_2S_5, Li_2S-LiBr-P_2S_5, Li_2S-Li_3PO_4-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5-P_2O_5, Li_2S-P_2S_5-SiS_2, Li_2S-P_2S_5-SiS_2-LiCl, Li_2S-P_2S_5-SnS, Li_2S-P_2S_5-Al_2S_3, Li_2S-GeS_2, Li_2S-GeS_2-ZnS, Li_2S-Ga_2S_3, Li_2S-GeS_2-Ga_2S_3, Li_2S-GeS_2-P_2S_5, Li_2S-GeS_2-Sb_2S_5, Li_2S-GeS_2-Al_2S_3, Li_2S-Al_2S_3, Li_2S-SiS_2-Al_2S_3, Li_2S-SiS_2-P_2S_5, Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI, Li_2S-SiS_2-LiI, Li_2S-SiS_2-Li_4SiO_4, Li_2SSiS_2-Li_3PO_4, 및 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 등을 들 수 있다.

[71] 황화물계 무기 고체 전해질 재료를 합성하는 방법으로서는, 예를 들면 비정질화법을 들 수 있다. 상기 비정질화법으로서는, 예를 들면 메커니컬 밀링법, 용액법 및 용융 급랭법을 들 수 있고, 그 중에서도 메커니컬 밀링법은 상온(25℃)에서의 처리가 가능하고, 제조 공정의 간략화를 도모할 수 있는 장점이 있으므로 바람직하다.

[72] 상기 산화물계 고체전해질은, 산소 원자(O)를 함유하고, 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 가지며, 전자 절연성을 갖는 화합물이 바람직하다.

[73] 상기 산화물계 고체전해질로서, 예를 들면 $Li_{xa}La_{ya}TiO_3$ (xa=0.3~0.7, ya=0.3~0.7)(LLT), $Li_{xb}La_{yb}Zr_{zb}M^{bb}_{mb}O_{nb}$ (M^{bb}는 Al, Mg, Ca, Sr, V, Nb, Ta, Ti, Ge, In, 및 Sn 중 적어도 1종 이상의 원소이며, xb는 $5 \le xb \le 10$을 충족시키고, yb는 $1 \le yb \le 4$를 충족시키며, zb는 $1 \le zb \le 4$를 충족시키고, mb는 $0 \le mb \le 2$를 충족시키며, nb는 $5 \le nb \le 20$을 충족시킴), $Li_{xc}B_{yc}M^{cc}_{zc}O_{nc}$ (M^{cc}는 C, S, Al, Si, Ga, Ge, In, 및 Sn 중 적어도 1종 이상의 원소이며, xc는 $0 \le xc \le 5$를 충족시키고, yc는 $0 \le yc \le 1$을 충족시키며, zc는 $0 \le zc \le 1$을 충족시키고, nc는 $0 \le nc \le 6$을 충족시킴), $Li_{xd}(Al, Ga)_{yd}(Ti, Ge)_{zd}Si_{ad}P_{md}O_{nd}$ (단, $1 \le xd \le 3$, $0 \le yd \le 1$, $0 \le zd \le 2$, $0 \le ad \le 1$, $1 \le md \le 7$, $3 \le nd \le 13$), $Li_{(3-2xe)}M^{ee}_{xe}D^{ee}O$ (xe는 0 이상 0.1 이하의 수를 나타내고, M^{ee}는 2가의 금속 원자를 나타낸다. D^{ee}는 할로젠 원자 또는 2종 이상의 할로젠 원자의 조합을 나타냄), $Li_{xf}Si_{yf}O_{zf}$ ($1 \le xf \le 5$, $0 < yf \le 3$, $1 \le zf \le 10$), $Li_{xg}S_{yg}O_{zg}$ ($1 \le xg \le 3$, $0 < yg \le 2$, $1 \le zg \le 10$), Li_3BO_3-Li_2SO_4, Li_2O-B_2O_3-P_2O_5, Li_2O-SiO_2, $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$, $Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$ (w는 $w<1$), LISICON(Lithium super ionic conductor)형 결정 구조를 갖는 $Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$, 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$, NASICON(Natrium super ionic conductor)형 결정 구조를 갖는 $LiTi_2P_3O_{12}$, $Li_{1+xh+yh}(Al, Ga)_{xh}(Ti, Ge)_{2-xh}Si_{yh}P_{3-yh}O_{12}$ (단, $0 \le xh \le 1$, $0 \le yh \le 1$), 및 가닛형 결정

