



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0010296
(43) 공개일자 2016년01월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1397 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/1397 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0053140
(22) 출원일자 2015년04월15일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2014-147024 2014년07월17일 일본(JP)

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
야마다 타카노부
일본 가나가와켄 요코하마시 쓰루미구 스가사와쵸
2-7 주식회사 삼성요코하마연구소
마츠다 야스아키
일본 미에현 쓰시 크리마마치야쵸1577 국립대학법
인 미에대학
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

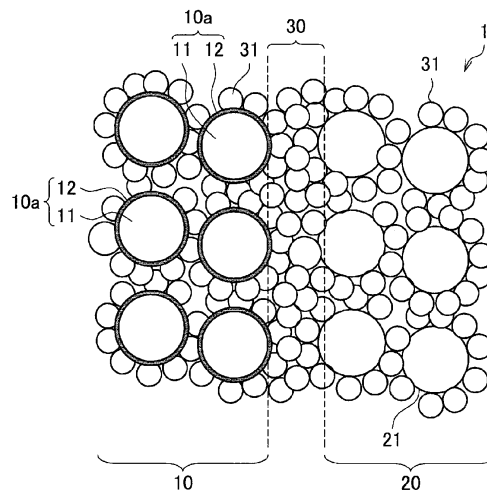
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 이차 전지의 양극 및 리튬 이온 이차 전지

(57) 요약

리튬 이온 이차 전지의 양극 및 리튬 이온 이차 전지가 제공된다. 상기 리튬 이온 이차 전지의 양극은, 양극 활물질 입자 및 양극 활물질 입자를 덮는 피복층을 구비하는 피복 입자 및 피복 입자에 접촉하는 황화물계 고체 전해질 입자를 구비하고, 피복층은 리튬과 산소 이외의 원소 중 양극 활물질 입자 중의 전이금속 원소보다 황화물계 고체 전해질 입자와의 반응성이 높은 반응성 원소를 포함하고, 피복층의 층 두께와 양극 활물질 입자의 직경의 비는 0.0010 ~ 0.25 이다. 상기 양극은 황화물계 고체 전해질을 포함하는 리튬 이온 이차 전지에서, 양극 활물질 입자와 황화물계 고체 전해질 입자의 계면에서의 반응을 더욱 억제할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

(72) 발명자

마츠이 마사키

일본 미에현 쓰시 크리마마치야쵸1577 국립대학법
인 미에대학

아이하라 유이치

일본 가나가와켄 요코하마시 쓰루미구 스가사와쵸
2-7 주식회사 삼성요코하마연구소

이마니시 노부유키

일본 미에현 쓰시 크리마마치야쵸1577 국립대학법
인 미에대학

명세서

청구범위

청구항 1

양극 활물질 입자 및 상기 양극 활물질 입자를 덮는 피복층을 포함하는 피복 입자 및 상기 피복 입자에 접촉하는 황화물계 고체 전해질 입자를 포함하고,

상기 피복층은 리튬과 산소 이외의 원소 중 상기 양극 활물질 입자 중의 전이금속 원소보다 상기 황화물계 고체 전해질 입자와의 반응성이 높은 고반응성 원소를 포함하고,

상기 피복층의 층 두께와 상기 양극 활물질 입자의 직경의 비는 0.0010 ~ 0.25인 리튬 이온 이차 전지의 양극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고반응성 원소의 황화물 표준 생성 엔탈피는 -80kJ/mol 보다 작은 리튬 이온 이차 전지의 양극.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 고반응성 원소의 황화물 표준 생성 엔탈피는 -80kJ/mol 보다 작은 리튬 이온 이차 전지의 양극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 피복 입자와 상기 황화물계 고체 전해질 입자를 1 : 1의 질량비로 혼합하여 가열하는 제1의 DSC 시험을 실시하는 한편, 상기 피복층으로 덮여 있지 않은 양극 활물질 입자와 상기 황화물계 고체 전해질 입자를 1 : 1의 질량비로 혼합하여 가열하는 제2의 DSC 시험을 실시한 경우, 상기 제1의 DSC 시험에서의 발열 반응의 개시 온도는 상기 제2의 DSC 시험에서의 발열 반응의 개시 온도보다 높은 리튬 이온 이차 전지의 양극.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제1의 DSC 시험에서의 발열 반응의 개시 온도는 250°C 보다 높은 리튬 이온 이차 전지의 양극.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제1의 DSC 시험에서의 발열량이 최대가 되는 온도는 330°C 보다 높은 리튬 이온 이차 전지의 양극.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고반응성 원소의 일부는 상기 양극 활물질 입자에 고용하고 있는 리튬 이온 이차 전지의 양극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고반응성 원소는 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti), 탄탈럼(Ta), 나트륨(Na), 칼륨(K), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 인듐(In), 몰리브덴(Mo), 란탄(La), 코발트(Co), 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인 리튬 이온 이차 전지의 양극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 고반응성 원소는 알루미늄(Al), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 마그네슘(Mg)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인 리튬 이온 이차 전지의 양극.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 황화물계 고체 전해질 입자는 인을 포함하는 리튬 이온 이차 전지의 양극.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되며, 황화물계 고체 전해질 입자를 포함하는 고체 전해질층;

을 포함하는 리튬 이온 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 이차 전지의 양극 및 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 이차 전지는 큰 충방전 용량, 높은 작동 전위, 우수한 충방전 사이클 특성을 가지고 있기 때문에 휴대 정보 단말기, 휴대용 전자 기기, 가정용 소형 전력 저장 장치, 모터를 동력원으로 하는 오토바이, 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차 등의 용도에 대한 수요가 증가하고 있다. 리튬 이온 전지는 전해질로서 유기 용매에 리튬염을 용해시킨 비수 전해액이 이용되고 있지만, 이러한 비수 전해액은 발화 용이성과 전해액 누설 등의 문제에서 안전성이 우려되고 있다. 따라서 최근 리튬 이온 전지의 안전성 향상을 목적으로 불연 재료인 무기 재료로 이루어지는 고체 전해질을 이용한 전고체 리튬 이온 이차 전지(이하 「전고체 이차 전지」라고도 함)의 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 전고체 이차 전지의 고체 전해질로는 황화물과 산화물 등을 사용할 수 있지만, 리튬 이온 전도성의 관점에서 황화물계 고체 전해질이 가장 기대하는 재료이다. 그런데, 황화물계 고체 전해질을 사용하는 경우에는 충전시 양극 활물질 입자와 고체 전해질 입자의 계면에서 반응이 일어나, 이 계면 저항 성분이 생성함으로써, 양극 활물질 입자와 고체 전해질 입자의 계면을 리튬 이온이 이동할 때의 저항(이하 「계면 저항」이라고도 함)이 증가하기 쉬워진다. 이 계면 저항의 증대로 인하여 리튬 이온 전도성이 저하되기 때문에, 리튬 이온 전지의 출력이 저하하는 문제가 있었다.

[0004] 이러한 문제에 대하여, LiCoO_2 (이하 「LCO」라고도 함) 등의 양극 활물질 입자의 표면을 다른 물질로 피복 처리하여 계면 저항을 감소시키는 것이 검토되고 있다.

