



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월18일  
(11) 등록번호 10-2433699  
(24) 등록일자 2022년08월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/0562 (2010.01) H01B 1/08 (2006.01)  
H01G 11/06 (2013.01) H01G 11/56 (2013.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 12/08 (2015.01)  
H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 10/0562 (2013.01)  
H01B 1/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7029803
- (22) 출원일자(국제) 2019년04월23일  
심사청구일자 2020년10월16일
- (85) 번역문제출일자 2020년10월16일
- (65) 공개번호 10-2020-0135422
- (43) 공개일자 2020년12월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/017195
- (87) 국제공개번호 WO 2019/212007  
국제공개일자 2019년11월07일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2018-088495 2018년05월02일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2017004910 A\*  
US04201839 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
니뽀 도쿠슈 도교 가부시카가이사  
일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 다카즈지쵸 14-18
- (72) 발명자  
다케우치 유키  
일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 다카즈지쵸 14-18  
니뽀 도쿠슈 도교 가부시카가이사 내  
우치다 마나토  
일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 다카즈지쵸 14-18  
니뽀 도쿠슈 도교 가부시카가이사 내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
(유)한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

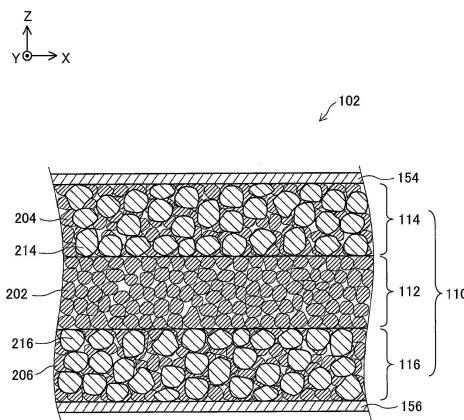
심사관 : 김유희

(54) 발명의 명칭 이온 전도체 및 축전 디바이스

(57) 요약

황화물계 이온 전도체를 이용하는 일 없이, 또, 소성이나 증착을 행하는 일 없이, 분말을 가압 성형하는 것만으로 입자간의 밀착성을 높일 수 있어, 높은 리튬 이온 전도율을 발휘할 수 있는 이온 전도체를 제공한다. 이온 전도체는, 산화물계 리튬 이온 전도체에 더하여, 착체 수소화물을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01G 11/06* (2022.08)  
*H01G 11/56* (2021.01)  
*H01M 10/052* (2013.01)  
*H01M 12/08* (2019.01)  
*H01M 4/62* (2013.01)  
*H01M 2300/0071* (2013.01)

(72) 발명자

**이가 유타**

일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 다카츠지쵸  
14-18 니뽀 도쿠슈 도교 가부시키키가이샤 내

**시시하라 다이스케**

일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 다카츠지쵸  
14-18 니뽀 도쿠슈 도교 가부시키키가이샤 내

**히코사카 히데아키**

일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 다카츠지쵸  
14-18 니뽀 도쿠슈 도교 가부시키키가이샤 내

**미즈타니 히데토시**

일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 다카츠지쵸  
14-18 니뽀 도쿠슈 도교 가부시키키가이샤 내

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

산화물계 리튬 이온 전도체를 포함하는 이온 전도체에 있어서, 또한,

착체 수소화물을 포함하고,

상기 이온 전도체에 있어서의 상기 산화물계 리튬 이온 전도체의 함유 비율은, 20vol% 이상, 85vol% 이하인 것을 특징으로 하는 이온 전도체.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

25℃에 있어서의 리튬 이온 전도율이  $1.0 \times 10^{-5}$  S/cm 이상인 것을 특징으로 하는 이온 전도체.

**청구항 3**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 착체 수소화물은,  $\text{LiBH}_4$ 와 X(단, X는,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$  및  $\text{LiNH}_2$  중에서 선택되는 1종 이상의 화합물)를 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 전도체.

**청구항 4**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 착체 수소화물은, 화학식  $\text{Li}_2(\text{B}_n\text{H}_n)$ (단, n은 5 이상, 12 이하의 정수)로 표시되는 클로소 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 이온 전도체.

**청구항 5**

고체 전해질층과, 양극과, 음극을 구비하는 축전 디바이스에 있어서,

상기 고체 전해질층과, 상기 양극과, 상기 음극 중 적어도 하나는, 청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 이온 전도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스.

**청구항 6**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 이온 전도체에 있어서의 상기 산화물계 리튬 이온 전도체의 함유 비율은, 30vol% 이상인 것을 특징으로 하는 이온 전도체.

**청구항 7**

청구항 1에 있어서,

상기 산화물계 리튬 이온 전도체와 상기 착체 수소화물의 함유 비율(vol%)은, 20:80~85:15 사이인 것을 특징으로 하는 이온 전도체.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 명세서에 의해 개시되는 기술은, 이온 전도체에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근, PC나 휴대 전화 등의 전자 기기의 보급, 전기 자동차의 보급, 태양광이나 풍력 등의 자연 에너지의 이용 확대 등에 따라, 고성능의 축전 디바이스의 수요가 높아지고 있다. 그 중에서도, 전지 요소가 전부 고체로 구성된 전고체 리튬 이온 2차 전지(이하, 「전고체 전지」라고 한다)의 활용이 기대되고 있다. 전고체 전지는, 유기 용매에 리튬염을 용해시킨 유기 전해액을 이용하는 종래형 리튬 이온 2차 전지에 비해, 유기 전해액의 누설이나 발화 등의 우려가 없기 때문에 안전하고, 또, 외장을 간략화할 수 있기 때문에 단위 질량 또는 단위 체적당 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

[0003] 전고체 전지를 구성하는 고체 전해질층이나 전극에 이용하는 고체 전해질로서는, 예를 들면, 산화물계 리튬 이온 전도체나 황화물계 리튬 이온 전도체가 이용된다. 산화물계 리튬 이온 전도체는, 분말 상태에 있어서 비교적 딱딱하기 때문에, 분말을 가압 성형한 성형체(압분체) 상태에 있어서는, 입자간의 밀착성이 낮아, 리튬 이온 전도율이 낮다. 산화물계 리튬 이온 전도체의 분말을 이용하여 소결이나 증착을 행함으로써, 리튬 이온 전도율을 높게 할 수는 있지만, 분말을 가압 성형하는 경우에 비해, 전지의 대형화가 곤란함과 더불어, 제조 공정이 번잡해진다.

[0004] 한편, 황화물계 리튬 이온 전도체는, 분말 상태에 있어서 비교적 부드럽기 때문에, 분말을 가압 성형한 성형체 상태에 있어서, 입자간의 밀착성이 높아, 리튬 이온 전도율이 높다. 그러나, 황화물계 리튬 이온 전도체는, 대기 중에서 수분과 반응하여 황화수소 가스를 발생하기 때문에, 안전 면에 있어서 바람직하지 않은 경우가 있다.

[0005] 또, 산화물계 리튬 이온 전도체와 황화물계 리튬 이온 전도체를 혼합하여 리튬 이온 전도체를 제작함으로써, 안전성의 향상과 리튬 이온 전도율의 향상을 양립시키는 기술이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 미국 특허출원 공개 제 2015/0171463호 명세서

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 상기와 같은 산화물계 리튬 이온 전도체와 황화물계 리튬 이온 전도체를 혼합하여 얻어지는 이온 전도체는, 황화물계 리튬 이온 전도체의 함유 비율은 줄어들지만, 역시 황화물계 리튬 이온 전도체를 포함하기 때문에, 안전 면에 있어서 향상의 여지가 있다.