구조를 갖는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ) 등을 들 수 있다. 또 Li, P 및 O를 포함하는 인 화합물도 바람직하다. 예를 들면 인산 리튬(Li_3PO_4), 인산 리튬의 산소의 일부를 질소로 치환한 LiPON, LiPOD^1 (D^{1}은, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Ta, W, Pt 및 Au 등으로부터 선택된 적어도 1종) 등을 들 수 있다. 또, LiA^{1}ON (A^{1}은, Si, B, Ge, Al, C 및 Ga 등으로부터 선택된 적어도 1종) 등도 바람직하게 이용할 수 있다.

[74] 상기 고분자계 고체전해질은 각각 독립적으로 용매화된 리튬염에 고분자 수지가 첨가되어 형성된 고체 고분자 전해질이거나, 유기 용매와 리튬염을 함유한 유기 전해액을 고분자 수지에 함유시킨 고분자 겔 전해질일 수 있다.

[75] 예를 들어, 상기 고체 고분자 전해질은 이온 전도성 재질로 통상적으로 전고체전지의 고체 전해질 재료로 사용되는 고분자 재료이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 고체 고분자 전해질은 예를 들어, 폴리에테르계 고분자, 폴리카보네이트계 고분자, 아크릴레이트계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌 유도체, 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신, 폴리에스테르설파이드, 폴리비닐알코올, 폴리불화비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등을 포함할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시예에 있어서, 상기 고체 고분자 전해질은 고분자 수지로서 PEO(polyethyleneoxide) 주쇄에 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리카보네이트, 폴리실록산 및/또는 포스파젠과 같은 무정형 고분자를 공단량체로 공중합시킨 가지형 공중합체, 빗형 고분자 수지 (comb-like polymer) 및 가교 고분자 수지 등이 포함될 수 있다.

[76] 상기 고분자 겔 전해질은 리튬염을 포함하는 유기 전해액과 고분자 수지를 포함하는 것으로서, 상기 유기 전해액은 상기 고분자 수지의 중량 대비 60 중량부 ~ 400 중량부를 포함하는 것이다. 상기 고분자 겔 전해질에 적용되는 상기 고분자 수지는 특정한 성분으로 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 폴리비닐클로라이드계(Polyvinylchloride, PVC), 폴리메틸메타크릴레이트(Poly(Methyl methacrylate), PMMA)계, 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리불화비닐리덴(poly(vinylidene fluoride, PVDF), 폴리불화비닐리덴-육불화프로필렌(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene: PVDF-HFP) 등이 포함될 수 있다.

[77] 상기 리튬염은 이온화 가능한 리튬염으로서 Li^+X^-로 표현할 수 있다. 이러한 리튬염의 음이온으로는 특별히 제한되지 않으나, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, PF_6^-, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^-, 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 등을 예시할 수 있다.

[78] 본 발명은 또한, 상기 전고체전지용 음극의 제조방법에 의해 제조된 음극, 고체전해질 필름 및 양극이 적층된 구조로 이루어진 전극조립체를 포함한다.

[79] 본 발명에 따른 전극조립체는, 사전에 SEI막이 형성된 음극을 사용하여 제조되는 바, 전지의 조립 후 최초 충방전시 추가적인 SEI막의 형성 과정이 진행되지 않는다. 따라서, 종래에 전지조립 후 최초 충방전시 SEI막의 형성에 의해 비가역 리튬이 발생함에 따라 전지의 용량 및 수명이 감소되었던 문제를 방지할 수 있다.

