

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7684512号
(P7684512)

(45)発行日 令和7年5月27日(2025.5.27)

(24)登録日 令和7年5月19日(2025.5.19)

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 B 1/06 (2006.01) H 0 1 B 1/06 A
H 0 1 M 4/13 (2010.01) H 0 1 M 4/13

請求項の数 15 (全18頁)

(21)出願番号	特願2024-502670(P2024-502670)	(73)特許権者	521065355 エルジー エナジー ソリューション リ ミテッド 大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ-グ ヨ イ-デロ 108 タワー1
(86)(22)出願日	令和4年12月8日(2022.12.8)	(74)代理人	100188558 弁理士 飯田 雅人
(65)公表番号	特表2024-526361(P2024-526361 A)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43)公表日	令和6年7月17日(2024.7.17)	(72)発明者	チョン・ビル・イ 大韓民国・テジョン・34122・ユソ ン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー ・エナジー・ソリューション・リサーチ ・パーク
(86)国際出願番号	PCT/KR2022/019893	(72)発明者	ドン・キュ・キム
(87)国際公開番号	WO2023/106849		
(87)国際公開日	令和5年6月15日(2023.6.15)		
審査請求日	令和6年1月17日(2024.1.17)		
(31)優先権主張番号	10-2021-0174998		
(32)優先日	令和3年12月8日(2021.12.8)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		
(31)優先権主張番号	10-2022-0169893		
(32)優先日	令和4年12月7日(2022.12.7)		
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質及びこの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

イオン伝導度及び電気伝導度特性を持つ混合伝導性高分子、バインダー並びにリチウム塩を含み、

前記混合伝導性高分子100重量部と、前記混合伝導性高分子100重量部に対してバインダー2ないし30重量部、及びリチウム塩100ないし300重量部を含むものである、固体電解質。

【請求項2】

前記混合伝導性高分子は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)：ポリ(スチレンスルホネート)(PEDOT:PSS、poly(3,4-ethylenedioxythiophene)：poly(styrenesulfonate))、ポリアセチレン(polyacetylene)、ポリパラフェニレン(poly(paraphenylene))、ポリパラフェニレンスルフィド(poly(paraphenylene sulfide))、ポリチオフェン(polythiophene)、ポリピロール(polypyrrrole)、ポリイソシアナフタレン(polyisothianaphthalene)、ポリパラフェニレンビニレン(poly(paraphenylene vinylene))、ポリアニリン(polyaniline)及びポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene))からなる群から選択された1種以上を含むものである、請求項1に記載の固体電解質。

【請求項 3】

前記バインダーは、スチレン - ブタジエンゴム、アクリル化スチレン - ブタジエンゴム、アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル - ブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリル - スチレン - ブタジエン共重合体、アクリルゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、ポリブタジエン、ポリエチレンオキサイド、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゲン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ラテックス、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネイト、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリカルボキシレート、ポリカルボン酸、ポリアクリル酸、ポリアクリレート、リチウムポリアクリレート、ポリメタクリル酸、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、ポリフッ化ビニリデン及びポリ(フッ化ビニリデン) - ヘキサフルオロプロペンからなる群から選択された1種以上を含むものである、請求項1に記載の固体電解質。

10

【請求項 4】

前記リチウム塩は、LiTFSI (Lithium bis(trifluoromethanesulphonyl)imide)、LiFSI (Lithium bis(fluorosulphonyl)imide)、LiNO₃、LiOH、LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、LiSCN、LiC(CF₃SO₂)₃、(CF₃SO₂)₂NLi及び(FSO₂)₂NLiからなる群から選択される1種以上を含むものである、請求項1に記載の固体電解質。

20

【請求項 5】

前記固体電解質は、混合伝導性高分子とバインダーを含む混合伝導性高分子マトリックスの内部にリチウム塩が解離されて含まれた形態である、請求項1に記載の固体電解質。

【請求項 6】

前記固体電解質は固体電解質膜の形態である、請求項1に記載の固体電解質。

30

【請求項 7】

前記固体電解質の厚さは10ないし60 μmである、請求項1に記載の固体電解質。

【請求項 8】

(S1) 混合伝導性高分子、バインダー及びリチウム塩を溶媒に添加して得た混合溶液を基材上にコーティングする段階；及び

(S2) 前記(S1)段階で得られたコーティング層を乾燥する段階；を含む、請求項1~7のいずれか一項に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項 9】

前記コーティング方法は、バーコーティング(bar coating)、ロールコーティング(roll coating)、スピコーティング(spin coating)、スリットコーティング(split coating)、ダイコーティング(die coating)、ブレードコーティング(blade coating)、コンマコーティング(comma coating)、スロットダイコーティング(slot die coating)、リップコーティング(lip coating)またはソリューションキャストイング(solution casting)である、請求項8に記載の固体電解質の製造方法。

40

【請求項 10】

前記乾燥は300以下で行われる、請求項8に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項 11】

前記基材は、ステンレススチール(Stainless Steel)、ポリエチレン

50

テレフタレートフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン - ビニルアセテートフィルム、エチレン - プロピレン共重合体フィルム、エチレン - アクリル酸エチル共重合体フィルム、エチレン - アクリル酸メチル共重合体フィルムまたはポリイミドフィルムである、請求項 8 に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項 1 2】

