



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0145271  
(43) 공개일자 2022년10월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)  
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)  
H01M 4/485 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 10/0585 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2022-0045066  
(22) 출원일자 2022년04월12일  
심사청구일자 2022년04월12일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2021-070836 2021년04월20일 일본(JP)

(71) 출원인  
도요타 지도샤 (주)  
일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지  
파나소닉 홀딩스 코퍼레이션  
일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006 반지  
(72) 발명자  
야마노 유희  
일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 무로마치 2쵸메 3반 1고 프라임 플래넷 에너지 앤드 솔루션즈 가부시키가이샤 내  
야마모토 구니미츠  
일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 무로마치 2쵸메 3반 1고 프라임 플래넷 에너지 앤드 솔루션즈 가부시키가이샤 내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 9 항

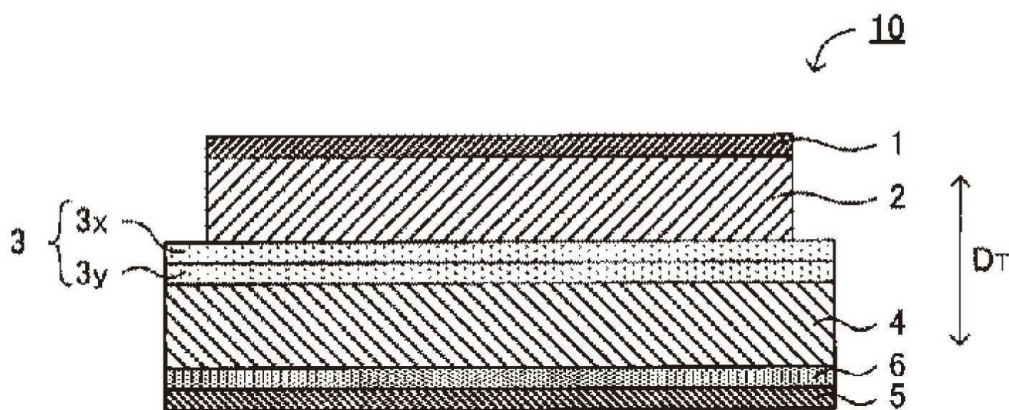
(54) 발명의 명칭 전지

(57) 요약

[과제] 본 개시는, 발열에 대한 안전성이 양호한 전지를 제공하는 것을 주목적으로 한다.

[해결 수단] 본 개시에 있어서는, 정극집전체, 정극활물질층, 고체전해질층, 부극활물질층 및 부극집전체를, 두께 방향을 따라, 이 순서대로 가지는 전지에 있어서, 상기 부극집전체는, 상기 부극활물질층층의 표면 상에, 산화물 활물질층을 함유하는 코팅층을 가지고, 상기 고체전해질층은, 제 1 고체전해질층과, 상기 제 1 고체전해질층 및 상기 부극활물질층층의 사이에 배치된 제 2 고체전해질층을 가지며, 상기 제 1 고체전해질층은, 할로겐화물 고체전해질을 함유하고, 상기 제 2 고체전해질층은, 황화물 고체전해질을 함유하는, 전지를 제공함으로써, 상기 과제를 해결한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H01M 10/0562** (2013.01)  
**H01M 4/131** (2013.01)  
**H01M 4/134** (2013.01)  
**H01M 4/386** (2013.01)  
**H01M 4/483** (2013.01)  
**H01M 4/485** (2013.01)  
**H01M 2004/021** (2013.01)  
**H01M 2004/027** (2013.01)  
**H01M 2300/008** (2013.01)

(72) 발명자

**아라이 유키**

일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 무로마치 2쵸메 3  
반 1고 프라임 플래넷 에너지 앤드 솔루션즈 가부  
시키가이샤 내

**오토모 다카마사**

일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 무로마치 2쵸메 3  
반 1고 프라임 플래넷 에너지 앤드 솔루션즈 가부  
시키가이샤 내

**스기타 야스나리**

일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 무로마치 2쵸메 3  
반 1고 프라임 플래넷 에너지 앤드 솔루션즈 가부  
시키가이샤 내

**오시마 다츠야**

일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 무로마치 2쵸메 3  
반 1고 프라임 플래넷 에너지 앤드 솔루션즈 가부  
시키가이샤 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

정극집전체, 정극활물질층, 고체전해질층, 부극활물질층 및 부극집전체를, 두께 방향을 따라, 이 순서대로 가지는 전지에 있어서,

상기 부극집전체는, 상기 부극활물질층측의 표면 상에, 산화물 활물질을 함유하는 코팅층을 가지고,

상기 고체전해질층은, 제 1 고체전해질층과, 상기 제 1 고체전해질층 및 상기 부극활물질층의 사이에 배치된 제 2 고체전해질층을 가지며,

상기 제 1 고체전해질층은, 할로겐화물 고체전해질을 함유하고,

상기 제 2 고체전해질층은, 황화물 고체전해질을 함유하는, 전지.

#### 청구항 2

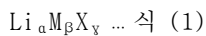
제 1 항에 있어서,

상기 산화물 활물질이, 티탄산 리튬 및 니오브티탄계 산화물 중 적어도 일방을 포함하는, 전지.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 할로겐화물 고체전해질이, 하기의 조성식 (1)에 의해 나타내어지며,



$\alpha$ ,  $\beta$  및  $\gamma$ 는, 각각, 0보다 큰 값이며,

M은, Li 이외의 금속 원소 및 반금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 포함하고,

X는, F, Cl, Br 및 I로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 포함하는, 전지.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 할로겐화물 고체전해질이,  $\text{Li}_{6-3A} \text{M}_A \text{X}_6$  ( $A$ 는  $0 < A < 2$ 를 만족시키고, M은, Y 및 In 중 적어도 1종이며, X는, Cl 및 Br 중 적어도 1종이다)에 의해 나타내어지는, 전지.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 할로겐화물 고체전해질이, 염화물 고체전해질인, 전지.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 황화물 고체전해질이, Li, P, S를 함유하는, 전지.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 부극활물질층은, 충전에 의한 전체적 팽창률이 14% 이상인 부극활물질을 함유하는, 전지.

## 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 부극활물질이, Si계 활물질인, 전지.

## 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 부극활물질층의 두께에 대한 상기 코팅층의 두께의 비율이, 3% 이상 20% 이하인, 전지.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 개시는, 전지에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 정극활물질층 및 부극활물질층의 사이에 고체전해질층을 가지는 전지는, 가연성의 유기 용매를 포함하는 전해액을 가지는 전지에 비하여, 안전 장치의 간소화가 도모하기 쉽다고 하는 이점을 가진다.

[0003] 용량 특성이 양호한 부극활물질로서, Si계 활물질이 알려져 있다. 특허문헌 1에는, 부극활물질로서, Si 및 Si 합금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 재료를 포함하는 황화물 전고체전지용 부극이 개시되어 있다.

[0004] 또한, 고체전해질층을 가지는 전지에 관한 기술은 아니지만, 특허문헌 2에는, 집전체와, 티탄산 리튬을 포함하는 제 1 층과, 탄소 재료를 포함하는 제 2 층을 가지며, 제 1 층의 두께  $T_1$ 과, 제 2 층의 두께  $T_2$ 의 비  $T_1/T_2$ 가, 0.15 이상 0.55 이하인 비수전해질 이차 전지용 부극이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 3에는, 고체전해질로서, 황화물 고체전해질 및 할로겐화물 고체전제질을 함유하는 전지가 개시되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허 특개2018-142431호 공보  
(특허문헌 0002) 일본국 공개특허 특개2014-199714호 공보  
(특허문헌 0003) 국제공개 제2019-135323호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 예를 들면 단락 시에 발생하는 발열량을 저감하기 위해서, 부극집전체 및 부극활물질층의 사이에, 후술하는 코팅층을 마련하는 것이 유효하다. 한편, 예를 들면, 큰 도전성 이물에 기인하는 단락에서는 대전류가 생기기 때문에, 발열에 대한 안전성의 추가적인 향상이 요망되고 있다.

[0007] 본 개시는, 상기 실정을 감안하여 이루어진 것으로서, 발열에 대한 안전성이 양호한 전지를 제공하는 것을 주목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 개시에 있어서는, 정극집전체, 정극활물질층, 고체전해질층, 부극활물질층 및 부극집전체를, 두께 방향을 따라, 이 순서대로 가지는 전지에 있어서, 상기 부극집전체는, 상기 부극활물질층층의 표면 상에, 산화물 활물질을 함유하는 코팅층을 가지고, 상기 고체전해질층은, 제 1 고체전해질층과, 상기 제 1 고체전해질층 및 상기 부극활물질층의 사이에 배치된 제 2 고체전해질층을 가지며, 상기 제 1 고체전해질

층은, 할로겐화물 고체전해질을 함유하고, 상기 제 2 고체전해질층은, 황화물 고체전해질을 함유하는, 전지를 제공한다.

[0009] 본 개시에 의하면, 부극집전체 및 부극활물질층의 사이에 코팅층이 배치되고, 또한, 제 1 고체전해질층이 할로겐화물 고체전해질을 함유함으로써, 발열에 대한 안전성이 양호한 전지가 된다.

[0010] 상기 개시에 있어서는, 상기 산화물 활물질이, 티탄산 리튬 및 니오브티탄계 산화물 중 적어도 일방을 포함하고 있어도 된다.

[0011] 상기 개시에 있어서는, 상기 할로겐화물 고체전해질이, 하기의 조성식 (1)에 의해 나타내어지며,

[0012]  $Li_aM_\beta X_\gamma \dots$  식 (1)

[0013]  $\alpha$ ,  $\beta$  및  $\gamma$ 는, 각각, 0보다 큰 값이며, M은, Li 이외의 금속 원소 및 반(半)금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 포함하고, X는, F, Cl, Br 및 I로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 포함하고 있어도 된다.

[0014] 상기 개시에 있어서는, 상기 할로겐화물 고체전해질이,  $Li_{6-3A}M_AX_6$ (A는  $0 < A < 2$ 를 만족시키고, M은, Y 및 In 중 적어도 1종이며, X는, Cl 및 Br 중 적어도 1종이다)에 의해 나타내어져도 된다.

[0015] 상기 개시에 있어서는, 상기 할로겐화물 고체전해질이, 염화물 고체전해질이어도 된다.

[0016] 상기 개시에 있어서는, 상기 황화물 고체전해질이, Li, P, S를 함유하고 있어도 된다.

