



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월11일
 (11) 등록번호 10-1664526
 (24) 등록일자 2016년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/04* (2015.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 2/14 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7022198
 (22) 출원일자(국제) 2011년02월25일
 심사청구일자 2016년01월21일
 (85) 번역문제출일자 2012년08월24일
 (65) 공개번호 10-2013-0056204
 (43) 공개일자 2013년05월29일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/054369
 (87) 국제공개번호 WO 2011/105574
 국제공개일자 2011년09월01일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-043016 2010년02월26일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2009211950 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제온 코포레이션
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우찌 1쵸메 6방 2고
 (72) 발명자
요시다 나오키
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우찌 1쵸메 6방 2고
제온 코포레이션 나이
야부타 나오하루
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우찌 1쵸메 6방 2고
제온 코포레이션 나이
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 **전고체 2 차 전지 및 전고체 2 차 전지의 제조 방법**

(57) 요약

(과제) 고체 전해질층의 박층화가 가능하여, 내부 저항이 작은 전고체 2 차 전지를 제공하는 것. 또, 극히 얇은 고체 전해질층을 형성할 수 있는 전고체 2 차 전지의 제조 방법을 제공하는 것. 나아가, 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 도포 불균일이 적어, 내부 저항을 작게 할 수 있는 전고체 2 차 전지의 제조 방법을 제공하는 것.

(해결 수단) 본 발명에 관련된 전고체 2 차 전지는, 정극 활물질층을 갖는 정극과, 부극 활물질층을 갖는 부극과, 이들 정극과 부극 활물질층 사이에 고체 전해질층을 갖는 전고체 2 차 전지로서, 상기 고체 전해질층의 두께가 1 ~ 15 μm 이고, 상기 고체 전해질층은, 평균 입자경이 1.5 μm 이하인 고체 전해질 입자 (A) 를 함유하고, 상기 고체 전해질 입자 (A) 의 누적 90 % 의 입자경이 2.5 μm 이하이고, 상기 정극 활물질층 및 상기 부극 활물질층에는 고체 전해질 입자 (B) 가 함유되고, 상기 고체 전해질 입자 (B) 의 평균 입자경이, 상기 고체 전해질 입자 (A) 의 평균 입자경보다 작아, 그 차가 0.3 μm 이상 2.0 μm 이하인 것을 특징으로 한다.

명세서

청구범위

청구항 1

정극(正極) 활물질층을 갖는 정극과, 부극(負極) 활물질층을 갖는 부극과, 이들 정부극 활물질층 사이에 고체 전해질층을 갖는 전고체 2 차 전지로서,

상기 고체 전해질층에는 결합제(a)가 함유되고,

상기 결합제(a)가, (메트)아크릴레이트로부터 유도되는 모노머 단위를 함유하는 아크릴계 중합체이고,

상기 고체 전해질층은 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 도포하여 형성되고,

상기 고체 전해질층의 두께가 1 ~ 15 μm 이고,

상기 고체 전해질층은, 평균 입자경이 1.5 μm 이하인 고체 전해질 입자(A)를 함유하고,

상기 고체 전해질 입자(A)의 누적 90%의 입자경이 2.5 μm 이하이고,

상기 정극 활물질층 및 상기 부극 활물질층에는 고체 전해질 입자(B)가 함유되고,

상기 고체 전해질 입자(B)의 평균 입자경이, 상기 고체 전해질 입자(A)의 평균 입자경보다 작고, 그 차이가 0.3 μm 이상 2.0 μm 이하인, 전고체 2 차 전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 고체 전해질 입자(A), 상기 고체 전해질 입자(B), 또는 상기 고체 전해질 입자(A)와 상기 고체 전해질 입자(B)가, Li_2S 와 P_2S_5 로 이루어지는 황화물 유리인, 전고체 2 차 전지.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 정극 활물질층에는 결합제(b1)가 함유되고,