前記溶媒は、ジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide、DMSO)、イソプロピルアルコール (isopropyl alcohol)、N - メチルピロリドン (NMP)、アセトン (acetone)、キシレン (xylene)、ジメチルホルムアミド (N, N - Dimethylformamide、DMF)、ベンゼン (benzene)、テトラヒドロフラン (tetrahydrofuran、THF) 及び水からなる群から選択された 1 種以上のものである、請求項 8 に記載の固体電解質の製造方法。

10

【請求項 1 3】

請求項 1 に記載の固体電解質を含むコーティング層が形成された全固体電池用電極。

【請求項 1 4】

前記全固体電池用電極は正極または負極である、請求項 1 3 に記載の電極。

【請求項 1 5】

請求項 1 3 に記載の電極を含む、全固体電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2021年12月08日付韓国特許出願第2021-0174998号及び2022年12月07日付韓国特許出願第2022-0169893号に基づく優先権の利益を主張し、該当韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は本明細書の一部として組み込む。

【0002】

本発明は、固体電解質及びこの製造方法に関する。

【背景技術】

30

【0003】

電池の容量、安全性、出力、大型化、超小型化などの観点から、現在、リチウム二次電池の限界を乗り越えることができる多様な電池が研究されている。

【0004】

代表的に、現在のリチウム二次電池に比べて容量の側面で理論容量が非常に大きい金属 - 空気電池 (metal - air battery)、安全性の側面で爆発の危険がない全固体電池 (all solid battery)、出力の側面ではスーパーキャパシタ (supercapacitor)、大型化の側面では NaS 電池あるいは RFB (redox flow battery)、超小型化の側面では薄膜電池 (thin film battery) などに対して持続的な研究が進められている。

40

【0005】

この中で全固体電池は、既存のリチウム二次電池で使われる液体電解質を固体電解質に代替した電池を意味し、電池内で可燃性溶媒を使わないため、従来電解液の分解反応などによる発火や爆発が全然発生しないので、安全性を大幅改善することができる。また、負極素材として Li 金属または Li 合金を使用することができるため、電池の質量及び体積に対するエネルギー密度を画期的に向上させることができる長所がある。

【0006】

このように全固体電池は従来液体電解質を使用する電池に比べて安全性が向上された長所があるが、前記全固体電池に含まれた固体電解質のイオン伝導度を確保することが容易ではなく、商用されている固体電解質を利用しては全固体電池のエネルギー密度と寿命を

50

著しく改善させるには限界がある。

【0007】

特に、全固体電池の電極ではなく電解質膜の用途で適用するためには固体電解質のイオン伝導度を改善する必要があるが、一般に、固体電解質の界面抵抗によって電気伝導度が増加し、イオン伝導度は多少低下する問題がある。

【0008】

よって、前記固体電解質の界面抵抗を減少させてイオン伝導度を改善させることができる技術開発が必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】韓国公開特許第2019-0086775号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明者らは前記問題点を解決するために多角的に研究した結果、イオン伝導度と電気伝導度特性を有する混合伝導性高分子、バインダー及びリチウム塩を使用してこれらを適正含量範囲で制御することにより、界面抵抗が減少してイオン伝導度が改善された固体電解質を製造することができることを確認した。

【0011】

したがって、本発明の目的はイオン伝導度が改善された固体電解質及びこの製造方法を提供することにある。

【0012】

本発明の他の目的は前記固体電解質を含む全固体電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

前記目的を達成するために、本発明は、イオン伝導度及び電気伝導度の特性を持つ混合伝導性高分子、バインダー並びにリチウム塩を含む固体電解質を提供する。

【0014】

前記混合伝導性高分子は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)：ポリ(スチレンスルホネート)(PEDOT:PSS、poly(3,4-ethylenedioxythiophene)：poly(styrenesulfonate))、ポリアセチレン(polyacetylene)、ポリパラフェニレン(poly(paraphenylene))、ポリパラフェニレンスルフィド(poly(paraphenylene)sulfide)、ポリチオフェン(polythiophene)、ポリピロロール(polypyrrole)、ポリイソシアナフタレン(polyisothianaphthalene)、ポリパラフェニレンビニレン(poly(paraphenylene vinylene))、ポリアニリン(polyaniline)及びポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene))からなる群から選択された1種以上を含むものであってもよい。

【0015】

前記バインダーは、スチレン-ブタジエンゴム、アクリル化スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体、アクリルゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、ポリブタジエン、ポリエチレンオキサイド、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゲン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ラテックス、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロースアセテート、セルロース

10

20

30

40

50

アセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネイト、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリカルボキシレート、ポリカルボン酸、ポリアクリル酸、ポリアクリレート、リチウムポリアクリレート、ポリメタクリル酸、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、ポリフッ化ビニリデン及びポリ(フッ化ビニリデン) - ヘキサフルオロプロペンからなる群から選択された1種以上を含むものであってもよい。

【0016】

前記リチウム塩は、LiTFSI (Lithium bis(trifluoromethanesulphonyl)imide)、LiFSI (Lithium bis(fluorosulphonyl)imide)、LiNO₃、LiOH、LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、LiSCN、LiC(CF₃SO₂)₃、(CF₃SO₂)₂NLi及び(FSO₂)₂NLiからなる群から選択される1種以上を含むものであってもよい。

