



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월20일

(11) 등록번호 10-1587375

(24) 등록일자 2016년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/44 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7033864

(22) 출원일자(국제) 2013년05월14일

심사청구일자 2014년12월02일

(85) 번역문제출일자 2014년12월02일

(65) 공개번호 10-2015-0013223

(43) 공개일자 2015년02월04일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/063437

(87) 국제공개번호 WO 2013/190930

국제공개일자 2013년12월27일

(30) 우선권주장

JP-P-2012-138815 2012년06월20일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

W02011027430 A1\*

JP2012085487 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

도요타지도샤가부시키키가이샤

일본 아이치켄 도요타시 도요타초 1

(72) 발명자

오토모 다카마사

일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1반지  
도요타지도샤가부시키키가이샤 내

가와모토 고지

일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1반지  
도요타지도샤가부시키키가이샤 내

가토 유키

일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1반지  
도요타지도샤가부시키키가이샤 내

(74) 대리인

양영준, 성재동

전체 청구항 수 : 총 12 항

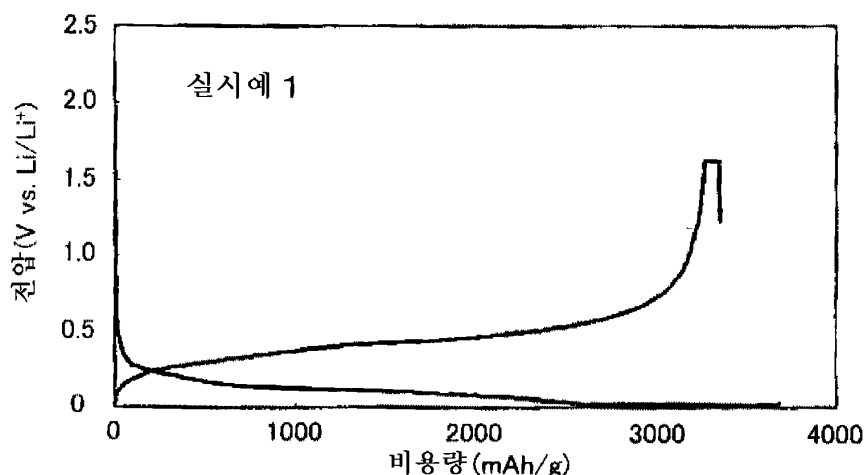
심사관 : 퇴\_장정수

(54) 발명의 명칭 전지 시스템, 전지 시스템의 제조 방법, 전지의 제어 장치

(57) 요약

본 발명은 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해를 억제한 전지 시스템을 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명은 전지와, 제어 장치를 구비하는 전지 시스템이며, 상기 전지는, 정극 활물질을 함유하는 정극 활물질층과, Si 함유 부극 활물질을 함유하는 부극 활물질층과, 상기 정극 활물질층 및 상기 부극 활물질층의 사이에 형성된 전해질층을 갖고, 상기 부극 활물질층 및 상기 전해질층 중 적어도 한쪽에 Ge 함유 고체 전해질 재료를 함유하고, 상기 제어 장치는, 상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위 이하로 되도록 제어하는 장치인 것을 특징으로 하는 전지 시스템을 제공함으로써, 상기 과제를 해결한다.

대 표 도 - 도10



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

전지와, 제어 장치를 구비하는 전지 시스템이며,

상기 전지는, 정극 활물질을 함유하는 정극 활물질층과, Si 함유 부극 활물질을 함유하는 부극 활물질층과, 상기 정극 활물질층 및 상기 부극 활물질층의 사이에 형성된 전해질층을 갖고, 상기 부극 활물질층 및 상기 전해질층 중 적어도 한쪽에 Ge 함유 고체 전해질 재료를 함유하고,

상기 제어 장치는, 상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위 이하로 되도록 제어하는 장치인 것을 특징으로 하는, 전지 시스템.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제어 장치는,

상기 전지의 전류를 차단하는 스위치부를 구비하고,

상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위보다 클 때에 충전이 개시된 경우에, 상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위보다 작아질 때까지 충전을 계속하도록, 상기 스위치부를 제어하는 것을 특징으로 하는, 전지 시스템.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Ge 함유 고체 전해질 재료가, S 원소를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 전지 시스템.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 Ge 함유 고체 전해질 재료가, Li 원소를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 전지 시스템.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 Ge 함유 고체 전해질 재료가, P 원소를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 전지 시스템.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Ge 함유 고체 전해질 재료가,  $M_1$  원소,  $M_2$  원소 및 S 원소를 함유하고, 상기  $M_1$ 은, Li, Na, K, Mg, Ca, Zn 을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 상기  $M_2$ 는, P, Sb, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, In, Ti, Zr, V, Nb을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 또한, 적어도 Ge을 포함하고, CuK $\alpha$  선을 사용한 X선 회절 측정에 있어서의  $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$  의 위치에 피크를 갖고, 상기  $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$  의 피크의 회절 강도를  $I_A$ 로 하고,  $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$  의 피크의 회절 강도를  $I_B$ 로 한 경우에,  $I_B/I_A$ 의 값이 0.50 미만인 것을 특징으로 하는, 전지 시스템.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Ge 함유 고체 전해질 재료가,  $M_1$  원소 및 S 원소로 구성되는 팔면체 0와,  $M_{2a}$  원소 및 S 원소로 구성되는 사면체  $T_1$ 과,  $M_{2b}$  원소 및 S 원소로 구성되는 사면체  $T_2$ 를 갖고, 상기 사면체  $T_1$  및 상기 팔면체 0는 모서리를 공유하고, 상기 사면체  $T_2$  및 상기 팔면체 0는 정점을 공유하는 결정 구조를 주체로서 함유하고, 상기  $M_1$ 은, Li, Na, K, Mg, Ca, Zn을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 상기  $M_{2a}$  및  $M_{2b}$ 는, 각각 독립적으로, P, Sb, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, In, Ti, Zr, V, Nb을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 상기  $M_{2a}$  및 상기  $M_{2b}$  중 적어도 한쪽은 Ge을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전지 시스템.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제어 장치는, 상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 0.25V(vs.  $Li/Li^+$ ) 이하로 되도록 제어하는 장치인 것을 특징으로 하는, 전지 시스템.

#### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Si 함유 부극 활물질이, Si인 것을 특징으로 하는, 전지 시스템.

#### 청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 고체 전해질층에 포함되는 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료와, 상기 부극 활물질층에 포함되는 상기 Si 함유 부극 활물질이 접촉하고 있는 것을 특징으로 하는, 전지 시스템.

#### 청구항 11

전지와, 제어 장치를 구비하는 전지 시스템의 제조 방법이며,

정극 활물질을 함유하는 정극 활물질층과, Si 함유 부극 활물질을 함유하는 부극 활물질층과, 상기 정극 활물질층 및 상기 부극 활물질층의 사이에 형성된 전해질층을 갖고, 상기 부극 활물질층 및 상기 전해질층 중 적어도 한쪽에, Ge 함유 고체 전해질 재료를 함유하는 상기 전지를 조립하는 전지 조립 공정과,

상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위 이하로 되도록 제어하는 상기 제어 장치를 설치하는 제어 장치 설치 공정을 갖는 것을 특징으로 하는, 전지 시스템의 제조 방법.

#### 청구항 12

정극 활물질을 함유하는 정극 활물질층과, Si 함유 부극 활물질을 함유하는 부극 활물질층과, 상기 정극 활물질층 및 상기 부극 활물질층의 사이에 형성된 전해질층을 갖고, 상기 부극 활물질층 및 상기 전해질층 중 적어도 한쪽에, Ge 함유 고체 전해질 재료를 함유하는 전지에 대해, 상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위 이하로 되도록 제어하는 것을 특징으로 하는, 전지의 제어 장치.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해를 억제한 전지 시스템에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002]

최근에의 퍼스널 컴퓨터, 비디오 카메라 및 휴대 전화 등의 정보 관련 기기나 통신 기기 등의 급속한 보급에 수반하여, 그 전원으로서 이용되는 전지의 개발이 중요시되고 있다. 또한, 자동차 산업계 등에 있어서도, 전기 자동차용 또는 하이브리드 자동차용의 고출력 또한 고용량의 전지의 개발이 진행되고 있다. 현재, 다양한 전지 중에서도, 에너지 밀도가 높다고 하는 관점에서, 리튬 전지가 주목을 받고 있다.

[0003] 리튬 전지로 대표되는 전지에는, 통상, 이온 전도성을 갖는 전해질 재료가 사용된다. 그 중에서도, 고체 전해질 재료는, 액체 전해질 재료(전해액)에 비해 누액 등의 우려가 없기 때문에, 안전 장치의 간략화가 도모된다고 하는 이점이 있다. 또한, 고체 전해질 재료로서, Ge 원소를 함유하는 Ge 함유 고체 전해질 재료가 알려져 있다. Ge 함유 고체 전해질 재료 중에는, 비교적 높은 이온 전도성을 발휘하는 재료가 알려져 있지만, Ge 함유 고체 전해질 재료는 환원 전위가 높아, 환원 분해되기 쉽다고 하는 성질이 있다(비특허문헌 1).

[0004] 또한, 예를 들어 특허문헌 1에는, Ge의 환원 반응이 일어나는 전위가 리튬 기준으로 약 0.3V인 점에서, Ge을 함유하는 고체 전해질을, 금속 리튬 등의 부극 활물질(전위가 리튬 기준으로 약 0.3V 이하의 부극 활물질)과 조합하여 사용할 수 없다고 하는 문제가 기재되어 있다. 이 문제를 해결하기 위해, 특허문헌 1에서는, 부극에 포함되는 제2 고체 전해질과, 부극에 접하는 격리체에 포함되는 제4 고체 전해질에, Ge을 포함하지 않는 고체 전해질을 사용한 전지를 제안하고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2003-217663호 공보

### 비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) S. Kondo et al., "New lithium ion conductors based on Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub> system", Solid State Ionics, Volumes 53-56, Part 2, July-August 1992, Pages 1183-1186

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 이와 같이, Ge 함유 고체 전해질 재료는 환원 분해되기 쉬워, 환원 전위 이하의 전위에서 사용하는 것은 곤란하다고 여겨지고 있었다.

[0008] 본 발명은 상기 실정을 감안하여 이루어진 것으로, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해를 억제한 전지 시스템을 제공하는 것을 주목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명자들이 예의 연구를 거듭한 결과, Ge 함유 고체 전해질 재료를, Si 함유 부극 활물질과 조합한 경우에는, Ge 함유 고체 전해질 재료를 환원 전위 이하의 전위에서 사용해도, 예외적으로 전지 특성이 열화되지 않는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명에 있어서는, 전지와, 제어 장치를 구비하는 전지 시스템이며, 상기 전지는, 정극 활물질을 함유하는 정극 활물질층과, Si 함유 부극 활물질을 함유하는 부극 활물질층과, 상기 정극 활물질층 및 상기 부극 활물질층의 사이에 형성된 전해질층을 갖고, 상기 부극 활물질층 및 상기 전해질층 중 적어도 한쪽에 Ge 함유 고체 전해질 재료를 함유하고, 상기 제어 장치는, 상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위 이하로 되도록 제어하는 장치인 것을 특징으로 하는 전지 시스템을 제공한다.