[0017] 상기 개시에 있어서, 상기 부극활물질층은, 충전에 의한 전(全)체적 팽창률이 14% 이상인 부극활물질을 함유하고 있어도 된다.

[0018] 상기 개시에 있어서는, 상기 부극활물질이, Si계 활물질이어도 된다.

[0019] 상기 개시에 있어서는, 상기 부극활물질층의 두께에 대한 상기 코팅층의 두께의 비율이, 3% 이상 20% 이하여도 된다.

### 발명의 효과

[0020] 본 개시에 있어서의 전지는, 발열에 대한 안전성이 양호하다는 효과를 가진다.

### 도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 개시에 있어서의 전지를 예시하는 개략 단면도이다.

도 2는 본 개시에 있어서의 전지를 예시하는 개략 단면도이다.

도 3은 본 개시에 있어서의 전지를 예시하는 개략 단면도이다.

도 4는 실시예 1 및 비교예 1~3에서 제조한 전지에 대한 못 관통 시험의 결과다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 개시에 있어서의 전지에 대해서, 도면을 이용하여 상세하게 설명한다. 이하에 나타내는 각 도는, 모식적으로 나타낸 것이며, 각 부의 크기, 형상은, 이해를 쉽게 하기 위해서, 적절히 과장하고 있다. 또한, 각 도에 있어서, 부재의 단면을 나타내는 해칭을 적절히 생략하고 있다.

[0023] 도 1은, 본 개시에 있어서의 전지를 예시하는 개략 단면도이다. 도 1에 나타내는 전지(10)는, 정극집전체(1), 정극활물질층(2), 고체전해질층(3), 부극활물질층(4) 및 부극집전체(5)를, 두께 방향  $D_T$ 를 따라, 이 순서대로 가진다. 부극집전체(5)는, 부극활물질층(4)측의 표면 상에, 산화물 활물질을 함유하는 코팅층(6)을 가진다. 또한, 고체전해질층(3)은, 제 1 고체전해질층(3x)과, 제 1 고체전해질층(3x) 및 부극활물질층(4)의 사이에 배치된 제 2 고체전해질층(3y)을 가진다. 제 1 고체전해질층(3x)은, 할로겐화물 고체전해질을 함유하고, 제 2 고체전해질층(3y)은, 황화물 고체전해질을 함유한다. 또한, 본 개시에 있어서는, 정극집전체(1) 및 정극활물질층(2)을 「정극」이라고 칭하고, 부극활물질층(4), 코팅층(6) 및 부극집전체(5)를 「부극」이라고 칭하는 경우가 있다.

[0024] 본 개시에 의하면, 부극집전체 및 부극활물질층의 사이에 코팅층이 배치되고, 또한, 제 1 고체전해질층이 할로

겐화물 고체전해질을 함유함으로써, 발열에 대한 안전성이 양호한 전지가 된다. 상기 서술한 바와 같이, 예를 들면 단락 시에 발생하는 발열량을 저감하기 위해서, 부극집전체 및 부극활물질층의 사이에, 산화물 활물질을 함유하는 코팅층을 마련하는 것이 유효하다. 산화물 활물질은, Li가 삽입되면 전자 전도성이 발현되고, 삽입된 Li가 탈리하면 절연성이 발현된다. 그 때문에, 산화물 활물질의 전자 전도성을 이용하여 전자 전도 패스를 형성함으로써 내부 저항의 증가를 억제할 수 있다. 한편, 예를 들면 단락이 생기면, 산화물 활물질로부터 Li가 탈리하기 때문에, 그 절연화(셋다운 기능)를 이용하여 전자 전도 패스를 차단함으로써, 발열량을 저감할 수 있다.

[0025] 예를 들면, 큰 도전성 이물에 기인하는 단락에서는 대전류가 발생하기 때문에, 발열에 대한 안전성의 추가적인 향상이 요구되고 있다. 본 개시에 있어서는, 고체전해질층에 이용되는 고체전해질로서, 양호한 열안정성을 가지는 할로겐화물 고체전해질을 이용함으로써, 발열에 대한 안전성의 추가적인 향상을 도모할 수 있다. 한편, 할로겐화물 고체전해질은, 내(耐)환원성이 비교적 낮으므로, 할로겐화물 고체전해질을, 내환원성이 요구되지 않는 정극활물질층측의 제 1 고체전해질층에 이용한다. 추가로, 내환원성이 비교적 높은 황화물 고체전해질을, 내환원성이 요구되는 부극활물질층측의 제 2 고체전해질층에 이용한다. 이에 의해, 발열에 대한 안전성이 높으며, 또한, 사이클 특성이 양호한 전지가 얻어진다.

[0026] 1. 부극

[0027] 본 개시에 있어서의 부극은, 부극활물질층 및 부극집전체를 가진다. 또한, 부극집전체는, 부극활물질층측의 표면 상에, 산화물 활물질을 함유하는 코팅층을 가진다.

[0028] (1) 코팅층

[0029] 코팅층은, 부극집전체의 부극활물질층측의 표면에 배치되는 층이다. 추가로, 코팅층은 산화물 활물질을 함유한다. 산화물 활물질은, 통상, Li가 삽입된 상태에서 전자 전도성을 가지고, 삽입된 Li가 탈리한 상태에서 절연성을 가진다. Li가 삽입된 상태에 있어서의 산화물 활물질의 전자 전도도(25℃)를  $C_1$ 이라고 하고, 삽입된 Li가 탈리한 상태에 있어서의 산화물 활물질의 전자 전도도(25℃)를  $C_2$ 라고 하였을 경우,  $C_1/C_2$ 는, 예를 들면  $10^4$  이상이며,  $10^5$  이상이어도 된다.  $C_1/C_2$ 가 충분하게 크면, 양호한 셋다운 기능이 얻어진다. Li가 삽입된 상태에 있어서의 산화물 활물질의 전자 전도도(25℃)는, 예를 들면  $8.0 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$  이상이다. 한편, 삽입된 Li가 탈리한 상태에 있어서의 산화물 활물질의 전자 전도도(25℃)는, 예를 들면  $2.1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  이하이다.

[0030] 산화물 활물질은, 금속 원소 및 산소 원소를 적어도 함유한다. 또한, 산화물 활물질은, 층상 구조 및 스피넬 구조 중 적어도 일방을 가지는 것이 바람직하다. 산화물 활물질의 일례로서는, 티탄산 리튬을 들 수 있다. 티탄산 리튬은, Li, Ti 및 O를 함유하는 화합물이며, 예를 들면,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 을 들 수 있다. 산화물 활물질의 다른 예로서는, 니오브티탄계 산화물을 들 수 있다. 니오브티탄계 산화물은, Ti, Nb 및 O를 함유하는 화합물이며, 예를 들면,  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 을 들 수 있다. 코팅층은, 산화물 활물질을 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 또한, 산화물 활물질은, 부극활물질보다도, Li 삽입 탈리 전위가 높은 것이 바람직하다.

[0031] 산화물 활물질의 형상으로서, 예를 들면, 입자상(狀)을 들 수 있다. 산화물 활물질의 평균 입경( $D_{50}$ )은, 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면 10nm 이상이며, 100nm 이상이어도 된다. 한편, 산화물 활물질의 평균 입경( $D_{50}$ )은, 예를 들면  $50 \mu\text{m}$  이하이며,  $20 \mu\text{m}$  이하여도 된다. 평균 입경( $D_{50}$ )은, 예를 들면, 레이저 회절식 입도 분포계, 주사형 전자현미경(SEM)에 의한 측정으로부터 산출할 수 있다. 코팅층에 있어서의 산화물 활물질의 비율은, 예를 들면 50중량% 이상이며, 70중량% 이상이어도 되고, 90중량% 이상이어도 된다.

[0032] 코팅층은, 도전재를 함유하고 있어도 되고, 함유하고 있지 않아도 된다. 도전재를 약간 첨가함으로써, 셋다운 기능이 재빠르게 작용하여, 발열량을 보다 저감할 수 있다. 도전재로서는, 예를 들면, 탄소 재료, 금속 입자, 도전성 폴리머를 들 수 있다. 탄소 재료로서는, 예를 들면, 아세틸렌 블랙(AB), 케첸 블랙(KB) 등의 입자상 탄소 재료, 탄소 섬유, 카본 나노 튜브(CNT), 카본 나노 파이버(CNF) 등의 섬유상 탄소 재료를 들 수 있다.

[0033] 코팅층에 있어서의 도전재의 비율은, 예를 들면 1중량% 이하이며, 0.5중량% 이하여도 되고, 0.3중량% 이하여도 된다. 도전재의 상기 비율은, 0중량%여도 되고, 0중량%보다 커도 되지만, 후자의 경우, 예를 들면 0.05중량%

이상이다.