10

【0017】

前記固体電解質は、前記混合伝導性高分子100重量部と、前記混合伝導性高分子100重量部に対してバインダー2ないし30重量部、及びリチウム塩5ないし300重量部を含むものであってもよい。

【0018】

前記固体電解質は、前記混合伝導性高分子100重量部と、前記混合伝導性高分子100重量部に対してバインダー2ないし30重量部、及びリチウム塩100ないし300重量部を含むものであってもよい。

20

【0019】

前記固体電解質は、混合伝導性高分子とバインダーを含む混合伝導性高分子マトリックスの内部にリチウム塩が解離されて含まれた形態のものであってもよい。

【0020】

前記固体電解質は固体電解質膜形態のものであってもよい。

【0021】

前記固体電解質の厚さは10ないし60 μmであってもよい。

30

【0022】

本発明は、また、(S1)混合伝導性高分子、バインダー及びリチウム塩を溶媒に添加して得た混合溶液を基材上にコーティングする段階；及び(S2)前記(S1)段階で得られたコーティング層を乾燥する段階；を含む固体電解質の製造方法を提供する。

【0023】

前記コーティング方法は、バーコーティング(bar coating)、ロールコーティング(roll coating)、スピコーティング(spin coating)、スリットコーティング(slit coating)、ダイコーティング(die coating)、ブレードコーティング(blade coating)、コンマコーティング(comma coating)、スロットダイコーティング(slot die coating)、リップコーティング(lip coating)またはソリューションキャストリング(solution casting)であってもよい。

40

【0024】

前記乾燥は300以下で行われるものであってもよい。

【0025】

前記基材はステンレススチール(Stainless Steel)、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン - ビニルアセテートフィルム、エチレン - プロピレン共重合体フィルム、エチレン - アクリル酸エチル共重合体フィルム、エチ

50

レン - アクリル酸メチル共重合体フィルムまたはポリイミドフィルムであってもよい。

【0026】

前記溶媒はジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide、DMSO)、イソプロピルアルコール (isopropyl alcohol)、N-メチルピロリドン (NMP)、アセトン (acetone)、キシレン (xylene)、ジメチルホルムアミド (N,N-Dimethylformamide、DMF)、ベンゼン (benzene)、テトラヒドロフラン (tetrahydrofuran、THF) 及び水からなる群から選択された1種以上のものであってもよい。

【0027】

本発明はまた、前記固体電解質を含むコーティング層が形成された全固体電池用電極を提供する。

10

【0028】

前記電極は正極または負極であってもよい。

【0029】

本発明はまた、前記電極を含む全固体電池を提供する。

【発明の効果】

【0030】

本発明による固体電解質はバインダーによって接着力と強度が向上されて界面抵抗が減少し、これによってイオン伝導度が改善される効果を示す。

【0031】

また、前記混合伝導性高分子とリチウム塩の含量比を制御して、固体電解質のイオン伝導度と電気伝導度を調節することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明の一実施例によって固体電解質を製造する過程を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下、本発明に対する理解を助けるために本発明をより詳細に説明する。

【0034】

本明細書及び特許請求の範囲で使われた用語や単語は通常的や辞書的な意味で限定して解釈されてはならず、発明者は自分の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義することができるという原則に即して本発明の技術的思想に符合する意味と概念で解釈しなければならない。

30

【0035】

固体電解質

本発明は固体電解質に関する。

【0036】

本発明による固体電解質は、混合伝導性高分子 (mixed conducting polymer)、バインダー及びリチウム塩を含む。前記固体電解質は高分子固体電解質であってもよい。

40

【0037】

本発明による固体電解質は前記バインダーによって接着力と強度が強化されて界面抵抗が減少されることによって、イオン伝導度が改善されることのできる。

【0038】

前記固体電解質は混合伝導性高分子とバインダーを含む混合伝導性高分子マトリックスにリチウム塩が解離され、リチウム塩の陽イオンと陰イオンが解離された状態で存在する形態を有する。

【0039】

本発明において、前記混合伝導性高分子はイオン伝導度 (ionic conducting) 及び電気伝導度 (electronic conducting) の特性を含む

50

混合伝導性 (mixed conducting) 特性を持っていて、電子を移動させる導電材の役目とリチウムイオンを移動させる電解質の役目を同時に遂行することができる。

【0040】

前記混合伝導性高分子は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン):ポリ(スチレンスルホネート)(PEDOT:PSS、poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate))、ポリアセチレン(polyacetylene)、ポリパラフェニレン(poly(paraphenylene))、ポリパラフェニレンスルフィド(poly(paraphenylene)sulfide)、ポリチオフエン(polythiophene)、ポリピロール(polypyrrrole)、ポリイソシアナフタレン(polyisothianaphthalene)、ポリパラフェニレンビニレン(poly(paraphenylene vinylene))、ポリアニリン(polyaniline)及びポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene))からなる群から選択された1種以上を含むものであってもよい。

10

【0041】

例えば、前記混合伝導性高分子は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン):ポリ(スチレンスルホネート)(PEDOT:PSS、poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate))であってよく、前記PEDOT:PSSで、PEDOTとPSSの重量比は1:1~4、1:1.5~3.5、1:2~3または1:2.5であってよい。

20

【0042】

本発明において、前記バインダーは伝導性高分子の結晶性を下げて、流動性(mobility)を増加させる。また、前記バインダーは固体電解質の接着力と強度を向上させて界面抵抗を減少させることにより、イオン伝導度を改善させることができる。