[0005] 그러나, 양극 활물질 입자의 표면을 SiO_2 등의 산화물로 피복 처리하거나 양극층 및 고체 전해질층 사이에 완충층이나 중간층을 설치하는 것만으로는 양극 활물질 입자와 고체 전해질 입자의 계면에서의 반응을 억제하기에는 불충분하며, 한층 더 저항 성분의 저감이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기 현상을 감안하여 이루어진 것으로, 양극 활물질 입자와 황화물계 고체 전해질 입자의 계면에서의 반응을 더욱 억제할 수 있는 양극 및 이를 채용한 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 일 측면에 따르면,
- [0008] 양극 활물질 입자 및 양극 활물질 입자를 덮는 피복층을 구비하는 피복 입자; 및 피복 입자에 접촉하는 황화물계 고체 전해질 입자를 포함하고, 상기 피복층은 리튬과 산소 이외의 원소 중 양극 활물질 입자 중의 전이금속 원소보다 황화물계 고체 전해질 입자와의 반응성이 높은 고반응성 원소를 포함하고, 상기 피복층의 층 두께 및 양극 활물질 입자의 직경의 비(피복층의 층 두께를 양극 활물질 입자의 직경으로 나눈 값)는 0.0010 ~ 0.25 인 리튬 이온 이차 전지의 양극이 제공된다.
- [0009] 여기서, 상기 피복층의 층 두께 및 양극 활물질 입자의 직경의 비는 예를 들어 0.0016 ~ 0.1 일 수 있고, 더욱 구체적으로는 0.0016 ~ 0.01 일 수 있다.
- [0010] 상기 양극은, 피복층 중의 고반응성 원소가 황화물계 고체 전해질 입자 중의 황 원소와 우선적으로 반응하기 때문에, 양극 활물질 입자 중의 전이금속 원소와 황 원소의 반응(부반응)을 억제할 수 있다. 즉, 양극 활물질 입자와 황화물계 고체 전해질 입자의 계면에서의 반응을 더욱 억제할 수 있게 된다.
- [0011] 일 실시예에 따르면, 상기 고반응성 원소는 양극 활물질 입자 중의 전이금속 원소보다 황화물 표준 생성 엔탈피가 낮을 수 있다. 이에 의해, 양극 활물질 입자와 황화물계 고체 전해질 입자의 계면에서의 반응을 더욱 억제할 수 있다.
- [0012] 일 실시예에 따르면, 상기 고반응성 원소의 황화물 표준 생성 엔탈피는 -80kJ/mol 보다 작을 수 있다. 상기 범위에서, 양극 활물질 입자와 황화물계 고체 전해질 입자의 계면에서의 반응을 더욱 억제할 수 있다.
- [0013] 일 실시예에 따르면, 상기 피복 입자와 황화물계 고체 전해질 입자를 1 : 1의 질량비로 혼합하여 가열하는 제1의 DSC 시험을 실시하는 한편, 피복층으로 덮여 있지 않은 양극 활물질 입자와 황화물계 고체 전해질 입자를 1 : 1의 질량비로 혼합하여 가열하는 제2의 DSC 시험을 실시한 경우에, 제1의 DSC 시험에서의 발열 반응의 개시 온도는 제2의 DSC 시험에서의 발열 반응의 개시 온도보다 높을 수 있다. 이에 의해, 양극 활물질 입자와 황화물계 고체 전해질 입자의 계면에서의 반응을 더욱 억제할 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 따르면, 상기 제1의 DSC 시험에서의 발열 반응의 개시 온도는 250°C 보다 높을 수 있다. 상기 범위에서, 양극 활물질 입자와 황화물계 고체 전해질 입자의 계면에서의 반응을 더욱 억제할 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 따르면, 상기 제1의 DSC 시험에서의 발열량이 최대가 되는 온도는 330°C 보다 높을 수 있다. 상기 범위에서, 양극 활물질 입자와 황화물계 고체 전해질 입자의 계면에서의 반응을 더욱 억제할 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 따르면, 상기 고반응성 원소의 일부는 양극 활물질 입자에 고용하고 있을 수 있다. 이에 의해, 양극 활물질 입자와 황화물계 고체 전해질 입자의 계면에서의 반응을 더욱 억제할 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 따르면, 상기 고반응성 원소는 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti), 탄탈럼(Ta), 나트륨(Na), 칼륨(K), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 인듐(In), 몰리브덴(Mo), 란탄(La), 코발트(Co), 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다. 예를 들어, 상기 고반응성 원소는 알루미늄(Al), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 마그네슘(Mg)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다. 이에 의해, 양극 활물질 입자와 황화물계 고체 전해질 입자의 계면에서의 반응을 더욱 억제할 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 따르면, 상기 황화물계 고체 전해질 입자는 인(P)을 포함할 수 있다. 이에 의해, 양극 활물질 입자와 황화물계 고체 전해질 입자의 계면에서의 반응을 더욱 억제할 수 있다.
- [0019] 다른 측면에 따르면,
- [0020] 상술한 바와 같은 양극;
- [0021] 음극 활물질을 포함하는 음극; 및
- [0022] 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되며, 황화물계 고체 전해질 입자를 포함하는 고체 전해질층;
- [0023] 을 포함하는 리튬 이온 이차 전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0024] 일 측면에 따른 상기 양극은 황화물계의 고체 전해질을 가지는 리튬 이온 이차 전지에 있어서, 양극 활물질 입

자와 황화물계 고체 전해질 입자의 계면에서의 반응을 더욱 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 일 실시예에 따른 리튬 이온 이차 전지의 구성을 개략적으로 나타내는 설명도이다.
- 도 2는 양극 활물질 입자와 황화물계 고체 전해질 입자의 혼합물을 시차주사열량계(DSC) 측정을 하여 얻은 그래프이다.
- 도 3은 실시예 및 비교예의 임피던스 평가 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 통상적인 전고체형 리튬 이온 이차 전지에 있어서 계면 저항의 증대 상태를 나타내는 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하에서 첨부 도면을 참조하면서, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대해 상세하게 설명한다. 또한, 본 명세서 및 도면에서 실질적으로 동일한 기능 구성을 갖는 구성 요소에 대해서는 동일한 부호를 부여함으로써 중복 설명을 생략한다.

[0027] <1. 고체 전해질을 이용한 경우의 문제점>

- [0028] 먼저, 도 4를 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지에 대해 설명하기 전에, 고체 전해질을 이용한 경우의 문제점에 대해 설명한다. 도 4는 통상적인 리튬 이온 이차 전지(100)의 개략적인 구성을 나타내는 설명도이다.

- [0029] 리튬 이온 이차 전지(100)는 양극층(110), 음극층(120) 및 고체 전해질층(130)이 적층된 구조를 갖는다. 양극층(110)은 양극 활물질 입자(111)와 황화물계 고체 전해질 입자(131) (이하 「고체 전해질 입자(131)」라고도 함)를 혼합한 혼합 입자로 구성된다. 마찬가지로, 음극층(120)은 음극 활물질 입자(121)와 고체 전해질 입자(131)를 혼합한 혼합 입자로 구성된다. 고체 전해질층(130)은 양극층(110) 및 음극층(120) 사이에 설치된다. 고체 전해질층(130)은 고체 전해질 입자(131)로 구성된다.

- [0030] 황화물계 고체 전해질을 이용한 리튬 이온 이차 전지(100)는 양극 활물질 및 전해질이 고체이기 때문에, 전해질로서 유기 전해액을 이용한 경우보다 전해질이 양극 활물질의 내부에 침투하기 어렵고, 양극 활물질과 전해질과의 계면의 면적이 감소하기 쉽기 때문에, 리튬 이온 및 전자의 이동 경로를 충분히 확보하는 것이 곤란하다. 따라서, 도 4와 같이 양극 활물질 입자(111)와 황화물계 고체 전해질 입자(131)를 혼합한 혼합 입자로 양극층(110)을 구성하고, 음극 활물질 입자(121)와 황화물계 고체 전해질 입자(131)를 혼합한 혼합 입자로 음극층(120)을 구성하도록 하고 있다. 이를 통해 활물질과 고체 전해질의 계면의 면적을 증대시키고 있다.

- [0031] 그러나, 상술한 바와 같이, 충전시 양극 활물질 입자(111)와 고체 전해질 입자(131)의 계면에서 반응이 일어나 고저항층(150)이 형성된다. 구체적으로는, 고저항층(150)은 양극 활물질 입자(111)의 표면에 존재하는 전이금속 원소와 고체 전해질 입자(131)의 표면에 존재하는 황 원소가 반응하여 생성된다. 여기서, 「고저항층(150)」은 양극 활물질 입자(111)와 고체 전해질 입자(131)의 계면에 형성되는 저항 성분으로 이루어진 층이며, 양극 활물질 입자(111)의 내부나 황화물계 고체 전해질 입자(131)보다 리튬 이온이 이동할 때의 저항이 커지는 층을 의미한다. 따라서, 양극 활물질 입자(111)와 고체 전해질 입자(131)의 계면 저항이 증대하기 쉬워진다. 그리고, 양극 활물질 입자(111)와 고체 전해질 입자(131)의 계면의 면적을 증대시키면, 리튬 이온과 전자의 이동 경로를 확보할 수 있는 반면, 고저항층(150)이 형성되기 쉬워진다. 이 때문에, 양극 활물질 입자(111)에서 고체 전해질 입자(131)로의 리튬 이온의 이동이 고저항층(150)에 의해 저해된다. 그 결과, 리튬 이온 전도성이 저하되기 때문에, 리튬 이온 이차 전지(100)의 출력이 저하된다.