[0011] 본 발명에 따르면, Ge 함유 고체 전해질 재료에, Si 함유 부극 활물질을 조합함으로써, 상기 제어를 행하는 제어 장치를 설치한 경우에도, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해를 억제한 전지 시스템으로 할 수 있다.

[0012] 상기 발명에 있어서, 상기 제어 장치는, 상기 전지의 전류를 차단하는 스위치부를 구비하고, 상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위보다 클 때에 충전이 개시된 경우에, 상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위보다 작아질 때까지 충전을 계속하도록, 상기 스위치부를 제어하는 것이 바람직하다.

[0013] 상기 발명에 있어서는, 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료가, S 원소를 더 함유하는 것이 바람직하다.

- [0014] 상기 발명에 있어서는, 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료가, Li 원소를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 발명에 있어서는, 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료가, P 원소를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 발명에 있어서는, 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료가,  $M_1$  원소,  $M_2$  원소 및 S 원소를 함유하고, 상기  $M_1$ 은, Li, Na, K, Mg, Ca, Zn을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 상기  $M_2$ 는, P, Sb, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, In, Ti, Zr, V, Nb을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 또한, 적어도 Ge을 포함하고, CuK  $\alpha$  선을 사용한 X선 회절 측정에 있어서의  $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$  의 위치에 피크를 갖고, 상기  $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$  의 피크의 회절 강도를  $I_A$ 로 하고,  $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$  의 피크의 회절 강도를  $I_B$ 로 한 경우에,  $I_B/I_A$ 의 값이 0.50 미만인 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 발명에 있어서는, 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료가,  $M_1$  원소 및 S 원소로 구성되는 팔면체 O와,  $M_{2a}$  원소 및 S 원소로 구성되는 사면체  $T_1$ 과,  $M_{2b}$  원소 및 S 원소로 구성되는 사면체  $T_2$ 를 갖고, 상기 사면체  $T_1$  및 상기 팔면체 O는 모서리를 공유하고, 상기 사면체  $T_2$  및 상기 팔면체 O는 정점을 공유하는 결정 구조를 주체로서 함유하고, 상기  $M_1$ 은, Li, Na, K, Mg, Ca, Zn을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 상기  $M_{2a}$  및  $M_{2b}$ 는, 각각 독립적으로, P, Sb, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, In, Ti, Zr, V, Nb을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 상기  $M_{2a}$  및 상기  $M_{2b}$  중 적어도 한쪽은 Ge을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 발명에 있어서, 상기 제어 장치는, 상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 0.25V(vs.  $Li/Li^+$ ) 이하로 되도록 제어하는 장치인 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 발명에 있어서는, 상기 Si 함유 부극 활물질이, Si인 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 발명에 있어서는, 상기 고체 전해질층에 포함되는 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료와, 상기 부극 활물질층에 포함되는 상기 Si 함유 부극 활물질이 접촉하고 있는 것이 바람직하다.
- [0021] 또한, 본 발명에 있어서는, 전지와, 제어 장치를 구비하는 전지 시스템의 제조 방법이며, 정극 활물질을 함유하는 정극 활물질층과, Si 함유 부극 활물질을 함유하는 부극 활물질층과, 상기 정극 활물질층 및 상기 부극 활물질층의 사이에 형성된 전해질층을 갖고, 상기 부극 활물질층 및 상기 전해질층 중 적어도 한쪽에, Ge 함유 고체 전해질 재료를 함유하는 상기 전지를 조립하는 전지 조립 공정과, 상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위 이하로 되도록 제어하는 상기 제어 장치를 설치하는 제어 장치 설치 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 전지 시스템의 제조 방법을 제공한다.
- [0022] 본 발명에 따르면, Ge 함유 고체 전해질 재료에 Si 함유 부극 활물질을 조합한 전지에 대해, 상기 제어를 행하는 제어 장치를 설치함으로써, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해를 억제한 전지 시스템을 얻을 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명에 있어서는, 정극 활물질을 함유하는 정극 활물질층과, Si 함유 부극 활물질을 함유하는 부극 활물질층과, 상기 정극 활물질층 및 상기 부극 활물질층의 사이에 형성된 전해질층을 갖고, 상기 부극 활물질층 및 상기 전해질층 중 적어도 한쪽에, Ge 함유 고체 전해질 재료를 함유하는 상기 전지에 대해, 상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위 이하로 되도록 제어하는 것을 특징으로 하는 전지의 제어 장치를 제공한다.
- [0024] 본 발명에 따르면, Ge 함유 고체 전해질 재료에 Si 함유 부극 활물질을 조합한 전지에 대해, 상기 제어를 행함으로써, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해를 억제할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0025] 본 발명의 전지 시스템은, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해를 억제할 수 있다고 하는 효과를 발휘한다.

### 도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 전지 시스템을 설명하는 모식도이다.
- 도 2는 본 발명에 있어서의 전지의 일례를 도시하는 개략 단면도이다.
- 도 3은 본 발명에 있어서의 전지를 설명하는 개략 단면도이다.

- 도 4는 본 발명에 있어서의 Ge 함유 고체 전해질 재료를 설명하는 X선 회절 패턴이다.
- 도 5는 본 발명에 있어서의 Ge 함유 고체 전해질 재료의 결정 구조의 일례를 설명하는 사시도이다.
- 도 6은 본 발명의 전지 시스템의 제조 방법에 있어서의, 전지 조립 공정의 일례를 도시하는 개략 단면도이다.
- 도 7은 제조예 1에서 얻어진 Ge 함유 고체 전해질 재료의 X선 회절 패턴이다.
- 도 8은 제조예 1에서 얻어진 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위를 측정된 결과이다.
- 도 9는 부극 활물질인 Si 및 C의 작동 전위를 측정된 결과이다.
- 도 10은 실시예 1에서 얻어진 평가용 전지의 충방전 곡선이다.
- 도 11은 실시예 2에서 얻어진 평가용 전지의 충방전 곡선이다.
- 도 12는 비교예 1에서 얻어진 평가용 전지의 충방전 곡선이다.
- 도 13은 비교예 2에서 얻어진 평가용 전지의 충방전 곡선이다.
- 도 14는 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 얻어진 평가용 전지의 충방전 효율의 결과이다.
- 도 15는 비교예 1에서 얻어진 평가용 전지의 충전 곡선이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명의 전지 시스템, 전지 시스템의 제조 방법, 전지의 제어 장치에 대해, 상세하게 설명한다.
- [0028] A. 전지 시스템
- [0029] 본 발명의 전지 시스템은, 전지와, 제어 장치를 구비하는 전지 시스템이며, 상기 전지는, 정극 활물질을 함유하는 정극 활물질층과, Si 함유 부극 활물질을 함유하는 부극 활물질층과, 상기 정극 활물질층 및 상기 부극 활물질층의 사이에 형성된 전해질층을 갖고, 상기 부극 활물질층 및 상기 전해질층 중 적어도 한쪽에 Ge 함유 고체 전해질 재료를 함유하고, 상기 제어 장치는, 상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위 이하로 되도록 제어하는 장치인 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0030] 도 1은 본 발명의 전지 시스템을 설명하는 모식도이며, 도 2는 본 발명에 있어서의 전지의 일례를 도시하는 개략 단면도이다. 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 전지 시스템(30)은 전지(10)와, 제어 장치(20)를 구비한다. 또한, 도 2에 도시한 바와 같이, 전지(10)는 정극 활물질을 함유하는 정극 활물질층(1)과, Si 함유 부극 활물질을 함유하는 부극 활물질층(2)과, 정극 활물질층(1) 및 부극 활물질층(2)의 사이에 형성된 전해질층(3)과, 정극 활물질층(1)의 집전을 행하는 정극 집전체(4)와, 부극 활물질층(2)의 집전을 행하는 부극 집전체(5)와, 이들 부재를 수납하는 전지 케이스(6)를 갖는다.
- [0031] 또한, 전지(10)는 부극 활물질층(2) 및 전해질층(3) 중 적어도 한쪽에, Ge 함유 고체 전해질 재료를 함유한다. 구체적으로는, 도 3의 (a)에 도시한 바와 같이, 부극 활물질층(2)이 Ge 함유 고체 전해질 재료(11) 및 Si 함유 부극 활물질(12)을 함유하고 있어도 되고, 도 3의 (b)에 도시한 바와 같이, 고체 전해질층(3)이 Ge 함유 고체 전해질 재료(11)를 함유하고, 부극 활물질층(2)이 Si 함유 부극 활물질(12)을 함유하고 있어도 된다. 또한, 도시하지 않지만, 부극 활물질층(2) 및 고체 전해질층(3)이 Ge 함유 고체 전해질 재료(11)를 함유하고 있어도 된다.
- [0032] 한편, 도 1에 있어서의 제어 장치(20)는, 예를 들어 Si 함유 부극 활물질의 전위를 측정하는 측정부와, Si 함유 부극 활물질의 전위에 따라 전지의 전류를 차단하는 스위치부를 갖는다. 또한, 제어 장치(20)는 Si 함유 부극 활물질의 전위가 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위 이하로 되도록 제어하는 장치이다. 제어 장치(20)는 Si 함유 부극 활물질의 전위가 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위보다 클 때에 충전을 개시된 경우에, Si 함유 부극 활물질의 전위가 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위보다 작아질 때까지 충전을 계속하도록, 스위치부를 제어하는 장치인 것이 바람직하다.
- [0033] 본 발명에 따르면, Ge 함유 고체 전해질 재료에, Si 함유 부극 활물질을 조합함으로써, 상기 제어를 행하는 제어 장치를 설치한 경우에도, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해를 억제한 전지 시스템으로 할 수 있다. 통상, 부극 활물질의 전위는 충전에 의해 낮아지지만, 부극 활물질의 작동 전위(활물질로서 기능하는 전위)가 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위보다도 낮은 경우, 충전 반응보다도 먼저 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원



분해가 발생하여, 충방전 특성 등의 전지 특성이 대폭으로 저하된다고 하는 문제가 있다. 한편, 부극 활물질의 전위를, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위보다도 높게 유지하면, 충전 반응이 충분히 진행되지 않는다고 하는 문제가 있다. 그로 인해, 환원 전위가 높은 Ge 함유 고체 전해질 재료와, 작동 전위가 낮은 부극 활물질을 조합하는 것은 통상 행해져 오지 않았다.