[0008] 또한, 이러한 과제는, 전고체 리튬 이온 2차 전지의 고체 전해질층이나 전극에 이용되는 이온 전도체에 한정하지 않고, 리튬 이온 전도성을 갖는 일반적인 이온 전도체에 공통된 과제이다.

[0009] 본 명세서에서는, 상술한 과제를 해결하는 것이 가능한 기술을 개시한다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 본 명세서에 개시되는 기술은, 예를 들면, 이하의 형태로서 실현하는 것이 가능하다.

[0011] (1) 본 명세서에 개시되는 이온 전도체는, 산화물계 리튬 이온 전도체를 포함하는 이온 전도체에 있어서, 또한, 착체 수소화물을 포함한다. 산화물계 리튬 이온 전도체는, 분말을 이용하여 소결이나 증착을 행함으로써 리튬 이온 전도율을 비교적 높게 할 수 있지만, 분말 상태에서는 비교적 딱딱하기 때문에, 분말을 가압 성형한 성형

체 상태에서는, 입자간의 밀착성이 낮아, 리튬 이온 전도율이 비교적 낮다. 한편, 착체 수소화물은, 리튬 이온 전도율은 비교적 낮지만, 분말 상태에서 비교적 부드럽기 때문에, 분말을 가압함으로써 입자간의 밀착성을 높이기 쉽다. 본 이온 전도체는, 산화물계 리튬 이온 전도체와 착체 수소화물을 포함하기 때문에, 독성 가스가 발생할 우려가 있는 황화물계 이온 전도체를 이용하는 일 없이, 또, 소성이나 증착을 행하는 일 없이, 분말을 가압 성형하는 것만으로 입자간의 밀착성을 높일 수 있어, 높은 리튬 이온 전도율을 발휘할 수 있다.

- [0012] (2) 상기 이온 전도체에 있어서, 25℃에 있어서의 리튬 이온 전도율이  $1.0 \times 10^{-5}$  S/cm 이상인 구성으로 해도 된다. 본 이온 전도체에 의하면, 실온에 있어서 보다 높은 리튬 이온 전도율을 발휘할 수 있다.
- [0013] (3) 상기 이온 전도체에 있어서, 상기 이온 전도체에 있어서의 상기 산화물계 리튬 이온 전도체의 함유 비율은, 85vol% 이하인 구성으로 해도 된다. 본 이온 전도체에 의하면, 분말을 가압 성형하는 것만으로 입자간의 밀착성을 효과적으로 높일 수 있어, 매우 높은 리튬 이온 전도율을 발휘할 수 있다.
- [0014] (4) 상기 이온 전도체에 있어서, 상기 이온 전도체에 있어서의 상기 산화물계 리튬 이온 전도체의 함유 비율은, 30vol% 이상인 구성으로 해도 된다. 본 이온 전도체에 의하면, 본 이온 전도체를 이용하여 제작된 축전 디바이스의 용량 열화를 억제할 수 있다.
- [0015] (5) 상기 이온 전도체에 있어서, 상기 착체 수소화물은,  $\text{LiBH}_4$ 와 X(단, X는,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$  및  $\text{LiNH}_2$  중에서 선택되는 1종 이상의 화합물)를 포함하는 구성으로 해도 된다. 본 이온 전도체에 의하면, 분말을 가압 성형하는 것만으로 입자간의 밀착성을 효과적으로 높일 수 있어, 매우 높은 리튬 이온 전도율을 발휘할 수 있다.
- [0016] (6) 상기 이온 전도체에 있어서, 상기 착체 수소화물은,  $\text{Li}_2(\text{B}_n\text{H}_n)$ (단, n은 5 이상, 12 이하의 정수)로 표시되는 클로소 구조를 갖는 화합물인 구성으로 해도 된다. 본 이온 전도체에 의하면, 분말을 가압 성형하는 것만으로 입자간의 밀착성을 효과적으로 높일 수 있어, 매우 높은 리튬 이온 전도율을 발휘할 수 있다.
- [0017] 또, 본 명세서에 개시되는 축전 디바이스는, 고체 전해질층과 양극과 음극을 구비하고, 고체 전해질층과 양극과 음극 중 적어도 하나는, 상기 이온 전도체를 포함한다. 본 축전 디바이스에 의하면, 고체 전해질층과 양극과 음극 중 적어도 하나의 리튬 이온 전도성을 향상시킬 수 있고, 나아가서는, 축전 디바이스의 전기적 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0018] 또한, 본 명세서에 개시되는 기술은, 다양한 형태로 실현하는 것이 가능하며, 예를 들면, 이온 전도체, 이온 전도체를 포함하는 축전 디바이스, 그들의 제조 방법 등의 형태로 실현하는 것이 가능하다.

**도면의 간단한 설명**

- [0019] 도 1은, 본 실시형태에 있어서의 전고체 리튬 이온 2차 전지(102)의 단면 구성을 개략적으로 나타내는 설명도이다.
- 도 2는, 제1 성능 평가 결과를 나타내는 설명도이다.
- 도 3은, 제1 성능 평가 결과를 나타내는 설명도이다.
- 도 4는, 제2 성능 평가 결과를 나타내는 설명도이다.
- 도 5는, 제2 성능 평가 결과를 나타내는 설명도이다.
- 도 6은, 제3 성능 평가 결과를 나타내는 설명도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0020] A. 실시형태:
- [0021] A-1. 전고체 전지(102)의 구성:
- [0022] (전체 구성)
- [0023] 도 1은, 본 실시형태에 있어서의 전고체 리튬 이온 2차 전지(이하, 「전고체 전지」라고 한다)(102)의 단면 구성을 개략적으로 나타내는 설명도이다. 도 1에는, 방향을 특정하기 위한 서로 직교하는 XYZ축이 나타나 있다. 본 명세서에서는, 편의적으로, Z축 정방향을 상방향이라고 하고, Z축 부방향을 하방향이라고 한다.
- [0024] 전고체 전지(102)는, 전지 본체(110)와, 전지 본체(110)의 일방측(상측)에 배치된 양극측 집전 부재(154)와, 전

지 본체(110)의 타방측(하측)에 배치된 음극측 집전 부재(156)를 구비한다. 양극측 집전 부재(154) 및 음극측 집전 부재(156)는, 도전성을 갖는 대략 평판 형상 부재이며, 예를 들면, 스테인리스 강, Ni(니켈), Ti(티탄), Fe(철), Cu(구리), Al(알루미늄), 이들의 합금으로부터 선택되는 도전성 금속 재료, 탄소 재료 등에 의해 형성되어 있다. 이하의 설명에서는, 양극측 집전 부재(154)와 음극측 집전 부재(156)를, 합쳐서 집전 부재라고도 한다.