[0032] <2. 본 발명자에 의한 검토>

- [0033] 고저항층(150)은 양극 활물질 입자(111) 중의 리튬 이온과 고체 전해질 입자(131) 중의 리튬 이온의 화학포텐셜의 차이에 의해 생성되는 것으로 생각하고 있었다. 그러나, 지금까지 고저항층(150)의 생성을 충분히 억제할 수 있는 기술이 확립되어 있지 않았다.

- [0034] 이에 본 발명자는 고저항층(150)의 생성에 영향을 미치는 요인이 리튬 이온의 화학포텐셜 차이 이외에도 존재하는 것이 아닐까 생각하고, 각종 금속 황화물의 열역학적 데이터를 조사했다. 그 결과, 본 발명자는 양극 활물질 입자(111)에 포함된 금속 원소와 고체 전해질 입자(131)에 포함된 황 원소와의 반응성이 고저항층(150)의 생

성에 큰 영향을 미치는 것을 발견하였다.

[0035] 그리고, 본 발명자는 고체 전해질 입자(131)에 포함된 황 원소와의 반응성(이하 「고체 전해질 입자(131)와의 반응성」이라고도 함)이 양극 활물질 입자(111) 중의 전이금속 원소보다 높은 금속 원소(이하, 이러한 금속 원소를 「고반응성 원소」라고도 함)로 양극 활물질 입자(111)를 피복하여 고저항층 (150)의 생성이 크게 억제되는 것을 발견하였다.

[0036] 이 현상에 대해 본 발명자는 고반응성 원소가 양극 활물질 입자(111) 중의 전이금속 원소보다 고체 전해질 입자(131) 중의 황 원소와 우선적으로 반응하여, 전이금속 원소와 황 원소와의 반응이 억제된다고 생각하고 있다.

[0037] 또한, 본 발명자는 고체 전해질 입자(131)와의 반응성이 높은 금속 원소(즉, 고반응성 원소)와 낮은 금속 원소를 분류하는 지표에 대해 검토한 결과, 금속 원소의 황화물 표준 생성 엔탈피가 지표가 되는 것을 발견하였다. 즉, 본 발명자는 금속 원소의 황화물 표준 생성 엔탈피가 낮은 (음의 방향으로 큰) 만큼, 그 금속 원소와 황화물계 고체 전해질 입자(131)와의 반응성이 높은 것을 발견하였다.

[0038] 본 발명자는 상기 연구 결과에 따라, 본 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차 전지에 상도하기에 이르렀다. 도 1에서 보는 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차 전지(1)는 고반응성 원소를 포함하는 피복층(12)으로 양극 활물질 입자(11)를 덮는 것으로 고저항층의 생성을 억제할 수 있다. 이하, 본 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차 전지(1)에 대해 상세하게 설명한다.

[0039] <3. 리튬 이온 이차 전지의 구성>

[0040] 계속해서, 도 1을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차 전지의 구성에 대해 상세하게 설명한다. 도 1은 본 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차 전지(1)의 구성을 개략적으로 나타내는 설명도이다.

[0041] 도 1에서 보는 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차 전지(1)는 전고체형 리튬 이온 이차 전지이며, 양극층(10), 음극층(20), 양극층(10) 및 음극층(20) 사이에 설치되는 고체 전해질층(30)이 적층된 구조를 갖는다.

[0042] (2.1. 양극층(10))

[0043] 양극층(10)은 피복 입자(10a) 및 황화물계 고체 전해질 입자(31)(이하, 「고체 전해질 입자(31)」라고도 함)를 혼합한 혼합 입자를 포함한다. 피복 입자(10a)는 양극 활물질 입자(11)와, 양극 활물질 입자(11)의 표면을 덮는 피복층(12)을 포함한다. 따라서, 피복층(12)이 고체 전해질 입자(31)에 접촉한다. 상술한 바와 같이, 고체 전해질 입자(131)를 사용한 리튬 이온 이차 전지(100)는 양극 활물질 입자(111)와 고체 전해질 입자(131)의 계면에서의 반응에 의해 계면 저항이 상승하여 전지의 출력이 저하되는 문제가 있다. 그러나, 본 실시 형태에 따른 전고체형 리튬 이온 전지(1)에 의하면, 양극 활물질 입자(11)의 표면이 고반응성 원소를 포함하는 피복층(12)으로 피복됨으로써, 상기 피복층(12)이 고체 전해질 입자(31) 중의 황 원소와 양극 활물질 입자(11) 중의 전이금속 원소의 반응(부작용)을 방지할 수 있다. 따라서, 양극 활물질 입자(11)와 고체 전해질 입자(31)의 계면에서 저항 성분(고저항 층)이 생성되기 어려워진다.

[0044] 또한, 양극 활물질 입자(11)는 그 표면의 적어도 일부가 피복층(12)으로 피복되어 있으면 된다. 즉, 양극 활물질 입자(11)의 표면 전체가 피복층(12)으로 피복되어 있어도 되고, 양극 활물질 입자(11)의 표면이 부분적으로 피복층(12)로 피복되어 있어도 된다.

[0045] 또한, 양극 활물질 입자(11)의 입자 표면에 고반응성 원소를 포함하는 피복층(12)이 형성되어 있는 것은, 예를 들어, 양극 활물질 입자(11) 및 피복층(12)의 구조상의 차이로 인한 콘트라스트의 차이를 이용한 현미경 사진(전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)과 투과전자현미경(TEM) 이미지) 분석 등의 방법으로 확인할 수 있다. 이하, 양극층(10)에 포함된 양극 활물질 입자(11) 및 피복층(12)에 대해 상술한다.

[0046] (양극 활물질 입자(11))

[0047] 양극 활물질 입자(11)를 구성하는 양극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 흡장 및 방출할 수 있는 물질이라면 특별히 제한되지 않는다.

[0048] 예를 들어, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다);

$\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiIO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0049] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[0050] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0051] 양극 활물질로서, 구체적으로 예를 들면, 코발트산 리튬(LCO), 니켈산 리튬, 니켈 코발트산 리튬, 니켈 코발트 알루미늄산 리튬(이하 「NCA」라고 칭하는 경우도 있다), 니켈 코발트 망간산 리튬(이하 「NCM」라고 칭하는 경우도 있다), 망간산 리튬, 인산철 리튬, 황화 니켈, 황화 구리, 황, 산화철, 산화 바나듐 등을 들 수 있다. 이러한 양극 활물질은 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 함께 사용될 수도 있다.

[0052] 양극 활물질 입자(11)는 상기 언급한 양극 활물질의 예 가운데, 특히 층상 압연형 구조를 갖는 전이금속 산화물의 리튬염을 포함할 수 있다. 여기서 말하는 「층상」이란 얇은 시트상의 형상을 의미하고, 「압연형 구조」란 결정 구조의 일종인 염화나트륨형 구조이며, 양이온 및 음이온의 각각이 형성하는 면심 입방 격자가 서로 단위 격자의 모퉁이의 1/2만큼 어긋난 구조를 가리킨다. 이러한 층상 압연형 구조를 갖는 전이금속 산화물의 리튬염으로는, 예를 들어, $\text{Li}_{2-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) 또는 $\text{Li}_{2-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, 및 $x + y + z$ 가 1 이하)로 표시되는 3원계의 전이금속 산화물의 리튬염을 들 수 있다.