[80] 상기 양극 및 음극은 이차전지의 양극 또는 음극으로 통상적으로 사용되는 것을 이용할 수 있다.

[81] 예를 들면, 상기 양극으로 사용되는 양극활물질은 리튬이온을 가역적으로 흡장 및 방출하는 것이 가능한 물질이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$), $Li[Ni_xCo_yMn_zM_v]O_2$ (상기 식에서, M은 Al, Ga 및 In으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소이고; $0.3\leq x<1.0$, $0\leq y, z\leq 0.5$, $0\leq v\leq 0.1$, $x+y+z+v=1$이다), $Li(Li_aM_{b-a-b'}M'_{b'})O_{2-c}A_c$ (상기 식에서, $0\leq a\leq 0.2$, $0.6\leq b\leq 1$, $0\leq b'\leq 0.2$, $0\leq c\leq 0.2$이고; M은 Mn과, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며; M'는 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, A는 P, F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_{1+y}Mn_{2-y}O_4$ (여기서, y 는 0 - 0.33임), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, 및 $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물 (Li_2CuO_2); LiV_3O_8, $LiFe_3O_4$, V_2O_5, 및 $Cu_2V_2O_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-y}M_yO_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, y = 0.01 - 0.3임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-y}M_yO_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, y = 0.01 - 0.1임) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[82] 상기 음극으로 사용되는 음극활물질로는 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

[83] 상기 양극 및 음극은 전극활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 관한 결합에 조력하는 성분으로서, 바인더를 사용하는 바, 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈,

테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 및 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[84] 이하에서는, 본원 발명의 실시예를 참조하여 설명하지만, 이는 본원 발명의 더욱 용이한 이해를 위한 것으로, 본원 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[85] (실시예)

[86] 음극활물질로서 인조 흑연, 도전재로서 카본 블랙, 고체전해질로서 폴리에틸렌옥사이드(PEO)를 포함하는 파우더 혼합물을 준비하고, 상기 파우더 혼합물을 도 1과 같이 내측면에 리튬 금속 처리가 되어 있는 반응기에 투입한다.

[87] 상기 반응기에 추가로 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트가 혼합된 전해액을 투입한 후, 반응기를 25℃에서 60분 동안 회전하며 SEI막을 형성하기 위한 반응을 진행한다.

[88] 상기 반응기에서 진행된 반응생성물을 회수하여 세척하고 건조한 후, 체로 걸러서 상기 리튬 금속을 제외한 음극활물질, 도전재 및 고체전해질을 분리해 낸다.

[89] 이와 같이 분리된 파우더 혼합물에서 얻은 음극활물질로서 인조 흑연 83중량%, 도전재로서 카본 블랙 1중량% 및 고체전해질로서 폴리에틸렌옥사이드 13중량%와 함께 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무와 카르복시메틸셀룰로우즈가 혼합된 혼합물 3중량%를 아세토니트릴(AN, Acetonitrile)에 용해하여 음극 슬러리를 제조한다.

[90] 상기 음극 슬러리를 니켈 포일에 도포 및 건조하여 음극을 제조한다.

[91] 고체전해질막은 폴리에틸렌옥사이드와 리튬염으로서 LiTFSI를 20mol : 1mol의 비율로 혼합하여 아세토니트릴에 용해하고, 유리판 위에 얇게 캐스팅한 후 진공 건조하여 30 ㎛의 두께로 제조한다.

[92] 상기 음극 및 고체전해질막을 이용하여 코인하프셀을 제조하였다.

[93] (비교예)

[94] 상기 실시예와 같이 리튬 금속 처리가 되어 있는 반응기에서 SEI막을 형성하기 위한 반응을 실시하지 않은 인조 흑연과, 카본 블랙 및 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 파우더 혼합물을 이용한 점을 제외하고, 상기 실시예와 동일한 방법에 의해 코인하프셀을 제조하였다.