- [0034] 코팅층은, 고체전해질을 함유하고 있어도 되고, 함유하고 있지 않아도 된다. 고체전해질을 첨가함으로써, 코팅층에 양호한 이온 전도 패스가 형성되고, 섀다운 기능이 재빠르게 작용하여, 발열량을 보다 저감할 수 있다. 한편, 고체전해질을 첨가하지 않음으로써, 내부 저항의 증가를 억제할 수 있다. 고체전해질로서는, 예를 들면, 황화물 고체전해질, 산화물 고체전해질, 질화물 고체전해질, 할로겐화물 고체전해질 등의 무기 고체전해질을 들 수 있다. 황화물 고체전해질 및 할로겐화물 고체전해질에 대해서는, 후술하는 「2. 고체전해질층」에서 기재하는 재료와 마찬가지로의 재료를 이용할 수 있다.
- [0035] 코팅층에 있어서의 고체전해질의 비율은, 예를 들면 5체적% 이상이며, 10체적% 이상이어도 된다. 고체전해질의 비율이 지나치게 적으면, 고체전해질에 의한 발열량의 저감 효과가 얻어지기 어렵다. 한편, 코팅층에 있어서의 고체전해질의 비율은, 예를 들면 30체적% 이하이다. 고체전해질의 비율이 지나치게 많으면, 내부 저항이 증가하기 쉽다.
- [0036] 코팅층은, 바인더를 함유하는 것이 바람직하다. 바인더를 첨가함으로써, 코팅층의 접착성이 향상되고, 부극활물질층 및 부극집전체의 밀착성이 향상된다. 바인더로서는, 예를 들면, 불화물계 바인더, 폴리이미드계 바인더, 고무계 바인더를 들 수 있다. 코팅층에 있어서의 바인더의 함유량은, 예를 들면 1중량% 이상 10중량% 이하이다.
- [0037] 본 개시에 있어서, 코팅층의 두께를  $T_1$ 이라고 하고, 부극활물질층의 두께를  $T_2$ 라고 한다.  $T_2$ 에 대한  $T_1$ 의 비율( $T_1/T_2$ )은, 예를 들면 3% 이상이며, 5% 이상이어도 된다.  $T_1/T_2$ 가 지나치게 작으면, 발열량의 저감 효과가 얻어지기 어렵다. 한편,  $T_2$ 에 대한  $T_1$ 의 비율( $T_1/T_2$ )은, 예를 들면 20% 이하이며, 13% 이하여도 되고, 10% 이하여도 된다.  $T_1/T_2$ 가 너무 크면, 내부 저항이 증가하기 쉽다.  $T_1$ 은, 예를 들면  $2\mu\text{m}$  이상이며,  $3\mu\text{m}$  이상이며,  $4\mu\text{m}$  이상이어도 된다. 한편,  $T_1$ 은, 예를 들면  $15\mu\text{m}$  이하이며,  $10\mu\text{m}$  이하여도 된다.  $T_2$ 는, 예를 들면  $20\mu\text{m}$  이상이며,  $40\mu\text{m}$  이상이어도 된다. 한편,  $T_2$ 는, 예를 들면  $200\mu\text{m}$  이하이며,  $150\mu\text{m}$  이하여도 된다.
- [0038] 또한, 도 2에 나타내는 바와 같이, 코팅층(6)의 두께를  $T_1$ 이라고 하고, 부극집전체(5)의 코팅층(6)측의 표면에 있어서의 표면 거칠기( $R_z$ )를 R이라고 한다. 또한,  $T_1$  및 R의 단위는  $\mu\text{m}$ 로 한다. 또한, 표면 거칠기( $R_z$ )는, 10 점 평균 거칠기를 의미하며, 예를 들면, 축척식 표면 거칠기 측정기에 의해 구할 수 있다.  $T_1$ 에 대한 R의 비율( $R/T_1$ )은, 예를 들면 30% 이상이며, 40% 이상이어도 된다.  $R/T_1$ 이 커질수록, 발열량의 저감 효과가 얻어지기 쉬워진다. 한편,  $T_1$ 에 대한 R의 비율( $R/T_1$ )은, 예를 들면 100% 미만이며, 90% 이하여도 되고, 80% 이하여도 된다.  $R/T_1$ 이 100% 미만이면, 코팅층으로부터 부극집전체의 일부가 노출하는 것을 억제할 수 있기 때문에, 발열량을 보다 저감할 수 있다.
- [0039] 부극집전체의 표면 거칠기( $R_z$ )는, 예를 들면  $2\mu\text{m}$  이상이며,  $4\mu\text{m}$  이상이어도 되고,  $6\mu\text{m}$  이상이어도 된다. 한편, 부극집전체의 표면 거칠기( $R_z$ )는, 예를 들면  $9\mu\text{m}$  이하이다.
- [0040] (2) 부극활물질층
- [0041] 부극활물질층은, 부극활물질을 적어도 함유하고, 고체전해질, 도전재 및 바인더 중 적어도 하나를 추가로 함유하고 있어도 된다.
- [0042] 부극활물질은, 특별하게 한정되지 않으며, 일반적인 부극활물질을 이용할 수 있지만, 그중에서도, 충전에 의한 전체적 팽창률이 14% 이상인 것이 바람직하다. 충전에 의한 전체적 팽창률이 큰 활물질은, 용량 특성이 높은 경향이 있기 때문이다. 또한, 용량 특성이 높으면, 예를 들면 단락 시에 발생하는 발열량이 많아지기 쉽지만, 본 개시에 있어서는, 상기 서술한 코팅층을 마련함으로써, 높은 용량 특성을 유지하면서, 발열량의 증가를 억제할 수 있다.
- [0043] 여기에서, 일반적인 부극활물질로서 알려져 있는 그라파이트는, 충전에 의한 전체적 팽창률이 13.2%이다(Simon Schweidler et al., "Volume Changes of Graphite Anodes Revisited:A Combined Operando X-ray Diffraction and In Situ Pressure Analysis Study", J. Phys. Chem. C 2018, 122, 16, 8829-8835). 즉, 충전에 의한 전체적 팽창률이 14% 이상인 부극활물질은, 충전에 의한 전체적 팽창률이 그라파이트보다 큰 활물질이다. 충전에 의한 전체적 팽창률은, Simon Schweidler et al.에 기재되어 있는 바와 같이, space-group-independent

evaluation에 의해 구할 수 있다. 부극활물질은, 충전에 의한 전체적 팽창률이 100% 이상이어도 되고, 200% 이상이어도 된다.

[0044] 부극활물질의 일례로서는, 예를 들면 Si계 활물질을 들 수 있다. Si계 활물질은, Si 원소를 함유하는 활물질이다. Si계 활물질은, 예를 들면, Si 단체(單體), Si 합금, Si 산화물을 들 수 있다. Si 합금은, Si 원소를 주성분으로서 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 부극활물질의 다른 예로서는, 예를 들면 Sn계 활물질을 들 수 있다. Sn계 활물질은, Sn 원소를 함유하는 활물질이다. Sn계 활물질은, 예를 들면, Sn 단체, Sn 합금, Sn 산화물을 들 수 있다. Sn 합금은, Sn 원소를 주성분으로서 함유하는 것이 바람직하다.

[0045] 부극활물질의 형상으로서는, 예를 들면, 입자상을 들 수 있다. 부극활물질의 평균 입경(D<sub>50</sub>)은, 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면 10nm 이상이며, 100nm 이상이어도 된다. 한편, 부극활물질의 평균 입경(D<sub>50</sub>)은, 예를 들면 50 $\mu$ m 이하이며, 20 $\mu$ m 이하여도 된다.

[0046] 부극활물질층에 있어서의 부극활물질의 비율은, 예를 들면 20중량% 이상, 40중량% 이상이어도 되고, 60중량% 이상이어도 된다. 한편, 부극활물질의 상기 비율은, 예를 들면 80중량% 이하이다. 또한, 부극활물질층은, 고체 전해질, 도전재 및 바인더 중 적어도 하나를 추가로 함유하고 있어도 된다. 이들의 재료에 대해서는, 상기 서술한 코팅층에 있어서의 재료와 마찬가지로의 재료를 이용할 수 있다.

[0047] (3) 부극집전체

[0048] 부극집전체는, 부극활물질층의 집전을 행하는 부재이다. 부극집전체로서는, 예를 들면, 금속집전체를 들 수 있다. 금속집전체로서는, 예를 들면, Cu, Ni 등의 금속을 가지는 집전체를 들 수 있다. 금속집전체는, 상기 금속의 단체여도 되고, 상기 금속의 합금이어도 된다. 부극집전체의 형상으로서는, 예를 들면, 박상(箔狀)을 들 수 있다.

[0049] 2. 고체전해질층

[0050] 본 개시에 있어서의 고체전해질층은, 정극활물질층 및 부극활물질층의 사이에 배치되며, 적어도 고체전해질을 함유하는 층이다. 또한, 고체전해질층은, 할로겐화물 고체전해질을 함유하는 제 1 고체전해질층과, 황화물 고체전해질을 함유하는 제 2 고체전해질층을 가진다. 제 1 고체전해질층은, 제 2 고체전해질층보다도, 정극활물질층측에 위치한다.

[0051] (1) 제 1 고체전해질층

[0052] 제 1 고체전해질층은, 고체전해질로서, 할로겐화물 고체전해질을 적어도 함유하는 층이다. 본 개시에 있어서 「할로겐화물 고체전해질」이란, 할로겐 원소를 포함하고, 또한, 유황을 포함하지 않는 고체전해질 재료를 의미한다. 또한, 본 개시에 있어서, 유황을 포함하지 않는 고체전해질 재료란, 유황 원소가 포함되지 않는 조성식으로 나타내어지는 고체전해질 재료를 의미한다. 따라서, 극히 미량의 유황 성분, 예를 들면 유황이 0.1중량% 이하인 고체전해질은, 유황을 포함하지 않는 고체전해질에 포함된다. 할로겐화물 고체전해질은, 할로겐 원소 이외의 아니온으로서, 추가로 산소를 포함하여도 된다.

[0053] 제 1 고체전해질층은, 고체전해질의 주성분으로서, 할로겐화물 고체전해질을 함유하는 것이 바람직하다. 발열에 대한 안전성이 향상하기 때문이다. 「고체전해질의 주성분」이란, 층 내에 포함되는 모든 고체전해질에 있어서, 가장 비율이 많은 고체전해질을 뜻한다. 제 1 고체전해질층에 있어서의 모든 고체전해질에 대한, 할로겐화물 고체전해질의 비율은, 예를 들면 50체적% 이상이며, 70체적% 이상이어도 되고, 90체적% 이상이어도 된다.

[0054] 또한, 제 1 고체전해질층은, 고체전해질로서, 할로겐화물 고체전해질만을 함유하고 있어도 된다. 한편, 제 1 고체전해질층이, 할로겐화물 고체전해질 이외의 고체전해질을 함유하는 경우, 그 고체전해질로서는, 예를 들면, 황화물 고체전해질, 산화물 고체전해질, 질화물 고체전해질 등의 무기 고체전해질을 들 수 있다.

[0055] 할로겐화물 고체전해질은, Li 원소와, Li 이외의 금속 원소 또는 반금속 원소와, 할로겐 원소를 가지는 것이 바람직하다.

[0056] 할로겐화물 고체전해질은, 하기의 조성식 (1)에 의해 나타내져도 된다.

[0057] 
$$\text{Li}_\alpha \text{M}_\beta \text{X}_\gamma \dots \text{식 (1)}$$

[0058] 여기에서,  $\alpha$ ,  $\beta$  및  $\gamma$ 는, 각각, 0보다 큰 값이다.