[0025] (전지 본체(110)의 구성)

[0026] 전지 본체(110)는, 전지 요소가 전부 고체로 구성된 리튬 이온 2차 전지 본체이다. 또한, 본 명세서에 있어서, 전지 요소가 전부 고체로 구성되어 있다는 것은, 모든 전지 요소의 골격이 고체로 구성되어 있는 것을 의미하며, 예를 들면 당해 골격 중에 액체가 함침한 형태 등을 배제하는 것은 아니다. 전지 본체(110)는, 양극(114)과, 음극(116)과, 양극(114)과 음극(116) 사이에 배치된 고체 전해질층(112)을 구비한다. 이하의 설명에서는, 양극(114)과 음극(116)을, 합쳐서 전극이라고도 한다. 전지 본체(110)는, 특허 청구의 범위에 있어서의 축전 디바이스에 상당한다.

[0027] (고체 전해질층(112)의 구성)

[0028] 고체 전해질층(112)은, 대략 평판 형상의 부재이며, 고체 전해질인 리튬 이온 전도체(202)를 포함하고 있다. 보다 상세하게는, 고체 전해질층(112)은, 리튬 이온 전도체(202)의 분말이 가압 성형된 성형체(압분체)이다. 고체 전해질층(112)에 포함되는 리튬 이온 전도체(202)의 구성에 대해서는, 이후에 상세히 설명한다.

[0029] (양극(114)의 구성)

[0030] 양극(114)은, 대략 평판 형상의 부재이며, 양극 활물질(214)을 포함하고 있다. 양극 활물질(214)로서는, 예를 들면, S(황),  $TiS_2$ ,  $LiCoO_2$ ,  $LiMn_2O_4$ ,  $LiFePO_4$  등이 이용된다. 또, 양극(114)은, 리튬 이온 전도 조제(助劑)로서의 고체 전해질인 리튬 이온 전도체(204)를 포함하고 있다. 양극(114)은, 또한 전자 전도 조제(예를 들면, 도전성 카본, Ni(니켈), Pt(백금), Ag(은))를 포함하고 있어도 된다.

[0031] (음극(116)의 구성)

[0032] 음극(116)은, 대략 평판 형상의 부재이며, 음극 활물질(216)을 포함하고 있다. 음극 활물질(216)로서는, 예를 들면, Li 금속, Li-Al 합금,  $Li_4Ti_5O_{12}$ , 카본, Si(규소), SiO 등이 이용된다. 또, 음극(116)은, 리튬 이온 전도 조제로서의 고체 전해질인 리튬 이온 전도체(206)를 포함하고 있다. 음극(116)은, 또한 전자 전도 조제(예를 들면, 도전성 카본, Ni, Pt, Ag)를 포함하고 있어도 된다.

[0033] A-2. 리튬 이온 전도체의 구성:

[0034] 다음으로, 고체 전해질층(112)에 포함되는 리튬 이온 전도체(202)의 구성에 대해서 설명한다. 또한, 양극(114)에 포함되는 리튬 이온 전도체(204) 및 음극(116)에 포함되는 리튬 이온 전도체(206)의 구성은, 고체 전해질층(112)에 포함되는 리튬 이온 전도체(202)의 구성과 동일하기 때문에, 설명을 생략한다.

[0035] 본 실시형태에 있어서, 고체 전해질층(112)에 포함되는 리튬 이온 전도체(202)는, 산화물계 리튬 이온 전도체와 착체 수소화물을 포함한다. 산화물계 리튬 이온 전도체는, 분말을 이용하여 소결이나 증착을 행함으로써 리튬 이온 전도율을 비교적 높게 할 수 있지만, 분말 상태에서는 비교적 딱딱하기 때문에, 분말을 가압 성형한 성형체 상태에서는, 입자간의 밀착성이 낮아, 리튬 이온 전도율이 비교적 낮다. 한편, 착체 수소화물은, 리튬 이온 전도율은 비교적 낮지만, 분말 상태에서 비교적 부드럽기 때문에, 분말을 가압함으로써 입자간의 밀착성을 높이기 쉽다. 본 실시형태에 있어서의 리튬 이온 전도체(202)는, 산화물계 리튬 이온 전도체와 착체 수소화물을 포함하기 때문에, 독성 가스가 발생할 우려가 있는 황화물계 이온 전도체를 이용하는 일 없이, 또, 소성이나 증착을 행하는 일 없이, 분말을 가압 성형하는 것만으로 입자간의 밀착성을 높일 수 있어, 높은 리튬 이온 전도율을 발휘할 수 있다.

[0036] 리튬 이온 전도체(202)에 포함되는 산화물계 리튬 이온 전도체로서는, 다양한 것을 이용할 수 있다. 예를 들면, 리튬 이온 전도체(202)에 포함되는 산화물계 리튬 이온 전도체는, 가넷형 구조 혹은 가넷형 유사 구조를 갖는 이온 전도체, NASICON형 구조를 갖는 이온 전도체, 및 페로브스카이트형 구조를 갖는 이온 전도체 중 적어도 1종류인 것으로 해도 된다. 특히, 리튬 이온 전도체(202)는, Li와, La와, Zr과, Mg와 A(A는, Ca, Sr, 및 Ba로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소) 중 적어도 한쪽을 포함하는, 가넷형 구조 혹은 가넷형 유사 구조를 갖는 산화물계 리튬 이온 전도체(이하, 「LLZ 산화물계 리튬 이온 전도체」라고 한다)와, 착체



수소화물을 포함하는 것이 바람직하다. LLZ 산화물계 리튬 이온 전도체는, 다른 산화물계 리튬 이온 전도체와 비교하여 딱딱하기 때문에, 분말을 가압 성형하는 것만으로는 입자간의 밀착성을 높이는 것이 어렵다. 그 때문에, LLZ 산화물계 리튬 이온 전도체에, 착체 수소화물과 같은 비교적 부드러운 재료를 혼합함으로써, 분말을 가압 성형하는 것만으로 입자간의 밀착성을 높일 수 있어, 높은 리튬 이온 전도율을 발휘할 수 있다. 즉, 착체 수소화물을 혼합한 경우에, LLZ 산화물계 리튬 이온 전도체는, 다른 산화물계 리튬 이온 전도체에 비해, 리튬 이온 전도율을 보다 높일 수 있다는 현저한 효과를 갖는다.

[0037] 가넷형 구조 혹은 가넷형 유사 구조를 갖는 이온 전도체로서는, 예를 들면, Li와 Zr과 La와 O를 적어도 함유하는 이온 전도체를 이용할 수 있고, 보다 구체적으로는, 예를 들면,  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (이하, 「LLZ」라고 한다)나, LLZ에 대해 Mg(마그네슘) 및 Sr(스트론튬)의 원소 치환을 행한 것(이하, 「LLZ-MgSr」이라고 한다) 등을 이용할 수 있다.

[0038] NASICON형 구조를 갖는 이온 전도체로서는, 예를 들면, Li와 M(M는 Ti, Zr, Ge 중 적어도 하나)과 P와 O를 적어도 함유하는 이온 전도체를 이용할 수 있고, 보다 구체적으로는, 예를 들면,  $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ (이하, 「LAGP」라고 한다) 등을 이용할 수 있다.

[0039] 페로브스카이트형 구조를 갖는 이온 전도체로서는, 예를 들면, Li와 Ti와 La와 O를 적어도 함유하는 이온 전도체를 이용할 수 있고, 보다 구체적으로는, 예를 들면,  $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ (이하, 「LLT」라고 한다) 등을 이용할 수 있다.

