



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월12일  
(11) 등록번호 10-2088396  
(24) 등록일자 2020년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/058 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)  
H01M 4/13 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 10/058 (2019.01)  
H01M 10/0562 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0087754  
(22) 출원일자 2018년07월27일  
심사청구일자 2018년07월27일  
(65) 공개번호 10-2019-0017649  
(43) 공개일자 2019년02월20일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2017-155221 2017년08월10일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2013073846 A\*  
JP2017130283 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
도요타 지도샤 (주)  
일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1번지  
(72) 발명자  
리 시명  
일본 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1번지, 도요타  
지도샤 (주) 내  
노세 마사후미  
일본 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1번지, 도요타  
지도샤 (주) 내  
(74) 대리인  
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 최준영

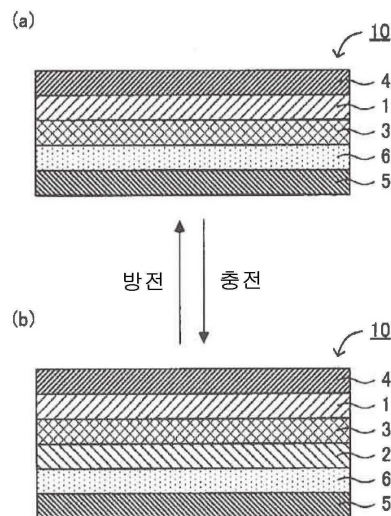
(54) 발명의 명칭 전고체전지 및 부극

(57) 요약

본 개시는, 단락의 발생을 억제하면서, 금속 Li의 석출-용해 반응의 가역성을 높게 할 수 있는 전고체전지를 제공하는 것을 주목적으로 한다.

본 개시에 있어서는, 부극 반응으로서 금속 Li의 석출-용해 반응을 이용한 전고체전지에 있어서, 부극집전체, 수지를 함유하는 다공체층, 고체 전해질층, 정극활물질층, 및, 정극집전체를 이 순서대로 가지며, 상기 다공체층의 전기 저항이, 1Ω 이상 690Ω 이하이며, 상기 다공체층의 두께가, 14μm 이하인, 전고체전지를 제공함으로써, 상기 과제를 해결한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 4/13* (2013.01)

*H01M 2300/0068* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

부극 반응으로서 금속 Li의 석출-용해 반응을 이용한 전고체전지에 있어서,  
부극집전체, 수지를 함유하는 다공체층, 고체 전해질층, 정극활물질층, 및, 정극집전체를 이 순서대로 가지며,  
상기 다공체층의 전기 저항이, 1Ω 이상 690Ω 이하이며,  
상기 다공체층의 두께가, 14μm 이하인, 전고체전지.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
상기 수지가, 불소계 수지인, 전고체전지.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서,  
상기 불소계 수지가, 폴리불화비닐리덴(PVDF)인, 전고체전지.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 다공체층에 있어서의 상기 수지의 함유량이, 25중량% 이상이며,  
상기 다공체층의 두께가, 4μm 이하인, 전고체전지.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 다공체층의 전기 저항이, 153Ω 이하인, 전고체전지.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 다공체층이, 전자 전도성 재료를 함유하는, 전고체전지.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 다공체층이, 상기 수지만을 함유하는, 전고체전지.

#### 청구항 8

부극 반응으로서 금속 Li의 석출-용해 반응을 이용한 전고체전지에 이용되는 부극에 있어서,  
부극집전체, 및, 수지를 함유하는 다공체층을 이 순서대로 가지며,  
상기 다공체층의 전기 저항이, 1Ω 이상 690Ω 이하이며,  
상기 다공체층의 두께가, 14μm 이하인, 부극.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 다공체층의 공극률이, 15% 이상 100% 미만인, 전고체전지.

**청구항 10**

제 8 항에 있어서,  
상기 다공체층의 공극률이, 15% 이상 100% 미만인, 부극.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 개시는, 전고체전지, 및, 그에 이용되는 부극에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 전고체전지는, 정극활물질층 및 부극활물질층의 사이에 고체전해질층을 가지는 전지이다. 특허문헌 1에는, 정극과 부극을 전해질을 개재하여 배치시킨 리튬 이차 전지에 있어서, 부극은 금속 리튬과 카본 블랙의 혼합체로 이루어지는 부극활물질을 포함하며, 전해질은 리튬 이온 전도성을 가지는 무기 고체전해질을 포함하는 리튬 이차 전지가 개시되어 있다. 이 기술은, 덴드라이트의 영향을 저감가능한 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 과제로 하고 있다.

[0003] 특허문헌 2에는, 리튬 이온 전도성의 전해질, 전해질과 접하는 정극 및 부극을 구비하며, 부극이, 충방전 시에 금속 리튬의 석출·용해 반응이 생기는 제 1의 전극과, 금속 리튬의 덴드라이트 형상의 석출을 막는 제 2의 전극을 가지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지가 개시되어 있다. 이 기술은, 덴드라이트 발생의 문제를 해결하고, 금속 리튬의 용해·석출 반응을 부극에서의 전기 화학 반응으로서 이용하여, 고에너지 밀도를 달성할 수 있는 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 과제로 하고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허 특개2016-100088호 공보  
(특허문헌 0002) 일본국 공개특허 특개평10-302794호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 특허문헌 1,2에 기재된 전지는, 부극 반응으로서 금속 Li의 석출-용해 반응을 이용하고 있다. 금속 Li의 석출-용해 반응을 이용하는 경우, 덴드라이트에 의한 단락의 발생을 억제하는 것이 중요하다. 한편, 후술하는 바와 같이, 단락의 발생을 억제하는 것만을 시도하면, 금속 Li의 석출-용해 반응의 가역성이 낮아지는 경우가 있다.

[0006] 본 개시는, 상기 실정을 감안하여 이루어진 것으로서, 단락의 발생을 억제하면서, 금속 Li의 석출-용해 반응의 가역성을 높게 할 수 있는 전고체전지를 제공하는 것을 주목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 개시에 있어서는, 부극 반응으로서 금속 Li의 석출-용해 반응을 이용한 전고체전지에 있어서, 부극집전체, 수지를 함유하는 다공체층, 고체전해질층, 정극활물질층, 및, 정극집전체를 이 순서대로 가지며, 상기 다공체층의 전기 저항이, 1Ω 이상 690Ω 이하이며, 상기 다공체층의 두께가, 14μm 이하인, 전고체전지를 제공한다.

[0008] 본 개시에 의하면, 소정의 다공체층을 마련함으로써, 단락의 발생을 억제하면서, 금속 Li의 석출-용해 반응의 가역성을 높게 한 전고체전지로 할 수 있다.