[0053] 이와 같이, 양극 활물질 입자(11)로서 상기 3원계의 전이금속 산화물의 리튬염을 이용함으로써 에너지 밀도 및 열안정성이 우수한 전고체형 리튬 이온 전지를 얻을 수 있다. 또한, NCA나 NCM 등의 3원계의 전이금속 산화물의 리튬염 입자(1차 입자의 응집체로서 존재)는, 예를 들어, LCO 등의 입자보다 입경이 작고, 비표면적이 크다(약 10 배). 따라서, 양극 활물질 입자(11)와 고체 전해질 입자(31)의 접촉 면적이 커져 리튬 이온 전도성이 향상하기 때문에 전지의 출력이 상승한다. 또한, 양극 활물질 입자(11)의 구성 원소로서 Ni를 포함하여 리튬 이온 이차 전지(1)의 용량 밀도를 상승시키고, 또한 충전 상태에서의 금속 용출이 적기 때문에 충전 상태에서의 리튬 이온 이차 전지(1)의 장기 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

[0054] **(피복층(12))**

[0055] 피복층(12)은 상술한 바와 같이, 고반응성 원소를 포함하는 층이다. 상기 피복층(12)은 고반응성 원소만으로 구성될 수 있다. 고반응성 원소는 리튬과 산소 이외의 원소 중, 양극 활물질 입자(11) 중의 전이금속 원소보다 고체 전해질 입자(31) 중의 황 원소와의 반응성(이하 단지 「고체 전해질 입자(31)와의 반응성」이라고도 함)이

높은 원소이다. 보다 구체적으로는, 고반응성 원소는 리튬과 산소 이외의 원소 중, 양극 활물질 입자(11) 중의 전이금속 원소보다 황화물 표준 생성 엔탈피가 낮은 원소이다. 양극 활물질 입자(11)가 여러 종류의 전이금속 원소를 포함하는 경우, 고반응성 원소는 양극 활물질 입자(11)에 포함된 모든 전이금속 원소(양극 활물질 입자(11)에 고반응성 원소가 포함된 경우, 고반응성 원소를 제외함)보다 황화물 표준 생성 엔탈피가 낮다. 또한, 고반응성 원소로부터 여러 종류의 황화물이 생성 가능한 경우, 모든 황화물의 표준 생성 엔탈피가 위의 조건을 만족하는 것이 바람직하다. 또한, 여러 종류의 고반응성 원소가 피복층(12)에 포함될 수 있다.

[0056]

구체적으로는, 고반응성 원소의 황화물 표준 생성 엔탈피 값은 -80.0kJ/mol 이하일 수 있고, 구체적으로는 -250kJ/mol 일 수 있다. 고반응성 원소의 황화물 표준 생성 엔탈피 값이 이 범위 내의 값이 되는 경우에 고저항층의 생성이 보다 확실하게 억제될 수 있다. 또한, 상술한 바와 같이 고반응성 원소는 양극 활물질 입자(11)에 포함된 모든 전이금속 원소보다 황화물 표준 생성 엔탈피가 낮은 것을 요한다. 따라서, 고반응성 원소의 황화물 표준 생성 엔탈피는 이 조건을 충족하면서, 상기 수치 범위 내의 값인 것이 바람직하다.

[0057]

이러한 피복층(12)으로 양극 활물질 입자(11)를 피복함으로써, 양극 활물질 입자(11)와 황화물 고체 전해질 입자(31)와의 반응이 억제된다. 상기 반응이 억제되는 것은, 예를 들어 다음에 설명하는 DSC 시험을 통해 확인할 수 있다. 말하자면, 금속 원소가 고반응성 원소인지 아닌지를 다음의 DSC 시험의 결과에 따라 판정할 수 있다.

[0058]

구체적으로는, 피복 입자(10a)와 고체 전해질 입자(31)를 1 : 1의 질량비로 혼합하여 가열하는 제1의 DSC 시험을 한다. 마찬가지로, 피복층(12)으로 코팅되지 않은 양극 활물질 입자(11)와 황화물계 고체 전해질 입자(31)를 1 : 1의 질량비로 혼합하여 가열하는 제2의 DSC 시험을 한다. 이 결과, 제1의 DSC에서의 발열 반응의 개시 온도는 제2의 DSC 시험에서의 발열 반응의 개시 온도보다 높아진다.

[0059]

즉, 상기 발열 반응은 양극 활물질 입자(11)의 전이금속 원소와 고체 전해질 입자(31) 중의 황 원소와의 반응, 즉 부작용이다. 따라서, 이 발열 반응의 개시 온도가 높을수록 부작용이 일어나기 어렵게 된다고 할 수 있다. 제1의 DSC 시험에서의 발열 반응의 개시 온도는 250°C 보다 높을 수 있다. 발열 반응의 개시 온도가 이 범위 내의 값이 되는 경우에 고저항층의 생성이 보다 확실하게 억제될 수 있다.

[0060]

또한, 제1의 DSC 시험에서의 발열량(발열 반응의 발열량)이 최대가 되는 온도, 소위 발열 반응의 피크 온도는 330°C 보다 높을 수 있고, 구체적으로는 350°C 보다 높을 수 있다. 발열 반응의 피크 온도가 이 범위 내의 값이 되는 경우에 고저항층의 생성이 보다 확실하게 억제될 수 있다. 표 1은 고반응성 원소의 예, 고반응성 원소의 황화물, 및 황화물 표준 생성 엔탈피를 나타낸다. 참고로, 니켈 원소의 황화물 표준 생성 엔탈피는 -53kJ/mol 이다. 따라서, 표 1에 열거한 원소는 모두 니켈 원소보다 고체 전해질 입자(31)와의 반응성이 높다.

표 1

[0061]

고반응성 원소	황화물	황화물 표준 생성 엔탈피 (kJ/mol)
Al	Al_2S_3	-724
Mg	MaS	-346
Zr	ZrS	-566
Ti	TiS	-407
Ta	TaS_2	-464
Na	Na_2S	-364.8
K	K_2S	-380.7
Ca	CaS	-482
Sr	SrS	-472
Ba	BaS	-460
In	In_2S_3	-427
Mo	MoS_2	-276
	Mo_2S_3	-407
La	La_2S_3	-1209
Co	CoS	-82.8
	Co_2S_3	-147.2

Mn	MnS	-214.2
----	-----	--------

[0062] 피복층(12)은 양극 활물질 입자(11)의 직경에 대해 너무 두꺼워도 너무 얇아도 효과를 발휘하지 못한다. 피복층(12)의 층 두께와 양극 활물질 입자(11)의 직경(1차 입자의 구 상당 지름)의 비율(이하 「직경층두께비」라고도 함)은 0.0010 ~ 0.25 일 수 있다. 구체적으로는 0.0016 ~ 0.1 일 수 있다. 보다 구체적으로는 0.0016 ~ 0.01 일 수 있다. 또한, 직경층두께비는, 예를 들어, 피복층(12)의 층 두께의 산술평균값을 양극 활물질 입자(11)의 D50 (중앙값 직경)으로 나누면 얻을 수 있다. 층 두께의 산술평균값은 다음과 같이 산출된다. 즉, 피복 입자(10a)를 일부 샘플링한다. 그리고, 샘플링된 피복 입자(10a)마다 피복층(12)의 층 두께를 산출한다. 구체적으로는, 피복층(12) 상에 어떤 측정점을 설정하고, 이 측정 지점에서의 층 두께를 측정한다. 그리고, 각 측정점에서의 층 두께를 산술평균하여 피복층(12)의 층 두께를 측정한다. 그리고, 피복 입자(10a)마다 측정된 층 두께를 산술평균하여 피복층(12)의 층 두께의 산술평균값을 산출(측정)한다. 후술하는 실시예에서는 이 방법에 의해 층 두께의 산술평균값을 측정하였다. 또한, 각 측정점에서의 층 두께는 전계방출형 주사전자현미경(예를 들어, 주식회사 히타치 하이테크놀로지 제 S-4800)에 의한 피복 입자(10a)의 단면 관찰 및 에너지분산형 X선 분석(예를 들어, 주식회사 호리바 제작소 제 EMAX ENERGY E-350)에 의한 원소 분석 결과에 기초하여 측정 가능하다. 또한, 양극 활물질 입자(11)의 D50은 레이저회절·산란식 입자크기분포 측정장치(예를 들어, 닛키소 주식회사 마이크로트랙 MT-3000II)에 의해 측정 가능하다.

[0063] 또한, 고반응성 원소의 일부는 양극 활물질 입자(11) 내에 고용하고 있을 수 있다. 즉, 고반응성 원소는 양극 활물질 입자(11)의 구성 원소일 수 있다. 그러나, 고반응성 원소의 피복층(12) 중의 농도는 양극 활물질 입자(11) 중의 농도보다 크다. 또한, 고반응성 원소가 양극 활물질 입자(11) 내에 고용하고 있는지, 및 고반응성 원소의 농도는 X선 광전자 분광 분석(XPS) 또는 이차이온질량분석(SIMS)에 의해 측정 가능하다. 고반응성 원소가 양극 활물질 입자(11) 내에 고용하고 있는 경우, 피복 입자(10a)는 피복 입자(10a)의 표면부터 순서대로 피복층(12), 고반응성 원소가 양극 활물질에 고용한 층, 양극 활물질로 이루어진 층(입자)으로 구성된다. 따라서, 황화물과의 반응성이 높은 원소를 표면층에 고농도로 배치할 수 있다.