- [0059] M은, Li 이외의 금속 원소 및 반금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 포함한다. M은, Li 이외의 금속 원소 및 반금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소여도 된다. X는, F, Cl, Br 및 I로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 포함한다. X는, F, Cl, Br 및 I로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개여도 된다. 이상의 구성에 의하면, 할로겐화물 고체전해질의 이온 전도도를 보다 향상시킬 수 있다. 이에 의해, 전지의 출력 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0060] 조성식 (1)에 있어서,  $\alpha$ ,  $\beta$  및  $\gamma$ 는,  $2.5 \leq \alpha \leq 3$ ,  $1 \leq \beta \leq 1.1$ , 및,  $\gamma=6$ 을 만족시키고 있어도 된다. 이상의 구성에 의하면, 할로겐화물 고체전해질의 이온 전도도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0061] 본 개시에 있어서, 「반금속 원소」란, B, Si, Ge, As, Sb 및 Te이다. 본 개시에 있어서, 「금속 원소」란, 수소를 제외하는 주기표 1족~12족 중에 포함되는 모든 원소, 및, B, Si, Ge, As, Sb, Te, C, N, P, O, S 및 Se를 제외하는 주기표 13~16족 중에 포함되는 모든 원소이다. 즉, 「반금속 원소」또는 「금속 원소」란, 할로겐 화합물과 무기 화합물을 형성하였을 때에 카티온이 될 수 있는 원소군이다.
- [0062] 조성식 (1)에 있어서, M은, Y(이트륨)를 포함하고 있어도 된다. 즉, 할로겐화물 고체전해질은, 금속 원소로서 Y를 포함하고 있어도 된다. 이상의 구성에 의하면, 할로겐화물 고체전해질의 이온 전도도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0063] Y를 포함하는 할로겐화물 고체전해질은, 예를 들면,  $\text{Li}_a\text{Me}_b\text{Y}_c\text{X}_6$ 의 조성식으로 나타내어지는 화합물이어도 된다. 여기에서, a, b 및 c는,  $a+mb+3c=6$  및  $c>0$ 을 만족시킨다. Me는, Li 및 Y를 제외하는 금속 원소와 반금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이다. m은, Me의 가수이다. X는, F, Cl, Br 및 I로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이다. Me는, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Sc, Al, Ga, Bi, Zr, Hf, Ti, Sn, Ta 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개여도 된다. 이상의 구성에 의하면, 할로겐화물 고체전해질의 이온 전도도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0064] 할로겐화물 고체전해질은, 하기의 조성식 (A1)에 의해 나타내져도 된다.
- [0065]  $\text{Li}_{6-3d}\text{Y}_d\text{X}_6 \dots$  식 (A1)
- [0066] 조성식 (A1)에 있어서, X는, F, Cl, Br 및 I로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개인, 또는, 당해 군에서 선택되는 2종 이상의 원소이다. 조성식 (A1)에 있어서, d는,  $0< d < 2$ 를 만족시킨다. 이상의 구성에 의하면, 할로겐화물 고체전해질의 이온 전도도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0067] 할로겐화물 고체전해질은, 하기의 조성식 (A2)에 의해 나타내져도 된다.
- [0068]  $\text{Li}_3\text{YX}_6 \dots$  식 (A2)
- [0069] 조성식 (A2)에 있어서, X는, F, Cl, Br 및 I로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개인, 또는, 당해 군에서 선택되는 2종 이상의 원소이다. 이상의 구성에 의하면, 할로겐화물 고체전해질의 이온 전도도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0070] 할로겐화물 고체전해질은, 하기의 조성식 (A3)에 의해 나타내져도 된다.
- [0071]  $\text{Li}_{3-3\delta}\text{Y}_{1+\delta}\text{Cl}_6 \dots$  식 (A3)
- [0072] 조성식 (A3)에 있어서,  $\delta$ 는,  $0< \delta \leq 0.15$ 를 만족시킨다. 이상의 구성에 의하면, 할로겐화물 고체전해질의 이온 전도도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0073] 할로겐화물 고체전해질은, 하기의 조성식 (A4)에 의해 나타내져도 된다.
- [0074]  $\text{Li}_{3-3\delta}\text{Y}_{1+\delta}\text{Br}_6 \dots$  식 (A4)
- [0075] 조성식 (A4)에 있어서,  $\delta$ 는,  $0< \delta \leq 0.25$ 를 만족시킨다. 이상의 구성에 의하면, 할로겐화물 고체전해질의 이온 전도도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0076] 할로겐화물 고체전해질은, 하기의 조성식 (A5)에 의해 나타내져도 된다.
- [0077]  $\text{Li}_{3-3\delta+a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \dots$  식 (A5)
- [0078] 조성식 (A5)에 있어서, Me는, Mg, Ca, Sr, Ba 및 Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 포함한다.

Me는, Mg, Ca, Sr, Ba 및 Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개여도 된다. 조성식 (A5)에 있어서,  $\delta$ ,  $a$ ,  $x$  및  $y$ 는,  $-1 < \delta < 2$ ,  $0 < a < 3$ ,  $0 < (3 - 3\delta + a)$ ,  $0 < (1 + \delta - a)$ ,  $0 \leq x \leq 6$ ,  $0 \leq y \leq 6$ , 및  $(x + y) \leq 6$ 을 만족시킨다. 이상의 구성에 의하면, 할로젠화물 고체전해질의 이온 전도도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0079] 할로젠화물 고체전해질은, 하기의 조성식 (A6)에 의해 나타내져도 된다.

[0080]  $\text{Li}_{3-3\delta}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \dots$  식 (A6)

[0081] 조성식 (A6)에 있어서, Me는, Al, Sc, Ga 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 포함한다. Me는, Al, Sc, Ga 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개여도 된다. 조성식 (A6)에 있어서,  $\delta$ ,  $a$ ,  $x$  및  $y$ 는,  $-1 < \delta < 1$ ,  $0 < a < 2$ ,  $0 < (1 + \delta - a)$ ,  $0 \leq x \leq 6$ ,  $0 \leq y \leq 6$ , 및  $(x + y) \leq 6$ 을 만족시킨다. 이상의 구성에 의하면, 할로젠화물 고체전해질의 이온 전도도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0082] 할로젠화물 고체전해질은, 하기의 조성식 (A7)에 의해 나타내져도 된다.

[0083]  $\text{Li}_{3-3\delta-a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \dots$  식 (A7)

[0084] 조성식 (A7)에 있어서, Me는, Zr, Hf 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 포함한다. Me는, Zr, Hf 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개여도 된다. 조성식 (A7)에 있어서,  $\delta$ ,  $a$ ,  $x$  및  $y$ 는,  $-1 < \delta < 1$ ,  $0 < a < 1.5$ ,  $0 < (3 - 3\delta - a)$ ,  $0 < (1 + \delta - a)$ ,  $0 \leq x \leq 6$ ,  $0 \leq y \leq 6$ , 및  $(x + y) \leq 6$ 을 만족시킨다. 이상의 구성에 의하면, 할로젠화물 고체전해질의 이온 전도도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0085] 할로젠화물 고체전해질은, 하기의 조성식 (A8)에 의해 나타내져도 된다.

[0086]  $\text{Li}_{3-3\delta-2a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \dots$  식 (A8)

[0087] 조성식 (A8)에 있어서, Me는, Ta 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 포함한다. Me는, Ta 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개여도 된다. 조성식 (A8)에 있어서,  $\delta$ ,  $a$ ,  $x$  및  $y$ 는,  $-1 < \delta < 1$ ,  $0 < a < 1.2$ ,  $0 < (3 - 3\delta - 2a)$ ,  $0 < (1 + \delta - a)$ ,  $0 \leq x \leq 6$ ,  $0 \leq y \leq 6$ , 및  $(x + y) \leq 6$ 을 만족시킨다. 이상의 구성에 의하면, 할로젠화물 고체전해질의 이온 전도도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0088] 할로젠화물 고체전해질로서는, 예를 들면,  $\text{Li}_3\text{YX}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{MgX}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{FeX}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ ,  $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ 를 들 수 있다. 이들의 재료에 있어서, 원소 X는, F, Cl, Br 및 I로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이다. 본 개시에 있어서, 「(Al, Ga, In)」은, 괄호 내의 원소군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. 즉, 「(Al, Ga, In)」은, 「Al, Ga 및 In으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종」과 동일한 의미이다. 다른 원소의 경우여도 마찬가지이다.

[0089] 할로젠화물 고체전해질에 포함되는 X(즉, 아니온)는, F, Cl, Br 및 I로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 포함하고, 산소를 추가로 포함하고 있어도 된다. 이상의 구성에 의하면, 할로젠화물 고체전해질의 이온 전도도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0090] 할로젠화물 고체전해질은, 상기 서술한 바와 같이, 조성식 (1)에 의해 나타내져도 된다. 추가로, 할로젠화물 고체전해질은,  $\text{Li}_{6-3A}\text{M}_4\text{X}_6$ (A는  $0 < A < 2$ 를 만족시키고, M은, Y 및 In 중 적어도 1종이며, X는, Cl 및 Br 중 적어도 1종이다)로 나타내어지는 고체전해질이어도 된다.

[0091]  $\text{Li}_{6-3A}\text{M}_4\text{X}_6$ 에 있어서, M이 Y 및 In 중 적어도 1종일 때, A는, 0보다 크고, 0.75 이상이어도 되고, 1 이상이어도 된다. 한편, A는, 2보다 작고, 1.5 이하여도 되고, 1.25 이하여도 된다. M은, Y 및 In 중 적어도 1종이며, Y를 적어도 포함하는 것이 바람직하고, Y만이어도 된다. X는, Cl 및 Br 중 적어도 1종이며, Cl만이어도 되고, Br만이어도 되고, Cl 및 Br의 양방이어도 된다.

[0092]  $\text{Li}_{6-3A}\text{M}_4\text{X}_6$ 로 나타내어지는 고체전해질은, X의 배열이 공간군  $C2/m$ 에 속하는 결정 구조를 가지는  $\text{Li}_3\text{ErBr}_6$ 에 있어서의 Br의 배열과 같은 배열인 제 1 결정상(結晶相)을 가지고 있어도 된다. 이 경우,  $\text{CuK}\alpha$  선을 이용한 X선 회절 측정에 있어서,  $2\theta$ 가, 각각,  $25^\circ \sim 28^\circ$ ,  $29^\circ \sim 32^\circ$ ,  $41^\circ \sim 46^\circ$ ,  $49^\circ \sim 55^\circ$ ,  $51^\circ \sim 58^\circ$ 인 범위 내에 특징적인 피크가 관측된다. 또한,  $\text{Li}_3\text{ErBr}_6$ 의 결정 구조에 있어서의 (200)면에 상당하는 제 1 결정상의 피크 강도를  $I_{200}$ 이라고 하고, (110)면에 상당하는 제 1 결정상의 피크 강도를  $I_{110}$ 이라고 하였을 경우에,  $I_{110}/I_{200} \leq 0.01$ 이 만족되어 있어도 된다. 또한,  $\text{Li}_3\text{ErBr}_6$ 의 결정 구조에 있어서의 (200)면에 상당하는 제 1 결정상의 피크의 반치폭

을  $FWHM_1$ 이라고 하고, 상기 피크의 중심의 회절각도(피크 중심값)를  $2\theta_{c_1}$ 이라고 하였을 경우에,  $FWHM_1/2\theta_{c_1} \geq 0.015$ 가 만족되어 있어도 된다.