[0034] 이에 대해, 본 발명에 있어서는, Ge 함유 고체 전해질 재료에 Si 함유 부극 활물질을 조합함으로써, 의외로, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해를 억제할 수 있는 것을 확인하였다. 이에 의해, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해를 억제하면서, Si 함유 부극 활물질의 포텐셜을 충분히 끌어내는 것이 가능하게 되었다. Si 함유 부극 활물질은, 충전 시(금속 이온 흡장 시)의 작동 전위가 낮다고 하는 성질을 갖지만, 일반적인 카본계 부극 활물질에 비해 매우 큰 용량을 갖는다. 본 발명에 있어서는, Si 함유 부극 활물질을 사용하고 있기 때문에, 고용량의 전지 시스템으로 할 수 있다. 또한, Ge 함유 고체 전해질 재료 중에는, 예를 들어 높은 Li 이온 전도도(25℃에서  $10^{-3}$  S/cm 이상)를 갖는 것이 있다. 본 발명에 있어서는, 이와 같은 Ge 함유 고체 전해질 재료를 사용함으로써 고출력의 전지 시스템으로 할 수 있다.

[0035] 또한, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해를 억제할 수 있는 메커니즘은 반드시 명백한 것은 아니지만, 환원 분해는 전기 분해인 점에서, 환원 전위에서 Ge 함유 고체 전해질 재료에 전자가 공급되는 것이, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해의 원인이라고 추측된다. 본 발명에 있어서는, 전자 전도성이 낮은 Si 함유 부극 활물질을 사용하였기 때문에, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해를 억제할 수 있었던 가능성이 있다. 또한, 다른 추정 메커니즘으로서, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해 생성물이, Si 함유 부극 활물질과 반응하여, 양자의 계면에, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해를 억제하는 피막이 형성된 가능성이 생각된다. 또한, 상술한 도 3에서는, Ge 함유 고체 전해질 재료(11) 및 Si 함유 부극 활물질(12)이 접촉하고 있지만, 본 발명에 있어서의 접촉은, 양자가 직접 접촉하고 있는 경우와, 피막을 개재하여 접촉하고 있는 경우의 양쪽을 포함하는 개념이다. 피막의 존재는, 예를 들어 투과형 전자 현미경(TEM), 전계 방출형 주사 전자 현미경에 의해 확인할 수 있을 가능성이 있다.

[0036] 이하, 본 발명의 전지 시스템에 대해, 구성마다 설명한다.

[0037] 1. 전지

[0038] 본 발명에 있어서의 전지는, 정극 활물질층과, 부극 활물질층과, 전해질층을 적어도 갖는다. 먼저, 본 발명에 있어서의 부극 활물질층에 대해 설명한다.

[0039] (1) 부극 활물질층

[0040] 본 발명에 있어서의 부극 활물질층은, 적어도 Si 함유 부극 활물질을 함유하는 층이며, 필요에 따라, 고체 전해질 재료, 도전화재 및 결합재 중 적어도 1개를 함유하고 있어도 된다. 특히, 본 발명에 있어서는, 부극 활물질층이 고체 전해질 재료를 함유하는 것이 바람직하다. 이온 전도성이 높은 부극 활물질층을 얻을 수 있기 때문이다. 또한, 본 발명에 있어서는, 부극 활물질층이 Ge 함유 고체 전해질 재료를 함유하는 것이 바람직하다.

[0041] (i) Si 함유 부극 활물질

[0042] 본 발명에 있어서의 Si 함유 부극 활물질은, 적어도 Si 원소를 함유하는 활물질이라면 특별히 한정되는 것은 아니다. Si 함유 부극 활물질로서는, 예를 들어 Si, Si 합금, Si 산화물, Si 질화물, Si 황화물 등을 들 수 있다. Si 합금으로서, 예를 들어 Si-Al계 합금, Si-Sn계 합금, Si-In계 합금, Si-Ag계 합금, Si-Pb계 합금, Si-Sb계 합금, Si-Bi계 합금, Si-Mg계 합금, Si-Ca계 합금, Si-Ge계 합금, Si-Pb계 합금 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어 Si-Al계 합금이라 함은, 적어도 Si 및 Al을 포함하는 합금을 의미하고, Si 및 Al만으로 구성되는 합금이어도 되고, 또한 별도의 원소를 함유하는 합금이어도 된다. Si-Al계 합금 이외에 예시한 상기 합금에 대해서도 마찬가지이다. Si 합금은, 2성분계 합금이어도 되고, 3성분계 이상의 다성분계 합금이어도 된다. 또한, Si 산화물로서는, SiO<sub>2</sub> 등을 들 수 있다. 또한, Si 함유 부극 활물질은, 막 형상이어도 되고, 분말 상태이어도 된다.

[0043] 부극 활물질층에 있어서의 Si 함유 부극 활물질의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 50중량% 이상인 것이 바람직하고, 60중량%~99중량%의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 70중량%~95중량%의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다.

[0044] (ii) Ge 함유 고체 전해질 재료

- [0045] 본 발명에 있어서의 Ge 함유 고체 전해질 재료는, 적어도 Ge 원소를 함유하는 고체 전해질 재료라면 특별히 한정되는 것은 아니다. 그 중에서도, Ge 함유 고체 전해질 재료는, S 원소를 더 함유하는 것, 즉, 황화물 고체 전해질 재료인 것이 바람직하다. 이온 전도성이 높기 때문이다. 또한, Ge 함유 고체 전해질 재료는, Li 원소를 더 함유하는 것, 즉, Li 이온 전도성 고체 전해질 재료인 것이 바람직하다. 유용한 리튬 전지를 얻을 수 있기 때문이다. 또한, Ge 함유 고체 전해질 재료는, P 원소를 더 함유하는 것이 바람직하다. 화학적 안정성을 향상시킬 수 있기 때문이다.
- [0046] Ge 함유 고체 전해질 재료는, 비정질체(글래스)이어도 되고, 결정질체이어도 되고, 글래스를 열처리한 글래스 세라믹이어도 된다. 또한, Ge 함유 고체 전해질 재료는, 산화물 고체 전해질 재료이어도 되고, 황화물 고체 전해질 재료이어도 된다. 예를 들어 Li 이온 전도성을 갖는 산화물 고체 전해질 재료로서는, NASICON형 구조를 갖는 고체 전해질 재료를 들 수 있고, 구체적으로는, Li-Al-Ge-P-O계의 고체 전해질 재료를 들 수 있다. 특히, 본 발명에 있어서는, Li 이온 전도성을 갖는 산화물 고체 전해질 재료가, 화학식  $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ )로 나타내어지는 고체 전해질 재료(LAGP)인 것이 바람직하다.
- [0047] 또한, 예를 들어 Li 이온 전도성을 갖는 황화물 고체 전해질 재료로서는, Li-Ge-S계의 고체 전해질 재료를 들 수 있다. Li-Ge-S계의 고체 전해질 재료는, Li, Ge 및 S만으로 구성되는 것이어도 되고, 1종 또는 2종 이상의 다른 원소를 더 함유하는 것이어도 된다. 다른 원소로서는, 예를 들어 P, Sb, Si, Sn, B, Al, Ga, In, Ti, Zr, V, Nb 등을 들 수 있고, 그 중에서도 P이 바람직하다. 또한, 황화물 고체 전해질 재료는, 소위 thio-LISICON형의 고체 전해질 재료이어도 된다. 또한, 황화물 고체 전해질 재료(특히, 글래스상의 황화물 고체 전해질 재료)는 LiI 등의 할로젠화물을 함유하고 있어도 되고,  $Li_3PO_4$  등의 오르토옥소산리튬염을 함유하고 있어도 된다.
- [0048] 특히, 본 발명에 있어서는, Ge 함유 고체 전해질 재료가,  $M_1$  원소,  $M_2$  원소 및 S 원소를 함유하고, 상기  $M_1$ 은, Li, Na, K, Mg, Ca, Zn을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 상기  $M_2$ 는, P, Sb, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, In, Ti, Zr, V, Nb를 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 또한, 적어도 Ge를 포함하고, CuK  $\alpha$  선을 사용한 X선 회절 측정에 있어서의  $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ 의 위치에 피크를 갖고, 상기  $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ 의 피크의 회절 강도를  $I_A$ 로 하고,  $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ 의 피크의 회절 강도를  $I_B$ 로 한 경우에,  $I_B/I_A$ 의 값이 0.50 미만인 것이 바람직하다. 이온 전도성이 높기 때문이다. 이하, 이 Ge 함유 고체 전해질 재료를 황화물 고체 전해질 재료 X라고 한다.
- [0049] 도 4는 이온 전도성이 높은 황화물 고체 전해질 재료 X와, 이온 전도성이 낮은 황화물 고체 전해질 재료 Y의 차이를 설명하는 X선 회절 패턴이다. 또한, 도 4에 있어서의 2개의 황화물 고체 전해질 재료는 모두  $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 의 조성을 갖는다. 황화물 고체 전해질 재료 X는,  $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ 의 위치 및  $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ 의 위치에 피크를 갖는다. 황화물 고체 전해질 재료 Y도 동일한 피크를 갖는다. 여기서,  $2\theta = 29.58^\circ$  부근의 피크를 갖는 결정상과,  $2\theta = 27.33^\circ$  부근의 피크를 갖는 결정상은, 서로 다른 결정상이라고 생각된다. 또한, 본 발명에 있어서는,  $2\theta = 29.58^\circ$  부근의 피크를 갖는 결정상을 「결정상 A」라고 칭하고,  $2\theta = 27.33^\circ$  부근의 피크를 갖는 결정상을 「결정상 B」라고 칭하는 경우가 있다.
- [0050] 결정상 A, B는 모두 이온 전도성을 나타내는 결정상인데, 그 이온 전도성에는 차이가 있다. 결정상 A는, 결정상 B에 비해, 이온 전도성이 현저하게 높다고 생각된다. 종래의 합성 방법(예를 들어, 고상법)에서는, 이온 전도성이 낮은 결정상 B의 비율을 적게 할 수 없어, 이온 전도성을 충분히 높게 할 수 없었다. 이에 대해, 본 발명에서는, 후술하는 제조에 1에 기재한 방법 등에 의해, 이온 전도성이 높은 결정상 A를 적극적으로 석출시킬 수 있기 때문에, 이온 전도성이 높은 황화물 고체 전해질 재료 X를 얻을 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명에 있어서는, 황화물 고체 전해질 재료 X 및 황화물 고체 전해질 재료 Y를 구별하기 위해,  $2\theta = 29.58^\circ$  부근의 피크의 회절 강도를  $I_A$ 로 하고,  $2\theta = 27.33^\circ$  부근의 피크의 회절 강도를  $I_B$ 로 하고,  $I_B/I_A$ 의 값을 0.50 미만으로 규정하고 있다. 또한,  $I_B/I_A$ 의 값이 0.50 미만인 황화물 고체 전해질 재료 X는, 종래의 합성 방법에서는 얻을 수 없다고 생각된다. 또한, 이온 전도성의 관점에서는, 이온 전도성이 높은 결정상 A의 비율이 높은 것이 바람직하다. 그로 인해,  $I_B/I_A$ 의 값은 보다 작은 것이 바람직하고, 구체적으로는 0.45 이하인 것이 바람직하고, 0.25 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.15 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.07 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한,  $I_B/I_A$ 의 값은 0인 것이 바람직하다. 바꾸어 말하면, 황화물 고체 전해질 재료 X는, 결정상 B