[0064] 이와 같이, 고반응성 원소는 양극 활물질 입자(11) 내에 고용하고 있을 수 있지만, 반드시 양극 활물질 입자(11)의 표면에 편재하고 있을 필요가 있다. 전고체형 리튬 이온 이차 전지(1)에서는, 전해질은 고체, 즉 전해질 입자(31)이기 때문에 양극 활물질 입자(11) 내에 침입하지 않는다. 따라서, 전해질 입자(31)와 양극 활물질 입자(11)의 부반응은, 고체 전해질 입자(31)와 양극 활물질 입자(11)의 계면, 즉 양극 활물질 입자(11)의 표면에서 일어난다. 따라서, 양극 활물질 입자(11)의 표면을 관리할 필요가 있다. 따라서, 고반응성 원소는 양극 활물질 입자(11) 내에 고용하고 있는 경우, 양극 활물질 입자(11)의 표면에 고반응성 원소를 편재한다(구체적으로는 양극 활물질 입자(11)의 표면을 고반응성 원소로 덮는다).

[0065] **(기타 첨가제)**

[0066] 양극층(10)은 피복 입자(10a) 이외에, 예를 들면, 도전제, 결합제, 전해질, 필러, 분산제, 이온도전제 등의 첨가제가 적절히 선택되어 함유되어 있을 수 있다.

[0067] 상기 도전제로는, 예를 들면 흑연, 카본블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 금속분 등을 들 수 있으며, 상기 결합제로는, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리에틸렌 등을 들 수 있다. 상기 전해질로는, 후술하는 황화물계 고체 전해질 등을 들 수 있다. 또한, 상기 필러, 분산제, 이온도전제 등으로는 통상 리튬 이온 전지의 전극에 사용되는 공지의 물질을 사용할 수 있다.

[0068] **(2.2. 음극층(20))**

[0069] **(음극 활물질 입자(21))**

[0070] 본 실시 형태에 따른 음극층(20)에 포함되는 음극 활물질 입자(21)로는 리튬과 합금화 또는 리튬의 가역적인 흡장 및 방출이 가능한 물질이라면 특별히 제한되지 않는다.

[0071] 음극 활물질 입자(21)로는 예를 들어, 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0072] 상기 리튬과 합금 가능한 금속은 예를 들어, Si, Sn, Al, In, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님),

Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 동일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0073] 상기 전이금속 산화물은 예를 들어, 텅스텐 산화물, 몰리브데넘 산화물, 티탄 산화물, 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 동일 수 있다.

[0074] 상기 비전이금속 산화물은 예를 들어, SnO_2 , $\text{SiO}_x(0 < x < 2)$ 동일 수 있다.

[0075] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질은 예를 들어 Si, SiO_2 , Si-Y 합금, Sn, SnO_2 , Sn-Y 합금 (여기서, 상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 11족 원소, 12족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 동일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0076] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 탄소계 재료로는 천연 흑연, 인조 흑연, 흑연 탄소섬유, 수지소성탄소, 열분해 기상 성장 탄소, 코크스, 메조카본마이크로비즈(MCMB), 푸르푸릴 알코올 수지 소성 탄소, 폴리아센, 피치계 탄소 섬유, 기상 성장 탄소섬유, 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이즈 피치(mesophase pitch) 탄화물 등을 사용할 수 있다. 이들은 음극 활물질(20)로서 단독으로 이용하거나, 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다.

[0077] 상기 탄소계 재료는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형, 섬유형, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0078] 이러한 음극 활물질 입자(21)는 단독으로 이용될 수도 있고, 2 종 이상이 함께 사용될 수도 있다.

[0079] **(기타 첨가제)**

[0080] 또한, 음극층(20)은 음극 활물질 입자(21)의 입자 이외에, 예를 들면, 도전제, 결합제, 전해질, 필러, 분산제, 이온도전제 등의 첨가제가 적절히 선택되어 함유되어 있을 수 있다. 이러한 구체적인 예는 상술한 양극층(10)과 같은 물질을 들 수 있다.

[0081] **(2.3 고체 전해질층(30))**

[0082] 본 실시 형태에 따른 고체 전해질층(30)은 고체 전해질 입자(31)를 포함한다. 고체 전해질 입자(31)는 황화물계 고체 전해질 입자이면 특별히 제한되지 않는다. 고체 전해질 입자(31)는 Li, P 및 S를 적어도 포함하는 황화물계 고체 전해질 입자일 수 있다. 이 황화물계 고체 전해질은 리튬 이온 전도도가 다른 무기 화합물보다 높은 것으로 알려져 있으며, Li_2S 와 P_2S_5 외에 SiS_2 , GeS_2 , B_2S_3 등의 황화물을 포함할 수 있다. 또한, 고체 전해질 입자(31)에는 적절히 Li_3PO_4 이나 할로젠, 할로젠 화합물 등이 첨가되어 있을 수 있다.

[0083] **(3. 리튬 이온 전지의 제조 방법)**

[0084] 이상, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차 전지(1)의 구성에 대해 상세하게 설명했지만, 계속해서, 상술한 구성을 가지는 리튬 이온 이차 전지(1)의 제조 방법에 대하여 설명한다. 리튬 이온 이차 전지(1)는 양극층(10), 음극층(20) 및 고체 전해질층(30)을 제작한 후에, 이러한 각 층을 적층함으로써 제조할 수 있다. 이하, 각 공정에 대하여 상세히 설명한다.

[0085] **(3.1 피복 입자(10a)의 제조)**

[0086] 첫째, 피복 입자 (10a)의 제조 방법을 설명한다. 이 예에서는, 이른바 공침법에 의해 피복 입자(10a)를 제조한다. 물론, 피복 입자 (10a)의 제조 방법은 이 예에 한정되지 않고, 양극 활물질 입자에 고반응성 원소를 피복할 수 있는 방법이면 어떤 방법이라도 좋다.

[0087] 첫째, 고반응성 원소의 질산염 수용액에 우레아 수용액을 첨가하고, 다시 이 용액에 양극 활물질의 원료가 되는 전이금속 수산화물을 분산시킨다.

[0088] 이어서, 전이금속 분산액을 질소 분위기 하에서 100°C 로 유지하여 요소를 분해시킨다. 이로 인해, 전이금속 분산액 중의 pH가 상승하기 때문에, 전이금속 산화물 입자 표면에 고반응성 원소의 수산화물이 석출한다.

[0089] 얻어진 시료를 건조하고, 그 후 시료를 수산화리튬 분말과 혼합한다. 이어서, 혼합물을 대기 중에서 소성한다. 소성 온도는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 1000℃ 정도면 된다. 이상의 공정에 의해 피복 입자(10a)를 제조한다. 여기서, 피복층(12)의 층 두께는 고반응성 원소의 질산염 수용액의 농도를 고정하여, 해당 질산 수용액에 투입하는 전이금속 산화물의 질량 및 반응 시간 중 적어도 하나를 조정하거나 또는 소성 시간을 조정함으로써 조정된다. 전이금속 산화물의 질량 및 반응 시간 중 적어도 하나와 소성 시간 모두를 조정해도 좋다. 또한, 소성에 의해 피복층(10a) 중의 고반응성 원소의 일부가 양극 활물질 입자 (11) 내에 고용하는 경우가 있다. 소성 온도가 높을수록, 또한 소성 시간이 길수록, 많은 고반응성 원소가 양극 활물질 입자(11) 내에 고용한다. 그러나, 이 제조 방법은, 피복층(12)은 고반응성 원소만으로 구성되므로, 피복층(12)의 고반응성 원소의 농도는 양극 활물질 입자(11)의 고반응성 원소의 농도보다 높다.