- [0009] 상기 개시에 있어서는, 상기 수지가, 불소계 수지여도 된다.
- [0010] 상기 개시에 있어서는, 상기 불소계 수지가, 폴리불화비닐리덴(PVDF)이어도 된다.
- [0011] 상기 개시에 있어서는, 상기 다공체층에 있어서의 상기 수지의 함유량이, 25중량% 이상이며, 상기 다공체층의 두께가, 4 $\mu$ m 이하여도 된다.
- [0012] 상기 개시에 있어서는, 상기 다공체층의 전기 저항이, 153 $\Omega$  이하여도 된다.
- [0013] 상기 개시에 있어서는, 상기 다공체층이, 전자 전도성 재료를 함유하고 있어도 된다.
- [0014] 상기 개시에 있어서는, 상기 다공체층이, 상기 수지만을 함유하고 있어도 된다.
- [0015] 또한, 본 개시에 있어서는, 부극 반응으로서 금속 Li의 석출-용해 반응을 이용한 전고체전지에 이용되는 부극에 있어서, 부극집전체, 및, 수지를 함유하는 다공체층을 이 순서대로 가지며, 상기 다공체층의 전기 저항이, 1 $\Omega$  이상 690 $\Omega$  이하이며, 상기 다공체층의 두께가, 14 $\mu$ m 이하인, 부극을 제공한다.
- [0016] 본 개시에 의하면, 소정의 다공체층을 마련함으로써, 단락의 발생을 억제하면서, 금속 Li의 석출-용해 반응의 가역성을 높게 하는 것이 가능한 부극으로 할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0017] 본 개시의 전고체전지는, 단락의 발생을 억제하면서, 금속 Li의 석출-용해 반응의 가역성을 높게 할 수 있다고 하는 효과를 가진다.

**도면의 간단한 설명**

- [0018] 도 1은 본 개시의 전고체전지의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 2는 종래의 금속 Li의 석출을 설명하는 개략 단면도이다.
- 도 3은 본 개시에 있어서의 금속 Li의 석출을 설명하는 개략 단면도이다.
- 도 4는 본 개시의 부극의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 5는 실시예 4-1에서 얻어진 평가용 셀(충전 후)의 단면 화상이다.
- 도 6은 다공체층을 마련하지 않은 평가용 셀(충전 후)의 단면 화상이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0019] 이하, 본 개시의 전고체전지 및 부극에 대해서, 상세하게 설명한다.
- [0020] A. 전고체전지
- [0021] 도 1은, 본 개시의 전고체전지의 일례를 나타내는 개략 단면도이다. 도 1(a)에 나타내는 전고체전지(10)는, 부극집전체(5), 수지를 함유하는 다공체층(6), 고체전해질층(3), 정극활물질층(1), 및, 정극집전체(4)를 이 순서대로 가진다. 또한, 본 개시에 있어서는, 부극집전체(5) 및 다공체층(6)을, 부극이라고 칭하는 경우가 있다. 마찬가지로, 정극활물질층(1) 및 정극집전체(4)를, 정극이라고 칭하는 경우가 있다. 또한, 전고체전지(10)는, 부극 반응으로서 금속 Li의 석출-용해 반응을 이용한 전지이며, 에너지 밀도가 높다고 하는 이점을 가진다. 또한, 도 1(b)에 나타내는 바와 같이, 전고체전지(10)에서는, 충전에 의해, 고체전해질층(3) 및 다공체층(6)의 사이에, 석출 Li인 부극활물질층(2)이 생긴다.
- [0022] 본 개시에 의하면, 소정의 다공체층을 마련함으로써, 단락의 발생을 억제하면서, 금속 Li의 석출-용해 반응의 가역성을 높게 한 전고체전지로 할 수 있다. 상기 서술한 바와 같이, 금속 Li의 석출-용해 반응을 이용한 전고체전지의 경우, 덴드라이트에 의한 단락(내부 단락)의 발생을 억제하는 것이 중요하다. 한편, 단락의 정도는 다양하며, 정·부극의 전위차가 없어져버릴 정도의 심한 단락도 있으면, 정부극의 전위차는 유지하면서도, 전압이 저하되는 정도의 단락도 있다. 후자는, 미소(微小)한 단락이라고 표현할 수 있다. 미소한 단락은, 특히 급속 충전을 행할 시에 문제가 된다.
- [0023] 여기에서, 도 2는, 종래의 금속 Li의 석출을 설명하는 개략 단면도이다. 도 2(a)에 나타내는 바와 같이, 충전 초기에서는, Li 이온 전도체인 고체전해질(31), 및, 전자전도체인 부극집전체(5)가 접촉하는 점이, 금속 Li의

석출 기점이 된다. 그 후, 석출된 금속 Li에 의한 응력 증가가 생긴다. 그 결과, 이웃하는 고체전해질의 공극으로 금속 Li가 신장(伸張)된다. 금속 Li는 전자전도성이 있기 때문에, 공극으로 신장된 금속 Li, 및, 고체전해질(31)이 접촉하는 점이, 금속 Li의 새로운 석출 기점이 된다. 그 결과, 도 2(b)에 나타내는 바와 같이, 금속 Li는, 고체전해질(31)의 표면을 따라, 정극측으로 신장된다. 즉, 금속 Li의 석출 방향이, 주로 정극을 향하는 방향이 되어, 미소한 단락이 생기기 쉬워진다.

[0024] 한편, 도 3은, 본 개시에 있어서의 금속 Li의 석출을 설명하는 개략 단면도이다. 도 3(a)에 나타내는 바와 같이, Li 이온 전도체인 고체전해질(31), 및, 전자전도체인 부극집전체(5)의 사이에는, 다공체층(6)이 존재한다. 다공체층(6)은, 통상, 부극집전체(5)보다도 전기 저항이 높다. 그 때문에, 금속 Li의 석출 기점에 전류가 집중되는 것이 억제되어, 석출 기점의 활성이 저하된다. 또한, 다공체층(6)은, 삼차원구조를 가지기 때문에, 금속 Li의 석출 방향이, 정극을 향하는 방향뿐만 아니라, 다른 방향(예를 들면, 정극을 향하는 방향과는 교차하는 방향)으로 분산된다. 그 결과, 도 3(b)에 나타내는 바와 같이, 고체전해질(31) 및 다공체층(6)의 계면에 있어서, 균일하게 금속 Li가 석출되어, 미소한 단락이 생기기 어려워진다.