[0040] 또, 리튬 이온 전도체(202)에 포함되는 착체 수소화물로서는, 다양한 것을 이용할 수 있다. 예를 들면, 리튬 이온 전도체(202)에 포함되는 착체 수소화물은,  $LiBH_4$ 와 X(단, X는, LiCl, LiBr, LiI 및  $LiNH_2$  중에서 선택되는 1종 이상의 화합물)를 포함하는 것으로 해도 된다.  $LiBH_4$ 와 X를 포함하는 착체 수소화물로서는, 예를 들면,  $3LiBH_4 \cdot LiI$ ,  $LiBH_4 \cdot LiNH_2(=Li_2(BH_4)(NH_2))$ ,  $LiBH_4 \cdot 3LiNH_2(=Li_4(BH_4)(NH_2)_3)$ , 등을 이용할 수 있다.

[0041] 또, 리튬 이온 전도체(202)에 포함되는 착체 수소화물은, 화학식  $Li_2(B_nH_n)$ (단, n은 5 이상, 12 이하의 정수)로 표시되는 클로소 구조를 갖는 화합물인 것으로 해도 된다. 또한, 클로소 구조를 갖는 착체 수소화물은, 대기 중에서 수화물 형성이 윤택이 되어, 발화의 위험성이 없기 때문에 적합하다. 리튬 이온 전도체(202)에 포함되는 착체 수소화물은, 화학식  $Li_2(B_nH_n)$ (단, n은 6 이상, 12 이하의 정수)로 표시되는 클로소 구조를 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0042] 또, 리튬 이온 전도체(202)에 포함되는 착체 수소화물은, 화학식  $Li(B_nH_{n+3})$ (단, n은 5 이상, 11 이하의 정수)로 표시되는 니도 구조를 갖는 화합물인 것으로 해도 된다.

[0043] 또, 리튬 이온 전도체(202)에 포함되는 착체 수소화물은, 그 외의 착체 수소화물, 예를 들면,  $LiBH_4$ ,  $LiNH_2$ ,  $LiBH_4 \cdot 3KI$ ,  $LiBH_4 \cdot PI_2$ ,  $LiBH_4 \cdot P_2S_5$ ,  $Li_2AlH_6$ ,  $Li(NH_2)_2I$ ,  $Li_2NH$ ,  $LiGd(BH_4)_3Cl$ , 등인 것으로 해도 된다. 또, 리튬 이온 전도체(202)는, 상술한 착체 수소화물을 복수 종류 포함하는 것으로 해도 된다.

[0044] 리튬 이온 전도체(202)에 있어서의 산화물계 리튬 이온 전도체의 함유 비율은, 85vol% 이하인 것이 바람직하다. 이러한 구성으로 하면, 리튬 이온 전도체(202)의 분말을 가압 성형하는 것만으로 입자간의 밀착성을 효과적으로 높일 수 있어, 매우 높은 리튬 이온 전도율을 발휘할 수 있다. 예를 들면, 리튬 이온 전도체(202)가, 산화물계 리튬 이온 전도체로서의 LLZ-MgSr과, 착체 수소화물로서의  $3LiBH_4 \cdot LiI$ 를 포함하는 경우에 있어서, 산화물계 리튬 이온 전도체의 함유 비율이 85vol% 이하이면, 25°C에 있어서의 리튬 이온 전도율은  $1.2 \times 10^{-5} S/cm$  이상이 된다. 또, 리튬 이온 전도체(202)가, 산화물계 리튬 이온 전도체로서의 LLZ-MgSr과, 착체 수소화물로서의  $Li_2(B_{12}H_{12})$ 를 포함하는 경우에 있어서, 산화물계 리튬 이온 전도체의 함유 비율이 85vol% 이하이면, 25°C에 있어서의 리튬 이온 전도율은  $1.7 \times 10^{-5} S/cm$  이상이 된다.

[0045] 또한, 리튬 이온 전도체(202)에 있어서의 산화물계 리튬 이온 전도체의 함유 비율은, 20vol% 이상, 85vol% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30vol% 이상, 75vol% 이하인 것이 한층 바람직하다.

[0046] 또, 리튬 이온 전도체(202)에 있어서의 산화물계 리튬 이온 전도체의 함유 비율은, 30vol% 이상, 85vol% 이하인 것이 바람직하다. 이러한 구성으로 하면, 리튬 이온 전도체(202)를 이용하여 제작된 전고체 전지(102)의 용량

열화를 억제할 수 있다. 또, 전고체 전지(102)의 용량 열화를 효과적으로 억제하기 위해, 리튬 이온 전도체(202)에 있어서의 산화물계 리튬 이온 전도체의 함유 비율은, 40vol% 이상, 75vol% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0047] 리튬 이온 전도체(202)에 산화물계 리튬 이온 전도체(예를 들면, LLZ-MgSr 등)나 착체 수소화물(예를 들면, 상술한  $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ , 클로소 구조를 갖는 착체 수소화물, 니도 구조를 갖는 착체 수소화물 등)이 포함되어 있는 것은, 리튬 이온 전도체(202)를 X선 회절 장치(XRD)로 분석함으로써 확인할 수 있다.

[0048] 또, 리튬 이온 전도체(202)에 있어서의 산화물계 리튬 이온 전도체와 착체 수소화물의 체적 비율(vol%)은, 이하와 같이 특정할 수 있다. 즉, 대상물(예를 들면, 리튬 이온 전도체(202)로 구성된 고체 전해질층(112))을 절단하여 절단면을 노출시키고, 이 절단면을 연마하여 연마면을 얻는다. 이 연마면에 있어서 무작위로 선택한 5000배의 시야를 대상으로, 주사형 전자 현미경(SEM)의 에너지 분산형 X선 분광기(EDS)를 이용하여 산화물계 리튬 이온 전도체의 원소(예를 들면, LLZ-MgSr의 경우에는 La, Zr)와 착체 수소화물의 원소(예를 들면, 상술한  $\text{LiBH}_4$ 와 X를 포함하는 착체 수소화물의 경우는 X에 포함되는 원소)의 분포를 특정하거나, 반사 전자상의 콘트라스트를 화상 해석함으로써, 산화물계 리튬 이온 전도체와 착체 수소화물의 면적 비율을 특정하고, 이것을 산화물계 리튬 이온 전도체와 착체 수소화물의 체적 비율로 간주하여 양자의 체적 비율을 특정한다.

[0049] A-3. 전고체 전지(102)의 제조 방법:

[0050] 다음으로, 본 실시형태의 전고체 전지(102)의 제조 방법의 일례를 설명한다. 우선, 고체 전해질층(112)을 제작한다. 구체적으로는, 산화물계 리튬 이온 전도체의 분말과 착체 수소화물의 분말을 준비하고, 준비된 두 분말을 소정의 비율로 혼합하여 복합 분말을 얻는다. 얻어진 복합 분말을 소정의 압력으로 가압 성형한다. 이에 의해, 산화물계 리튬 이온 전도체와 착체 수소화물을 포함하는 리튬 이온 전도체(202)로 구성된 고체 전해질층(112)이 제작된다.