의 피크인  $2\theta = 27.33^\circ$  부근의 피크를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0052] 황화물 고체 전해질 재료 X는,  $2\theta = 29.58^\circ$  부근에 피크를 갖는다. 이 피크는, 상술한 바와 같이, 이온 전도성이 높은 결정상 A의 피크의 하나이다. 여기서,  $2\theta = 29.58^\circ$  는, 후술하는 제조예 1에서 얻어진 실측값이며, 재료 조성 등에 의해 결정 격자가 약간 변화되어, 피크의 위치가  $2\theta = 29.58^\circ$  로부터 다소 전후하는 경우가 있다. 그로 인해, 본 발명에 있어서는, 결정상 A의 상기 피크를,  $29.58^\circ \pm 0.50^\circ$  의 위치의 피크로서 정의한다. 결정상 A는, 통상,  $2\theta = 17.38^\circ$  ,  $20.18^\circ$  ,  $20.44^\circ$  ,  $23.56^\circ$  ,  $23.96^\circ$  ,  $24.93^\circ$  ,  $26.96^\circ$  ,  $29.07^\circ$  ,  $29.58^\circ$  ,  $31.71^\circ$  ,  $32.66^\circ$  ,  $33.39^\circ$  의 피크를 갖는다고 생각된다. 또한, 이들 피크 위치도,  $\pm 0.50^\circ$  의 범위에서 전후하는 경우가 있다.

[0053] 한편,  $2\theta = 27.33^\circ$  부근의 피크는, 상술한 바와 같이, 이온 전도성이 낮은 결정상 B의 피크의 하나이다. 여기서,  $2\theta = 27.33^\circ$  는, 후술하는 제조예 2에서 얻어진 실측값이며, 재료 조성 등에 의해 결정 격자가 약간 변화되어, 피크의 위치가  $2\theta = 27.33^\circ$  로부터 다소 전후하는 경우가 있다. 그로 인해, 본 발명에 있어서는, 결정상 B의 상기 피크를,  $27.33^\circ \pm 0.50^\circ$  의 위치의 피크로서 정의한다. 결정상 B는, 통상,  $2\theta = 17.46^\circ$  ,  $18.12^\circ$  ,  $19.99^\circ$  ,  $22.73^\circ$  ,  $25.72^\circ$  ,  $27.33^\circ$  ,  $29.16^\circ$  ,  $29.78^\circ$  의 피크를 갖는다고 생각된다. 또한, 이들 피크 위치도,  $\pm 0.50^\circ$  의 범위에서 전후하는 경우가 있다.

[0054] 또한, 황화물 고체 전해질 재료 X는,  $M_1$  원소,  $M_2$  원소 및 S 원소를 함유하는 것이다. 상기  $M_1$ 은, 1가 또는 2가의 원소인 것이 바람직하다. 상기  $M_1$ 로서는, 예를 들어 Li, Na, K, Mg, Ca, Zn을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다. 그 중에서도, 상기  $M_1$ 은, 적어도 Li를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기  $M_1$ 은, Li만이어도 되고, Li과, 다른 원소의 조합이어도 된다. 또한, 상기  $M_1$ 은, 1가의 원소(예를 들어, Li, Na, K)이며, 그 일부가 2가 이상의 원소(예를 들어, Mg, Ca, Zn)로 치환된 것이어도 된다. 이에 의해, 1가의 원소가 이동하기 쉬워져 이온 전도성이 향상된다.

[0055] 한편, 상기  $M_2$ 는, 적어도 Ge를 포함한다. 또한, 상기  $M_2$ 는, 3가, 4가 또는 5가의 원소인 것이 바람직하다. 상기  $M_2$ 로서는, 예를 들어 P, Sb, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, In, Ti, Zr, V, Nb를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종을 들 수 있다. 그 중에서도, 본 발명에 있어서는, 상기  $M_2$ 가, P 및 Ge를 적어도 포함하는 것이 바람직하다.

[0056] 또한, 황화물 고체 전해질 재료 X는, Li 원소, Ge 원소, P 원소 및 S 원소를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, LiGePS계의 황화물 고체 전해질 재료의 조성은,  $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$  ( $x$ 는,  $0 < x < 1$ 을 만족함)의 조성인 것이 바람직하다. 이온 전도성이 높은 황화물 고체 전해질 재료로 할 수 있기 때문이다. 여기서,  $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$ 의 조성은,  $Li_3PS_4$  및  $Li_4GeS_4$ 의 고용체 조성에 해당한다. 즉, 이 조성은,  $Li_3PS_4$  및  $Li_4GeS_4$ 의 타이 라인 상의 조성에 해당한다. 또한,  $Li_3PS_4$  및  $Li_4GeS_4$ 은, 모두 오르토 조성에 해당하며, 화학적 안정성이 높다고 하는 이점을 갖는다.

[0057] 또한,  $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$ 에 있어서의  $x$ 는, 소정의  $I_B/I_A$ 의 값을 얻을 수 있는 값이라면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어  $0.4 \leq x$ 를 만족하는 것이 바람직하고,  $0.5 \leq x$ 를 만족하는 것이 보다 바람직하고,  $0.6 \leq x$ 를 만족하는 것이 더욱 바람직하다. 한편, 상기  $x$ 는,  $x \leq 0.8$ 을 만족하는 것이 바람직하고,  $x \leq 0.75$ 를 만족하는 것이 보다 바람직하다. 이와 같은  $x$ 의 범위로 함으로써,  $I_B/I_A$ 의 값을 보다 작게 할 수 있기 때문이다.

[0058] 또한, 본 발명에 있어서는, Ge 함유 고체 전해질 재료가,  $M_1$  원소 및 S 원소로 구성되는 팔면체 0와,  $M_{2a}$  원소 및 S 원소로 구성되는 사면체  $T_1$ 과,  $M_{2b}$  원소 및 S 원소로 구성되는 사면체  $T_2$ 를 갖고, 상기 사면체  $T_1$  및 상기 팔면체 0는 모서리를 공유하고, 상기 사면체  $T_2$  및 상기 팔면체 0는 정점을 공유하는 결정 구조를 주체로서 함유하고, 상기  $M_1$ 은, Li, Na, K, Mg, Ca, Zn을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 상기  $M_{2a}$  및  $M_{2b}$ 는, 각각 독립적으로, P, Sb, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, In, Ti, Zr, V, Nb를 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 상기  $M_{2a}$  및 상기  $M_{2b}$  중 적어도 한쪽은 Ge를 포함하는 것이 바람직하다. 이하, 이 Ge 함유 고체 전해질 재료를 황화물 고체 전해질 재료 Z라고 한다.

[0059] 도 5는 황화물 고체 전해질 재료 Z의 결정 구조의 일례를 설명하는 사시도이다. 도 5에 도시하는 결정 구조에 있어서, 팔면체 0는, 중심 원소로서  $M_1$ 을 갖고, 팔면체의 정점에 6개의 S를 갖고 있고, 전형적으로는  $LiS_6$  팔면

체이다. 사면체  $T_1$ 은, 중심 원소로서  $M_{2a}$ 를 갖고, 사면체의 정점에 4개의 S를 갖고 있고, 전형적으로는  $GeS_4$  사면체 및  $PS_4$  사면체의 양쪽이다. 사면체  $T_2$ 는, 중심 원소로서  $M_{2b}$ 를 갖고, 사면체의 정점에 4개의 S를 갖고 있고, 전형적으로는  $PS_4$  사면체이다. 또한, 사면체  $T_1$  및 팔면체 0는 모서리를 공유하고, 사면체  $T_2$  및 팔면체 0는 정점을 공유하고 있다.

[0060] 황화물 고체 전해질 재료 Z는, 상기 결정 구조를 주체로서 함유하는 것을 큰 특징으로 한다. 황화물 고체 전해질 재료의 전체 결정 구조에 있어서의 상기 결정 구조의 비율은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 보다 높은 것이 바람직하다. 이온 전도성이 높은 황화물 고체 전해질 재료로 할 수 있기 때문이다. 상기 결정 구조의 비율은, 구체적으로는, 70중량% 이상인 것이 바람직하고, 90중량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 결정 구조의 비율은, 예를 들어 방사광 XRD에 의해 측정할 수 있다. 특히, 황화물 고체 전해질 재료 Z는, 상기 결정 구조의 단상 재료인 것이 바람직하다. 이온 전도성을 극히 높게 할 수 있기 때문이다.

[0061] 또한, 황화물 고체 전해질 재료 Z에 있어서의  $M_1$  원소,  $M_2$  원소( $M_{2a}$  원소,  $M_{2b}$  원소) 및 그 외의 사항에 대해서는, 상술한 황화물 고체 전해질 재료 X에 기재한 내용과 마찬가지로, 여기서의 기재는 생략한다.

[0062] 본 발명에 있어서의 Ge 함유 고체 전해질 재료의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 분말 상태를 들 수 있다. 또한, 분말 상태의 Ge 함유 고체 전해질 재료의 평균 입경은, 예를 들어  $0.1\mu m \sim 50\mu m$ 의 범위 내인 것이 바람직하다. 또한, 부극 활물질층에 있어서의 Ge 함유 고체 전해질 재료의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 0.1중량%~80중량%의 범위 내인 것이 바람직하고, 1중량%~60중량%의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 10중량%~50중량%의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다.