[0093]  $Li_{6-3A}M_4X_6$ 로 나타내어지는 고체전해질은, X의 배열이 공간군 P-3m1에 속하는 결정 구조를 가지는  $Li_3ErCl_6$ 에 있어서의 Cl의 배열과 같은 배열인 제 2 결정상을 가지고 있어도 된다. 이 경우, CuK  $\alpha$  선을 이용한 X선 회절 측정에서,  $2\theta$ 가, 각각,  $29.8^\circ \sim 32^\circ$ ,  $38.5^\circ \sim 41.7^\circ$ ,  $46.3^\circ \sim 50.4^\circ$ ,  $50.8^\circ \sim 55.4^\circ$ 인 범위 내에 특징적인 피크가 관측된다. 또한,  $Li_3ErCl_6$ 의 결정 구조에 있어서의 (303)면에 상당하는 제 2 결정상의 피크 강도를  $I_{303}$ 이라고 하고, (110)면에 상당하는 제 2 결정상의 피크 강도를  $I'_{110}$ 이라고 하였을 경우에,  $I'_{110}/I_{303} \leq 0.3$ 이 만족되어 있어도 된다. 또한,  $Li_3ErCl_6$ 의 결정 구조에 있어서의 (303)면에 상당하는 제 2 결정상의 피크의 반치폭을  $FWHM_2$ 이라고 하고, 상기 피크의 중심의 회절각도(피크 중심값)를  $2\theta_{c_2}$ 이라고 하였을 경우에,  $FWHM_2/2\theta_{c_2} \geq 0.015$ 가 만족되어 있어도 된다.

[0094]  $Li_{6-3A}M_4X_6$ 로 나타내어지는 고체전해질은, X의 배열이 공간군 Pnma에 속하는 결정 구조를 가지는  $Li_3YbCl_6$ 에 있어서의 Cl의 배열과 같은 배열인 제 3 결정상을 가지고 있어도 된다. 이 경우, CuK  $\alpha$  선을 이용한 X선 회절 측정에서,  $2\theta$ 가, 각각,  $29.8^\circ \sim 32^\circ$ ,  $38.5^\circ \sim 41.7^\circ$ ,  $46.3^\circ \sim 50.4^\circ$ ,  $50.8^\circ \sim 55.4^\circ$ 인 범위 내에 특징적인 피크가 관측된다. 또한,  $Li_3YbCl_6$ 의 결정 구조에 있어서의 (231)면에 상당하는 제 3 결정상의 피크의 반치폭을  $FWHM_3$ 이라고 하고, 상기 피크의 중심의 회절각도(피크 중심값)를  $2\theta_{c_3}$ 이라고 하였을 경우에,  $FWHM_3/2\theta_{c_3} \geq 0.015$ 가 만족되어 있어도 된다.

[0095]  $Li_{6-3A}M_4X_6$ 로 나타내어지며, 또한, X가 적어도 Br를 포함하는 고체전해질은, CuK  $\alpha$  선을 이용한 X선 회절 측정에서,  $2\theta$ 가, 각각,  $13.1^\circ \sim 14.5^\circ$ ,  $26.6^\circ \sim 28.3^\circ$ ,  $30.8^\circ \sim 32.7^\circ$ ,  $44.2^\circ \sim 47.1^\circ$ ,  $52.3^\circ \sim 55.8^\circ$ ,  $54.8^\circ \sim 58.5^\circ$ 인 범위 내에 피크가 관찰되는 제 4 결정상을 가지고 있어도 된다. 또한,  $2\theta$ 가  $26.6^\circ \sim 28.3^\circ$ 의 범위 내에 관측되는 피크의 반치폭을  $FWHM_4$ 이라고 하고, 상기 피크의 중심의 회절각도(피크 중심값)를  $2\theta_{c_4}$ 이라고 하였을 경우에,  $FWHM_4/2\theta_{c_4} \geq 0.015$ 가 만족되어 있어도 된다. 또한,  $2\theta$ 가  $26.6^\circ \sim 28.3^\circ$ 의 범위 내에 관측되는 상기 피크의 강도를  $I_1$ 이라고 하고,  $2\theta$ 가  $15.0^\circ \sim 16.0^\circ$ 의 범위 내에 관측되는 피크의 강도를  $I_2$ 라고 하였을 경우에,  $I_2/I_1 \leq 0.1$ 이 만족되어도 되고,  $I_2/I_1 \leq 0.01$ 이 만족되어도 된다. 또한,  $2\theta$ 가  $15.0^\circ \sim 16.0^\circ$ 의 범위 내에 피크가 인지되지 않는 경우에는,  $I_2=0$ 이다.

[0096]  $Li_{6-3A}M_4X_6$ 로 나타내어지며, 또한, X가 적어도 Cl을 포함하는 고체전해질은, CuK  $\alpha$  선을 이용한 X선 회절 측정에서,  $2\theta$ 가, 각각,  $15.3^\circ \sim 16.3^\circ$ ,  $29.8^\circ \sim 32^\circ$ ,  $38.5^\circ \sim 41.7^\circ$ ,  $46.3^\circ \sim 50.4^\circ$ ,  $50.8^\circ \sim 55.4^\circ$ 인 범위 내에 피크가 관찰되는 제 5 결정상을 가지고 있어도 된다. 또한,  $2\theta$ 가  $29.8^\circ \sim 32^\circ$ 의 범위 내에 관측되는 피크의 반치폭을  $FWHM_5$ 이라고 하고, 상기 피크의 중심의 회절각도(피크 중심값)를  $2\theta_{c_5}$ 이라고 하였을 경우에,  $FWHM_5/2\theta_{c_5} \geq 0.015$ 가 만족되어 있어도 된다. 또한,  $2\theta$ 가  $29.8^\circ \sim 32^\circ$ 의 범위 내에 관측되는 상기 피크의 강도를  $I_3$ 이라고 하고,  $2\theta$ 가  $15.3^\circ \sim 16.3^\circ$ 의 범위 내에 관측되는 상기 피크의 강도를  $I_4$ 라고 하였을 경우에,  $I_4/I_3 \leq 0.3$ 이 만족되어도 된다.

[0097] 할로젠화물 고체전해질은, 염화물 고체전해질이어도 된다. 염화물 고체전해질은, 할로젠 원소로서, 적어도 Cl 원소를 함유하는 전해질이다. 할로젠화물 고체전해질은, 할로젠 원소의 주성분으로서, Cl 원소를 함유하고 있어도 된다. 「할로젠 원소의 주성분」이란, 할로젠화물 고체전해질에 포함되는 모든 할로젠 원소에 있어서, 가장 비율이 많은 할로젠 원소를 뜻한다. 제 1 고체전해질층에 포함되는 모든 할로젠 원소에 대한, Cl 원소의 비율은, 예를 들면 30mol% 이상이며, 50mol% 이상이어도 되고, 70mol% 이상이어도 되고, 90mol% 이상이어도 된다.

[0098] 제 1 고체전해질층에 있어서의 할로젠화물 고체전해질의 비율은, 예를 들면 80체적% 이상이며, 90체적% 이상이어도 된다. 또한, 할로젠화물 고체전해질은, 예를 들면, 원료 조성물에 대하여 메커니컬 밀링 처리를 행함으로써 얻을 수 있다. 예를 들면, 원료 조성물이,  $LiCl$  및  $YCl_3$ 를,  $LiCl:YCl_3=3:1$ 의 몰비로 함유하는 경우, 메커니컬 밀링 처리를 행함으로써,  $Li_3YCl_6$ 로 나타나는 할로젠화물 고체전해질이 얻어진다.

[0099] 제 1 고체전해질층은, 바인더를 추가로 함유하고 있어도 된다. 바인더에 대해서는, 상기 「1. 부극」에 기재한 내용과 마찬가지로, 여기에서의 기재는 생략한다. 제 1 고체전해질층의 두께는, 예를 들면,  $0.1\mu m$  이상,

500 $\mu$ m 이하이다.

[0100] (2) 제 2 고체전해질층

[0101] 제 2 고체전해질층은, 고체전해질로서, 황화물 고체전해질을 적어도 함유하는 층이다. 제 2 고체전해질층은, 고체전해질의 주성분으로서, 황화물 고체전해질을 함유하는 것이 바람직하다. 이온 전도성이 향상하기 때문이다. 「고체전해질의 주성분」의 정의는, 상기 서술한 바와 같다. 제 2 고체전해질층에 있어서의 모든 고체전해질에 대한, 황화물 고체전해질의 비율은, 예를 들면 50체적% 이상이며, 70체적% 이상이어도 되고, 90체적% 이상이어도 된다.

[0102] 또한, 제 2 고체전해질층은, 고체전해질로서, 황화물 고체전해질만을 함유하고 있어도 된다. 한편, 제 2 고체전해질층이, 황화물 고체전해질 이외의 고체전해질을 함유하는 경우, 그 고체전해질로서는, 예를 들면, 산화물 고체전해질, 질화물 고체전해질, 할로겐화물 고체전해질 등의 무기 고체전해질을 들 수 있다. 또한, 제 2 고체전해질층은, 할로겐화물 고체전해질을 함유하지 않아도 된다. 이 경우, 할로겐화물 고체전해질의 환원 분해에 의한 성능 저하를 방지할 수 있다.

[0103] 황화물 고체전해질은, Li,  $M^2(M^2$ 는, P, As, Sb, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, In 중 적어도 1종이다) 및 S를 함유하는 것이 바람직하다. 또한,  $M^2$ 는, 적어도 P를 포함하는 것이 바람직하다. 추가로, 황화물 고체전해질은, O 및 할로겐 중 적어도 일방을 추가로 함유하고 있어도 된다. 할로겐으로서는, 예를 들면 F, Cl, Br, I를 들 수 있다.