[0051] 다음으로, 양극(114) 및 음극(116)을 제작한다. 구체적으로는, 양극 활물질(214)의 분말과 상술한 복합 분말과 필요에 따라 전자 전도 조제의 분말을 소정의 비율로 혼합하고, 이 분말을 분쇄한 후에 성형함으로써 양극(114)을 제작한다. 또, 음극 활물질(216)의 분말과 상술한 복합 분말과 필요에 따라 전자 전도 조제의 분말을 혼합하고, 이 분말을 분쇄한 후에 성형함으로써 음극(116)을 제작한다.

[0052] 다음으로, 양극측 집전 부재(154)와, 양극(114)과, 고체 전해질층(112)과, 음극(116)과, 음극측 집전 부재(156)를 이 순서로 적층하여 가압함으로써 일체화한다. 이상의 공정에 의해, 상술한 구성의 전고체 전지(102)가 제조된다.

[0053] A-4. 성능 평가:

[0054] 전고체 전지(102)의 각 층(고체 전해질층(112), 양극(114), 음극(116))에 포함되는 리튬 이온 전도체(202, 204, 206)에 대해서, 리튬 이온 전도성에 관한 성능 평가를 행했다. 도 2 및 도 3은, 산화물계 리튬 이온 전도체로서의 LLZ-MgSr과, 착체 수소화물로서의  $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 를 포함하는 리튬 이온 전도체에 대한 성능 평가(이하, 「제1 성능 평가」라고 한다)의 결과를 나타내는 설명도이다. 또, 도 4 및 도 5는, 산화물계 리튬 이온 전도체로서의 LLZ-MgSr과, 착체 수소화물로서의  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 를 포함하는 리튬 이온 전도체에 대한 성능 평가(이하, 「제2 성능 평가」라고 한다)의 결과를 나타내는 설명도이다.

[0055] 도 2 및 도 3에 나타내는 바와 같이, 제1 성능 평가에는, 8개의 샘플(S1~S8)이 이용되었다. 각 샘플은, 리튬 이온 전도체의 조성, 보다 구체적으로는, 산화물계 리튬 이온 전도체(LLZ-MgSr)와 착체 수소화물( $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ )의 함유 비율(vol%)이, 서로 상이하다. 또한, 샘플 S1의 리튬 이온 전도체는, 착체 수소화물  $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 만으로 구성되어 있으며, 산화물계 리튬 이온 전도체를 포함하고 있지 않다. 또, 샘플 S8의 리튬 이온 전도체는, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr만으로 구성되어 있으며, 착체 수소화물을 포함하고 있지 않다. 또, 도 3의 그래프의 각 플롯에 붙여진 숫자는, 도 2에 나타난 샘플 번호를 나타내고 있다.

[0056] 또, 도 4 및 도 5에 나타내는 바와 같이, 제2 성능 평가에는, 8개의 샘플(S11~S18)이 이용되었다. 각 샘플은, 리튬 이온 전도체의 조성, 보다 구체적으로는, 산화물계 리튬 이온 전도체(LLZ-MgSr)와 착체 수소화물( $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ )의 함유 비율(vol%)이, 서로 상이하다. 또한, 샘플 S11의 리튬 이온 전도체는, 착체 수소화물  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 만으로 구성되어 있으며, 산화물계 리튬 이온 전도체를 포함하고 있지 않다. 또, 샘플 S18의 리튬 이온 전도체는, 산



화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr만으로 구성되어 있으며, 착체 수소화물을 포함하고 있지 않다(즉, 도 2의 샘플 S8과 동일한 샘플이다). 또, 도 5의 그래프의 각 플롯에 붙여진 숫자는, 도 4에 나타난 샘플 번호를 나타내고 있다.

[0057] 제1 성능 평가 및 제2 성능 평가에 있어서의 샘플의 제작 방법 및 평가 방법은, 이하와 같다.

[0058] (제1 성능 평가)

[0059] 조성:  $\text{Li}_{6.95}\text{Mg}_{0.15}\text{La}_{2.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_{2.0}\text{O}_{12}$ (LLZ-MgSr)가 되도록,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , MgO,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ 를 칭량했다. 그 때, 소성 시의 Li의 휘발을 고려하여, 원소 환산으로 15mol% 정도 과잉이 되도록,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 추가로 더했다. 이 원료를 지르코니아 볼과 함께 나일론 포트에 투입하고, 유기 용매 중에서 15시간, 볼 밀로 분쇄 혼합을 행했다. 분쇄 혼합 후, 슬러리를 건조시키고, 1100°C에서 10시간, MgO관 상에서 가소성(假燒成)을 행했다. 가소성 후의 분말에 바인더를 더하고, 유기 용제 중에서 15시간, 볼 밀로 분쇄 혼합을 행했다. 분쇄 혼합 후, 슬러리를 건조시키고, 직경 12mm의 금형에 투입하여, 두께가 1.5mm 정도가 되도록 프레스 성형한 후, 냉간 정수 등방압 프레스기(CIP)를 이용하여  $1.5\text{t}/\text{cm}^2$ 의 정수압을 인가함으로써, 성형체를 얻었다. 이 성형체를 성형체와 같은 조성의 가소 분말로 덮고, 환원 분위기에 있어서 1100°C에서 4시간 소성함으로써 소결체를 얻었다. 또한, 소결체의 리튬 이온 전도율은,  $1.0 \times 10^{-3} \text{ S}/\text{cm}$ 였다. 이 소결체를 아르곤 분위기의 글러브 박스 내에서 분쇄하여, LLZ-MgSr의 분말을 얻었다.

[0060] 아르곤 분위기에 있어서, 상술한 방법에 의해 제작된 LLZ-MgSr 분말과, 별도로 준비한 착체 수소화물  $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$  분말을, 전량을 2g으로 하여, 샘플마다 정해진 체적 비율로 배합하고, 유성형 볼 밀로 45cc의 지르코니아 포트와 직경 4mm의 볼을 96.5g 이용하여, 200rpm으로 3시간, 분쇄 혼합함으로써, LLZ-MgSr과  $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 의 복합 분말을 얻었다. 또한, 상술한 바와 같이, 샘플 S1에서는, 이 복합 분말 대신에  $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$  분말이 이용되고, 샘플 S8에서는, 이 복합 분말 대신에 LLZ-MgSr 분말이 이용되었다.

[0061] 아르곤 분위기에 있어서, 상술한 방법에 의해 제작된 복합 분말(단, 샘플 S1에서는  $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$  분말, 샘플 S8에서는 LLZ-MgSr 분말, 이하 동일)을 직경 10mm의 금형에 투입하여, 500MPa의 압력으로 가압 성형을 행했다. 제작된 리튬 이온 전도체의 성형체를 가압 지그를 이용하여 50MPa 상당이 되도록 가압 고정하고, 실온에서의 리튬 이온 전도율을 측정했다.

[0062] (제2 성능 평가)

[0063] 착체 수소화물  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 250°C에서 20시간, 진공 가열 건조를 행함으로써, 결정수 탈수를 행했다. 그 후, 아르곤 분위기에 있어서, 0.5g 분취하고, 유성형 볼 밀로 45cc의 지르코니아 포트와 지르코니아 볼을 이용하여, 400rpm으로 5시간, 분쇄 처리를 행했다. 볼 밀 처리 후의 분말을 160°C에서 12시간, 진공 건조를 행함으로써,  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  분말을 얻었다.