【0043】

前記バインダーは正極活物質と導電材などの結合及び集電体に対する結合に助力する成分として、スチレン-ブタジエンゴム(styrene butadiene rubber、SBR)、アクリル化スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体、アクリルゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、ポリブタジエン、ポリエチレンオキサイド、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゲン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ラテックス、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、カルボキシメチルセルロース(carboxymethyl cellulose、CMC)、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネイト、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリカルボキシレート、ポリカルボン酸、ポリアクリル酸、ポリアクリレート、リチウムポリアクリレート、ポリメタクリル酸、ポリメタクリレート、

30

40

【0044】

また、前記バインダーは前記混合伝導性高分子100重量部に対して2ないし30重量部で含まれることができる。具体的に、前記バインダーの含量は2重量部以上、3重量部以上、5重量部以上または10重量部以上であってよく、15重量部以下、20重量部以下、25重量部以下または30重量部以下であってよい。前記バインダーの含量が2

50

重量部未満であれば固体電解質の接着力と強度が向上される度合いが微々たるもので界面抵抗を減少させる効果がよくないこともあって、30重量部超過であれば電気伝導度が低いバインダーによる効果が大きくなって、反って電気伝導度が大きく低下することがある。

【0045】

本発明において、前記リチウム塩は混合伝導性高分子マトリックスに解離してリチウムイオンを存在させるリチウムソースの役目をする事ができる。

【0046】

前記リチウム塩はLiTFSI(Lithium bis(trifluoromethanesulphonyl)imide)、LiFSI(Lithium bis(fluorosulphonyl)imide)、LiNO₃、LiOH、LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、LiSCN、LiC(CF₃SO₂)₃、(CF₃SO₂)₂NLi及び(FSO₂)₂NLiからなる群から選択された1種以上を含むものであってもよい。

【0047】

また、前記リチウム塩は前記混合伝導性高分子100重量部に対して5ないし300重量部で含まれることができる。具体的に、前記リチウム塩の含量は5重量部以上、10重量部以上、20重量部以上、30重量部以上、40重量部以上、50重量部以上、70重量部以上または100重量部以上であってもよく、120重量部以下、130重量部以下、140重量部以下、150重量部以下、200重量部以下、250重量部以下または300重量部以下であってもよい。前記リチウム塩の含量が5重量部未満であればリチウムソースが少なくイオン伝導度が著しく減少することがあるし、300重量部超過であれば前記混合伝導性高分子に解離されなかった余りのリチウム塩が析出されてイオン伝導度が減少することがある。

【0048】

本発明において、前記固体電解質は固体電解質膜の形態として、全固体電池の電解質として使われるか、または電極に適用されることもできる。前記固体電解質が電極に適用される場合、正極または負極の活物質層上に形成されるか、または内部に形成される事ができる。

【0049】

本発明において、前記固体電解質の厚さは10ないし60μmであってもよい。具体的に、前記固体電解質の厚さは10μm以上、15μm以上または20μm以上であってもよく、40μm以下、50μm以下または60μm以下であってもよい。前記固体電解質の厚さが10μm未満であれば強度が弱くなる事があって、60μm超過であればエネルギー密度が減少することがある。

【0050】

固体電解質の製造方法

本発明はまた、固体電解質の製造方法に係り、前記固体電解質の製造方法は、(S1)混合伝導性高分子、バインダー及びリチウム塩を溶媒に添加して得た混合溶液を基材上にコーティングする段階；及び(S2)前記(S1)段階で得られたコーティング層を乾燥する段階；を含む。

【0051】

以下、各段階別に本発明による固体電解質の製造方法をより詳しく説明する。

【0052】

本発明において、前記(S1)段階では、混合伝導性高分子、バインダー及びリチウム塩を溶媒に添加して得た混合溶液を基材上にコーティングすることができる。混合伝導性高分子、バインダー及びリチウム塩の種類及び含量は前述したとおりである。

【0053】

図1は本発明の一実施例によって、基材上に固体電解質膜を製造するためのコーティン

10

20

30

40

50

グ層を形成する過程を示す模式図である。

【0054】

図1を参照すれば、混合伝導性高分子を溶媒に溶解させて混合伝導性高分子溶液 (polymer solution) を製造した後、リチウム塩 (Li salt) を混合して第1混合溶液を得ることができる (Polymer/Li salt solution)。

【0055】

前記混合は前記第1混合溶液が肉眼で均一に見える状態になるまで実施することができる。例えば、前記混合は8ないし16時間遂行されることができ、具体的に、前記混合時間は8時間以上、9時間以上または10時間以上であってもよく、14時間以下、15時間以下または16時間以下であってもよい。前記混合時間が8時間未満であれば第1混合溶液が均一な状態になれないし、16時間超過であれば混合時間が増加しても前記第1混合溶液の均一度に大きい変化がないため、工程性の側面で効率が低下されることがある。

10

【0056】

その後、前記第1混合溶液 (Polymer/Li salt solution) にバインダー (binder) を混合して第2混合溶液 (Polymer/Li salt/binder solution) を得た後、基材上にコーティングすることができる。