[95]

[96] (실험예 1) 초기 용량 평가 시험

[97] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 코인하프셀에 대해 0.05 C로 정전류/정전압(CC/CV) 충전을 수행하여, cut-off시 전압이 0.005 V, C-rate가 0.02 C가 될 때까지 충전을 하고, 0.05C로 1.5V가 될 때까지 방전하는 과정을 1회 수행하였다. 상기 1회 충방전 결과를 도 2에 나타내었다.

[98] 도 2를 참조하면, 실시예와 비교예에서 제조된 코인하프셀의 초기 효율을

비교하면 비교예는 약 58%의 초기 효율을 보이는 반면, 실시예는 약 66%의 초기 효율을 보이는 것을 알 수 있다.

[99] 따라서, 본 발명과 같이 전지 조립 전에 SEI막을 형성한 음극을 사용하는 경우에는 초기 효율이 현저히 향상되는 것을 알 수 있다.

[100]

[101] (실험예 2) 용량 평가 시험

[102] 상기 실험예 1과 동일한 조건으로 충전 및 방전을 반복 실시하면서 충방전 횟수에 따른 용량 유지율(cycle retention)을 측정하였고, 그 결과를 도 3에 도시하였다.

[103] 도 3을 참조하면, 두번째 사이클의 용량을 100%로 했을 때, 충방전 횟수에 따른 용량 유지율을 나타내고 있는 바, 실시예는 비교예 대비 약 5.5%의 용량 개선 효과가 있음을 알 수 있다. 따라서, 실시예에서 제조된 음극을 포함하는 전지를 사용하는 경우에는, 전지의 수명이 뚜렷하게 향상되는 것을 알 수 있다.

[104] 본원 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본원 발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 수행하는 것이 가능할 것이다.

산업상 이용가능성

[105] 이상에서 설명한 바와 같이, 본원 발명에 따른 전고체전지용 음극의 제조방법은 원통형 반응기의 회전 과정을 통하여 다량의 음극활물질과 리튬이온과의 접촉을 형성할 수 있는 바, 대용량의 전고체전지용 음극을 제조할 수 있다.

[106] 또한, 전고체전지용 음극 파우더 혼합물을 전해액에 투입하는 과정을 포함하기 때문에 음극활물질 표면에 안정적인 SEI막을 형성할 수 있는 바, 일반적으로 전해액을 사용하지 않는 전고체전지에서 안정적인 SEI막을 형성할 수 없었던 문제를 해결할 수 있다.

[107] 또한, 표면에 SEI막이 형성된 상태의 음극활물질을 사용하여 전극조립체를 조립하는 바, 전극조립체 조립 후 음극에 SEI 막이 형성되었던 종래의 전지와 달리 SEI막의 분석을 위한 전지의 분해과정이 불필요하고, 상기 분해과정에서 SEI막이 공기와 반응하여 추가 반응하는 문제가 발생하지 않는 바, SEI막의 분석을 쉽게 할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 전고체전지용 음극의 제조방법으로서,
(a) 음극활물질, 고체전해질 및 도전제를 포함하는 파우더 혼합물을 준비하는 단계;
(b) 상기 파우더 혼합물을 반응기에 투입하는 단계;
(c) 상기 반응기에 전해액을 투입하는 단계; 및
(d) 상기 반응기를 회전하며 고체 전해질계면(Solid Electrolyte Interface; SEI막)을 형성하는 단계;
를 포함하고,
상기 반응기는 내측면에 리튬 금속 처리가 되어 있는 전고체전지용 음극의 제조방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 반응기의 내측면에 있는 리튬 금속이 전해액과 반응하여 SEI막이 형성되는 전고체전지용 음극의 제조방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 단계 (c)에서 첨가제를 더 추가하는 전고체전지용 음극의 제조방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 전해액을 투입하기 전에 파우더 혼합물이 투입된 반응기를 회전하여 음극활물질과 리튬 금속의 접촉면을 증가시키는 전고체전지용 음극의 제조방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 단계 (b)와 단계 (c)는 동시에 진행되고, 상기 음극활물질은 표면에 형성된 SEI막의 상태가 균일한 형태로 형성되는 전고체전지용 음극의 제조방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 전해액은 환형 카보네이트계인 전고체전지용 음극의 제조방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 단계 (d)는 상기 반응기를 가열하는 과정을 포함하는 전고체전지용 음극의 제조방법.