[0064] 아르곤 분위기에 있어서, 상술한 제1 성능 평가와 동일하게 제작된 LLZ-MgSr 분말과, 상술한 방법에 의해 제작된  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  분말을, 전량을 2g으로 하여, 샘플마다 정해진 체적 비율로 배합하고, 유성형 볼 밀로 45cc의 지르코니아 포트와 직경 4mm의 볼을 96.5g 이용하여, 200rpm으로 3시간, 분쇄 혼합함으로써, LLZ-MgSr과  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 의 복합 분말을 얻었다. 또한, 상술한 바와 같이, 샘플 S11에서는, 이 복합 분말 대신에  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  분말이 이용되고, 샘플 S18에서는, 이 복합 분말 대신에 LLZ-MgSr 분말이 이용되었다.

[0065] 아르곤 분위기에 있어서, 상술한 방법에 의해 제작된 복합 분말(단, 샘플 S11에서는  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  분말, 샘플 S18에서는 LLZ-MgSr 분말, 이하 동일)을 직경 10mm의 금형에 투입하여, 360 MPa의 압력으로 가압 성형을 행했다. 제작된 리튬 이온 전도체의 성형체를 가압 지그를 이용하여 50MPa 상당이 되도록 가압 고정하고, 실온에서의 리튬 이온 전도율을 측정했다.

[0066] (제1 성능 평가의 결과)

[0067] 도 2 및 도 3에 나타내는 바와 같이, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr만으로 구성된 샘플 S8의 리튬 이온 전도율은,  $2.0 \times 10^{-8} \text{ S}/\text{cm}$ 로 낮은 값이었다. 한편, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr과 착체 수소화물  $3\text{LiBH}_4$

·LiI를 포함하는 샘플 S2~S7의 리튬 이온 전도율은, 모두  $3.6 \times 10^{-6}$  S/cm 이상이며, LLZ-MgSr만으로 구성된 샘플 S8의 리튬 이온 전도율을 웃돌았다. 이 결과로부터, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr과 착체 수소화물  $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 를 포함하는 리튬 이온 전도체는, 소성이나 증착을 행하는 일 없이, 분말을 가압 성형하는 것만으로 입자간의 밀착성을 높일 수 있어, 높은 리튬 이온 전도율을 발휘할 수 있는 것이 확인되었다.

[0068] 또, 샘플 S2~S7 중, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr의 함유 비율이 85vol% 이하인 샘플 S2~S6에서는, 모두 리튬 이온 전도율이  $1.0 \times 10^{-5}$  S/cm 이상으로, 보다 높은 값이었다. 이 결과로부터, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr과 착체 수소화물  $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 를 포함하는 리튬 이온 전도체에 있어서, LLZ-MgSr의 함유 비율이 85vol% 이하이면, 보다 높은 리튬 이온 전도율을 발휘할 수 있는 것이 확인되었다. 또, 샘플 S2~S6 중, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr의 함유 비율이 30vol% 이상, 75vol% 이하인 샘플 S3~S5에서는, 모두 리튬 이온 전도율이  $1.0 \times 10^{-4}$  S/cm 이상으로, 매우 높은 값이었다. 이 결과로부터, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr과 착체 수소화물  $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 를 포함하는 리튬 이온 전도체에 있어서, LLZ-MgSr의 함유 비율이 30vol% 이상, 75vol% 이하이면, 매우 높은 리튬 이온 전도율을 발휘할 수 있는 것이 확인되었다.

[0069] (제2 성능 평가의 결과)

[0070] 도 4 및 도 5에 나타내는 바와 같이, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr만으로 구성된 샘플 S18의 리튬 이온 전도율은,  $2.0 \times 10^{-8}$  S/cm로 낮은 값이었다. 한편, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr과 착체 수소화물  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 를 포함하는 샘플 S12~S17의 리튬 이온 전도율은, 모두  $1.6 \times 10^{-6}$  S/cm 이상이며, LLZ-MgSr만으로 구성된 샘플 S18의 리튬 이온 전도율을 웃돌았다. 이 결과로부터, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr과 착체 수소화물  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 를 포함하는 리튬 이온 전도체는, 소성이나 증착을 행하는 일 없이, 분말을 가압 성형하는 것만으로 입자간의 밀착성을 높일 수 있어, 높은 리튬 이온 전도율을 발휘할 수 있는 것이 확인되었다.

[0071] 또, 샘플 S12~S17 중, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr의 함유 비율이 85vol% 이하인 샘플 S12~S16에서는, 모두 리튬 이온 전도율이  $1.0 \times 10^{-5}$  S/cm 이상으로, 보다 높은 값이었다. 이 결과로부터, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr과 착체 수소화물  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 를 포함하는 리튬 이온 전도체에 있어서, LLZ-MgSr의 함유 비율이 85vol% 이하이면, 보다 높은 리튬 이온 전도율을 발휘할 수 있는 것이 확인되었다. 또, 샘플 S12~S16 중, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr의 함유 비율이 30vol% 이상, 75vol% 이하인 샘플 S13~S15에서는, 모두 리튬 이온 전도율이  $3.0 \times 10^{-5}$  S/cm 이상으로, 매우 높은 값이었다. 이 결과로부터, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr과 착체 수소화물  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 를 포함하는 리튬 이온 전도체에 있어서, LLZ-MgSr의 함유 비율이 30vol% 이상, 75vol% 이하이면, 매우 높은 리튬 이온 전도율을 발휘할 수 있는 것이 확인되었다.

[0072] 또, 전고체 전지(102)에 포함되는 리튬 이온 전도체에 대해서, 전지의 용량 유지율에 관한 성능 평가(이하, 「제3 성능 평가」라고 한다)를 행했다. 도 6은, 산화물계 리튬 이온 전도체로서의 LLZ-MgSr과, 착체 수소화물로서의  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 를 포함하는 리튬 이온 전도체에 대한 제3 성능 평가의 결과를 나타내는 설명도이다.

[0073] 도 6에 나타내는 바와 같이, 제3 성능 평가에는, 9개의 샘플(S21~S29)의 전지가 이용되었다. 각 샘플은, 리튬 이온 전도체의 조성, 보다 구체적으로는, 산화물계 리튬 이온 전도체(LLZ-MgSr)와 착체 수소화물( $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ )의 함유 비율(vol%)이, 서로 상이하다. 또한, 샘플 S21의 리튬 이온 전도체는, 착체 수소화물  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 만으로 구성되어 있으며, 산화물계 리튬 이온 전도체를 포함하고 있지 않다.

[0074] 제3 성능 평가에 있어서의 샘플의 제작 방법 및 평가 방법은, 이하와 같다. 즉, 상술한 제2 성능 평가와 마찬가지로, 샘플마다 정해진 체적 비율로 배합한 LLZ-MgSr과  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 의 복합 분말을 얻었다. 또한, 상술한 바와 같이, 샘플 S21에서는, 이 복합 분말 대신에  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  분말이 이용되었다. 이 복합 분말(단, 샘플 S21에서는  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  분말, 이하 동일)을 이용하여, 상술한 제2 성능 평가와 마찬가지로, 가압 성형을 행하여 고체 전해질층을 제작했다. 또, 고체 전해질층의 한쪽의 면에, 양극 활물질  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 와 상술한 샘플마다 정해진 체적 비율의 LLZ-MgSr 및  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 의 복합 분말의 혼합물을 퇴적시켜서 재가압하고, 고체 전해질층의 다른쪽의 면에, In-Li 박을 붙여서 전지를 제작했다.