【0057】

前記溶媒は混合伝導性高分子、バインダー及びリチウム塩を溶解及び/または分散させて溶液を形成できるようにする溶媒であれば特に制限されるものではない。例えば、前記溶媒はジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide、DMSO)、イソプロピルアルコール (isopropyl alcohol)、N-メチルピロリドン (NMP)、アセトン (acetone)、キシレン (xylene)、ジメチルホルムアミド (N,N-Dimethylformamide、DMF)、ベンゼン (benzene)、テトラヒドロフラン (tetrahydrofuran、THF) 及び水からなる群から選択された1種以上であってもよい。前記溶媒の使用容量はコーティング層の塗布の厚さ、製造される固体電解質の物性などを考慮して調節することができる。

20

【0058】

また、前記第1混合溶液と第2混合溶液の濃度はコーティング工程を遂行することができる程度であれば特に制限されるものではない。例えば、前記第1混合溶液と第2混合溶液の濃度は0.5%ないし30%であってもよく、具体的に、0.5%以上、1%以上または3%以上であってもよく、または10%以下、20%以下または30%以下であってもよい。前記第1混合溶液と第2混合溶液の混合溶液の濃度が0.5%未満であれば形成されるコーティング層が薄すぎて、30%超過であればコーティング層を均一に形成しにくいことがある。前記第1混合溶液と第2混合溶液の濃度は同一であるか異なることがある。

30

【0059】

前記コーティング方法は、バーコーティング (bar coating)、ロールコーティング (roll coating)、スピンコーティング (spin coating)、スリットコーティング (slit coating)、ダイコーティング (die coating)、ブレードコーティング (blade coating)、コンマコーティング (comma coating)、スロットダイコーティング (slot die coating)、リップコーティング (lip coating) またはソリューションキャストリング (solution casting) であってもよいが、前記基材上にコーティング層を形成することができるコーティング方法であれば、これに制限されるものではない。

40

【0060】

また、前記基材はコーティング層を形成するために使われることができる基材であれば特に制限されるものではない。例えば、前記基材はステンレススチール (Stainless Steel)、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポ

50

リブタジエンフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン - ビニルアセテートフィルム、エチレン - プロピレン共重合体フィルム、エチレン - アクリル酸エチル共重合体フィルム、エチレン - アクリル酸メチル共重合体フィルムまたはポリイミドフィルムであってもよい。

【0061】

本発明において、前記(S2)段階では、前記(S1)段階で得られたコーティング層を乾燥することができる。

【0062】

前記乾燥はコーティング層に含まれた溶媒を蒸発させて固体電解質形成用コーティング層を形成することができる乾燥方法であれば特に制限されるものではない。例えば、前記乾燥は300以下で遂行されるものであってもよい。具体的に、前記乾燥温度は300以下、200以下、150以下または100以下であってもよい。前記乾燥温度は溶媒の種類と乾燥条件によって変わることもある。例えば、真空乾燥(vacuum dry)の場合、100以下で遂行されることができる。また、前記溶媒がアセトン類またはアルコール類である場合、100以下で遂行されることもできる。前記乾燥温度が300超過であれば固体電解質が熱分解されることがある。前記乾燥温度の下限値は特に制限されるものではないが、例えば60以上であってもよい。

10

【0063】

本発明において、前記(S2)段階以後、(S3)段階がさらに遂行されることができ、前記(S3)段階では、前記(S2)段階の乾燥後、前記コーティング層を前記基材から分離して固体電解質を得ることができる。

20

【0064】

全固体電池用電極及びこれを含む全固体電池

本発明はまた、前記固体電解質を含むコーティング層が形成された全固体電池用電極に関する。前記電極は正極または負極である。

【0065】

本発明において、前記正極は正極活物質層及び前記正極活物質層の一面に形成された前記固体電解質を含むコーティング層を含むことができる。前記コーティング層は上述したような製造方法によって製造された固体電解質を前記正極活物質層に附着して形成されることもあって、または当業界で通常用いられるコーティング法によって形成されるものであってもよい。例えば、前記コーティング法はスピン(spin)法、ディッピング(dipping)法、スプレー(spray)法、ロールコーティング(roll court)法、グラビア印刷法、バーコーティング(bar court)法、ダイ(die)コーティング法、コンマ(commma)コーティング法またはこれらの混合方式であってもよい。前記固体電解質を含むコーティング層は固体電解質膜の形態であってもよい。

30

【0066】

また、前記正極活物質層の他の一面には正極集電体がさらに形成されたものであってもよい。この時、前記正極集電体及び正極活物質は全固体電池で通常的に使われるものであれば特に制限されるものではない。

【0067】

前記正極活物質層は、正極活物質、バインダー及び導電材を含む。

40

【0068】

また、前記正極活物質は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な物質であれば特に限定されず、例えば、リチウムコバルト酸化物(LiCoO₂)、リチウムニッケル酸化物(LiNiO₂)、Li[Ni_xCo_yMn_zM_v]O₂(前記式において、MはAl、Ga及びInからなる群から選択されるいずれか一つまたはこれらの中で2種以上の元素であり; 0.3 < x < 1.0、0 < y、z < 0.5、0 < v < 0.1、x + y + z + v = 1である)、Li(Li_aM_b-_a-b'M'_{b'})O₂-_cAc(前記式において、0 < a < 0.2、0.6 < b < 1、0 < b' < 0.2、0 < c < 0.2であり; MはMnと、Ni、Co、Fe、Cr、V、Cu、Zn及びTiからなる群から選択される1種