[청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 단계 (d) 이후에 상기 반응기 내의 물질을 세척 및 건조하는 과정을 더 포함하는 전고체전지용 음극의 제조방법.

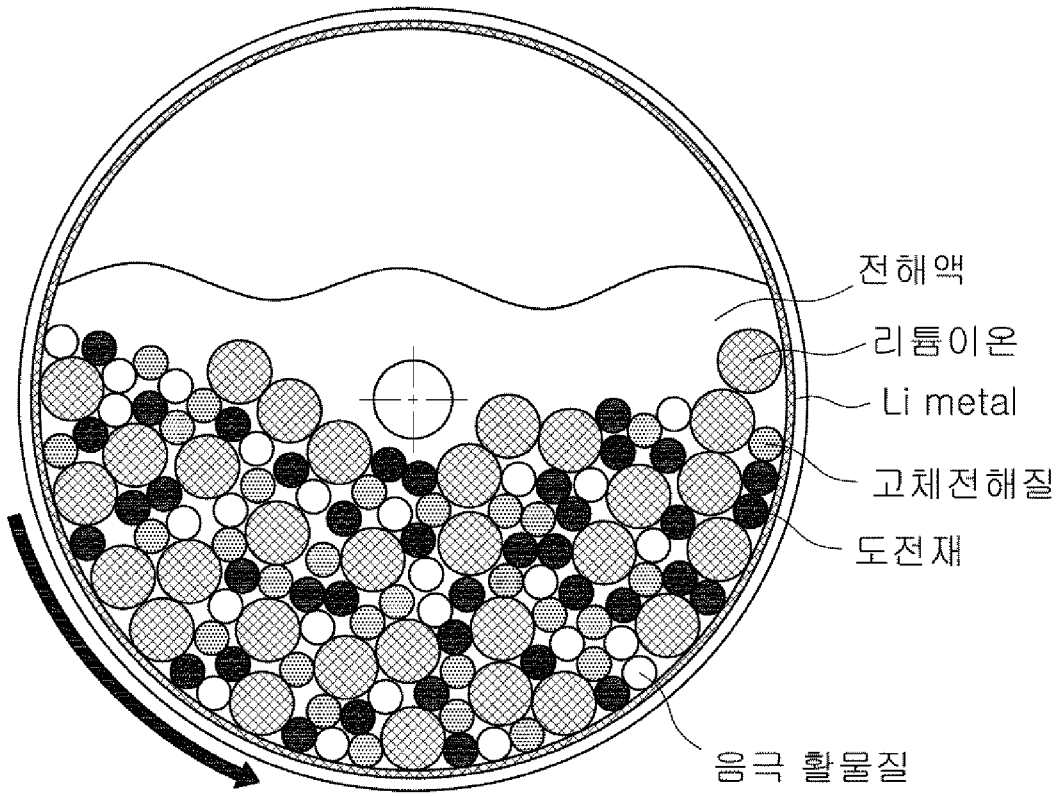
[청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 건조하는 과정 후 잔여물을 체로 거르는 과정을 포함하는 전고체전지용 음극의 제조방법.

[청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 고체전해질은 산화물계, 황화물계, 또는 고분자계 고체전해질인 전고체전지용 음극의 제조방법.