[0104] 황화물 고체전해질은, Li, P, 및 S를 가지는 이온 전도체를 함유하는 것이 바람직하다. 이온 전도체는, 아니온 구조로서,  $PS_4^{3-}$  구조를 가지는 것이 바람직하다.  $PS_4^{3-}$  구조의 비율은, 이온 전도체에 있어서의 전(全)아니온 구조에 대하여, 예를 들면 50mol% 이상이며, 70mol% 이상이어도 되고, 90mol% 이상이어도 된다.  $PS_4^{3-}$  구조의 비율은, 예를 들면, 라만 분광법, NMR, XPS에 의해 결정할 수 있다.

[0105] 황화물 고체전해질은, Li, P, 및 S를 가지는 이온 전도체와, LiBr 및 LiI 중 적어도 일방으로 구성되어 있는 것이 바람직하다. LiBr 및 LiI 중 적어도 일부는, 각각, LiBr 성분 및 LiI 성분으로서 이온 전도체의 구조 중에 받아들여진 상태에서 존재하는 것이 바람직하다. 황화물 고체전해질에 포함되는 LiBr 및 LiI의 비율은, 각각, 예를 들면 1mol% 이상 30mol% 이하이며, 5mol% 이상 20mol% 이하여도 된다.

[0106] 황화물 고체전해질은, 예를 들면,  $(100-a-b)(Li_3PS_4)-aLiBr-bLiI$ 로 나타내어지는 조성을 가지는 것이 바람직하다. a는, 예를 들면  $1 \leq a \leq 30$ 을 만족시키고,  $5 \leq a \leq 20$ 을 만족시켜도 된다. b는, 예를 들면  $1 \leq b \leq 30$ 을 만족시키고,  $5 \leq b \leq 20$ 을 만족시켜도 된다.

[0107] 황화물 고체전해질은, CuK $\alpha$ 선을 이용한 X선 회절 측정에 있어서,  $2\theta=20.2^\circ \pm 0.5^\circ$ ,  $23.6^\circ \pm 0.5^\circ$  에 피크를 가지는 결정상(결정상 A)을 구비하는 것이 바람직하다. 결정상 A는, 이온 전도성이 높기 때문이다. 결정상 A는, 통상,  $2\theta=29.4^\circ \pm 0.5^\circ$ ,  $37.8^\circ \pm 0.5^\circ$ ,  $41.1^\circ \pm 0.5^\circ$ ,  $47.0^\circ \pm 0.5^\circ$  에도 피크를 가진다. 또한,  $2\theta=20.2^\circ \pm 0.5^\circ$ 의 피크의 반치폭이 작은 것이 바람직하다. 반치폭(FWHM)은, 예를 들면  $0.51^\circ$  이하이며,  $0.45^\circ$  이하여도 되고,  $0.43^\circ$  이하여도 된다.

[0108] 황화물 고체전해질은, CuK $\alpha$ 선을 이용한 X선 회절 측정에 있어서,  $2\theta=21.0^\circ \pm 0.5^\circ$ ,  $28.0^\circ \pm 0.5^\circ$  에 피크를 가지는 결정상(결정상 B)을 구비하고 있어도 되지만, 결정상 B를 구비하지 않는 것이 바람직하다. 결정상 B는, 결정상 A보다도 이온 전도성이 낮기 때문이다. 결정상 B는, 통상,  $2\theta=32.0^\circ \pm 0.5^\circ$ ,  $33.4^\circ \pm 0.5^\circ$ ,  $38.7^\circ \pm 0.5^\circ$ ,  $42.8^\circ \pm 0.5^\circ$ ,  $44.2^\circ \pm 0.5^\circ$  에도 피크를 가진다. 결정상 A에 있어서의  $2\theta=20.2^\circ \pm 0.5^\circ$ 의 피크 강도를  $I_{20.2}$ 라고 하고, 결정상 B에 있어서의  $2\theta=21.0^\circ \pm 0.5^\circ$ 의 피크 강도를  $I_{21.0}$ 이라고 하였을 경우에,  $I_{21.0}/I_{20.2}$ 는, 예를 들면 0.4 이하이며, 0.2 이하여도 되고, 0이어도 된다.

[0109] 황화물 고체전해질은, Thio-LISICON형(型) 결정상, LGPS형 결정상, 아기로다이트형 결정상 등의 결정상을 가지고 있어도 된다.

[0110] 황화물 고체전해질의 형상으로서, 예를 들면, 입자상을 들 수 있다. 또한, 황화물 고체전해질의 평균 입경( $D_{50}$ )은, 예를 들면, 0.1 $\mu$ m 이상, 50 $\mu$ m 이하이다. 평균 입경( $D_{50}$ )은, 레이저 회절 산란법에 의한 입도 분포 측정의 결과로부터 구할 수 있다. 또한, 황화물 고체전해질은, 이온 전도도가 높은 것이 바람직하다. 25℃에 있

여서의 이온 전도도는, 예를 들면  $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  이상이며,  $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  이상이어도 된다.

[0111] 황화물 고체전해질층은, 예를 들면,  $\text{Li}_2\text{S}$  및  $\text{P}_2\text{S}_5$ 를 함유하는 원료 조성물에 대하여 메커니컬 밀링 처리를 행하여, 황화물 글라스를 형성하고, 그 후, 황화물 글라스에 열처리를 행함으로써 얻을 수 있다. 원료 조성물은,  $\text{Li}_2\text{S}$  및  $\text{P}_2\text{S}_5$ 의 합계에 대한  $\text{Li}_2\text{S}$ 의 비율은, 예를 들면 70mol% 이상이며, 72mol% 이상이어도 되고, 74mol% 이상이어도 된다. 한편,  $\text{Li}_2\text{S}$ 의 상기 비율은, 예를 들면 80mol% 이하이며, 78mol% 이하여도 되고, 76mol% 이하여도 된다. 원료 조성물은,  $\text{LiBr}$  및  $\text{LiI}$  중 적어도 일방을 추가로 함유하고 있어도 된다.

[0112] 제 2 고체전해질층은, 바인더를 추가로 함유하고 있어도 된다. 바인더에 대해서는, 상기 「1. 부극」에 기재한 내용과 마찬가지로, 여기에서의 기재는 생략한다. 제 2 고체전해질층의 두께는, 예를 들면,  $0.1 \mu\text{m}$  이상,  $500 \mu\text{m}$  이하이다.

[0113] (3) 고체전해질층

[0114] 본 개시에 있어서의 고체전해질층은, 제 1 고체전해질층과, 제 1 고체전해질층 및 부극활물질층의 사이에 배치된 제 2 고체전해질층을 가진다.

[0115] 본 개시에 있어서의 고체전해질층은, 제 1 고체전해질층 및 제 2 고체전해질층을, 각각, 1층만 가지고 있어도 되고, 2층 이상 가지고 있어도 된다. 제 1 고체전해질층은, 정극활물질층과 접촉하고 있어도 되고, 접촉하고 있지 않아도 된다. 제 1 고체전해질층 및 제 2 고체전해질층은, 접촉하여도 되고, 접촉하고 있지 않아도 된다. 제 2 고체전해질층은, 정극활물질층과 접촉하고 있어도 되고, 접촉하고 있지 않아도 된다.

[0116] 또한, 제 1 고체전해질층의 두께를  $T_F$ 라고 하고, 제 2 고체전해질층의 두께를  $T_S$ 라고 하였을 경우,  $T_F$ 는,  $T_S$ 보다 커도 되고,  $T_S$ 와 같아도 되고,  $T_S$ 보다 작아도 된다.  $T_F$ 가  $T_S$ 보다 크단 것은,  $T_F$  및  $T_S$ 의 차가  $3 \mu\text{m}$ 보다 큰 것을 뜻한다. 이 경우, 이온 전도성이 높은 고체전해질층이 얻어진다.  $T_F$ 가  $T_S$ 와 같다는 것은,  $T_F$  및  $T_S$ 의 차이의 절대값이  $3 \mu\text{m}$  이하인 것을 뜻한다. 이 경우, 이온 전도성 및 발열에 대한 안전성의 밸런스가 좋은 고체전해질층이 얻어진다.  $T_F$ 가  $T_S$ 보다 작다는 것은,  $T_S$  및  $T_F$ 의 차가  $3 \mu\text{m}$ 보다 큰 것을 뜻한다. 이 경우, 발열에 대한 안전성이 높은 고체전해질층이 얻어진다.

[0117] 3. 정극

[0118] 본 개시에 있어서의 정극은, 정극활물질층 및 정극집전체를 가진다. 정극활물질층은, 적어도 정극활물질을 함유하는 층이다. 또한, 정극활물질층은, 필요에 따라, 도전재, 고체전해질 및 바인더 중 적어도 하나를 함유하고 있어도 된다.

[0119] 정극활물질로서는, 예를 들면, 산화물 활물질을 들 수 있다. 산화물 활물질로서는, 예를 들면,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiVO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  등의 암염 층상형 활물질,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$  등의 스피넬형 활물질,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  등의 올리빈형 활물질을 들 수 있다.

[0120] 산화물 활물질의 표면에는, Li 이온 전도성 산화물을 함유하는 보호층이 형성되어 있어도 된다. 산화물 활물질과, 고체전해질의 반응을 억제할 수 있기 때문이다. Li 이온 전도성 산화물로서는, 예를 들면,  $\text{LiNbO}_3$ 를 들 수 있다. 보호층의 두께는, 예를 들면,  $1 \text{ nm}$  이상  $30 \text{ nm}$  이하이다.

[0121] 정극활물질의 형상으로서는, 예를 들면, 입자상을 들 수 있다. 정극활물질의 평균 입경( $D_{50}$ )은, 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면  $10 \text{ nm}$  이상이며,  $100 \text{ nm}$  이상이어도 된다. 한편, 정극활물질의 평균 입경( $D_{50}$ )은, 예를 들면  $50 \mu\text{m}$  이하이며,  $20 \mu\text{m}$  이하여도 된다.

[0122] 정극활물질층에 이용되는 도전재, 고체전해질 및 바인더에 대해서는, 상기 「1. 부극」에 기재한 내용과 마찬가지로, 여기에서의 기재는 생략한다. 정극활물질층의 두께는, 예를 들면,  $0.1 \mu\text{m}$  이상,  $1000 \mu\text{m}$  이하이다. 또한, 정극집전체의 재료로서는, 예를 들면, SUS, 알루미늄, 니켈, 철, 티탄 및 카본을 들 수 있다.