[0025] 그런데, 예를 들면, 미소 단락의 발생을 억제하는 것만을 시도하면, 금속 Li의 석출-용해 반응의 가역성이 낮아지는 경우가 있다. 예를 들면, 다공체층(6)의 두께를 크게 하면 할수록, 미소한 단락은 생기지 않게 된다. 그러나, 본원 발명자 등은, 미소 단락의 발생을 억제하는 것만을 시도하면, 방전 시(금속 Li의 용해 시)에 Li 이온 전도 패스가 끊어지기 쉬워져, 결과적으로, 금속 Li의 석출-용해 반응의 가역성이 낮아진다(금속 Li의 석출 반응에 비하여, 금속 Li의 용해 반응이 생기기 어려워진다)고 하는 새로운 과제를 지견하였다. 그래서, 다공체층에 있어서의 전기 저항 및 두께를 소정의 범위로 설정함으로써, 단락의 발생을 억제하면서, 금속 Li의 석출-용해 반응의 가역성을 높게 할 수 있었다.

[0026] 이하, 본 개시의 전고체전지에 대해서, 구성마다 설명한다.

[0027] 1. 부극

[0028] 본 개시에 있어서의 부극은, 부극집전체 및 다공체층을 가진다. 또한, 부극은, 다공체층을 기준으로 하여, 부극집전체와는 반대측에, 석출 Li인 부극활물질층을 더 가지고 있어도 된다.

[0029] 다공체층의 전기 저항은, 통상, 1Ω 이상이며, 4Ω 이상이어도 된다. 다공체층의 전기 저항이 지나치게 작으면, 금속 Li의 석출 기점에 전류가 집중되는 것을 효과적으로 억제할 수 없을 가능성이 있다. 한편, 다공체층의 전기 저항은, 통상, 690Ω 이하이며, 345Ω 이하여도 되고, 153Ω 이하여도 되고, 115Ω 이하여도 된다. 다공체층의 전기 저항이 지나치게 크면, 금속 Li의 석출-용해 반응의 가역성이 낮아질 가능성이 있다. 또한, 실용화를 위하여 가령 체적 에너지 밀도 800Wh/L가 필요하다고 하면, 단위 면적 용량 4.35mAh/cm<sup>2</sup>이 되는 설계가 필요하게 된다. 전기 저항을 x[Ω]라고 하고, 전류 밀도를 y[A]라고 하고, 허용가능한 전압 변화를 1[V]이라고 했을 경우, x×y≤1을 만족시키도록 설계한다. 항속 거리 300km를 가지는 차량을 시속 100km/h로 사용하면, C/3(1.45mA/cm<sup>2</sup>)의 레이트가 필요하게 되고, x×1.45≤1에서, x≤690이 된다. 즉, 다공체층의 전기 저항은, 690Ω 이하인 것이 바람직하다.

[0030] 다공체층의 두께는, 통상, 14μm 이하이며, 11μm 이하여도 된다. 다공체층의 두께가 지나치게 크면, 금속 Li의 석출-용해 반응의 가역성이 낮아질 가능성이 있다. 또한, 금속 Li의 석출-용해 반응의 가역성이 높다고 하는 관점에서, 다공체층의 두께는, 예를 들면, 4μm 이하여도 된다. 한편, 다공체층의 두께는, 예를 들면, 0.5μm 이상이며, 1μm 이상이어도 된다. 다공체층의 두께가 지나치게 작으면, 단락의 발생을 효과적으로 억제할 수 없을 가능성이 있다.

[0031] 다공체층의 공극률은, 예를 들면, 5% 이상이며, 15% 이상이어도 되고, 45% 이상이어도 된다. 한편, 다공체층의 공극률은, 100% 미만이다. 공극률의 측정 방법으로서, 예를 들면, 후술하는 실시예에 기재하는 바와 같이, 다공체층의 외관의 체적(V<sub>1</sub>), 및, 다공체층의 진(眞)체적(V<sub>2</sub>)으로부터 산출하는 방법을 들 수 있다. 이 경우, 다공체층의 공극률은, (V<sub>1</sub>-V<sub>2</sub>)/V<sub>1</sub>×100으로부터 구할 수 있다. 또한, 예를 들면, 다공체층의 단면 화상을 다른 위치에서 복수 취득하고, 화상 해석의 결과로부터, 다공체층의 공극률을 산출하여도 된다.

[0032] 다공체층은, 적어도 수지를 함유한다. 다공체층은, 수지만을 함유하고 있어도 되고, 다른 재료를 함유하고 있어도 된다. 다른 재료로서는, 예를 들면, 전자 전도성 재료를 들 수 있다. 또한, 다공체층은, 부극활물질을 함유하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 다공체층은, 수지 및 전자 전도성 재료만을 함유하고 있어도 된다. 또한, 다공체층의 전기 저항은, 예를 들면, 수지의 종류, 수지의 함유량, 전자 전도성 재료의 종류, 전자 전도성

재료의 함유량, 다공체층의 두께, 다공체층의 공극률의 적어도 하나를 조절함으로써, 컨트롤할 수 있다.

[0033] 다공체층에 포함되는 수지로서는, 예를 들면, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등의 불소계 수지, 아크릴레이트부타디엔고무(ABR), 스티렌부타디엔고무(SBR) 등의 고무계 수지 등을 들 수 있다. 불소계 수지는, 화학적 안정성 및 절연성이 높다고 하는 성질을 가진다. 다공체층에 있어서의 수지의 함유량은, 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면, 5중량% 이상이며, 15중량% 이상이어도 되고, 25중량% 이상이어도 된다. 다공체층에 있어서의 수지의 함유량은, 100중량%여도 되고, 100중량% 미만이어도 된다.

[0034] 전자 전도성 재료로서는, 예를 들면, 탄소재료, 금속재료를 들 수 있다. 탄소재료로서는, 예를 들면, 아세틸렌 블랙(AB), 케첸 블랙(KB) 등의 카본 블랙, 기상성장 탄소섬유(VGCF), 카본 나노 튜브(CNT), 카본 나노 파이버(CNF) 등의 섬유형상 탄소재료를 들 수 있다. 다공체층에 있어서의 전자 전도성 재료의 함유량은, 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면, 5중량% 이상이며, 10중량% 이상이어도 된다. 다공체층에 있어서의 수지의 함유량은, 예를 들면, 95중량% 이하이며, 85중량% 이하여도 된다.

[0035] 다공체층의 형성 방법은, 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면, 적어도 수지를 함유하는 조성물을, 부극집전체에 도포하는 방법을 들 수 있다. 상기 조성물은, 전자 전도성 재료를 더 함유하고 있어도 된다. 또한, 상기 조성물은, 수지를 용해시키는 용매, 또는, 수지를 분산시키는 분산매를 가지고 있어도 된다.