[0063] (iii) 부극 활물질층

[0064] 본 발명에 있어서의 부극 활물질층은, 도전화재를 더 함유하고 있어도 된다. 도전화재의 첨가에 의해, 부극 활물질층의 도전성을 향상시킬 수 있다. 도전화재로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 카본 파이버 등을 들 수 있다. 또한, 부극 활물질층은, 결합재를 함유하고 있어도 된다. 결합재의 종류로서는, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등의 불소 함유 결합재 등을 들 수 있다. 또한, 부극 활물질층의 두께는, 예를 들어  $0.1\mu m \sim 1000\mu m$ 의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0065] (2) 전해질층

[0066] 본 발명에 있어서의 전해질층은, 정극 활물질층 및 부극 활물질층의 사이에 형성되는 층이다. 전해질층은, 이온의 전도를 행할 수 있는 층이라면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 고체 전해질 재료로 구성되는 고체 전해질층인 것이 바람직하다. 전해액을 사용하는 전지에 비해, 안정성이 높은 전지를 얻을 수 있기 때문이다. 또한, 본 발명에 있어서는, 고체 전해질층이, 상술한 Ge 함유 고체 전해질 재료를 함유하는 것이 바람직하다. 고체 전해질층에 포함되는 Ge 함유 고체 전해질 재료의 비율은, 예를 들어 10중량%~100중량%의 범위 내인 것이 바람직하고, 50중량%~100중량%의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 고체 전해질층이 Ge 함유 고체 전해질 재료만으로 구성되어 있어도 된다. 또한, 본 발명에 있어서는, 고체 전해질층에 포함되는 Ge 함유 고체 전해질 재료와, 부극 활물질층에 포함되는 Si 함유 부극 활물질이 접촉하고 있는 것이 바람직하다. 고체 전해질층의 두께는, 예를 들어  $0.1\mu m \sim 1000\mu m$ 의 범위 내, 그 중에서도  $0.1\mu m \sim 300\mu m$ 의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0067] 또한, 본 발명에 있어서의 전해질층은, 전해액으로 구성되는 층이어도 된다. 전해액을 사용하는 경우, 고체 전해질층을 사용하는 경우에 비해 안전성을 더욱 배려할 필요가 있지만, 보다 고출력의 전지를 얻을 수 있다. 또한, 이 경우에는, 통상, 부극 활물질층이 상술한 Ge 함유 고체 전해질 재료를 함유하게 된다. 리튬 전지에 사용되는 전해액은, 통상, 리튬염 및 유기 용매(비수 용매)를 함유한다. 리튬염으로서, 예를 들어  $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiClO_4$ ,  $LiAsF_6$  등의 무기 리튬염 및  $LiCF_3SO_3$ ,  $LiN(CF_3SO_2)_2$ ,  $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ ,  $LiC(CF_3SO_2)_3$  등의 유기 리튬염 등을 들 수 있다. 상기 유기 용매로서는, 예를 들어 에틸렌카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC), 디메틸카르보네이트(DMC), 디에틸카르보네이트(DEC), 에틸메틸카르보네이트(EMC), 부틸렌카르보네이트(BC) 등을 들 수 있다.

[0068] (3) 정극 활물질층

[0069] 본 발명에 있어서의 정극 활물질층은, 적어도 정극 활물질을 함유하는 층이며, 필요에 따라, 고체 전해질 재료, 도전화재 및 결합재 중 적어도 1개를 함유하고 있어도 된다. 특히, 본 발명에 있어서는, 정극 활물질층이 고체

전해질 재료를 함유하는 것이 바람직하다. 이온 전도성이 높은 정극 활물질층을 얻을 수 있기 때문이다. 또한, 본 발명에 있어서는, 정극 활물질층이 상술한 Ge 함유 고체 전해질 재료를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 정극 활물질로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiVO}_2$ ,  $\text{LiCrO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  등을 들 수 있다. 또한, 정극 활물질층에 사용되는 도전 화재 및 결합제에 대해서는, 상술한 부극 활물질층에 있어서의 경우와 마찬가지로이다. 또한, 정극 활물질층의 두께는, 예를 들어  $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0070] (4) 그 외의 구성

[0071] 본 발명의 전지는, 부극 활물질층, 전해질층 및 정극 활물질층을 적어도 갖는 것이다. 또한, 통상은, 정극 활물질층의 집전을 행하는 정극 집전체 및 부극 활물질층의 집전을 행하는 부극 집전체를 갖는다. 정극 집전체의 재료로서는, 예를 들어 SUS, 알루미늄, 니켈, 철, 티타늄 및 카본 등을 들 수 있다. 한편, 부극 집전체의 재료로서는, 예를 들어 SUS, 구리, 니켈 및 카본 등을 들 수 있다. 정극 집전체 및 부극 집전체의 두께나 형상 등에 대해서는, 전지의 용도 등에 따라 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 또한, 전지 케이스에는, 일반적인 전지의 전지 케이스를 사용할 수 있다. 전지 케이스로서는, 예를 들어 SUS제 전지 케이스 등을 들 수 있다.

[0072] (5) 전지

[0073] 본 발명의 전지는, 1차 전지이어도 되고, 2차 전지이어도 되지만, 그 중에서도 2차 전지인 것이 바람직하다. 반복 충방전할 수 있고, 예를 들어 차량 탑재용 전지로서 유용하기 때문이다. 전지의 형상으로서, 예를 들어 코인형, 라미네이트형, 원통형 및 각형 등을 제시할 수 있다.

[0074] 2. 제어 장치

[0075] 본 발명에 있어서의 제어 장치는, 상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위 이하로 되도록 제어하는 장치이다. 제어 장치는, 예를 들어 Si 함유 부극 활물질의 전위를 측정하는 측정 부와, Si 함유 부극 활물질의 전위에 따라 전지의 전류를 차단하는 스위치부를 갖는 것이다.

[0076] Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위는, 일반적으로는, 순환 전압 전류에 의해 구할 수 있다. 한편, Ge 함유 고체 전해질 재료가 Li을 함유하는 황화물 고체 전해질 재료인 경우, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위를, 이하의 (a), (b)에 의해 상세하게 구해되다. 또한, Ge 함유 고체 전해질 재료가 Li을 함유하지 않는 고체 전해질 재료이어도, 동일한 방법으로, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위를 구할 수 있다.

[0077] (a) 환원 전위 평가용 전지의 제작

[0078] 먼저,  $\text{Li}_2\text{S}$ 을 0.382771g과,  $\text{P}_2\text{S}_5$  0.617229g을 마노 유발에서 혼합하고,  $\text{ZrO}_2$  볼( $\phi 10\text{mm} \times 10\text{개}$ )과 함께  $\text{ZrO}_2$  포트(45cc)에 넣고, 프릿치제의 볼 밀 장치에 의해 회전수 370rpm, 40시간의 조건으로 처리하고, 황화물 고체 전해질 재료( $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ )를 얻는다. 이어서, 얻어진 황화물 고체 전해질 재료를 100mg 취하고,  $\phi 11.3\text{mm}$ 의 맥콜 제 실린더에 넣어  $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 로 프레스하고, 고체 전해질층을 형성한다. 이어서, 측정 대상인 황화물 고체 전해질 재료(Ge 함유 고체 전해질 재료) 및 스테인리스강 입자를 체적비로 1:1로 되도록 혼합하고, 그 분말을 15mg 취하고, 고체 전해질층의 한쪽의 표면에 넣어,  $4\text{ton}/\text{cm}^2$ 로 프레스한다. 또한,  $\phi 10\text{mm}$ 로 편칭한 In박을 4매와  $\phi 6\text{mm}$ 로 편칭한 Li박 1매를 고체 전해질층의 다른 쪽의 표면에 배치하고,  $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 로 프레스하고, 발전 요소를 얻는다. 얻어진 발전 요소의 양면에 스테인리스강(집전체)을 배치하고, 6Ncm의 토크로 나사 체결하여 구속한다. 이 상태에서, Li 및 In의 합금화를 촉진하기 위해 10시간 정치하고, 환원 전위 평가용 전지를 얻는다. 또한, 상기 작업은 모두 Ar 분위기하에서 행한다.

[0079] (b) 환원 전위의 측정

[0080] 얻어진 환원 전위 평가용 전지를 사용하고,  $\text{LiIn}$  합금을 참조극으로 하고, 측정 대상을 함유하는 층을 작용극으로 하여,  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로  $-0.62\text{V}$ 까지 정전류 충전 행한다. 이에 의해, 횡축을 용량으로 하고, 종축을 작용극의 전위(vs.  $\text{LiIn}$ )로 한 충전 곡선을 얻는다. 얻어진 충전 곡선의 전위에  $0.62\text{V}$ 를 더하고, 전위 기준을  $\text{LiIn}$ 으로부터  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 로 변경한다. 변경한 충전 곡선에 있어서, 전위를 용량으로 미분하고, 횡축을 전위로 하고, 종축을  $dV/dQ$ 인 그래프를 작성한다.  $dV/dQ$ 의 값이  $-0.01 \sim 0.01$ 의 범위 내에 있는 직선부 A와, 기울기를 갖는 직선부 B의 교점을 환원 전위라고 생각하고, 일의적으로 정의하기 위해, 직선부 A이며, 또한,  $dV/dQ=0$ 으로 되는 최대의 전위를 환원 전위라고 정의한다.