50

以上を含み；M'はAl、Mg及びBからなる群から選択される1種以上であり、AはP、F、S及びNからなる群から選択される1種以上である）などの層状化合物や、1またはそれ以上の遷移金属に置換された化合物；化学式 $Li_{1+y}Mn_{2-y}O_4$ （ここで、yは0ないし0.33である）、 $LiMnO_3$ 、 $LiMn_2O_3$ 、 $LiMnO_2$ などのリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物（ Li_2CuO_2 ）； LiV_3O_8 、 $LiFe_3O_4$ 、 V_2O_5 、 $Cu_2V_2O_7$ などのバナジウム酸化物；化学式 $LiNi_{1-y}MyO_2$ （ここで、M=Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、BまたはGaで、yは0.01ないし0.3である）で表されるNiサイト型リチウムニッケル酸化物；化学式 $LiMn_{2-y}MyO_2$ （ここで、MはCo、Ni、Fe、Cr、ZnまたはTaで、yは0.01ないし0.1である）または $Li_2Mn_3MO_8$ （ここで、MはFe、Co、Ni、CuまたはZnである）で表されるリチウムマンガン複合酸化物；化学式のLiの一部がアルカリ土類金属イオンに置換された $LiMn_2O_4$ ；ジスルフィド化合物； $Fe_2(MoO_4)_3$ などを挙げることができるが、これらのみに限定されるものではない。

10

【0069】

また、前記正極活物質は前記正極活物質層の総重量を基準にして40ないし80重量%で含まれることができる。具体的に、前記正極活物質の含量は40重量%以上または50重量%以上であってもよく、70重量%以下または80重量%以下であってもよい。前記正極活物質の含量が40重量%未満であれば湿式正極活物質層と乾式正極活物質層の連結性が不足することがあって、80重量%超過であれば物質伝達抵抗が大きくなることがある。

20

【0070】

また、前記バインダーは正極活物質と導電材などの結合及び集電体に対する結合に助力する成分として、スチレン-ブタジエンゴム、アクリル化スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体、アクリルゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、ポリブタジエン、ポリエチレンオキサイド、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゲン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ラテックス、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネイト、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリカルボキシレート、ポリカルボン酸、ポリアクリル酸、ポリアクリレート、リチウムポリアクリレート、ポリメタクリル酸、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、ポリフッ化ビニリデン及びポリ（フッ化ビニリデン）-ヘキサフルオロプロペンからなる群から選択される1種以上を含むことができる。好ましくは、前記バインダーはスチレン-ブタジエンゴム、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、リチウムポリアクリレート及びポリフッ化ビニリデンからなる群から選択される1種以上を含むことができる。

30

40

【0071】

また、前記バインダーは前記正極活物質層の総重量を基準にして1重量%ないし30重量%で含まれることができ、具体的には、前記バインダーの含量は1重量%以上または3重量%以上であってもよく、15重量%以下または30重量%以下であってもよい。前記バインダーの含量が1重量%未満であれば正極活物質と正極集電体との接着力が低下されることがあって、30重量%を超過すれば接着力は向上されるが、その分正極活物質の含量が減少して電池容量が低くなることもある。

【0072】

また、前記導電材は全固体電池の内部環境で副反応を防止し、当該電池に化学的变化を引き起こさずに優れる電気伝導性を持つものであれば特に制限されず、代表的には黒鉛ま

50

たは導電性炭素を使用することができ、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、デンカブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；結晶構造がグラフェンやグラファイトである炭素系物質；炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン；アルミニウム粉末、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性酸化物；及びポリフェニレン誘導体などの導電性高分子；を単独で、または2種以上混合して使用することができるが、必ずこれに限定されるものではない。

【0073】

前記導電材は通常的に前記正極活物質層の総重量を基準にして0.5重量%ないし30重量%で含まれることができ、具体的に前記導電材の含量は0.5重量%以上または1重量%以上であってもよく、20重量%以下または30重量%以下であってもよい。前記導電材の含量が0.5重量%未満で少なすぎると電気伝導性向上効果を期待しにくい、または電池の電気化学的特性が低下することがあって、30重量%を超過して多すぎると相対的に正極活物質の量が少なくなると容量及びエネルギー密度が低下することがある。正極に導電材を含ませる方法はさほど制限されず、正極活物質へのコーティングなど当分野に公知された通常の方法を利用することができる。

10

【0074】

また、前記正極集電体は前記正極活物質層を支持し、外部導線と正極活物質層との間で電子を伝達する役目をするものである。

20

【0075】

前記正極集電体は全固体電池に化学的変化を引き起こさずに高い電子伝導性を持つものであれば特に制限されるものではない。例えば、前記正極集電体として銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、パラジウム、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが使われることができる。

【0076】

前記正極集電体は正極活物質層との結合力を強化させるために正極集電体の表面に微細な凹凸構造を持つか3次元多孔性構造を採用することができる。これによって、前記正極集電体はフィルム、シート、ホイル、メッシュ、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態を含むことができる。

30

【0077】

前記のような正極は通常の方法によって製造されることができ、具体的には正極活物質と導電材及びバインダーを有機溶媒上で混合して製造した正極活物質層形成用組成物を正極集電体上に塗布及び乾燥し、選択的に電極密度の向上のために集電体に圧縮成形して製造することができる。この時、前記有機溶媒としては正極活物質、バインダー及び導電材を均一に分散させることができ、容易に蒸発されるものを使用することが好ましい。具体的には、アセトニトリル、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、水、イソプロピルアルコールなどを挙げることができる。