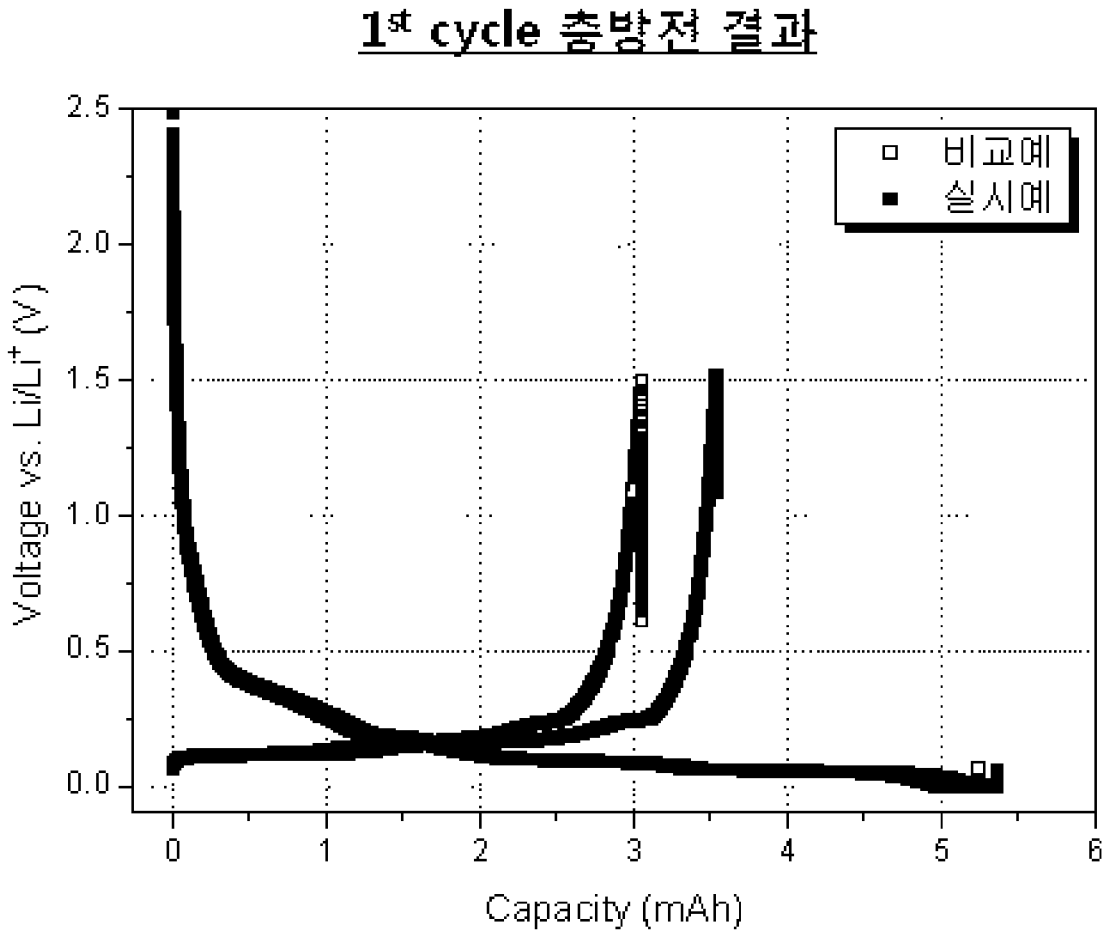
[청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 SEI막은 주생성물과 부생성물을 포함하고,
상기 주생성물은 리튬을 포함하는 유기물로 구성되며 음극활물질에 관한 부착 상태가 안정적으로 유지되는 전고체전지용 음극의 제조방법.

[청구항 12] 제1항에 따른 전고체전지용 음극의 제조방법에 의해 제조된 음극,
고체전해질 필름 및 양극을 포함하는 전극조립체.