[0036] 한편, 부극집전체의 재료로서는, 예를 들면, SUS(스테인리스강), 구리, 니켈, 카본 등을 들 수 있다. 또한, 부극집전체의 형상으로서는, 예를 들면, 박 형상을 들 수 있다. 부극집전체의 두께는, 예를 들면, 0.1 $\mu$ m 이상이며, 1 $\mu$ m 이상이어도 된다. 부극집전체의 두께가 지나치게 작으면, 집전 기능이 낮아질 가능성이 있다. 한편, 부극집전체의 두께는, 예를 들면, 1mm 이하이며, 100 $\mu$ m 이하여도 된다. 부극집전체의 두께가 지나치게 크면, 전고체전지의 에너지 밀도가 낮아질 가능성이 있다.

[0037] 2. 고체전해질층

[0038] 본 개시에 있어서의 고체전해질층은, 적어도 고체전해질을 함유한다. 고체전해질은, 무기 고체전해질인 것이 바람직하다. 무기 고체전해질로서는, 예를 들면, 황화물 고체전해질, 산화물 고체전해질, 질화물 고체전해질을 들 수 있다.

[0039] 황화물 고체전해질은, 통상, Li 원소 및 S 원소를 가진다. 또한, 황화물 고체전해질은, P 원소, Ge 원소, Sn 원소 및 Si 원소의 적어도 일종을 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 황화물 고체전해질은, O 원소 및 할로겐 원소(예를 들면, F 원소, Cl 원소, Br 원소, I 원소)의 적어도 일종을 함유하고 있어도 된다.

[0040] 황화물 고체전해질로서는, 예를 들면,  $Li_2S-P_2S_5$ ,  $Li_2S-P_2S_5-GeS_2$ ,  $Li_2S-P_2S_5-SnS_2$ ,  $Li_2S-P_2S_5-SiS_2$ ,  $Li_2S-P_2S_5-LiI$ ,  $Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr$ ,  $Li_2S-P_2S_5-Li_2O$ ,  $Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$ ,  $Li_2S-SiS_2$ ,  $Li_2S-SiS_2-LiI$ ,  $Li_2S-SiS_2-LiBr$ ,  $Li_2S-SiS_2-LiCl$ ,  $Li_2S-SiS_2-B_2S_3-LiI$ ,  $Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$ ,  $Li_2S-B_2S_3$ ,  $Li_2S-P_2S_5-Z_mS_n$ (단, m, n은 정의 수. Z는, Ge, Zn, Ga 중 어느 하나.),  $Li_2S-GeS_2$ ,  $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$ ,  $Li_2S-SiS_2-Li_xMO_y$ (단, x, y는 정의 수. M은, P, Si, Ge, B, Al, Ga, In 중 어느 하나.) 등을 들 수 있다. 또한, 상기 「 $Li_2S-P_2S_5$ 」의 기재는,  $Li_2S$  및  $P_2S_5$ 를 포함하는 원료 조성물을 이용하여 이루어지는 재료를 의미하며, 다른 기재에 관해서도 마찬가지이다.

[0041] 고체전해질은, 글라스여도 되고, 글라스 세라믹이어도 되고, 결정(結晶) 재료여도 된다. 글라스는, 원료 조성물(예를 들면,  $Li_2S$  및  $P_2S_5$ 의 혼합물)을 비정질 처리함으로써 얻을 수 있다. 비정질 처리로서는, 예를 들면, 메커니컬 밀링을 들 수 있다. 메커니컬 밀링은, 건식 메커니컬 밀링이어도 되고, 습식 메커니컬 밀링이어도 되지만, 후자가 바람직하다. 용기 등의 벽면에 원료 조성물이 고착되는 것을 방지할 수 있기 때문이다. 또한, 글라스 세라믹은, 글라스를 열처리함으로써 얻을 수 있다. 또한, 결정 재료는, 예를 들면, 원료 조성물에 대하여 고상(固相) 반응처리함으로써 얻을 수 있다.

[0042] 고체전해질의 형상은, 입자형인 것이 바람직하다. 또한, 고체전해질의 평균 입경( $D_{50}$ )은, 예를 들면, 0.01 $\mu$ m 이상이다. 한편, 고체전해질의 평균 입경( $D_{50}$ )은, 예를 들면, 10 $\mu$ m 이하이며, 5 $\mu$ m 이하여도 된다. 고체전해질의 25 $^{\circ}$ C에 있어서의 Li 이온 전도도는, 예를 들면,  $1 \times 10^{-4}$ S/cm 이상이며,  $1 \times 10^{-3}$ S/cm 이상인 것이 바람직하다.

[0043] 고체전해질층에 있어서의 고체전해질의 함유량은, 예를 들면, 70중량% 이상이며, 90중량% 이상이어도 된다. 고체전해질층은, 필요에 따라, 결합재를 함유하고 있어도 된다. 결합재로서는, 상기 「1. 부극」에 기재한 수지를 예시할 수 있다. 또한, 고체전해질층의 두께는, 예를 들면, 0.1 $\mu$ m 이상이다. 한편, 고체전해질층의 두께

는, 예를 들면, 300 $\mu$ m 이하이며, 100 $\mu$ m 이하여도 된다.

[0044]

3. 정극

[0045]

본 개시에 있어서의 정극은, 정극집전체 및 정극활물질층을 가진다. 정극활물질층은, 정극활물질을 적어도 함유하며, 필요에 따라, 고체 전해질, 도전화재 및 결합재 중 적어도 하나를 함유하고 있어도 된다.

[0046]

정극활물질은, 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면, 산화물 활물질, 유황계 활물질을 들 수 있다. 산화물 활물질로서는, 예를 들면, LiCoO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiVO<sub>2</sub>, LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 등의 압연층상형 활물질, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Li(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>)O<sub>4</sub> 등의 스피넬형 활물질, LiFePO<sub>4</sub>, LiMnPO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub>, LiCoPO<sub>4</sub> 등의 올리빈형 활물질을 들 수 있다. 또한, 산화물 활물질로서, Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>4</sub>(M은, Al, Mg, Co, Fe, Ni, Zn의 적어도 일종, 0<x+y<2)로 나타내는 LiMn 스피넬 활물질, 티탄산 리튬 등을 이용하여도 된다.

[0047]

또한, 산화물 활물질의 표면에는, Li 이온 전도성 산화물을 함유하는 코트층이 형성되어 있어도 된다. 산화물 활물질과, 고체 전해질의 반응을 억제할 수 있기 때문이다. Li 이온 전도성 산화물로서는, 예를 들면, LiNbO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 들 수 있다. 코트층의 두께는, 예를 들면, 0.1nm 이상이며, 1nm 이상이어도 된다. 한편, 코트층의 두께는, 예를 들면, 100nm 이하이며, 20nm 이하여도 된다. 산화물 활물질 표면에 있어서의 코트층의 피복률은, 예를 들면, 70% 이상이며, 90% 이상이어도 된다.