【0078】

本発明において、前記負極は負極活物質層及び前記負極活物質層の一面に形成された前記固体電解質を含むコーティング層が形成されることができ、前記コーティング層の形成方法は正極でコーティング層を形成する方法と同一である。

40

【0079】

また、前記負極活物質層の他の一面には負極集電体がさらに形成されたものであってもよい。この時、前記負極集電体及び負極活物質は全固体電池で通常的に使われるものであれば特に制限されるものではない。

【0080】

前記負極活物質層は負極活物質、バインダー及び導電材を含む。

【0081】

50

前記負極活物質はリチウム (Li^+) を可逆的に挿入 (intercalation) または脱挿入 (deintercalation) できる物質、リチウムイオンと反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質、リチウム金属またはリチウム合金を含むことができる。

【0082】

前記リチウムイオン (Li^+) を可逆的に挿入または脱挿入することができる物質は、例えば、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらの混合物であってもよい。前記リチウムイオン (Li^+) と反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質は、例えば、酸化スズ、窒化チタンまたはシリコンであってもよい。前記リチウム合金は、例えば、リチウム (Li) とナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、フランシウム (Fr)、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、ラジウム (Ra)、アルミニウム (Al) 及びスズ (Sn) からなる群から選択される金属の合金であってもよい。

10

【0083】

好ましくは、前記負極活物質はリチウム金属であってもよく、具体的に、リチウム金属薄膜またはリチウム金属粉末の形態であってもよい。

【0084】

前記負極活物質は前記負極活物質層の総重量を基準にして40ないし80重量%で含まれることができる。具体的に、前記負極活物質の含量は40重量%以上または50重量%以上であってもよく、70重量%以下または80重量%以下であってもよい。前記負極活物質の含量が40重量%未満であれば湿式負極活物質層と乾式負極活物質層との連結性が不足することがあって、80重量%超過であれば物質伝達抵抗が大きくなることがある。

20

【0085】

また、前記バインダーは前記正極活物質層で上述したとおりである。

【0086】

また、前記導電材は前記正極活物質層で上述したとおりである。

【0087】

また、前記負極集電体は当該電池に化学的変化を引き起こさずに導電性を持つものであれば特に制限されず、例えば、前記負極集電体は銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム - カドミウム合金などが使われることができる。また、前記負極集電体は正極集電体と同様、表面に微細な凹凸が形成されたフィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態が使われることができる。

30

【0088】

前記負極の製造方法は特に制限されず、負極集電体上に当業界で通常的に使われる層または膜の形成方法を利用して負極活物質層を形成して製造することができる。例えば、圧搾、コーティング、蒸着などの方法を利用することができる。また、前記負極集電体にリチウム薄膜がない状態で電池を組み立てた後、初期充電によって板金上に金属リチウム薄膜が形成される場合も本発明の負極に含まれる。

40

【0089】

本発明はまた、前記全固体電池用電極を含む全固体電池に関する。

【0090】

前記全固体電池に含まれた正極及び負極のうち、一つ以上は上述したような固体電解質を含むコーティング層が形成されたものであってもよい。

【0091】

前記固体電解質はイオン伝導度と電気伝導度がいずれも優れる特性を示すので、正極及び/または負極に形成されたコーティング層の形態で全固体電池に適用されることで、全固体電池の性能及び寿命特性を向上させることができる。

50

【 0 0 9 2 】

以下、本発明の理解を助けるために好ましい実施例を提示するが、下記実施例は本発明を例示するものに過ぎず、本発明の範疇及び技術思想の範囲内で多様な変更及び修正が可能であることは当業者にとって自明であり、このような変更及び修正が添付の特許請求の範囲に属することも当然である。

【 0 0 9 3 】

下記実施例及び比較例では、下記表 1 に記載するような混合伝導性高分子と、バインダーと、リチウム塩との重量比にしたがって、固体電解質を製造した。

【 0 0 9 4 】

【表 1】

	固体電解質			
	混合伝導性高分子	バインダー	リチウム塩	重量比 (混合伝導性高分子：リチウム塩： バインダー)
実施例 1	PEDOT：PSS	SBR	LiTFSI	27.5：55：1
実施例 2	PEDOT：PSS	SBR	LiTFSI	11：22：1
実施例 3	PEDOT：PSS	CMC	LiTFSI	11：22：1
比較例 1	PEO	—	LiTFSI	10：1
比較例 2	PEDOT：PSS	—	—	—
比較例 3	—	SBR	—	—
比較例 4	PEDOT：PSS	SBR	—	11：1
比較例 5	—	SBR	LiTFSI	22：1

【 0 0 9 5 】

実施例 1

混合伝導性高分子である PEDOT：PSS の溶液 (Sigma-Aldrich、1.1 wt%) 5 g と、リチウム塩である LiTFSI 0.11 g を 12 時間十分に攪拌して第 1 混合溶液を得た後、バインダーである SBR を 2 mg 添加して第 2 混合溶液を得た。前記第 2 混合溶液をステンレススチールホイルの上にドクターブレードでコーティングしてコーティング層を形成した。前記混合伝導性高分子、リチウム塩及びバインダーの重量比 ((PEDOT：PSS)：LiTFSI：SBR) は 27.5：55：1 である。前記 PEDOT と PSS の重量比は 1：2.5 である。