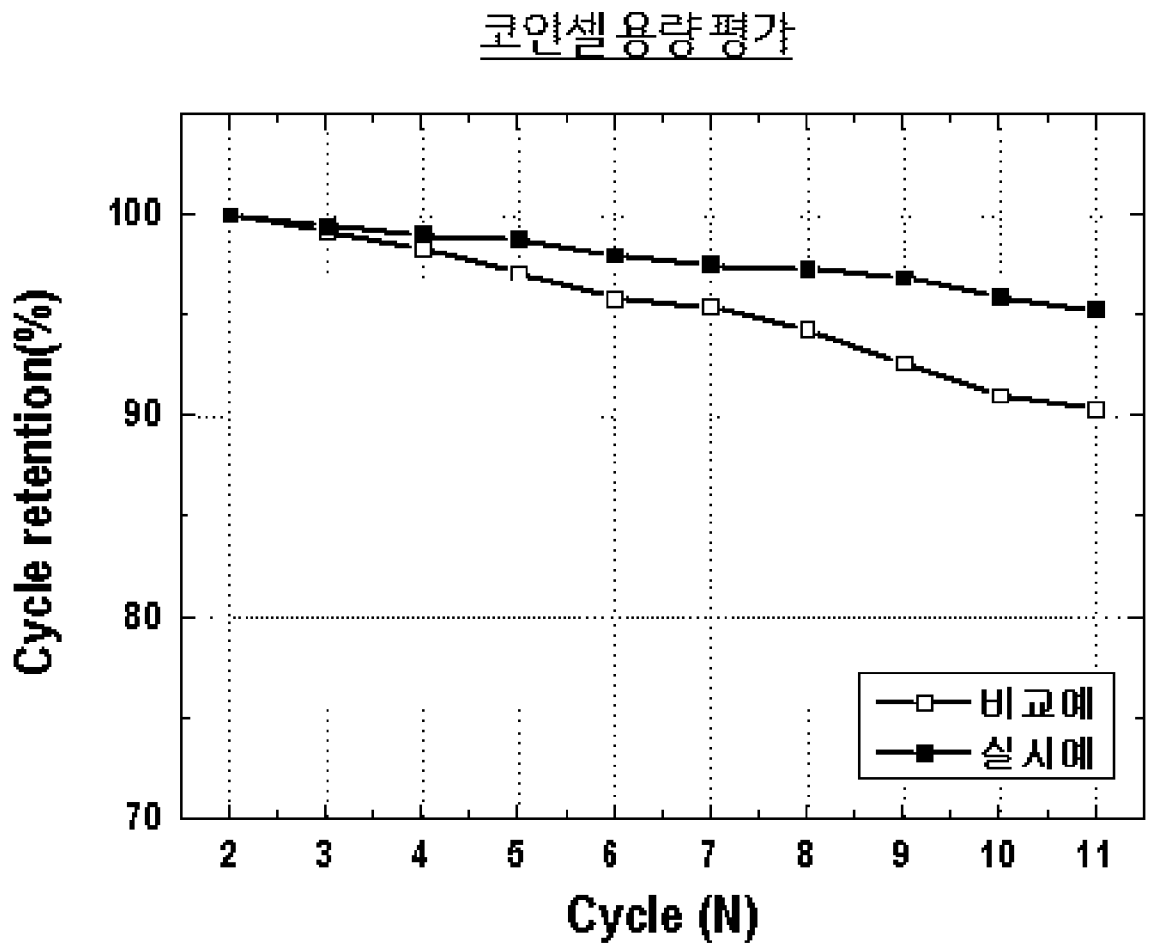
[도1]


전해액
리튬이온
Li metal
고체전해질
도전재
음극 활물질

[도2]


1st cycle 충방전 결과
비교예
실시예
Voltage vs. Li/Li+ (V)
Capacity (mAh)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
1
2
3
4
5
6

[도3]


코인셀 용량 평가
Cycle retention(%)
100
90
80
70
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
Cycle (N)
비교예
실시예

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/006241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M 4/139(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/0562(2010.01)i, H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M 4/139; H01M 10/0525; H01M 10/0562; H01M 4/36; H01M 4/48; H01M 4/525; H01M 4/583; H01M 4/04; H01M 4/62; H01M 10/0565