[0090] **(3.2 고체 전해질 입자(31)의 제조)**

[0091] 고체 전해질 입자(31)의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고 통상의 방법이 임의로 적용 가능하다. 예를 들면, 고체 전해질 입자(31)는 용융급냉법이나 기계적 밀링법(MM법)에 의해 제조 가능하다. 이하, 고체 전해질 입자(31)의 제조 방법의 일례로서 Li_2S 와 P_2S_5 를 포함하는 고체 전해질 입자(31)의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0092] 용융급냉법에 의한 경우에는, Li_2S 와 P_2S_5 를 소정량 혼합하여 펠렛 형태로 한 것을 진공 상태에서 소정의 반응 온도에서 반응시킨 후 급냉함으로써, 황화물계 고체 전해질을 얻을 수 있다. 이 때의 반응 온도는 예를 들어 400℃ ~ 1000℃, 보다 구체적으로는 800℃ ~ 900℃일 수 있다. 또한, 반응 시간은 예를 들어 0.1시간 ~ 12시간, 보다 구체적으로는 1 ~ 12 시간일 수 있다. 또한, 상기 반응물의 급냉 온도는 보통 10℃ 이하, 구체적으로는 0℃ 이하일 수 있으며, 그 냉각 속도는 보통 1 ~ 10000 K/sec 정도, 구체적으로는 1 ~ 1000 K/sec일 수 있다.

[0093] MM법에 의한 경우에는, Li_2S 와 P_2S_5 를 소정량 혼합하여 기계적 밀링법으로 소정 시간 반응시킴으로써, 황화물계 고체 전해질을 얻을 수 있다. 상기 원료를 이용한 기계적 밀링법은 실온에서 반응을 실시할 수 있다는 이점이 있다. MM법에 의하면, 실온에서 고체 전해질을 제조할 수 있기 때문에, 원료의 열분해가 일어나지 않고, 투입된 성분의 고체 전해질을 얻을 수 있다. MM법의 회전 속도 및 회전 시간은 특별히 한정되지 않지만, 회전 속도가 빠를수록 고체 전해질의 생성 속도가 빨라지고, 회전 시간이 길수록 고체 전해질로의 원료의 전환율이 높아질 수 있다.

[0094] 그 후, 얻어진 고체 전해질을 소정의 온도에서 열처리한 후에 분쇄하여 고체 전해질 입자(31)로 한다. Li_2S 와 P_2S_5 를 포함하는 황화물의 혼합비는 몰비로 통상 50 : 50 ~ 80 : 20, 구체적으로는 60 : 40 ~ 75 : 25 이다.

[0095] **(3.3. 양극층(10)의 제조)**

[0096] 피복 입자(10a), 고체 전해질 입자(31) 및 각종 첨가제와의 혼합물을 용매에 첨가하여 슬러리 또는 페이스트상의 양극합제를 제조한다. 여기서, 용매는 양극합제의 제조에 사용할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않지만, 비극성 용매가 특히 바람직하다. 비극성 용매는 고체 전해질 입자(31)와 반응하기 어렵기 때문이다. 이어서, 얻어진 양극합제를 닥터 블레이드 등을 이용하여 집전체에 도포하고 건조한다. 이어서, 집전체 및 양극합제층을 압연롤 등으로 압밀화하여 양극층(10)을 얻는다.

[0097] 이 때 사용할 수 있는 집전체로는, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 티타늄, 알루미늄, 또는 이들의 합금 등으로 이루어지는 판상체나 박상체 등을 들 수 있다. 또한, 집전체를 이용하지 않고, 양극합제를 펠렛 형태로 압밀화 성형하고 양극층(10)으로 해도 된다.

[0098] **(3.4. 음극층(20)의 제조)**

[0099] 음극층(20)의 제조 방법은 다음과 같다. 예를 들어, 상기 음극 활물질 입자(21), 고체 전해질 입자(31) 및 각종 첨가제와의 혼합물을 용매에 첨가하여 슬러리 또는 페이스트상의 음극합제를 제조한다. 여기서, 용매는 음극합제의 제조에 사용할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않지만, 비극성 용매가 특히 사용될 수 있다. 비극성 용매는 고체 전해질 입자(31)와의 반응이 어렵기 때문이다. 이어서, 얻어진 음극합제를 닥터 블레이드 등을 이용하여 집전체에 도포하고 건조한다. 이어서, 집전체 및 음극합제층을 압연롤 등으로 압밀화하여 음극층(20)을 얻는다.

[0100] 이 때 사용할 수 있는 집전체로는, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 니켈 또는 이들의 합금 등으로 이루어지는 판상체나 박상체 등을 들 수 있다. 또한, 집전체를 이용하지 않고 상기 음극 활물질 입자(21)와 각종 첨가

제와의 혼합물을 펠렛 형태로 압밀화 성형하여 음극층(20)으로 할 수 있다. 또한, 음극 활물질 입자(21)로서 금속 또는 그 합금을 사용하는 경우, 금속 시트(호일)을 그대로 사용해도 된다.

[0101] (3.5. 고체 전해질층(30)의 제작)

[0102] 고체 전해질층(30)의 제조 방법은 다음과 같다. 고체 전해질 입자(31)를 예를 들어, 블라스트법, 에어로졸 증착법, 콜드 스프레이법, 스퍼터링법, 기상성장법(CVD), 용사법 등의 공지의 제막 방법을 사용하여 제막함으로써 고체 전해질층(30)을 제조할 수 있다. 또한, 고체 전해질 입자(31)와 용매와 바인더(결착제와 고분자 화합물 등)를 혼합한 용액을 도포한 후, 용매를 제거하고 제막화하는 방법을 이용해도 좋다. 또한, 고체 전해질 입자(31) 자체나 고체 전해질 입자(31)와 바인더(결착제나 고분자 화합물 등)나 지지체(고체 전해질층(30)의 강도를 보강시키고, 고체 전해질 입자(31) 자체의 단락을 방지하기 위한 재료 및 화합물 등)를 혼합한 전해질을 프레스하여 제막할 수 있다.

[0103] (3.6. 각 층의 적층)

[0104] 이상과 같이하여 얻어진 양극층(10), 고체 전해질층(30) 및 음극층(20)을 이 순서로 적층하고 프레스 등을 함으로써, 본 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차 전지(1)를 제조 할 수 있다.

[0105] [실시예]

[0106] 다음으로, 본 실시 형태의 실시예에 대하여 설명한다. 물론, 본 발명은 다음의 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[0107] (1. 피복 입자의 제조예 1)

[0108] 피복 입자의 제조예 1에서는 다음 공정으로 코팅 입자(10a)를 제조하였다. 0.15mol/L 질산 알루미늄 수용액 100ml에 0.16mol/L 우레아 용액 100ml를 첨가하였다. 이어서, 이 수용액에 활물질의 원료가 되는 전이금속 수산화물($(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})_{1/3}(\text{OH})_2$) 60g을 분산시켰다.

[0109] 이어서, 이 분산액을 질소 분위기 하에서 100℃로 유지한다. 이에 의해 우레아를 분해시켰다. 이 결과, 분산액 중의 pH가 상승하고, 전이금속 수산화물 입자 표면에 수산화알루미늄이 석출했다.

[0110] 얻어진 시료를 건조한 후 수산화리튬 분말과 혼합하고, 대기중 1000℃에서 10시간 소성하였다. 이에 의해 제조예 1에 따른 피복 입자(10a) (이하 「피복 입자(10a-1)」이라고도 함)을 얻었다. 피복 입자(10a-1)의 양극 활물질 입자(11)는 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM333)로 구성되고, 피복 입자(10a-1)의 피복층(12)은 알루미늄으로 구성된다.

[0111] 닛키소 주식회사 마이크로 트랙 MT-3000II을 이용하여 양극 활물질 입자(11)의 D50 (중앙값 직경)를 측정한 결과, 5.0 μm 였다. 또한, 피복 입자(10a)의 층 두께의 산술평균치를 상술한 방법에 의해 측정한 결과, 8.0nm였다. 여기서, 각 측정점에서의 층 두께는 전계방출형 주사전자현미경(주식회사 히타치 하이테크놀로지 제 S-4800)에 의한 피복 입자(10a)의 단면 관찰 및 에너지분산형 X선 분석(주식회사 호리바 제작소 제 EMAX ENERGY E-350)에 의한 원소 분석 결과에 기초하여 측정하였다. 따라서, 직경층두께비는 0.0016이었다. 또한, 피복층(12)의 일부가 양극 활물질 입자(11)에 고용하고 있는지를 XPS로 확인하였다.