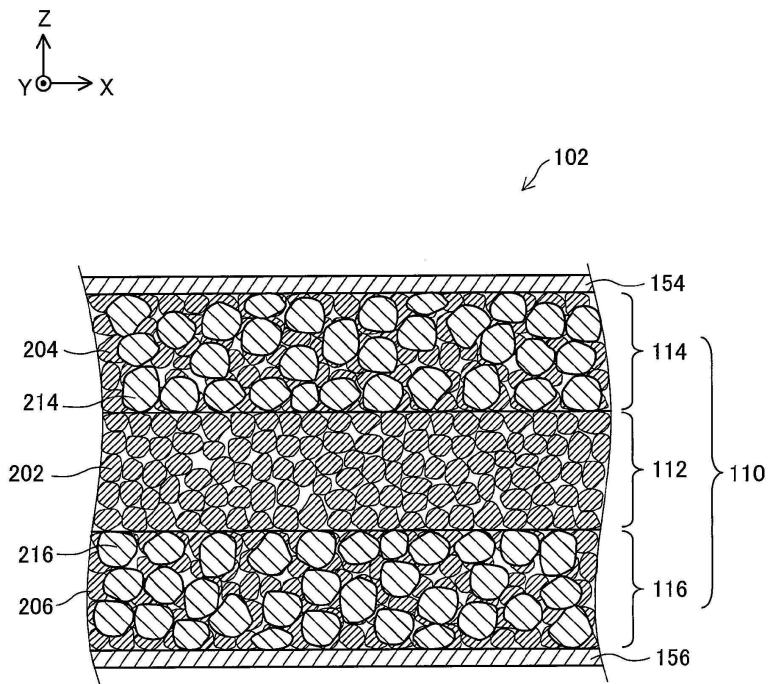
- [0075] 상기와 같이 제작된 전지를 가압한 상태에서, 충방전 시험을 행했다. 충방전 조건으로서는, 전류 밀도:  $64 \mu A/cm^2$ , 컷오프 전압: 3.6V(충전 시) 및 2.4V(방전 시)로 했다. 각 샘플의 전지에 대해서, 충방전 10사이클째의 용량 유지율(초기 전압에 대한 충방전 10사이클째의 전압의 비율)을 구했다.
- [0076] 도 6에 나타내는 바와 같이, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr의 함유 비율이 25vol% 이하인 샘플 S21~S23에서는, 모두 용량 유지율이 70% 미만으로, 낮은 값이었다. 이들 샘플에서는, 착체 수소화물  $Li_2B_{12}H_{12}$ 의 함유 비율이 비교적 높기 때문에, 사이클의 반복에 따라 착체 수소화물  $Li_2B_{12}H_{12}$ 와 양극 활물질이 반응하여 고저항 물질이 생성되어, 전지의 용량 열화가 비교적 커진 것이라고 생각된다.
- [0077] 한편, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr의 함유 비율이 30vol% 이상, 85vol% 이하인 샘플 S24~S28에서는, 모두 용량 유지율이 80% 이상으로, 높은 값이었다. 이들 샘플에서는, 착체 수소화물  $Li_2B_{12}H_{12}$ 의 함유 비율이 비교적 낮기 때문에, 상술한 고저항 물질이 생성되는 것에 의한 용량 열화가 억제된 것이라고 생각된다. 이 결과로부터, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr과 착체 수소화물  $Li_2B_{12}H_{12}$ 를 포함하는 리튬 이온 전도체에 있어서, LLZ-MgSr의 함유 비율이 30vol% 이상, 85vol% 이하이면, 전지의 용량 열화를 억제할 수 있는 것이 확인되었다. 또한, 샘플 S24~S28 중, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr의 함유 비율이 40vol% 이상, 75vol% 이하인 샘플 S25~S27에서는, 모두 용량 유지율이 85% 이상으로, 매우 높은 값이었다. 이 결과로부터, 산화물계 리튬 이온 전도체 LLZ-MgSr과 착체 수소화물  $Li_2B_{12}H_{12}$ 를 포함하는 리튬 이온 전도체에 있어서, LLZ-MgSr의 함유 비율이 40vol% 이상, 75vol% 이하이면, 전지의 용량 열화를 효과적으로 억제할 수 있는 것이 확인되었다.
- [0078] B. 변형예:
- [0079] 본 명세서에서 개시되는 기술은, 상기 실시형태로 한정되는 것이 아니고, 그 요지를 일탈하지 않는 범위에 있어서 다양한 형태로 변형할 수 있고, 예를 들면 다음과 같은 변형도 가능하다.
- [0080] 상기 실시형태에 있어서의 전고체 전지(102)의 구성은, 어디까지나 일례이며, 다양하게 변경 가능하다. 예를 들면, 상기 실시형태에서는, 산화물계 리튬 이온 전도체와 착체 수소화물을 함유하는 리튬 이온 전도체가, 고체 전해질층(112)과 양극(114)과 음극(116)에 모두 포함되어 있지만, 당해 리튬 이온 전도체가, 고체 전해질층(112)과 양극(114)과 음극(116) 중 적어도 하나에 포함되어 있는 것으로 해도 된다.
- [0081] 또, 본 명세서에 개시되는 기술은, 전고체 전지(102)를 구성하는 고체 전해질층이나 전극에 한정되지 않고, 다른 축전 디바이스(예를 들면, 리튬 공기 전지나 리튬 플로우 전지, 고체 커패시터 등)를 구성하는 고체 전해질층이나 전극에도 적용 가능하다.

**부호의 설명**

- [0082] 102: 전고체 리튬 이온 2차 전지                      110: 전지 본체
- 112: 고체 전해질층                                      114: 양극
- 116: 음극    154: 양극측 집전 부재
- 156: 음극측 집전 부재                                      202: 리튬 이온 전도체
- 204: 리튬 이온 전도체                                      206: 리튬 이온 전도체
- 214: 양극 활물질    216: 음극 활물질