[0048]

또한, 유황계 활물질은, 적어도 S 원소를 함유하는 활물질이다. 유황계 활물질은, Li 원소를 함유하고 있어도 되고, 함유하고 있지 않아도 된다. 유황계 활물질로서는, 예를 들면, 단체(單體) 유황, 황화 리튬(Li<sub>2</sub>S), 다황화리튬(Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, 2≤x≤8)을 들 수 있다.

[0049]

고체 전해질로서는, 상기 「2. 고체 전해질층」에 기재한 고체 전해질을 예시할 수 있다. 도전화재 및 결합재로서는, 각각, 상기 「1. 부극」에 기재한 전자 전도성 재료 및 수지를 예시할 수 있다. 또한, 정극활물질층의 두께는, 예를 들면, 0.1 $\mu$ m 이상이다. 한편, 정극활물질층의 두께는, 예를 들면, 300 $\mu$ m 이하이며, 100 $\mu$ m 이하여도 된다.

[0050]

한편, 정극집전체의 재료로서는, 예를 들면, SUS, 알루미늄, 니켈, 철, 티탄, 카본 등을 들 수 있다. 또한, 정극집전체의 형상으로서는, 예를 들면, 박 형상을 들 수 있다. 정극집전체의 두께는, 예를 들면, 0.1 $\mu$ m 이상이며, 1 $\mu$ m 이상이어도 된다. 한편, 정극집전체의 두께는, 예를 들면, 1mm 이하이며, 100 $\mu$ m 이하여도 된다.

[0051]

4. 전고체 전지

[0052]

본 개시의 전고체 전지는, 부극집전체, 다공체층, 고체 전해질층, 정극활물질층, 및, 정극집전체를 이 순서대로 가진다. 도 1(a)에 나타내는 바와 같이, 고체 전해질층(3) 및 다공체층(6)의 사이에, 부극활물질층을 가지지 않아도 된다. 특히, 고체 전해질층(3) 및 다공체층(6)은, 직접 접촉되어 있는 것이 바람직하다. 한편, 도 1(b)에 나타내는 바와 같이, 전고체 전지(10)는, 고체 전해질층(3) 및 다공체층(6)의 사이에, 석출 Li인 부극활물질층(2)을 가지고 있어도 된다.

[0053]

본 개시의 전고체 전지는, 다공체층을 가지는 점에서, 충전 후에, 치밀한 석출 Li층(부극활물질층)이 형성된다. 석출 Li층의 공극률은, 예를 들면, 10% 이하이며, 5% 이하여도 된다. 한편, 석출 Li층의 공극률은, 0%여도 되고, 0%보다 커도 된다. 예를 들면, 부극활물질로서 Li박을 이용했을 경우, Li박의 공극률은, 통상, 0%이지만, 석출 Li층은, 약간 공극이 생기는 경우도 있다. 또한, 석출 Li층의 공극률은, 석출 Li층의 단면 화상을 관찰함으로써 확인할 수 있다.

[0054]

본 개시의 전고체 전지는, 통상, 이차 전지에 있어서, 예를 들면, 차량 탑재용 전지로서 유용하다. 이차 전지에는, 이차 전지의 일차 전지적 사용(충전 후, 한번의 방전만을 목적으로 한 사용)도 포함된다. 전고체 전지의 형상으로서, 예를 들면, 코인형, 라미네이트형, 원통형 및 각형을 들 수 있다. 또한, 본 개시의 전고체 전지는, 다공체층을 가지는 점에서, 높은 레이트로 충전하여도, 단락의 발생을 억제할 수 있다. 그 때문에, 본 개시에 있어서는, 상기 서술한 전고체 전지를 이용하여, 1C 이상의 레이트로 충전하는 충전 방법을 제공할 수도 있다.

[0055]

B. 부극

[0056]

도 4는, 본 개시의 부극의 일례를 나타내는 개략 단면도이다. 도 4에 나타내는 부극(20)은, 부극 반응으로서 금속 Li의 석출-용해 반응을 이용한 전고체 전지에 이용되는 부극에 있어서, 부극집전체(5), 및, 수지를 함유하



는 다공체층(6)을 이 순서대로 가진다.

- [0057] 본 개시에 의하면, 소정의 다공체층을 마련함으로써, 단락의 발생을 억제하면서, 금속 Li의 석출-용해 반응의 가역성을 높게 하는 것이 가능한 부극으로 할 수 있다. 본 개시의 부극에 관한 상세한 것은, 상기 「A. 전고체 전지」에 기재한 내용과 마찬가지로이므로, 여기에서의 기재는 생략한다.
- [0058] 또한, 본 개시는, 상기 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 상기 실시형태는, 예시이며, 본 개시의 특허청구의 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 가지며, 마찬가지로의 작용 효과를 가지는 것은, 어떠한 것이어도 본 개시의 기술적 범위에 포함된다.
- [0059] [실시에]
- [0060] [실시에 1-1]
- [0061] 전자 전도성 재료로서, 케첸 블랙(KB)을 준비하고, 수지로서, 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 준비하였다. 다음으로, KB 및 PVDF를, KB:PVDF=75:25의 중량비로 혼합하고, 부극집전체(Cu박) 상에 도공하여, 두께 3 $\mu$ m의 다공체층을 형성하였다.
- [0062] 다음으로, 황화물 고체전해질(LiBr 및 LiI를 포함하는 Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>계 재료) 101.7mg을 준비하였다. 그 후, 다공체층의 표면에, 황화물 고체전해질을 배치하고, 1ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 프레스 하여, 두께 500 $\mu$ m의 고체전해질층을 형성하였다. 다음으로, 정극활물질(LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>) 26.7mg, 황화물 고체전해질(LiBr 및 LiI를 포함하는 Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>계 재료) 4.2mg 및 도전화재(VGCF) 0.4mg을 함유하는 정극합재를 준비하였다. 그 후, 고체전해질층의 표면에, 정극합재를 배치하고, 6ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 프레스 하여, 두께 82.6 $\mu$ m의 정극활물질층을 형성하였다. 이렇게 하여 평가용 셀을 얻었다. 또한, 평가용 셀의 제조는, 아르곤 분위기 하에서 행하였다.
- [0063] [실시에 1-2]
- [0064] 다공체층의 두께를 5 $\mu$ m로 변경한 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 평가용 셀을 얻었다.
- [0065] [실시에 1-3]
- [0066] 다공체층의 두께를 11 $\mu$ m로 변경한 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 평가용 셀을 얻었다.
- [0067] [실시에 2]
- [0068] 다공체층에 있어서의 수지 함유량을 50중량%로 변경하고, 다공체층의 두께를 2 $\mu$ m로 변경한 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 평가용 셀을 얻었다.
- [0069] [실시에 3-1]
- [0070] 다공체층에 있어서의 수지 함유량을 89중량%로 변경한 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 평가용 셀을 얻었다.
- [0071] [실시에 3-2]
- [0072] 다공체층의 두께를 9 $\mu$ m로 변경한 것 이외는, 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 평가용 셀을 얻었다.
- [0073] [실시에 3-3]
- [0074] 다공체층의 두께를 14 $\mu$ m로 변경한 것 이외는, 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 평가용 셀을 얻었다.
- [0075] [실시에 4-1]
- [0076] 다공체층에 있어서의 수지 함유량을 95중량%로 변경하고, 다공체층의 두께를 2 $\mu$ m로 변경한 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 평가용 셀을 얻었다.
- [0077] [실시에 4-2]
- [0078] 다공체층의 두께를 5 $\mu$ m로 변경한 것 이외는, 실시예 4-1과 마찬가지로 하여 평가용 셀을 얻었다.
- [0079] [실시에 4-3]
- [0080] 다공체층의 두께를 9 $\mu$ m로 변경한 것 이외는, 실시예 4-1과 마찬가지로 하여 평가용 셀을 얻었다.