- [0081] 또한, 본 발명에 있어서는, Si 함유 부극 활물질의 전위가 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위 이하로 되도록 제어한다. 그 중에서도, Si 함유 부극 활물질의 전위가, 금속 이온 흡장 시의 작동 전위 이하로 되도록 제어하는 것이 바람직하다. Si 함유 부극 활물질의 작동 전위는, 예를 들어 후술하는 실시예에 기재하는 바와 같은 평가용 전지를 제작하여, 충방전 시험을 행하고, 얻어진 곡선의 플래토부의 전위로부터 구할 수 있다. 한편, Si 함유 부극 활물질의 작동 전위를, 이하의 (c), (d)에 의해 상세하게 구해도 된다. 또한, Li 이온 이외의 금속 이온을 사용한 경우에 있어서의 Si 함유 부극 활물질의 작동 전위도, 동일한 방법으로 구할 수 있다.
- [0082] (c) 작동 전위 평가용 전지의 제작
- [0083] 먼저,  $\text{Li}_2\text{S}$ 을 0.382771g과,  $\text{P}_2\text{S}_5$  0.617229g을 마노 유발에서 혼합하고,  $\text{ZrO}_2$  분(φ10mm×10개)과 함께  $\text{ZrO}_2$  포트(45cc)에 넣어, 프릿치제의 분 밀 장치에 의해 회전수 370rpm, 40시간의 조건으로 처리하고, 황화물 고체 전해질 재료( $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ )를 얻는다. 이어서, 얻어진 황화물 고체 전해질 재료를 100mg 취하고, φ11.3mm의 맥콜 제 실린더에 넣어 1ton/cm<sup>2</sup>로 프레스하고, 고체 전해질층을 형성한다. 이어서, 얻어진 황화물 고체 전해질 재료 및 Si 함유 부극 활물질을 체적비로 1:1로 되도록 혼합하고, 그 분말을 15mg 취하고, 고체 전해질층의 한쪽의 표면에 넣어, 4ton/cm<sup>2</sup>로 프레스한다. 또한, φ10mm로 펀칭한 In박을 4매와 φ6mm로 펀칭한 Li박 1매를 고체 전해질층의 다른 쪽의 표면에 배치하고, 1ton/cm<sup>2</sup>로 프레스하고, 발전 요소를 얻는다. 얻어진 발전 요소의 양면에 스테인리스강(집전체)을 배치하고, 6Ncm의 토크로 나사 체결하여 구속한다. 이 상태에서, Li 및 In의 합금화를 촉진하기 위해 10시간 정치하고, 작동 전위 평가용 전지를 얻는다. 또한, 상기 작업은 모두 Ar 분위기하에서 행한다.
- [0084] (d) 작동 전위의 측정
- [0085] 얻어진 작동 전위 평가용 전지를 사용하고, LiIn 합금을 참조극으로 하고, Si 함유 부극 활물질을 함유하는 층을 작용극으로 하여, 0.1mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 -0.62V까지 정전류 충전을 행한다. 이에 의해, 황축을 용량으로 하고, 종축을 작용극의 전위(vs. LiIn)로 한 충전 곡선을 얻는다. 얻어진 충전 곡선의 전위에 0.62V를 더하고, 전위 기준을 LiIn으로부터  $\text{Li/Li}^+$ 으로 변경한다. 변경한 충전 곡선에 있어서, 전위를 용량으로 미분하고, 황축을 전위로 하고, 종축을 dV/dQ인 그래프를 작성한다. dV/dQ의 값이 -0.01~0.01의 범위 내에 있는 직선부 A와, 기울기를 갖는 직선부 B의 교점을 작동 전위라고 생각하고, 일의적으로 정의하기 위해, 직선부 A이며, 또한, dV/dQ=0으로 되는 최대의 전위를 작동 전위라고 정의한다.
- [0086] 본 발명에 있어서는, 예를 들어 Si 함유 부극 활물질의 전위가 0.25V(vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 이하로 되도록 제어하는 것이 바람직하고, Si 함유 부극 활물질의 전위가 0.15V(vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 이하로 되도록 제어하는 것이 보다 바람직하고, Si 함유 부극 활물질의 전위가 0.05V(vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 이하로 되도록 제어하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0087] B. 전지 시스템의 제조 방법
- [0088] 이어서, 본 발명의 전지 시스템의 제조 방법에 대해 설명한다. 본 발명의 전지 시스템의 제조 방법은, 전지와, 제어 장치를 구비하는 전지 시스템의 제조 방법이며, 정극 활물질을 함유하는 정극 활물질층과, Si 함유 부극 활물질을 함유하는 부극 활물질층과, 상기 정극 활물질층 및 상기 부극 활물질층의 사이에 형성된 전해질층을 갖고, 상기 부극 활물질층 및 상기 전해질층 중 적어도 한쪽에, Ge 함유 고체 전해질 재료를 함유하는 상기 전지를 조립하는 전지 조립 공정과, 상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위 이하로 되도록 제어하는 상기 제어 장치를 설치하는 제어 장치 설치 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0089] 도 6은 전지 조립 공정의 일례를 도시하는 개략 단면도이다. 구체적으로는, 고체 전해질층을 구비하는 고체 전지의 제조 방법의 일례를 도시하는 개략 단면도이다. 도 6에 있어서는, 먼저, 고체 전해질 재료를 프레스함으로써, 고체 전해질층(3)을 형성한다[도 6의 (a)]. 이어서, 고체 전해질층(3)의 한쪽의 표면 상에 정극 합재를 첨가하고, 프레스함으로써 정극 활물질층(1)을 형성하고, 그 후, 고체 전해질층(3)의 다른 쪽의 표면에 부극 합재를 첨가하고, 프레스함으로써 부극 활물질층(2)을 형성한다[도 6의 (b)]. 이어서, 정극 활물질층(1)의 표면 상에 정극 집전체(4)를 배치하고, 부극 활물질층(2)의 표면 상에 부극 집전체(5)를 배치한다[도 6의 (c)]. 마지막으로, 이 부재를, 전지 케이스(6)의 내부에 수납하고, 밀폐함으로써, 전지(10)가 얻어진다[도 6의 (d)]. 도시하지 않지만, 이 얻어진 전지(10)에, Si 함유 부극 활물질의 전위가 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위 이하로 되도록 제어하는 제어 장치를 설치함으로써, 전지 시스템이 얻어진다.



- [0090] 본 발명에 따르면, Ge 함유 고체 전해질 재료에 Si 함유 부극 활물질을 조합한 전지에 대해 상기 제어를 행하는 제어 장치를 설치함으로써, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해를 억제한 전지 시스템을 얻을 수 있다.
- [0091] 이하, 본 발명의 전지 시스템의 제조 방법에 대해, 공정마다 설명한다.
- [0092] 1. 전지 조립 공정
- [0093] 본 발명에 있어서의 전지 조립 공정은, 상술한 전지를 조립하는 공정이다. 전지의 조립 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 일반적인 방법과 마찬가지로이다. 또한, 도 6에 도시한 전지 조립 공정은 일례에 지나지 않고, 순서 등은 임의로 변경할 수 있다.
- [0094] 2. 제어 장치 설치 공정
- [0095] 본 발명에 있어서의 제어 장치 설치 공정은, 상술한 제어 장치를 설치하는 공정이다. 제어 장치를 설치하는 타이밍은, 원하는 전지 시스템을 제작할 수 있으면 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 전지 조립 공정 후에 제어 장치를 설치해도 되고, 전지 조립 공정 중에 제어 장치를 설치해도 된다.
- [0096] C. 전지의 제어 장치
- [0097] 이어서, 본 발명의 전지의 제어 장치에 대해 설명한다. 본 발명의 전지의 제어 장치는, 정극 활물질을 함유하는 정극 활물질층과, Si 함유 부극 활물질을 함유하는 부극 활물질층과, 상기 정극 활물질층 및 상기 부극 활물질층의 사이에 형성된 전해질층을 갖고, 상기 부극 활물질층 및 상기 전해질층 중 적어도 한쪽에, Ge 함유 고체 전해질 재료를 함유하는 상기 전지에 대해, 상기 Si 함유 부극 활물질의 전위가 상기 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위 이하로 되도록 제어하는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0098] 본 발명에 따르면, Ge 함유 고체 전해질 재료에 Si 함유 부극 활물질을 조합한 전지에 대해 상기 제어를 행함으로써, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해를 억제할 수 있다. 본 발명의 전지의 제어 장치에 대해서는, 상기 「A. 전지 시스템」에 기재한 내용과 마찬가지로이므로, 여기서의 기재는 생략한다.
- [0099] 또한, 본 발명은 상기 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는, 예시이며, 본 발명의 특허청구범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 동일한 작용 효과를 발휘하는 것은, 어떠한 것이어도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- [0100] 실시예
- [0101] 이하에 실시예를 나타내어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0102] [제조예 1]
- [0103] (Ge 함유 고체 전해질 재료의 합성)
- [0104] 출발 원료로서, 황화리튬( $\text{Li}_2\text{S}$ )과, 5황화2인( $\text{P}_2\text{S}_5$ )과, 황화게르마늄( $\text{GeS}_2$ )을 사용하였다. 이들 분말을 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서,  $\text{Li}_2\text{S}$ 을 0.39019g,  $\text{P}_2\text{S}_5$ 을 0.377515g,  $\text{GeS}_2$ 을 0.232295g의 비율로 혼합하고, 원료 조성물을 얻었다. 이어서, 원료 조성물 1g을 지르코니아 볼(10mm  $\phi$ , 10개)과 함께, 지르코니아제의 포트(45 ml)에 넣고, 포트를 완전히 밀폐하였다(아르곤 분위기). 이 포트를 유성형 볼 밀기(프릿치제 P7)에 설치하고, 대반 회전수 370rpm으로, 40시간 메커니컬 밀링을 행하였다. 이에 의해,  $\text{Li}_{3.33}\text{Ge}_{0.33}\text{P}_{0.67}\text{S}_4$ 의 조성을 갖는 비정 질화한 이온 전도성 재료를 얻었다.
- [0105] 이어서, 얻어진 이온 전도성 재료를, 카본 코팅한 석영관에 넣어 진공 밀봉하였다. 진공 밀봉한 석영관의 압력은, 약 30Pa이었다. 이어서, 석영관을 소성로에 설치하고, 6시간에 걸쳐 실온으로부터 550℃까지 승온하고, 550℃를 8시간 유지하고, 그 후 실온까지 서냉하였다. 이에 의해,  $\text{Li}_{3.33}\text{Ge}_{0.33}\text{P}_{0.67}\text{S}_4$ 의 조성을 갖는 결정질의 Ge 함유 고체 전해질 재료(전해질 분말)를 얻었다. 또한, 상기 조성은,  $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ 에 있어서의  $x=0.67$ 의 조성에 해당하는 것이다.
- [0106] 얻어진 Ge 함유 고체 전해질 재료를 사용하여, X선 회절(XRD) 측정을 행하였다. XRD 측정은, 분말 시료에 대해 불활성 분위기하에서,  $\text{CuK}\alpha$ 선 사용의 조건으로 행하였다. 그 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7에 나타내는 바와 같이, 단상의 Ge 함유 고체 전해질 재료가 얻어졌다. 피크의 위치는,  $2\theta=17.38^\circ$ ,  $20.18^\circ$ ,  $20.44^\circ$ ,  $23.56^\circ$ ,  $23.96^\circ$ ,  $24.93^\circ$ ,  $26.96^\circ$ ,  $29.07^\circ$ ,  $29.58^\circ$ ,  $31.71^\circ$ ,  $32.66^\circ$ ,  $33.39^\circ$ 이었다. 즉, 이들 피크가, 이온 전도성이 높은 결정상 A의 피크라고 생각된다. 또한, 이온 전도성이 낮은 결정상 B의 피크인  $2\theta$

=27.33° ±0.50° 의 피크는 확인되지 않았다.