도면

도면1

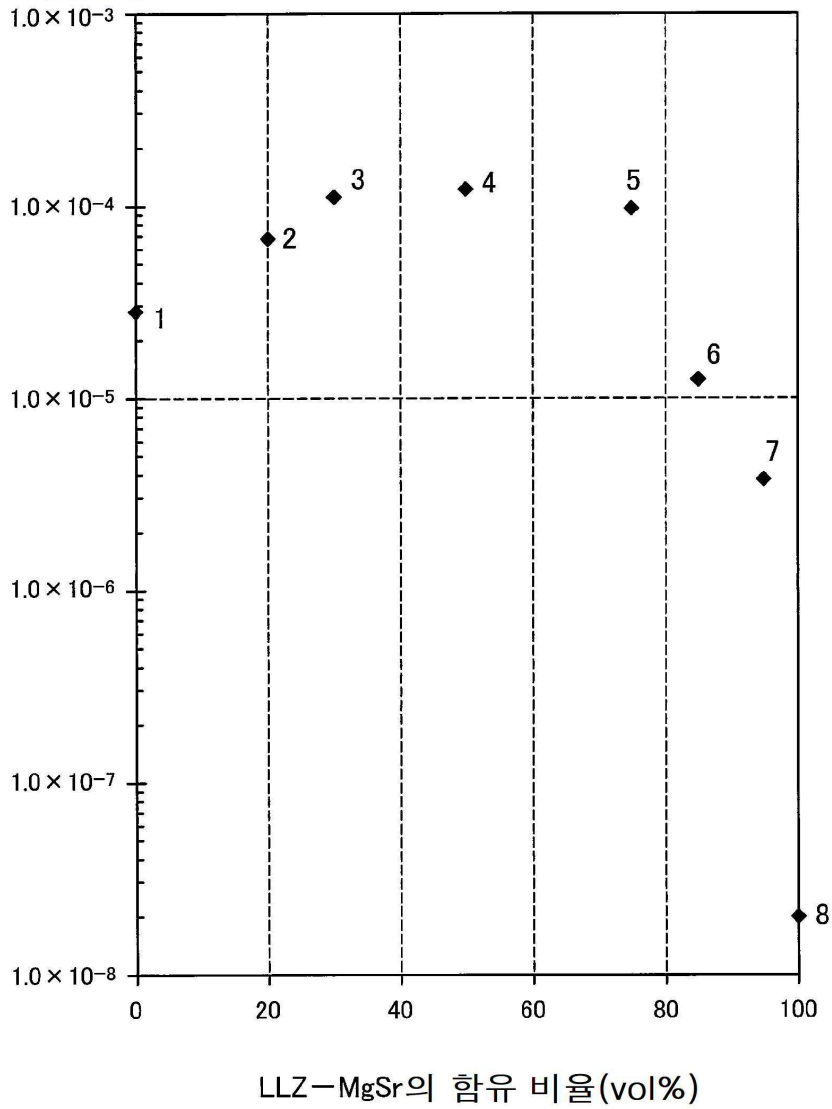


도면2

샘플 No.	이온 전도체의 조성 (vol%)	리튬 이온 전도율 (S/cm)
S1	3LiBH <sub>4</sub> ·LiI	2.8 × 10 <sup>-5</sup>
	100	
S2	LLZ-MgSr : 3LiBH <sub>4</sub> ·LiI	6.7 × 10 <sup>-5</sup>
	20 : 80	
S3	LLZ-MgSr : 3LiBH <sub>4</sub> ·LiI	1.1 × 10 <sup>-4</sup>
	30 : 70	
S4	LLZ-MgSr : 3LiBH <sub>4</sub> ·LiI	1.2 × 10 <sup>-4</sup>
	50 : 50	
S5	LLZ-MgSr : 3LiBH <sub>4</sub> ·LiI	1.0 × 10 <sup>-4</sup>
	75 : 25	
S6	LLZ-MgSr : 3LiBH <sub>4</sub> ·LiI	1.2 × 10 <sup>-5</sup>
	85 : 15	
S7	LLZ-MgSr : 3LiBH <sub>4</sub> ·LiI	3.6 × 10 <sup>-6</sup>
	95 : 5	
S8	LLZ-MgSr	2.0 × 10 <sup>-8</sup>
	100	

도면3

리튬 이온  
전도율(S/cm)



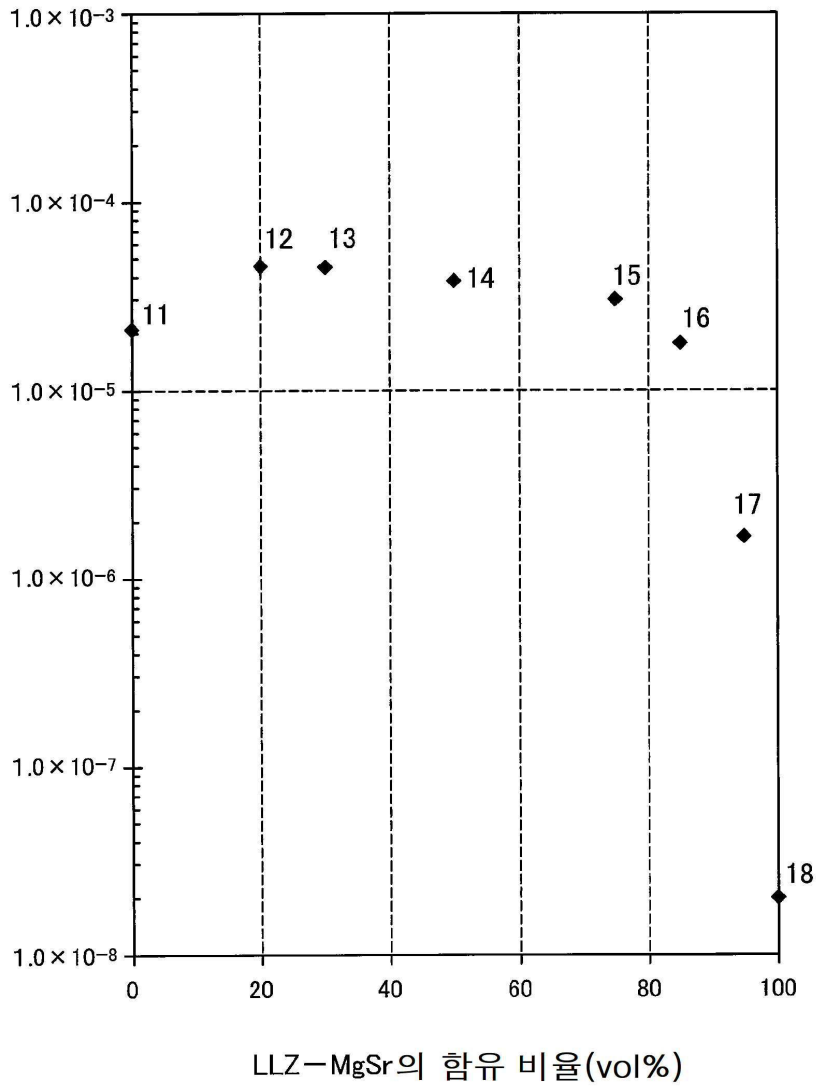


도면4

샘플 No.	이온 전도체의 조성 (vol%)	리튬 이온 전도율 (S/cm)
S11	Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	2.1 × 10 <sup>-5</sup>
	100	
S12	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	4.5 × 10 <sup>-5</sup>
	20 : 80	
S13	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	4.5 × 10 <sup>-5</sup>
	30 : 70	
S14	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	3.7 × 10 <sup>-5</sup>
	50 : 50	
S15	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	3.0 × 10 <sup>-5</sup>
	75 : 25	
S16	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	1.7 × 10 <sup>-5</sup>
	85 : 15	
S17	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	1.6 × 10 <sup>-6</sup>
	95 : 5	
S18	LLZ-MgSr	2.0 × 10 <sup>-8</sup>
	100	

도면5

리튬 이온  
전도율(S/cm)



도면6

샘플 No.	이온 전도체의 조성 (vol%)	용량 유지율 (%)
S21	Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	20
	100	
S22	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	66
	20 : 80	
S23	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	69
	25 : 75	
S24	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	81
	30 : 70	
S25	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	86
	40 : 60	
S26	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	87
	50 : 50	
S27	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	88
	75 : 25	
S28	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	82
	85 : 15	
S29	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	70
	95 : 5	