- [0081] [실시에 5]
- [0082] 전자 전도성 재료를 이용하지 않고, 다공체층의 두께를 1 $\mu\text{m}$ 로 변경한 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 평가용 셀을 얻었다.
- [0083] [비교예 1]
- [0084] 다공체층에 있어서의 수지 함유량을 15중량%로 변경하고, 다공체층의 두께를 22 $\mu\text{m}$ 로 변경한 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 평가용 셀을 얻었다.
- [0085] [비교예 2]
- [0086] 다공체층의 두께를 2 $\mu\text{m}$ 로 변경한 것 이외는, 비교예 1과 마찬가지로 하여 평가용 셀을 얻었다.
- [0087] [비교예 3]
- [0088] 전자 전도성 재료를 이용하지 않고, 다공체층의 두께를 4 $\mu\text{m}$ 로 변경한 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 평가용 셀을 얻었다.
- [0089] [참고예 1]
- [0090] 부극집전체로서 SUS박을 이용하고, 다공체층을 마련하지 않은 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 평가용 셀을 얻었다.
- [0091] [평가]
- [0092] (전기 저항 측정)
- [0093] 실시예 1-1~실시예 5 및 비교예 1~3에 있어서의 다공체층에 대하여, 전기 저항 측정을 행하였다. 구체적으로는, 부극집전체(Cu박) 및 다공체층을 가지는 적층체를 SUS핀으로 끼우고, 0.2N의 구속압으로 구속한 샘플을 제조하여, 전기 저항을 측정하였다.
- [0094] 실시예 1-1, 1-3, 실시예 2, 실시예 3-1, 3-3, 실시예 4-1, 4-3, 비교예 1, 비교예 2에 대해서는, 이하의 조건에 의해, 다공체층의 전기 저항을 구하였다. 우선, 블랭크 테스트로서, 부극집전체(Cu박)를 샘플로서만 이용하고, 100 $\mu\text{A}$ 의 전류를 1분간 인가하고, 10초간 휴지(休止)한다. 그 후, -100 $\mu\text{A}$ 의 전류를 1분간 인가하고, 10초간 휴지한다. 전류값을,  $\pm 200\mu\text{A}$ ,  $\pm 400\mu\text{A}$ ,  $\pm 1000\mu\text{A}$ 로 변경하고, 상기 시험을 반복한다. 그 후, 전류(X)-전압(y) 플롯 그래프에 있어서, 최소 제곱법에 의해 계산한 기울기를, 블랭크의 전기 저항으로 하였다. 다음으로, 블랭크 테스트와 같은 조건에 의해, 적층체의 전기 저항을 구하였다. 적층체의 전기 저항에서 블랭크의 전기 저항을 빼서, 다공체층의 전기 저항으로 하였다.
- [0095] 한편, 실시예 5, 비교예 3에 대해서는, 이하의 조건에 의해, 다공체층의 전기 저항을 구하였다. 우선, 블랭크 테스트로서, 부극집전체(Cu박)를 샘플로서만 이용하고, 10 $\mu\text{A}$ 의 전류를 1분간 인가하고, 1분간 휴지한다. 그 후, -10 $\mu\text{A}$ 의 전류를 1분간 인가하고, 1분간 휴지한다. 전류값을,  $\pm 20\mu\text{A}$ ,  $\pm 40\mu\text{A}$ 로 변경하고, 상기 시험을 반복한다. 그 후, 전류(X)-전압(y) 플롯 그래프에 있어서, 최소 제곱법에 의해 계산한 기울기를, 블랭크의 전기 저항으로 하였다. 다음으로, 블랭크 테스트와 같은 조건에 의해, 적층체의 전기 저항을 구하였다. 적층체의 전기 저항에서 블랭크의 전기 저항을 빼서, 다공체층의 전기 저항으로 하였다.
- [0096] 전기 저항 측정의 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 실시예 1-2에 대해서는, 전기 저항을 측정하고 있지 않지만, 그 전기 저항은, 실시예 1-1 및 실시예 1-3의 전기 저항의 중간값으로 되는 것이 시사된다. 실시예 3-2 및 실시예 4-2에 관해서도, 마찬가지이다.
- [0097] (공극률 측정)
- [0098] 실시예 1-1~실시예 5 및 비교예 1~3에 있어서의 다공체층에 대하여, 공극률 측정을 행하였다. 우선, 다공체층의 두께 및 중량을 측정하였다. 다음으로, (다공체층의 두께) $\times$ (다공체층의 면적(1 $\text{cm}^2$ ))에 의해, 외관의 체적( $V_1$ )을 구하였다. 다음으로, (다공체층의 중량) $\times$ (각 재료의 질량비)에 의해, 각 재료의 중량을 구하였다. 다음으로, (각 재료의 중량)/(각 재료의 진(眞)밀도)에 의해, 각 재료의 진체적을 구하였다. 다음으로, 각 재료의 진체적을 합계하여, 다공체층의 진체적( $V_2$ )을 구하였다. 다음으로,  $(V_1 - V_2)/V_1 \times 100$ 으로부터, 다공체층의 공극률(%)을 구하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0099] (충방전 시험)