[0112] (2. 피복 입자의 제조예 2)

[0113] 피복 입자의 제조예 1에서 전이금속 수산화물의 사용량을 10g으로 한 나머지는 피복 입자의 제조예 1과 동일한 처리를 실시함으로써, 제조예 2에 따른 피복 입자(10a) (이하 「피복 입자(10a-2)」라고도 함)를 제조하였다. 또한, 피복 입자(10a-2)의 직경층두께비를 제조예 1과 동일하게 측정한 결과 0.01이었다.

[0114] (3. 피복 입자의 제조예 3)

[0115] 피복 입자의 제조예 1에서 전이금속 수산화물의 사용량을 2.5g으로 한 나머지는 피복 입자의 제조예 1과 동일하게 처리함으로써, 제조예 3에 따른 피복 입자(10a) (이하 「피복 입자(10a-3)」라고도 함)를 제조하였다. 또한, 직경층두께비를 제조예 1과 동일하게 측정한 결과 0.10이었다.

[0116] (4. 피복 입자의 제조예 4)

[0117] 피복 입자의 제조예 1에서 전이금속 수산화물의 사용량을 2.5g으로 하고, 소성 시간을 24시간으로 한 나머지는 피복 입자의 제조예 1과 동일하게 처리함으로써, 제조예 4에 따른 피복 입자(10a) (이하 「피복 입자(10a-4)」

라고도 함)를 제조하였다. 또한, 직경충두께비를 제조예 1과 동일하게 측정한 결과 0.25이었다.

(5. 피복 입자의 제조예 5)

피복 입자의 제조예 1에서 전이금속 수산화물의 사용량을 80g으로 한 나머지는 피복 입자의 제조예 1과 동일하게 처리함으로써, 제조예 5에 따른 피복 입자(10a) (이하 「피복 입자(10a-5)」라고도 함)를 제조하였다. 또한, 직경충두께비를 제조예 1과 동일하게 측정한 결과 0.0010이었다.

(6. 피복 입자의 제조예 6)

0.15mol/L 질산 알루미늄 용액을 질산 알루미늄 및 질산 마그네슘이 모두 0.075mol/L으로 용해된 혼합 용액으로 하고, 전이금속 수산화물의 사용량을 10g으로 한 나머지는 피복 입자의 제조예 1과 동일하게 처리함으로써, 제조예 6에 따른 피복 입자(10a) (이하 「피복 입자(10a-6)」라고도 함)를 제조하였다. 피복 입자의 제조예 6의 피복층(12)은 알루미늄과 마그네슘만으로 구성된다. 피복층(12)을 구성하는 알루미늄과 마그네슘의 몰비는 1 : 1이다. 직경충두께비를 제조예 1과 동일하게 측정한 결과 0.010이었다.

(7. 피복 입자의 제조예 7)

피복 입자의 제조예 1에 있어서, 0.15mol/L 질산 알루미늄 수용액을 0.15mol/L 질산 코발트 수용액으로 변경하고, 전이금속 수산화물을 수산화니켈로 변경하고, 전이금속 수산화물의 사용량을 10g으로 한 나머지는 피복 입자의 제조예 1과 동일하게 처리함으로써, 제조예 7에 따른 피복 입자(10a) (이하 「피복 입자(10a-7)」라고도 함)를 제조하였다. 양극 활물질 입자(11)는 니켈산 리튬으로 구성되고, 피복층(12)은 코발트로 구성된다. 직경충두께비를 제조예 1과 동일하게 측정한 결과 0.009이었다.

(8. 피복 입자의 제조예 8)

피복 입자의 제조예 1에서 전이금속 수산화물의 사용량을 100g으로 하고, 소성 시간을 2시간으로 한 나머지는 피복 입자의 제조예 1과 동일하게 처리함으로써, 제조예 8에 따른 피복 입자(10a) (이하 「피복 입자(10a-8)」라고도 함)를 제조하였다. 또한, 직경충두께비를 제조예 1과 동일하게 측정한 결과 0.0010보다 작은 값이었다.

(9. 피복 입자의 제조예 9)

피복 입자의 제조예 1에서 전이금속 수산화물의 사용량을 2.5g으로 하고, 소성 시간을 50 시간으로 한 나머지는 피복 입자의 제조예 1과 동일하게 처리함으로써, 제조예 9에 따른 피복 입자(10a) (이하 「피복 입자(10a-9)」라고도 함)를 제조하였다. 또한, 직경충두께비를 제조예 1과 동일하게 측정한 결과 0.25보다 큰 값이었다.

(8.DSC 평가)

(8.1 제조예 1, 6의 DSC 시험)

다음에, 피복 입자(10a-1, 10a-6)와 고체 전해질 입자(31)와의 반응성을 평가하기 위하여, 이하에 설명하는 DSC 시험을 실시하였다. 즉, 고체 전해질 입자(31)로서 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ (80-20mol%)을 기계적 밀링 처리(MM 처리)한 것을 준비하였다. 그리고, 피복 입자(10a-1) 및 고체 전해질 입자(31)를 글로브 박스 내에서 질량비 1 : 1이 되도록 혼합하였다. 그리고, 시차주사열량계(주식회사 리가쿠 제 THERMO plus EVO II / DSC8230)를 이용하여 혼합물의 발열 반응이 시작하는 온도를 평가하였다. 피복 입자(10a-6)에 대해서도 동일한 평가를 실시하였다. 또한, 피복층(12)으로 덮여 있지 않은 NCM333 입자(양극 활물질 입자(11))를 준비하고 동일한 평가를 실시하였다. 결과를 도 2에 나타낸다. 도 2의 가로축은 온도, 세로축은 열류를 나타낸다. 도 2의 「Li(Ni, Mn, Co)O₂ + Al」는 피복 입자(10a-1)을 나타내고, 「Li(Ni, Mn, Co)O₂ + Al/Mg」는 피복 입자(10a-6)를 나타낸다. 「Li(Ni, Mn, Co)O₂」는 NCM333 (피복층(12)으로 덮여 있지 않은 양극 활물질 입자(11))를 나타낸다.

도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 피복 입자(10a-1, 10a-6)의 발열 반응의 개시 온도는 NCM333 입자의 발열 반응의 개시 온도보다 높은 것으로 나타났다. 구체적으로는, 피복 입자(10a-1, 10a-6)의 발열 반응의 개시 온도는 290℃ 정도인 반면, NCM333 입자의 발열 반응의 개시 온도는 210℃ 정도였다. 또한, 피복 입자(10a-1, 10a-6)의 발열 반응의 최고 온도는 350~380℃ 정도인 반면, NCM333 입자의 발열 반응의 최고 온도는 310℃이었다.

그리고, 발열 반응은 양극 활물질 입자(11)의 전이금속과 고체 전해질 입자(31) 중의 황 원소와의 반응, 즉 부작용이다. 따라서, 피복 입자(10a-1, 10a-6)는 피복층(12)으로 덮여 있지 않은 양극 활물질 입자(11)(즉 NCM333 입자)보다 부반응을 일으키기 어렵다. 그 결과, 양극 활물질 입자(11)를 고반응성 원소로 이루어진 피

복층(12)으로 덮음으로써, 부반응이 일어나기 어렵게 된다 (즉, 고 저항 층의 생성이 억제되는) 것을 확인할 수 있었다.

(8.2 제조예 2-5의 DSC 시험)

8.1. 피복 입자(10a-1)를 코팅 입자(10a-2 ~ 10a-5)로 변경하여 동일한 DSC 시험을 실시하였다. 그 결과, 8.1.과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(8.3. 제조 예 7 DSC 평가)

피복 입자(10a-7) 및 8.1.에서 준비한 고체 전해질 입자(31)를 중량비 1 : 1이 되도록 혼합하였다. 그리고, 8.1.과 같은 평가를 실시하였다. 또한, 피복층(12)으로 덮여 있지 않은 니켈산 리튬 입자(양극 활물질 입자 (11))를 준비하고, 8.1과 같은 평가를 실시하였다. 그 결과, 8.1.과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(9. 실시예 1)

다음 공정에 의해, 전고체형의 리튬 이온 이차 전지(1)를 제조하였다. 음극층(20)으로 사용하는 Li 호일 (두께 0.03mm)을 $\Phi 13(\text{mm})$ 로 펀칭하고, 셀 용기에 세트했다. 그 위에, 8.1.에서 준비한 고체 전해질 입자(31)를 80mg 적층하고, 성형기로 가볍게 표면을 정돈하였다. 이에 의해, 전해질층(30)을 형성하였다. 이어서, 피복 입자 (10a-1), 8.1.에서 준비한 고체 전해질 입자(31) 및 도전제인 기상성장 탄소섬유(VGCF)를 60/35/5 중량%의 비율로 혼합한 것을, 양극합제로서 SE 상에 적층하였다. 이어서, 적층체를 $3\text{t}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 가압하여 펠렛을 제조하였다. 즉, 실시예 1에 관한 시험용 셀을 얻었다.