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: all solid state electrolyte battery, anode, solid electrolyte interface (SEI film), rotation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0073603 A (LG CHEM, LTD.) 05 July 2012 See claims 1-12; paragraphs [0042], [0068]-[0071].	1-12
A	KR 10-2013-0122469 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 07 November 2013 See claims 1, 14.	1-12
A	KR 10-2004-0071510 A (LG CHEM, LTD.) 12 August 2004 See claim 1; paragraph [0047].	1-12
A	KR 10-2015-0062989 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 08 June 2015 See claims 1, 5.	1-12
A	KR 10-1642812 B1 (POSCO et al.) 27 July 2016 See claim 8.	1-12

☐ 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
"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
31 AUGUST 2020 (31.08.2020)	**01 SEPTEMBER 2020 (01.09.2020)**

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, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/006241

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0073603 A	05/07/2012	KR 10-1274495 B1	13/06/2013
KR 10-2013-0122469 A	07/11/2013	CN 103378349 A	30/10/2013
		CN 103378349 B	23/06/2017
		EP 2660902 A1	06/11/2013
		JP 2013-232413 A	14/11/2013
		JP 6474190 B2	27/02/2019
		KR 10-1683206 B1	06/12/2016
		US 2013-0288130 A1	31/10/2013
		US 9793539 B2	17/10/2017
KR 10-2004-0071510 A	12/08/2004	KR 10-0544515 B1	24/01/2006
KR 10-2015-0062989 A	08/06/2015	CN 105830260 A	03/08/2016
		CN 105830260 B	26/10/2018
		KR 10-1792316 B1	31/10/2017
		US 10050258 B2	14/08/2018
		US 2017-0309890 A1	26/10/2017
		WO 2015-080502 A1	04/06/2015
KR 10-1642812 B1	27/07/2016	KR 10-2016-0038162 A	07/04/2016

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2020/006241

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/139(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/0562(2010.01)i, H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/139; H01M 10/0525; H01M 10/0562; H01M 4/36; H01M 4/48; H01M 4/525; H01M 4/583; H01M 4/04; H01M 4/62; H01M 10/0565

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: 전고체전지(all solid state electrolyte battery), 음극(anode), 고체전해질 계면(solid electrolyte interface, SEI film), 회전(rotation)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0073603 A (주식회사 엘지화학) 2012.07.05 청구항 1-12; 단락 [0042], [0068]-[0071]	1-12
A	KR 10-2013-0122469 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.11.07 청구항 1, 14	1-12
A	KR 10-2004-0071510 A (주식회사 엘지화학) 2004.08.12 청구항 1; 단락 [0047]	1-12
A	KR 10-2015-0062989 A (한양대학교 산학협력단) 2015.06.08 청구항 1, 5	1-12
A	KR 10-1642812 B1 (주식회사 포스코 등) 2016.07.27 청구항 8	1-12

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2020년 08월 31일 (31.08.2020)	2020년 09월 01일 (01.09.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
정다원
전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/006241

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0073603 A	2012/07/05	KR 10-1274495 B1	2013/06/13
KR 10-2013-0122469 A	2013/11/07	CN 103378349 A	2013/10/30
		CN 103378349 B	2017/06/23
		EP 2660902 A1	2013/11/06
		JP 2013-232413 A	2013/11/14
		JP 6474190 B2	2019/02/27
		KR 10-1683206 B1	2016/12/06
		US 2013-0288130 A1	2013/10/31
		US 9793539 B2	2017/10/17
KR 10-2004-0071510 A	2004/08/12	KR 10-0544515 B1	2006/01/24
KR 10-2015-0062989 A	2015/06/08	CN 105830260 A	2016/08/03
		CN 105830260 B	2018/10/26
		KR 10-1792316 B1	2017/10/31
		US 10050258 B2	2018/08/14
		US 2017-0309890 A1	2017/10/26
		WO 2015-080502 A1	2015/06/04
KR 10-1642812 B1	2016/07/27	KR 10-2016-0038162 A	2016/04/07