[0123] 4. 전지

[0124] 본 개시에 있어서의 전지는, 정극활물질층, 고체전해질층 및 부극활물질층을 가지는 발전 단위를 적어도 1개 가지고, 2 이상 가지고 있어도 된다. 전지가 복수의 발전 단위를 가질 경우, 그들은, 병렬 접속되어 있어도

되고, 직렬 접속되어 있어도 된다. 또한, 전해액 대신에, 고체전해질(특히 무기 고체전해질)을 이용한 전지는, 전고체전지에 해당한다.

- [0125] 도 3은, 본 개시에 있어서의 전지를 예시하는 개략 단면도이며, 2개의 발전 단위가 병렬 접속된 상태를 나타내는 개략 단면도이다. 또한, 후술하는 실시예 1에서는, 도 3에 나타내는 구조를 가지는 전지를 제조하였다. 도 3에 나타내는 전지(10)는, 부극집전체(5)와, 부극집전체(5)의 일방의 면(s1)으로부터 순서대로 배치된, 부극활물질층(4a), 제 2 고체전해질층(3ya), 제 1 고체전해질층(3xa), 정극활물질층(2a) 및 정극집전체(1a)와, 부극집전체(5)의 타방의 면(s2)으로부터 순서대로 배치된, 부극활물질층(4b), 제 2 고체전해질층(3yb), 제 1 고체전해질층(3xb), 정극활물질층(2b) 및 정극집전체(1b)를 가진다.
- [0126] 도 3에 나타내는 전지(10)는, 이하와 같은 이점이 있다. 즉, 할로겐화물 고체전해질, 황화물 고체전해질 등의 무기 고체전해질을 이용하는 전지에서는, 양호한 이온 전도 패스를 형성하기 위해, 발전 요소에 대하여, 매우 높은 압력으로 프레스를 행할 필요가 있다. 도 3에 나타내는 전지(10)는, 부극집전체(5)를 기준으로 하여, 다른 층의 구성이 대칭이므로, 정극활물질층 및 부극활물질층의 신축성의 차에 의해, 부극집전체에 응력이 발생하는 것을 억제할 수 있다. 또한, 특별히 도시하지 않았지만, 본 개시에 있어서의 전지는, 정극집전체를 기준으로 하여, 다른 층의 구성이 대칭인 구조를 가지고 있어도 된다.
- [0127] 본 개시에 있어서의 전지는, 정극, 고체전해질층 및 부극을 수납하는 외장체를 구비한다. 외장체의 종류는 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면, 라미네이트 외장체를 들 수 있다.
- [0128] 본 개시에 있어서의 전지는, 정극, 고체전해질층 및 부극에 대하여, 두께 방향을 따라 구속압을 부여하는 구속지그를 가지고 있어도 된다. 구속압을 부여함으로써, 양호한 이온 전도 패스 및 전자 전도 패스가 형성된다. 구속압은, 예를 들면 0.1MPa 이상이며, 1MPa 이상이어도 되고, 5MPa 이상이어도 된다. 한편, 구속압은, 예를 들면 100MPa 이하이며, 50MPa 이하여도 되고, 20MPa 이하여도 된다.
- [0129] 본 개시에 있어서의 전지는, 전형적으로는 리튬 이온 이차 전지이다. 전지의 용도는, 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면, 하이브리드 자동차, 전기 자동차, 가솔린 자동차, 디젤 자동차 등의 차량의 전원을 들 수 있다. 특히, 하이브리드 자동차 또는 전기 자동차의 구동용 전원에 이용되는 것이 바람직하다. 또한, 본 개시에 있어서의 전지는, 차량 이외의 이동체(예를 들면, 철도, 선박, 항공기)의 전원으로로서 이용되어도 되고, 정보 처리 장치 등의 전기 제품의 전원으로로서 이용되어도 된다.
- [0130] 또한, 본 개시는, 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시형태는, 예시이며, 본 개시에 있어서의 특허청구의 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 가지고, 마찬가지로의 작용 효과를 가지는 것은, 어떠한 것이어도 본 개시에 있어서의 기술적 범위에 포함된다.
- [0131] [실시예]
- [0132] [비교예 1]
- [0133] (부극활물질의 제조)
- [0134] Si 입자(고순도화합제) 0.65g과, Li 금속(혼조금속제) 0.60g을, Ar 분위기 하에서 마노 유발에서 혼합하여, LiSi 전구체를 얻었다. 얻어진 LiSi 전구체 1.0g에, 0℃의 에탄올(나카라이테스크제) 250ml를 추가하고, Ar 분위기 하의 글라스 반응기 내에서 120분간 반응시켰다. 그 후, 흡인 여과로 액체와 고체 반응물을 분리하여, 고체 반응물을 회수하였다. 회수한 고체 반응물 0.5g에, 아세트산(나카라이테스크제) 50ml를 추가하고, 대기분위기 하의 글라스 반응기 내에서 60분간 반응시켰다. 그 후, 흡인 여과로 액체와 고체 반응물을 분리하여, 고체 반응물을 회수하였다. 회수한 고체 반응물을 100℃에서 2시간 진공 건조하여, 부극활물질(나노 포러스 Si 입자)을 얻었다.
- [0135] (부극의 제조)
- [0136] 얻어진 부극활물질(나노 포러스 Si 입자, 평균 입경 0.5 $\mu$ m)과, 황화물 고체전해질(10LiI · 15LiBr · 75(0.75Li<sub>2</sub>S · 0.25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>), 평균 입경 0.5 $\mu$ m)과, 도전재(VGCF-H)와, 바인더(SBR)를, 중량비로, 부극활물질:황화물 고체전해질:도전재:바인더=47.0:44.6:7.0:1.4가 되도록 칭량하고, 분산매(디이소부틸케톤)와 함께 혼합하였다. 얻어진 혼합물을, 초음파 호모지나이저(UH-50, 주식회사에스앤티제)로 분산시킴으로써, 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리를, 부극집전체(Ni박, 두께 22 $\mu$ m)의 일방의 표면 상에 애플리케이션을 이용한 블레이드 코팅법에 의해 도공하고, 100℃에서 30분간 건조시켰다. 그 후, 부극집전체의 타방의 표면 상에도, 마찬가지로 도공 및 건조

를 행하였다. 이에 의해, 부극집전체와, 부극집전체의 양면에 형성된 부극활물질층을 가지는 부극을 얻었다. 부극활물질층의 두께(편면 두께)는  $60\mu\text{m}$ 였다.

[0137] (정극용 부재의 제조)

[0138] 전동(轉動) 유동 조립 코팅 장치로  $\text{LiNbO}_3$  코팅을 행한 정극활물질( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , 평균 입경  $10\mu\text{m}$ )과, 황화물 고체전해질( $10\text{LiI} \cdot 15\text{LiBr} \cdot 75(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ , 평균 입경  $0.5\mu\text{m}$ )과, 도전재(VGCF-H)와, 바인더(SBR)를, 중량비로, 정극활물질:황화물 고체전해질:도전재:바인더=83.3:14.4:2.1:0.2가 되도록 칭량하고, 분산매(디이소부틸케톤)와 함께 혼합하였다. 얻어진 혼합물을, 초음파 호모지나이저(UH-50, 주식회사에스앤티제)로 분산시킴으로써, 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리를, Al박(두께  $15\mu\text{m}$ ) 상에 애플리케이션을 이용한 블레이드 코팅법에 의해 도공하고,  $100^\circ\text{C}$ 에서 30분간 건조시켰다. 이에 의해, Al박 및 정극활물질층을 가지는 정극용 부재를 얻었다. 정극활물질층의 두께는  $100\mu\text{m}$ 였다.

[0139] (고체전해질층용 부재의 제조)

[0140] 황화물 고체전해질( $10\text{LiI} \cdot 15\text{LiBr} \cdot 75(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ , 평균 입경  $2.0\mu\text{m}$ )과, 바인더(SBR)를, 중량비로, 황화물 고체전해질:바인더=99.6:0.4가 되도록 칭량하고, 분산매(디이소부틸케톤)와 함께 혼합하였다. 얻어진 혼합물을, 초음파 호모지나이저(UH-50, 주식회사에스앤티제)로 분산시킴으로써, 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리를, Al박(두께  $15\mu\text{m}$ ) 상에 애플리케이션을 이용한 블레이드 코팅법에 의해 도공하고,  $100^\circ\text{C}$ 에서 30분간 건조시켰다. 이에 의해, Al박 및 고체전해질층을 가지는 고체전해질층용 부재를 얻었다. 고체전해질층의 두께는  $50\mu\text{m}$ 였다.

[0141] (전지의 제조)

[0142] 우선, 부극 및 고체전해질층용 부재를,  $7.2\text{cm} \times 7.2\text{cm}$ 의 사이즈로 잘라냈다. 한편, 정극용 부재를,  $7.0\text{cm} \times 7.0\text{cm}$ 의 사이즈로 잘라냈다.

[0143] 다음으로, 부극의 일방의 표면측에 위치하는 부극활물질층에, 고체전해질층용 부재의 고체전해질층을 접촉시키고, 부극의 타방의 표면측에 위치하는 부극활물질층에도, 고체전해질층용 부재의 고체전해질층을 접촉시켰다. 얻어진 적층체를, 롤 프레스법에 의해 선압(線壓)  $1.6\text{t/cm}$ 로 프레스하였다. 다음으로, 각각의 고체전해질층으로부터 Al박을 박리하여, 고체전해질층을 노출시켰다.

[0144] 그 후, 노출시킨 고체전해질층에, 각각, 정극용 부재의 정극활물질층을 접촉시켰다. 얻어진 적층체를, 롤 프레스법에 의해 선압  $1.6\text{t/cm}$ 로 프레스하였다. 다음으로, 각각의 정극활물질층으로부터 Al박을 박리하여, 정극활물질층을 노출시키고, 추가로 롤 프레스법에 의해 선압  $5\text{t/cm}$ 로 프레스하였다. 다음으로, 롤 프레스한 정극활물질층에, 카본 코팅층을 가지는 정극집전체(Al박, 두께  $15\mu\text{m}$ )를 각각 배치하였다. 또한, 카본 코팅층은, 도전재(피니스 블랙, 토카이카본제) 및 PVDF(쿠레하제)를, 도전재:PVDF=85:15의 체적비가 되도록 칭량하고, 이들을 N-메틸피롤리돈(NMP)과 혼합한 슬러리를 정극집전체(Al박)에 도공하고, 건조시킴으로써 형성하였다. 다음으로, 집전용의 탭을, 정극집전체 및 부극집전체에 각각 설치하고, 라미네이트 봉지(封止)함으로써, 전지를 얻었다.