[0100] 실시예 1-1~실시예 5, 비교예 1~3 및 참고예 1에서 얻어진 평가용 셀에 대하여, 충방전 시험을 행하였다. 우선, 60℃의 항온조에 평가용 셀을 3시간 정지(靜置)하고, 셀 온도를 균일화하였다. 다음으로, 평가용 셀을, 전류 밀도 8.7mA/cm<sup>2</sup>(2C 상당)의 일정 전류로 충전을 개시하고, 충전 용량 4.35mAh/cm<sup>2</sup> 도달 시점에서 휴지하였다. 10분 후에, 전류 밀도 0.435mA/cm<sup>2</sup>(0.1C 상당)의 일정 전류로 방전을 개시하고, 전압 3.0V 도달 시점에서 종료하였다. 이에 의해, 충전 후 OCV 및 방전 용량을 구하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0101] 또한, 충전 후 OCV는, 미소 단락의 영향을 평가할 수 있다. 정극활물질로서 이용한 LiNi<sub>1/3</sub>CO<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>는, SOC(state of charge)가 높아질수록, OCP가 높아진다. 이에 비하여, 금속 Li는 석출량에 관계없이 OCP는 일정하다. 그 때문에, OCV가 높은 것은, 충전 용량이 일정하여도, 보다 높은 SOC까지 충전된 것을 의미한다. 바꿔 말하면, 미소 단락이 생길수록, 충전 시의 로스가 커지고, 충전 후 OCV는 작아진다. 반대로, 미소 단락이 생기지 않을수록, 충전 시의 로스가 작아지고, 충전 후 OCV는 커진다. 표 1에서는, 충전 후 OCV가, 4.12V 이상인 경우를 A라고 하고, 4.10V 이하인 경우를 B라고 하였다. 또한, 방전 용량은, 금속 Li의 석출-용해 반응의 가역성을 평가할 수 있다. 가역성이 높을수록, 방전 용량은 커지고, 가역성이 낮을수록, 방전 용량은 작아진다. 표 1에서는, 방전 용량이, 3.00mAh 이상인 경우를 A라고 하고, 2.00mAh 이상 3.00mAh 미만인 경우를 B라고 하고, 2.00mAh 미만인 경우를 C라고 하였다.

표 1

	다공체층				충전 후 OCV [V]	평가	방전 용량 [mAh]	평가
	수지 함유량 [wt %]	두께 [ $\mu$ m]	공극률 [%]	전기 저항 [ $\Omega$ ]				
실시예 1-1	25	3	74.4	1.01	4.28	A	4.12	A
실시예 1-2	25	5	94.9	-	4.23	A	3.91	A
실시예 1-3	25	11	88.4	4.64	4.12	A	3.15	A
실시예 2	50	2	60.7	4.93	4.15	A	3.47	A
실시예 3-1	89	3	54.7	54.31	4.15	A	3.31	A
실시예 3-2	89	9	66.8	-	4.18	A	3.16	A
실시예 3-3	89	14	74.7	114.50	4.3	A	3.02	A
실시예 4-1	95	2	65.3	39.05	4.29	A	3.98	A
실시예 4-2	95	5	61.7	-	4.25	A	3.61	A
실시예 4-3	95	9	48.3	90.83	4.22	A	3.21	A
실시예 5	100	1	17.6	152.98	4.28	A	3.52	A
비교예 1	15	22	89.6	3.11	4.23	A	2.70	B
비교예 2	15	2	61.9	0.48	3.88	B	1.70	C
비교예 3	100	4	10.7	13452.13	3.89	B	1.58	C
참고예 1					3.98	B	1.70	C

[0102]

[0103] 표 1에 나타나 있는 바와 같이, 다공체층의 두께 및 전기 저항이 소정의 범위 내에 있을 경우, 충전 후 OCV 및 방전 용량의 결과가 양호하였다. 즉, 단락(특히 미소 단락)의 발생을 억제하면서, 금속 Li의 석출-용해 반응의 가역성을 높게 할 수 있는 것이 확인되었다.

[0104] 각 실시예에서는 부극집전체로서 Cu박을 이용하고, 참고예 1에서는 부극집전체로서 SUS박을 이용하고 있기 때문에, 직접적인 대비는 할 수 없지만, 다공체층을 마련함으로써, 충전 후 OCV가 커지고, 단락이 억제되는 것이 시사되었다.

[0105] 한편, 단락의 억제만을 시도하면, 비교예 1과 같이, 다공체층의 두께를 크게 하는 것이 유효하다. 실제로, 비교예 1에서는, 충전 후 OCV가, 각 실시예와 동등하였다. 그러나, 비교예 1에서는, 다공체층의 두께가 너무 크기 때문에, 방전 시에 금속 Li의 용해 반응이 진행되기 어려워져, 방전 용량이 작아졌다. 이에 비하여, 각 실시예에서는, 다공체층의 두께가 작기 때문에, 방전 시에 금속 Li의 용해 반응이 진행되기 쉬워져, 방전 용량이 커졌다. 또한, 예를 들어 실시예 1-1~실시예 1-3을 비교하면, 다공체층의 두께가 커질수록, 방전 용량이 작아지는 경향이 있었다. 이 경향은, 다른 실시예에서도 마찬가지였다. 그 이유도, 상기와 마찬가지로, 다공체층의 두께가 클수록, 방전 시에 금속 Li의 용해 반응이 진행되기 어려워지기 때문이라고 추측된다.

[0106] 또한, 예를 들어 실시예 1-1 및 비교예 2를 비교하면, 다공체층의 전기 저항이 지나치게 작으면, 충전 후 OCV가 작아지는 것(단락이 생기기 쉬워지는 것)이 확인되었다. 바꿔 말하면, 전기 저항이 적당하게 클으로써, 금속

Li의 석출 기점에 전류가 집중되는 것이 억제되어, 그 결과, 고체전해질층 및 다공체층의 계면에 있어서, 균일하게 금속 Li가 석출되는 것이 시사되었다. 또한, 예를 들어 실시예 5 및 비교예 3을 비교하면, 다공체층의 전기 저항이 지나치게 크면, 특히 방전 용량이 작아지는 것이 확인되었다. 방전 용량이 작아지는 이유는, 다공체층의 전기 저항이 지나치게 크면, 전자가 다공체층을 전도하기 어려워지기 때문이라고 추측된다.