【 0 0 9 6 】

以後、100 で一日真空乾燥し、前記第 2 混合溶液内の溶媒を取り除いて、固体電解質膜を製造した。

【 0 0 9 7 】

実施例 2

混合伝導性高分子、リチウム塩及びバインダーの重量比を 11：22：1 にしたことを除いて実施例 1 と同様の方法で固体電解質膜を製造した。

【 0 0 9 8 】

実施例 3

バインダーとして SBR の代わりに CMC を使ったことを除いて、実施例 2 と同様の方法で固体電解質膜を製造した。

【 0 0 9 9 】

比較例 1

前記混合伝導性高分子の代わりに PEO を使って、バインダーを使わず、PEO とリチウム塩である LiTFSI の重量比を 10：1 にしたことを除いて実施例 1 と同様の方法

で固体電解質膜を製造した。

【 0 1 0 0 】

比較例 2

混合伝導性高分子である P E D O T : P S S のみを使ったことを除いて、実施例 1 と同様の方法で固体電解質膜を製造した。

【 0 1 0 1 】

比較例 3

バインダーである S B R のみを使って実施例 1 と同様の方法で膜を製造した。

【 0 1 0 2 】

比較例 4

リチウム塩を使わずに、混合伝導性高分子とバインダーの重量比を 1 1 : 1 で使ったことを除いて、実施例 1 と同様の方法で固体電解質膜を製造した。

【 0 1 0 3 】

比較例 5

混合伝導性高分子を使わず、リチウム塩とバインダーの重量比を 2 2 : 1 で使ったことを除いて、実施例 1 と同様の方法で電解質膜を製造した。

【 0 1 0 4 】

実験例 1 : 固体電解質の評価

実施例及び比較例で製造された固体電解質膜に対して、下記のようにイオン伝導度及び電気伝導度に対するテストを実施し、その結果は下記表 2 に記載した。

【 0 1 0 5 】

(1) イオン伝導度

前記固体電解質膜をステンレススチールプレートと接触させてコインセルを形成した後、常温で交流電圧を印加した。この時、印加される条件で測定周波数 5 0 0 k H z ないし 2 0 M H z の振幅範囲に設定し、B i o L o g i c 社の V M P 3 を利用してインピーダンスを測定した。下記式 1 を利用して、測定されたインピーダンス軌跡の半円や直線が実数軸と会う交点 (R b) から固体電解質膜の抵抗を求めてサンプルの広さと厚さより固体電解質膜のイオン伝導度 () を計算した。

【 0 1 0 6 】

[式 1]

【数 1】

$$\sigma(S \cdot cm^{-1}) = \frac{1}{R_b} \frac{t}{A}$$

: イオン伝導度

R b : インピーダンス軌跡と実数軸との交点

A : サンプルの広さ

t : サンプルの厚さ

【 0 1 0 7 】

(2) 電気伝導度 (S)

前記イオン伝導度測定の際に製作したコインセルと同じ構造で製作したコインセルに対してサイクリックボルタンメトリー (C y c l i c v o l t a m m e t r y) 測定 (- 0 . 1 V ないし 0 . 1 V) をし、下記式 2 を利用して電気伝導度を計算した。

【 0 1 0 8 】

[式 2]

$$S = A / V \times \text{Film thickness} / \text{film dimension}$$

A : 電流

V : 電圧

F i l m t h i c k n e s s : サンプルの厚さ

10

20

30

40

50

Film dimension : サンプルの広さ
【 0 1 0 9 】

【表 2】

	測定温度 (°C)	厚さ (μm)	イオン伝導度 (S/cm)	電気伝導度 (S/cm)
実施例 1	25	26	3.86×10^{-5}	3.122×10^{-6}
実施例 2	25	29	4.22×10^{-5}	8.117×10^{-7}
実施例 3	25	25	3.93×10^{-5}	7.894×10^{-7}
比較例 1	25	43	9.26×10^{-8}	8.778×10^{-11}
比較例 2	25	11	—	2.716×10^{-6}
比較例 3	25	26	—	—
比較例 4	25	32	—	—
比較例 5	25	19	5.36×10^{-9}	—

10

【 0 1 1 0 】

前記表 2 に示されるように、一般的な固体電解質膜である比較例 1 の P E O 固体電解質膜に比べて実施例 1 ないし 3 の混合伝導性高分子のイオン伝導度が優れることが分かった。

20

【 0 1 1 1 】

以上、本発明はたとえ限定された実施例と図面によって説明されたが、本発明はこれによって限定されず、本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者によって本発明の技術思想と下記特許請求の範囲の均等範囲内で多様な修正及び変形が可能であることは勿論である。

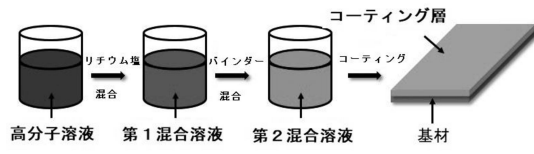
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

審査官 遠藤 尊志

(56)参考文献

特開2000-268871(JP,A)

特表2020-504420(JP,A)

特開平05-214247(JP,A)

特表2019-505961(JP,A)

国際公開第2012/132807(WO,A1)

特表2020-532070(JP,A)

特表2021-526721(JP,A)

米国特許出願公開第2019/0379021(US,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01B 1/06

H01M 4/13