[0145] [비교예 2]

[0146] (고체전해질층용 부재의 제조)

[0147] 할로겐화물 고체전해질( $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ , 평균 입경  $0.5\mu\text{m}$ )과, 바인더(SEBS)를, 중량비로, 할로겐화물 고체전해질:바인더=100:3이 되도록 칭량하고, 분산매(테트라린 및 p-클로로톨루엔)와 함께 혼합하였다. 얻어진 혼합물을, 초음파 호모지나이저(UH-50, 주식회사에스앤티제)로 분산시킴으로써, 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리를, Al박(두께  $15\mu\text{m}$ ) 상에 애플리케이션을 이용한 블레이드 코팅법에 의해 도공하고,  $100^\circ\text{C}$ 에서 30분간 건조시켰다. 이에 의해, Al박 및 제 1 고체전해질층을 가지는 제 1 고체전해질층용 부재를 얻었다. 제 1 고체전해질층의 두께는  $25\mu\text{m}$ 였다.

[0148] 또한, 황화물 고체전해질( $10\text{LiI} \cdot 15\text{LiBr} \cdot 75(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ , 평균 입경  $2.0\mu\text{m}$ )과, 바인더(SBR)를, 중량비로, 황화물 고체전해질:바인더=99.6:0.4가 되도록 칭량하고, 분산매(디이소부틸케톤)와 함께 혼합하였다. 얻어진 혼합물을, 초음파 호모지나이저(UH-50, 주식회사에스앤티제)로 분산시킴으로써, 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리를, Al박(두께  $15\mu\text{m}$ ) 상에 애플리케이션을 이용한 블레이드 코팅법에 의해 도공하고,  $100^\circ\text{C}$ 에서 30분간 건조시켰다. 이에 의해, Al박 및 제 2 고체전해질층을 가지는 제 2 고체전해질층용 부재를 얻었다. 제 2 고체

전해질층의 두께는 50 $\mu$ m였다.

[0149] (전지의 제조)

[0150] 비교예 1과 마찬가지로 하여, 부극 및 정극용 부재를 준비하였다. 부극, 제 1 고체전해질층용 부재 및 제 2 고체전해질층용 부재를, 7.2cm×7.2cm의 사이즈로 잘라냈다. 한편, 정극용 부재를, 7.0cm×7.0cm의 사이즈로 잘라냈다.

[0151] 부극의 일방의 표면측에 위치하는 부극활물질층에, 제 2 고체전해질층용 부재의 제 2 고체전해질층을 접촉시키고, 부극의 타방의 표면측에 위치하는 부극활물질층에도, 제 2 고체전해질층용 부재의 제 2 고체전해질층을 접촉시켰다. 얻어진 적층체를, 롤 프레스법에 의해 가(假)프레스하고, 각각의 제 2 고체전해질층으로부터 Al박을 박리하고, 제 2 고체전해질층을 노출시켰다. 다음으로, 노출시킨 제 2 고체전해질층에, 각각, 제 1 고체전해질층용 부재의 제 1 고체전해질층을 접촉시키고, 롤 프레스법에 의해 선압 1.6t/cm로 프레스하였다. 다음으로, 각각의 제 1 고체전해질층으로부터 Al박을 박리하고, 제 1 고체전해질층을 노출시켰다. 다음으로, 노출시킨 제 1 고체전해질층에, 각각, 정극용 부재의 정극활물질층을 접촉시켰다. 얻어진 적층체를, 롤 프레스법에 의해 선압 1.6t/cm로 프레스하였다. 그 후에는, 비교예 1과 마찬가지로의 공정을 행하여, 전지를 얻었다.

[0152] [비교예 3]

[0153] LTO 입자(Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, 평균 입경 0.7 $\mu$ m)와, 바인더(SBR)를, 중량비로, LTO 입자:바인더=95:5가 되도록 칭량하고, 분산매(디이소부틸케톤)와 함께 혼합하였다. 얻어진 혼합물을, 초음파 호모지나이저(UH-50, 주식회사에스엠티제)로 분산시킴으로써, 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리를, 부극집전체(Ni박, 두께 22 $\mu$ m)의 일방의 표면 상에 애플리케이션을 이용한 블레이드 코팅법에 의해 도공하고, 100℃에서 30분간 건조시켰다. 그 후, 부극집전체의 타방의 표면 상에도, 마찬가지로 도공 및 건조를 행하였다. 이에 의해, 양면에 코팅층을 가지는 부극집전체를 얻었다. 코팅층의 두께(편면 두께)는 5 $\mu$ m였다. 얻어진 부극집전체를 이용한 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여 전지를 얻었다.

[0154] [실시예 1]

[0155] 비교예 3과 마찬가지로 하여, 양면에 코팅층을 가지는 부극집전체를 얻었다. 얻어진 부극집전체를 이용한 것 이외에는, 비교예 2와 마찬가지로 하여 전지를 얻었다.

[0156] [평가]

[0157] (못 관통 시험)

[0158] 실시예 1 및 비교예 1~3에서 얻어진 전지에 대하여 충전을 행하고, 못 관통 시험을 행하였다. 구체적으로는, 전지를 5MPa로 표준 치수 구속하고, 정전류 충전(전류값 1/3C, 충전 중지 전압 4.05V) 및 정전압 충전(전압값 4.05V, 전류값 20A)을 행하였다. 정전압 충전중에, 전지의 측면으로부터 직경 3.0mm, 선단각 30°의 철못을 0.1mm/sec의 속도로 찔러서 내부 단락을 발생시켰다. 그 후, 전지 온도가 300℃에 도달할 때까지 계속하여 찔러, 그 때의 단락 면적을 측정하였다. 「단락 면적」이란, 못의 찔러 넣음에 의해 발생하는 구멍의 단면적을 뜻한다. 못 선단에는 각도가 있기 때문에, 못을 깊게 찔러 넣음으로써 단락 면적은 커진다. 단락 면적은, 못 관통 시험 후의 전지에 뚫린 구멍의 크기를, 마이크로스코프로 관찰함으로써 산출하였다. 그 결과를 표 1 및 도 4에 나타낸다. 또한, 단락 면적은, 비교예 1을 1.00이라고 하였을 경우의 상대값이다.

표 1

|       | 코팅층 | 고체전해질층                   | 단락 면적<br>(상대값) |
|-------|-----|--------------------------|----------------|
| 비교예 1 | 무   | 황화물 고체전해질                | 1.00           |
| 비교예 2 | 무   | 황화물 고체전해질<br>할로겐화물 고체전해질 | 1.02           |
| 비교예 3 | 유   | 황화물 고체전해질                | 1.68           |
| 실시예 1 | 유   | 황화물 고체전해질<br>할로겐화물 고체전해질 | 3.40           |

[0159]

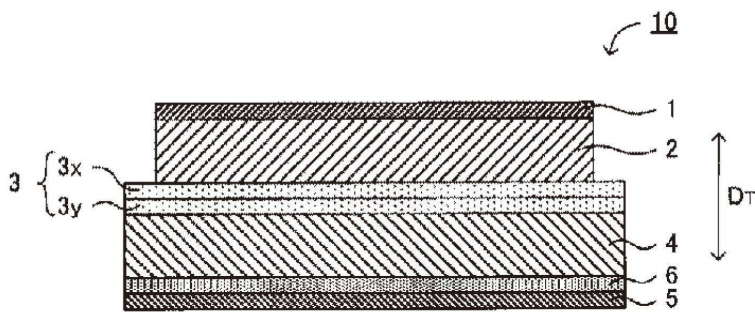
[0160] 표 1 및 도 4에 나타내는 바와 같이, 실시예 1은, 비교예 1~3에 비하여, 단락 면적이 커졌다. 구체적으로, 비교예 1에 비하여, 비교예 2에서는 단락 면적은 같은 정도이며, 비교예 3에서는 단락 면적이 근소하게 증가하였다. 이에 비하여, 실시예 1에서는, 비교예 1에 비하여, 대폭 향상하는 것이 확인되었다. 이는, 코팅층이 단락시의 유입 전류를 차단한 후에, 할로겐화물 고체 전해질이 양호한 열안정성을 발휘하였기 때문에 얻어지는 상승적인 효과라고 추찰된다.

### 부호의 설명

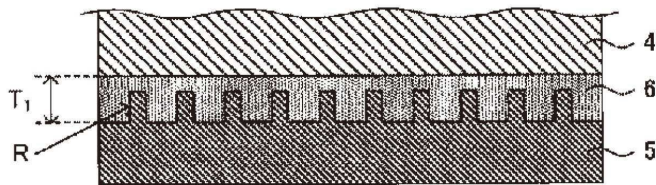
[0161] 1...정극집전체  
2...정극활물질층  
3...고체전해질층  
4...부극활물질층  
5...부극집전체  
6...코팅층  
10...전지

### 도면

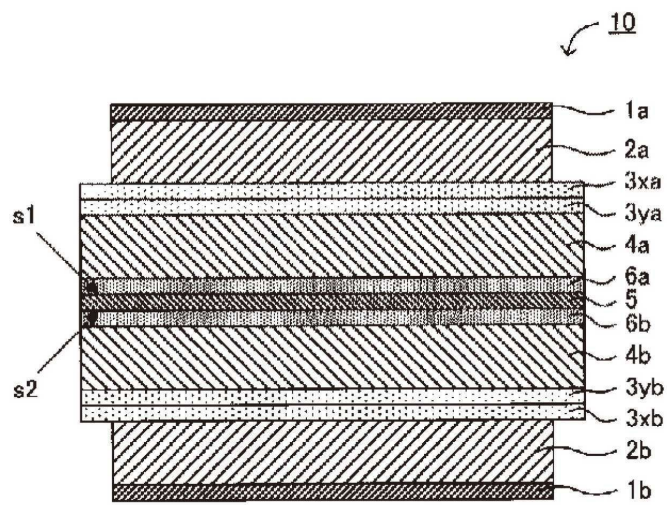
#### 도면1



#### 도면2



도면3



도면4