얻어진 시험용 셀을 25℃의 온도 하에서 0.02C의 정전류로 상한전압 4.0V까지 충전하고 방전종지전압 2.5V까지 0.1C로 방전하는 충방전 사이클을 30 사이클 실시하였다. 그 후, 리튬 이온 이차 전지(1)의 임피던스를 측정하고, 그 결과로부터 계면 저항을 산출하였다. 임피던스는 교류 임피던스법으로 측정하였다.

(10. 실시예 2-7)

실시예 1의 피복 입자(10a-1)를 코팅 입자(10a-2 ~ 10a-7)로 바꾼 것 외에는, 실시예 1과 동일한 처리를 실시하였다.

(11. 비교예 1 ~ 4)

실시예 1의 피복 입자(10a-1)를 코팅 입자(10a-8), 코팅 입자(10a-9), NCM333 입자, 니켈산 리튬 입자로 바꾼 것 외에는, 실시예 1과 동일한 처리를 실시하였다.

(12. 계면 저항의 평가)

실시예 1-7 및 비교예 1 ~ 4의 직경층두께비 및 계면 저항을 표 2에 정리하여 나타낸다.

표 2

	피복입자의 제조예	직경층두께비	계면 저항
실시예 1	제조예 1	0.0016	250
실시예 2	제조예 2	0.010	230
실시예 3	제조예 3	0.10	380
실시예 4	제조예 4	0.25	500
실시예 5	제조예 5	0.0010	480
실시예 6	제조예 6	0.010	202
실시예 7	제조예 7	0.0090	300
비교예 1	제조예 8	<0.0010	650
비교예 2	제조예 9	>0.25	>1000
비교예 3			660
비교예 4			>1000

표 2에 의하면, 실시예 1 ~ 6의 계면 저항은 모두 비교예 1 ~ 3의 계면 저항보다 낮다. 따라서, 실시예 1 ~ 6은 비교예 1 ~ 3보다 높은 저항층의 생성이 억제되는 것을 확인할 수 있었다. 도 3은 실시예 6의 임피던스(「 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2 + \text{Al}/\text{Mg}$ 」로 표기) 및 비교예 3의 임피던스(「 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 」로 표기)를 대비하여 보여준

다. 도 3의 가로축은 임피던스의 실수부이고, 세로축은 허수부를 나타낸다. 즉, 도 3은 복소 임피던스 플롯도(나이퀴스트선도)이다. 도 3에서 명백한 바와 같이, 실시예 6의 계면 저항은 비교예 3의 계면 저항보다 낮아지고 있다. 또한, 실시예 1, 2와 실시예 3~5를 비교하면, 실시예 1, 2의 계면 저항은 실시예 3~5의 계면 저항보다 낮다. 또한, 실시예 3과 실시예 4, 5를 비교하면, 실시예 3의 계면 저항은 실시예 4, 5보다 작아지고 있다. 따라서, 직경충두께비의 바람직한 범위는 0.0016 ~ 0.1 이고, 더욱 바람직한 범위는 0.0016 ~ 0.01 인 것으로 나타났다.

[0148]

또한, 실시예 7의 임피던스와 비교예 4의 임피던스를 비교한 결과, 실시예 7의 임피던스는 비교예 4의 임피던스보다 낮다. 따라서, 실시예 7은 비교예 4보다 고저항층의 생성이 억제되는 것을 확인할 수 있었다.

[0149]

이상 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대해 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 이러한 예에 한정되지 않는다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 기술적 사상의 범주 내에서 각종 변경에 또는 수정예에 상도할 수 있는 것은 분명하고, 이에 대해서도 당연히 본 발명의 기술적 범위에 속하는 것으로 이해된다.

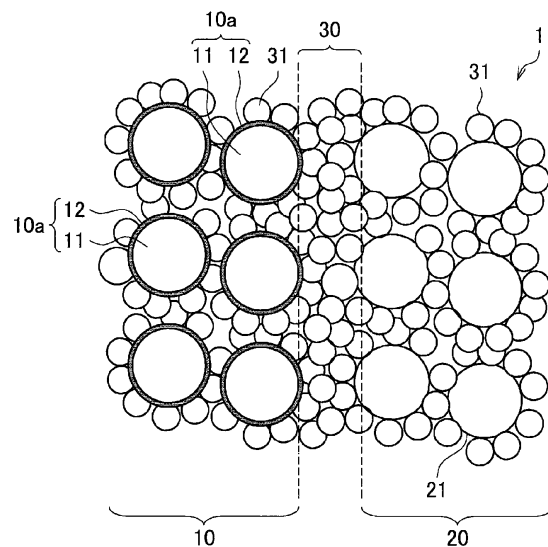
부호의 설명

[0150]

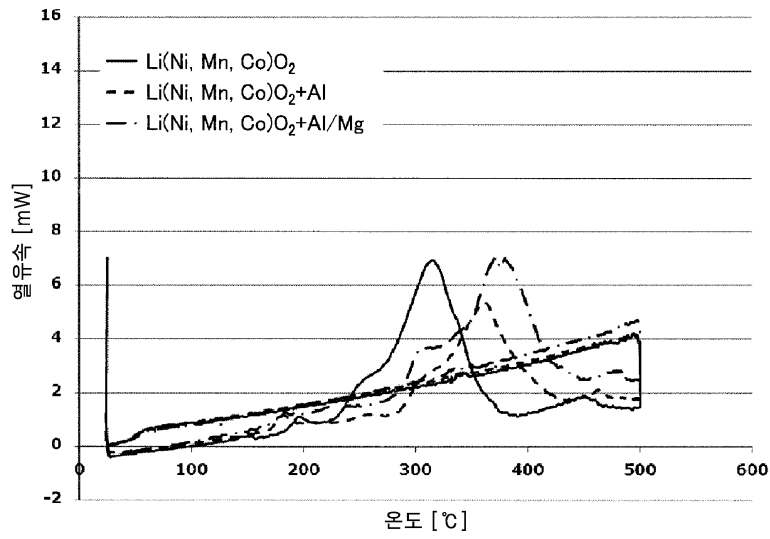
- 1...이온 전지
- 10...양극층
- 10a...피복 입자
- 11...양극 활물질 입자
- 12...피복층
- 20...음극층
- 21...음극 활물질 입자
- 30...전해질층
- 31...고체 전해질 입자

도면

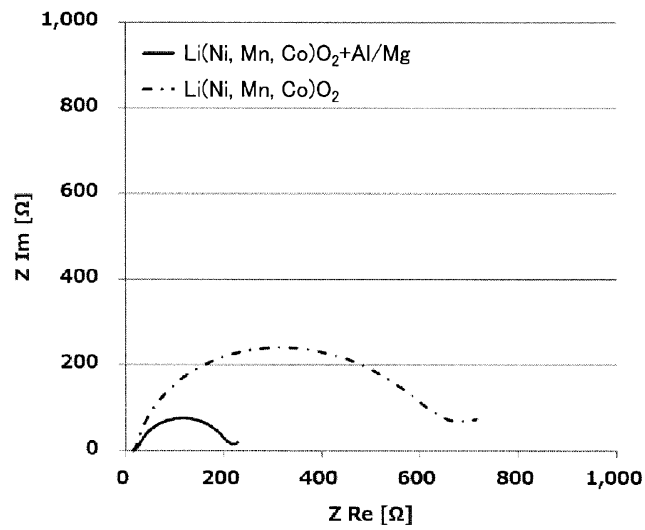
도면1



도면2



도면3



도면4