[0107] (단면 관찰)

[0108] 실시예 4-1에서 얻어진 평가용 셀(충전 후)의 단면을, SEM-EDX(주사형 전자현미경-에너지 분산형 X선 분광법)에 의해 관찰하였다. 그 결과를 도 5에 나타낸다. 또한, 도 5(b)는, 도 5(a)의 일부를 확대한 확대도이다. 도 5에 나타내는 바와 같이, 실시예 4-1에서는, 고체전해질층 및 다공체층의 사이에 석출된 Li의 두께가 균일하였다. 특히, 도 5(b)에 나타내는 바와 같이, 석출 Li는, 일부 성긴 부분을 포함하지만, 치밀한 층을 형성하고 있는 것이 확인되었다. 이와 같이, 본 개시에 있어서는, 소정의 다공체층을 마련함으로써, 고체전해질층 및 다공체층의 계면에 있어서, 균일하게 금속 Li가 석출되는 것이 확인되었다.

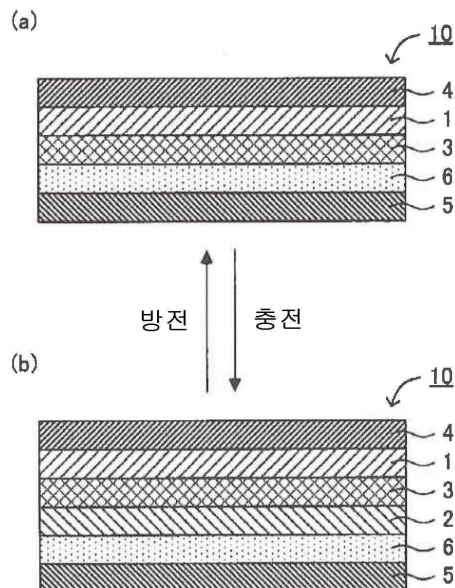
[0109] 이에 비하여, 도 6은, 다공체층을 마련하지 않은 평가용 셀(충전 후)의 단면 화상이다. 도 6에서는, 고체전해질층 및 다공체층의 사이에 석출된 Li의 두께가 불균일하였다. 또한, 석출 Li는, 전체적으로 성긴 층을 형성하는 것이 확인되었다. 또한, 도 6에서는, 고체전해질층 및 석출 Li의 사이에 공간이 있지만, 고체전해질층의 석출 Li층의 표면과, 석출 Li의 고체전해질층층의 표면은, 대응한 형상을 가지고 있는 것을 알 수 있다.

**부호의 설명**

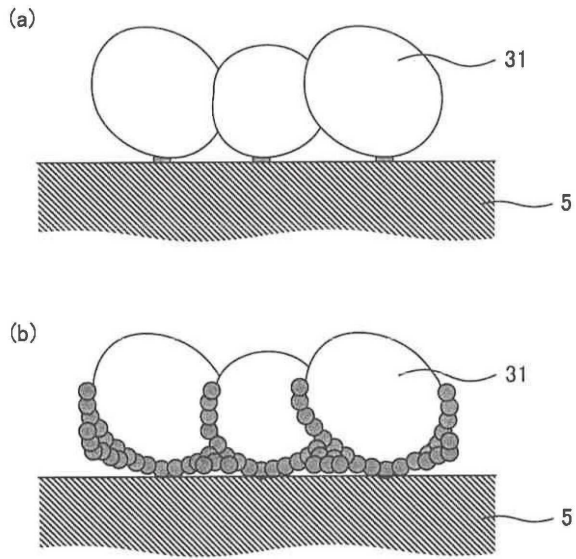
- [0110] 1...정극활물질층
- 2...부극활물질층
- 3...고체전해질층
- 4...정극집전체
- 5...부극집전체
- 6...다공체층
- 10...전고체전지
- 20...부극

**도면**

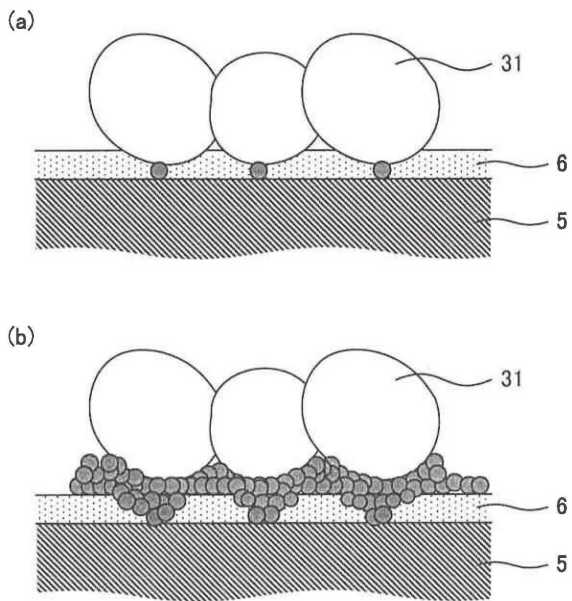
**도면1**



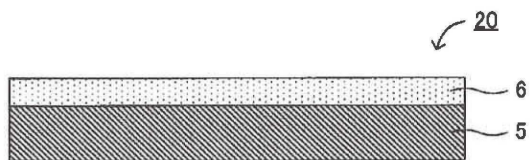
도면2



도면3

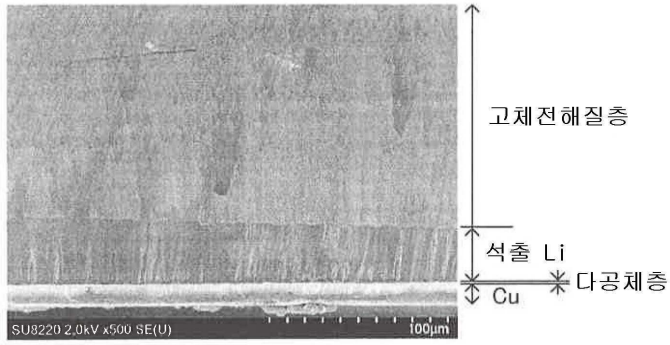


도면4

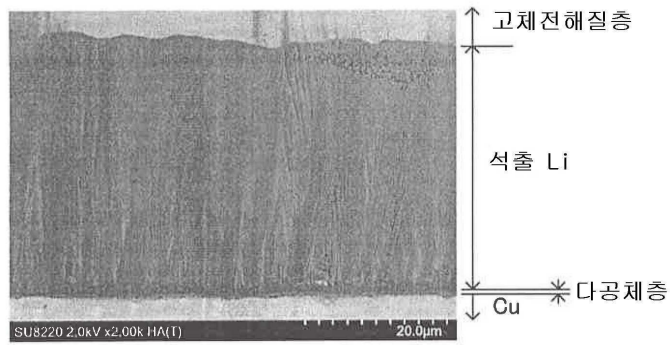


도면5

(a)



(b)



도면6