- [0107] 또한, 얻어진 Ge 함유 고체 전해질 재료의 결정 구조를 X선 구조 해석에 의해 동정하였다. XRD에 의해 얻어진 회절 도형을 기초로 직접법에 의해 정계·결정군을 결정하고, 그 후, 실공간법에 의해 결정 구조를 동정하였다. 그 결과, 상술한 도 5와 같은 결정 구조를 갖는 것이 확인되었다. 즉, 사면체  $T_1(\text{GeS}_4)$  사면체 및  $\text{PS}_4$  사면체)과, 팔면체  $0(\text{LiS}_6)$  팔면체)는 모서리를 공유하고, 사면체  $T_2(\text{PS}_4)$  사면체)와, 팔면체  $0(\text{LiS}_6)$  팔면체)는 정점을 공유하고 있는 결정 구조이었다. 이 결정 구조가 고Li 전도에 기여한다고 생각된다.
- [0108] [제조예 2]
- [0109] (Ge 함유 고체 전해질 재료의 합성)
- [0110] 출발 원료로서, 황화리튬( $\text{Li}_2\text{S}$ )과, 5황화2인( $\text{P}_2\text{S}_5$ )과, 황화게르마늄( $\text{GeS}_2$ )을 사용하였다. 이들 분말을 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서,  $\text{Li}_2\text{S}$ 을 0.3878g,  $\text{P}_2\text{S}_5$ 을 0.4818g,  $\text{GeS}_2$ 을 0.1304g의 비율로 혼합하고, 원료 조성물을 얻었다. 이어서, 원료 조성물 1g을 마노 유발에서 혼합하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을, 카본 코팅한 석영관에 넣어 진공 밀봉하였다. 진공 밀봉한 석영관의 압력은, 약 30Pa이었다. 이어서, 석영관을 소성로에 설치하고, 6시간에 걸쳐 실온으로부터 700℃까지 승온하고, 700℃를 8시간 유지하고, 그 후 실온까지 서냉하였다. 이에 의해,  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 의 조성을 갖는 결정질의 Ge 함유 고체 전해질 재료(전해질 분말)를 얻었다. 또한, 상기 조성은,  $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ 에 있어서의  $x=0.75$ 의 조성에 해당하는 것이다.
- [0111] 얻어진 Ge 함유 고체 전해질 재료를 사용하여, X선 회절(XRD) 측정을 행하였다. 그 결과, 이온 전도성이 높은 결정상 A의 피크 및 이온 전도성이 낮은 결정상 B의 피크의 양쪽이 확인되었다.  $I_B/I_A$ 의 값은 0.50이었다.
- [0112] [실시예 1]
- [0113] 제조예 1에서 얻어진 전해질 분말을 사용하여, 평가용 전지를 제작하였다. 먼저, 정극 활물질층으로서, In박(니라코사제  $\phi 10\text{mm}$ , 두께 0.1mm)에 Li박(혼조 케미컬사제)을 부착한 것(LiIn박)을 준비하였다. 이어서, 부극 활물질인 Si 분말(고순도 화학 연구소제)과, 제조예 1에서 얻어진 전해질 분말과, 도전화제(덴카 블랙, 전기 화학 공업사제)를 중량비로 Si 분말:전해질 분말:도전화제=78:17:5로 되도록 칭량하고, 마노 유발에서 혼합하였다. 이에 의해, 부극 합제를 얻었다.
- [0114] 이어서,  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  황화물 글래스 80mg을, 맥콜제의 실린더에 첨가하고, 1ton/ $\text{cm}^2$ 로 프레스하고, 고체 전해질층을 형성하였다. 이어서, 고체 전해질층의 한쪽의 표면에, 부극 합제 2mg을 첨가하고, 4ton/ $\text{cm}^2$ 로 프레스하고, 고체 전해질층 상에 부극 활물질층을 형성하였다. 이어서, 고체 전해질층의 다른 쪽의 표면에, LiIn박을 배치하고, 1ton/ $\text{cm}^2$ 로 프레스하고, 발전 요소를 얻었다. 그 발전 요소를 6Ncm로 구속하고, 평가용 전지를 얻었다.
- [0115] [실시예 2]
- [0116] 제조예 1에서 얻어진 전해질 분말 대신에 제조예 2에서 얻어진 전해질 분말을 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 얻었다.
- [0117] [비교예 1]
- [0118] 부극 활물질로서 카본 분말(그래파이트)을 사용하였다. 이 카본 분말과, 제조예 1에서 얻어진 전해질 분말을, 중량비로 카본 분말:전해질 분말=50:50으로 되도록 칭량하고, 마노 유발에서 혼합하였다. 이에 의해, 부극 합제를 얻었다. 이 부극 합제를 1.5mg 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 얻었다.
- [0119] [비교예 2]
- [0120] 부극 활물질로서 Sn 분말(고순도 화학 연구소제)을 사용하였다. 이 Sn 분말과, 제조예 1에서 얻어진 전해질 분말을, 중량비로 Sn 분말:전해질 분말=90:10으로 되도록 칭량하고, 마노 유발에서 혼합하였다. 이에 의해, 부극 합제를 얻었다. 이 부극 합제를 20mg 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 얻었다.
- [0121] [평가]
- [0122] (1) 환원 전위 및 작동 전위의 측정



[0123] 제조예 1에서 얻어진 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위를, 상술한 (a), (b)의 방법에 의해 구하였다. 그 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8에 나타내는 바와 같이, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위는 0.251V(vs Li/Li<sup>+</sup>)이었다. 한편, 실시예 1에서 사용한 Si 분말 및 비교예 1에서 사용한 카본 분말의 작동 전위를, 상술한 (c), (d)의 방법에 의해 구하였다. 그 결과를 도 9에 나타내었다. 도 9의 (a)에 나타내는 바와 같이, Si 분말의 작동 전위는 0.232V(vs Li/Li<sup>+</sup>)이며, 도 9의 (b)에 나타내는 바와 같이, 카본 분말의 작동 전위는 0.198V(vs Li/Li<sup>+</sup>)이었다.

[0124] (2) 정전류 충방전 시험

[0125] 실시예 1 및 실시예 2에서 얻어진 평가용 전지에 대해 -0.60V~1V의 범위(리튬 기준에서는, 0.02V~1.62V의 범위)에서 0.3mA의 정전류-정전압 충방전 시험을 행하였다. 또한, 정전압값은, 방전 시에 0.02V(vs Li/Li<sup>+</sup>)로 하고, 방전 시에 1.62V(vs Li/Li<sup>+</sup>)로 하였다. 또한, 비교예 1에서 얻어진 평가용 전지에 대해 -0.62V~1V의 범위(리튬 기준에서는, 0.00V~1.62V의 범위)에서 0.15mA의 정전류 충방전 시험을 행하였다. 또한, 비교예 2에서 얻어진 평가용 전지에 대해 -0.62V~1V의 범위(리튬 기준에서는, 0.00V~1.62V의 범위)에서 2mA의 정전류 충방전 시험을 행하였다. 충전 용량에 대한 방전 용량의 비(방전 용량/충전 용량)를 충방전 효율(쿨롱 효율)이라고 하였다. 또한, 참조극을 정극으로 하여, 부극측의 충방전 거동을 확인하였다. 그 결과를 도 10~도 13에 나타내었다.

[0126] 도 10~도 13은, 각각 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 얻어진 평가용 전지의 충방전 곡선이며, 도 14는, 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 얻어진 평가용 전지의 충방전 효율의 결과이다. 도 10, 도 11에 나타내는 바와 같이, 실시예 1, 2에서는, 충전 시에, Li 및 Si의 합금화 전위(작동 전위)인 0.232V(vs Li/Li<sup>+</sup>) 부근에 플레토부를 관측하고, 방전 시에 0.501V(vs Li/Li<sup>+</sup>) 부근에 플레토부를 관측하였다. 또한, 실시예 1, 2에서는, 4200mAh/g의 이론 용량을 갖는 Si를 사용하고 있지만, 실제로 3000mAh 이상의 매우 큰 용량을 가역으로 이용할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 14에 나타내는 바와 같이, 실시예 1, 2의 충방전 효율은, 모두 90%를 초과하는 높은 결과로 되었다. 이와 같이, Ge 함유 고체 전해질 재료에 Si 함유 부극 활물질을 조합함으로써 Si 함유 부극 활물질의 전위를, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위 이하까지 낮추고, 정상적으로 전지로서 작동하는 것이 확인되었다. 또한, 실시예 1, 2에서는, Si 함유 부극 활물질의 전위를, 약 0V(vs Li/Li<sup>+</sup>)까지 낮추고 있기 때문에, Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 분해는 발생하고 있다고 추측된다. 그러나, 실시예 1, 2에서는, 양호한 가역성을 나타내었기 때문에, 환원 분해는 억제되어 있다고 생각된다.

[0127] 한편, 도 12에 나타내는 바와 같이, 비교예 1에서는, 충전 시에 플레토부가 확인되지 않고, 0.25V(vs Li/Li<sup>+</sup>) 부근으로부터 직선적으로 전위가 저하되었다. 또한, 카본에 보이는 단계적인 전위 변화는 관측되지 않았다. 또한, 충전 용량은 1000mAh/g이며, 카본의 이론 용량인 370mAh/g을 크게 초과하였다. 또한, 방전 시에도, 플레토부가 확인되지 않았다. 또한, 도 14에 나타내는 바와 같이, 비교예 1의 충방전 효율은 20%로 현저하게 낮았다. 이와 같이, Ge 함유 고체 전해질 재료와 카본계 부극 활물질을 조합하여 사용하고, 카본계 부극 활물질의 전위를 Ge 함유 고체 전해질 재료의 환원 전위 이하까지 낮추면, 정상적으로 전지로서 작동하지 않는 것이 확인되었다.

[0128] 도 15는, 도 12의 y축 확대도이며, 비교예 1에서 얻어진 평가용 전지의 충전 곡선이다. 또한, 카본의 이론 충전 곡선을 겹쳐 나타내고 있다. 도 15에 나타내는 바와 같이, 제조예 1에서 얻어진 Ge 함유 고체 전해질 재료는, 0.25V(vs Li/Li<sup>+</sup>) 이하의 전위에서, 전기량을 소비하는 부반응이 발생한다고 생각된다. 즉, Ge 함유 고체 전해질 재료에 전기량이 소비되고, 카본과 Li 이온의 전기 화학 반응은 진행되지 않았다고 생각된다.

[0129] 또한, 도 13에 나타내는 바와 같이, 비교예 2에서는, 충전 시에, Li 및 Sn의 합금화 전위(작동 전위)인 0.354V(vs Li/Li<sup>+</sup>) 부근에 플레토부를 관측하고, 방전 시에 0.614V(vs Li/Li<sup>+</sup>) 부근에 플레토부를 관측하였다. 또한, 도 14에 나타내는 바와 같이, 비교예 2의 충방전 효율은 41%로 낮았다.

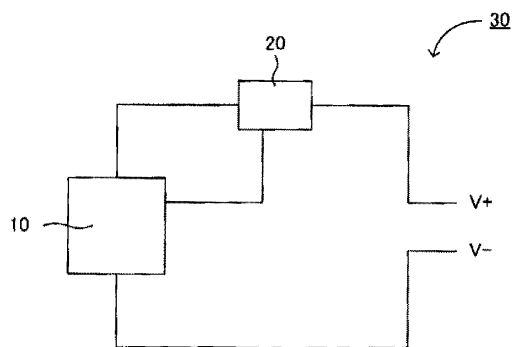
## 부호의 설명

[0130] 1 : 정극 활물질층

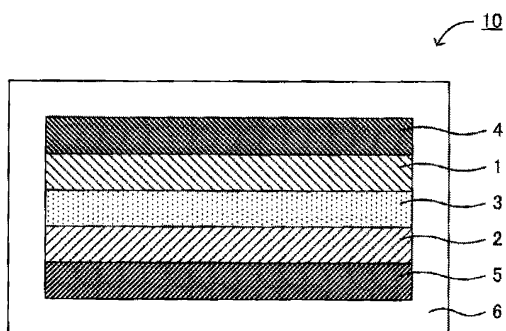
- 2 : 부극 활물질층
- 3 : 전해질층
- 4 : 정극 집전체
- 5 : 부극 집전체
- 6 : 전지 케이스
- 10 : 전지
- 11 : Ge 함유 고체 전해질 재료
- 12 : Si 함유 부극 활물질
- 20 : 제어 장치
- 30 : 전지 시스템

도면

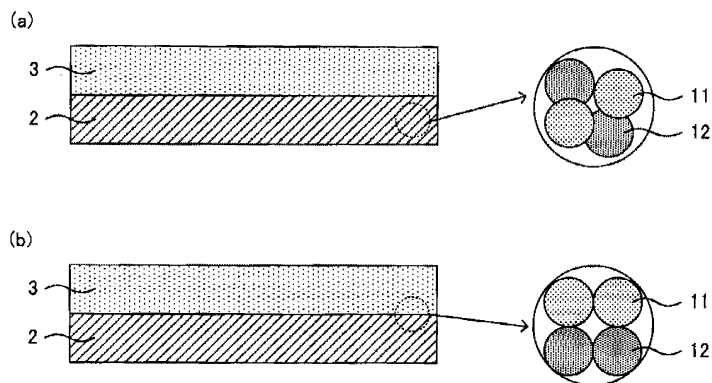
도면1



도면2

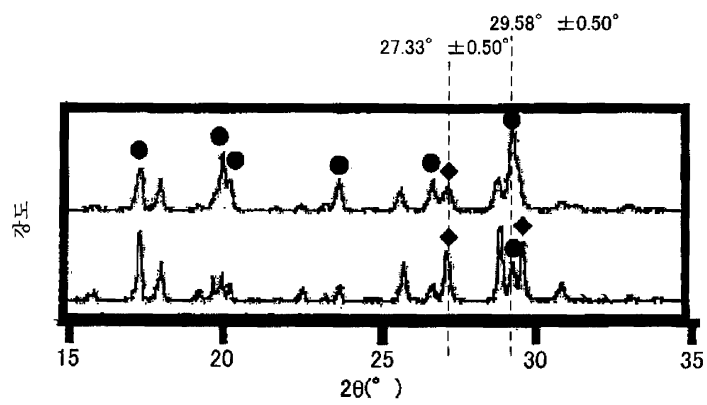


도면3

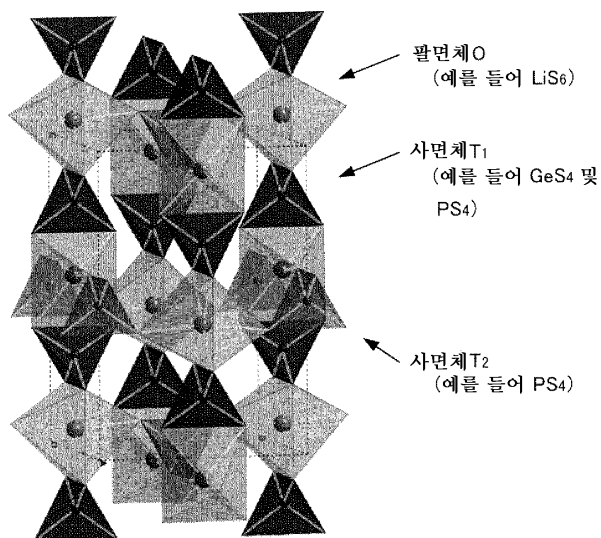


도면4

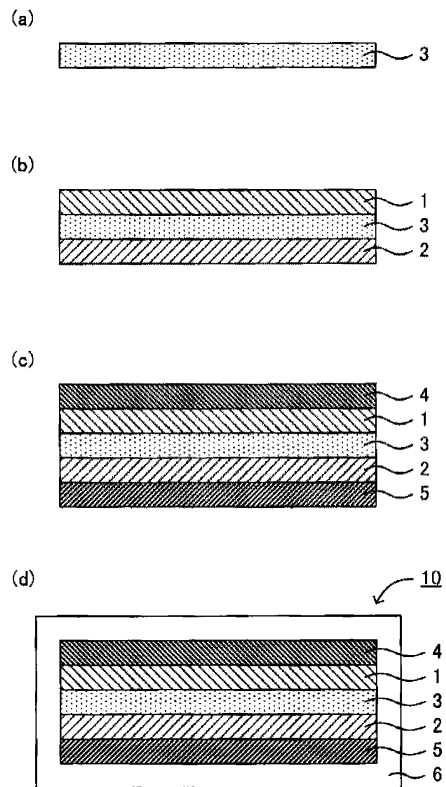
상단 : 이온 전도성이 높은 황화물 고체 전해질 재료 X  
하단 : 이온 전도성이 낮은 황화물 고체 전해질 재료 Y



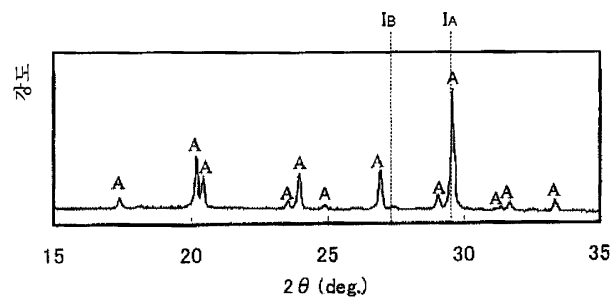
도면5



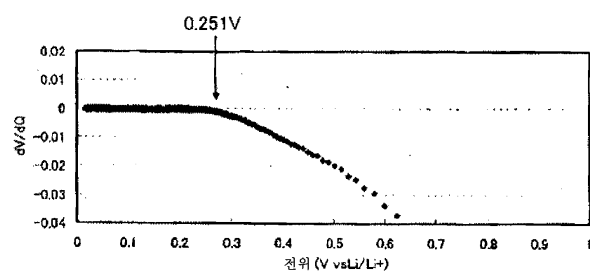
도면6



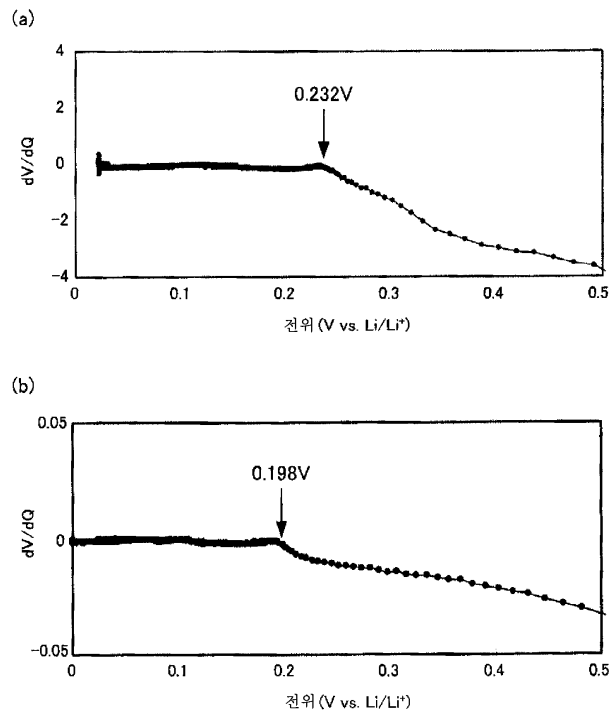
도면7



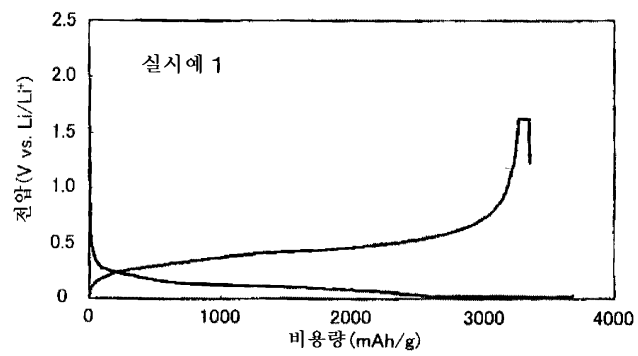
도면8



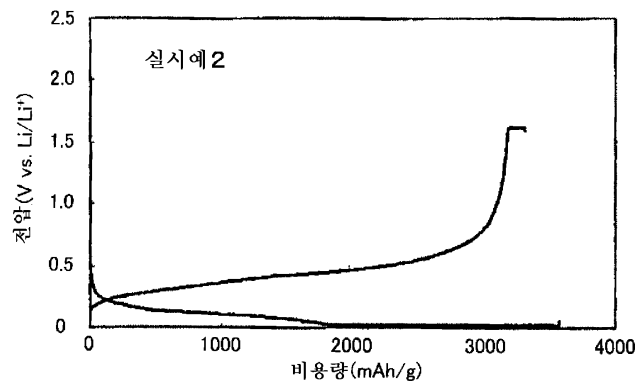
도면9



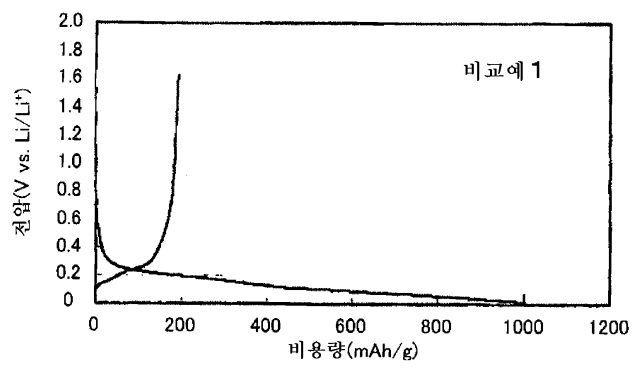
도면10



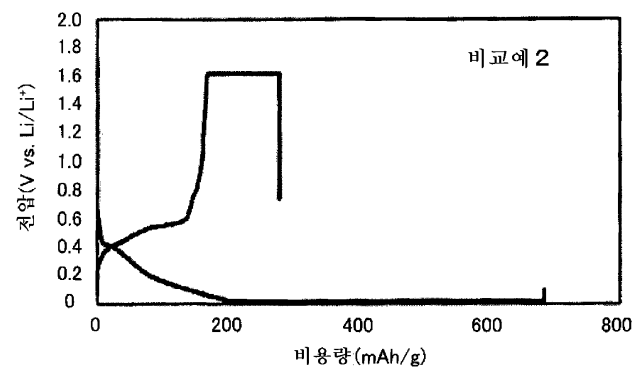
도면11



도면12

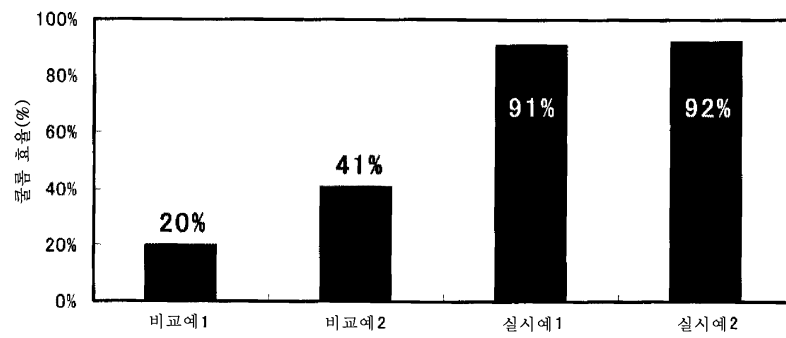


도면13





도면14



도면15