상기 결합제(b1)가, (메트)아크릴레이트로부터 유도되는 모노머 단위를 함유하는 아크릴계 중합체이고,

상기 아크릴계 중합체에 있어서의 (메트)아크릴레이트로부터 유도되는 모노머 단위의 함유 비율이 60 ~ 100 질량%인, 전고체 2 차 전지.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 부극 활물질층에는 결합제(b2)가 함유되고,

상기 결합제(b2)가, 공액 디엔으로부터 유도되는 모노머 단위와 방향족 비닐로부터 유도되는 모노머 단위를 함유하는 디엔계 중합체이고,

상기 디엔계 중합체에 있어서의 공액 디엔으로부터 유도되는 모노머 단위의 함유 비율이 30 ~ 70 질량%이고,

상기 디엔계 중합체에 있어서의 방향족 비닐로부터 유도되는 모노머 단위의 함유 비율이 30 ~ 70 질량%인, 전고체 2 차 전지.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 정극 활물질층이 정극 활물질층용 슬러리를 도포하여 형성되고,

상기 부극 활물질층이 부극 활물질층용 슬러리를 도포하여 형성되는, 전고체 2 차 전지.

청구항 7

제 1 항, 제 2 항, 제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 전고체 2 차 전지를 제조하는 방법으로서,

정극 활물질, 고체 전해질 입자 (B) 및 결합제 (b1) 를 함유하는 정극 활물질층용 슬러리 조성물을, 집전체 상에 도포하여 정극 활물질층을 형성하는 공정,

부극 활물질, 고체 전해질 입자 (B) 및 결합제 (b2) 를 함유하는 부극 활물질층용 슬러리 조성물을, 집전체 상에 도포하여 부극 활물질층을 형성하는 공정,

고체 전해질 입자 (A) 및 결합제 (a) 를 함유하는 고체 전해질층용 슬러리 조성물을, 상기 정극 활물질층, 상기 부극 활물질층, 또는 상기 정극 활물질층과 상기 부극 활물질층 상에 도포하여 고체 전해질층을 형성하는 공정을 갖고,

상기 정극 활물질층용 슬러리 조성물 또는 상기 부극 활물질층용 슬러리 조성물의 점도가 3000 ~ 50000 mPa · s 이고,

상기 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 점도가 10 ~ 500 mPa · s 인, 전고체 2 차 전지의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 전 (全) 고체 리튬 이온 2 차 전지 등의 전고체 2 차 전지, 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 리튬 전지 등의 2 차 전지는, 휴대 정보 단말이나 휴대 전자기기 등의 휴대 단말에 추가로, 가정용 소형 전력 저장 장치, 자동 이륜차, 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차 등, 여러가지 용도에서의 수요가 증가하고 있다.

[0003] 용도가 확대됨에 따라, 2 차 전지의 추가적인 안전성의 향상이 요구되고 있다. 안전성을 확보하기 위해서, 액누설을 방지하는 방법이나, 인화성이 높아 누설시의 발화 위험성이 매우 높은 유기 용매 전해질 대신에, 무기 고체 전해질을 사용하는 방법이 유효하다.

[0004] 무기 고체 전해질은, 무기물로 이루어지는 고체 전해질로서 불연성 물질이고, 통상 사용되는 유기 용매 전해질과 비교하여 안전성이 매우 높다. 특허문헌 1 에 기재되어 있는 바와 같이, 무기 고체 전해질을 사용한 높은 안전성을 구비한 전고체 2 차 전지의 개발이 진행되고 있다.

[0005] 전고체 2 차 전지는, 정극 (正極) 및 부극 (負極) 사이에, 전해질층으로서 무기 고체 전해질층을 갖는다. 특허문헌 2 및 특허문헌 3 에는, 고체 전해질 입자와 용매를 함유하는 고체 전해질층용 슬러리 조성물을, 정극 또는 부극 상에 도포하여 건조시킴으로써 고체 전해질층을 형성한 전고체 리튬 2 차 전지가 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 소59-151770호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2009-176484호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2009-211950호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 그러나, 본 발명자들의 검토에 의하면, 특허문헌 2 나 3 에 기재된 전고체 리튬 2 차 전지에서는, 고체 전해질층과 활물질층의 밀착성이 반드시 충분하지 않아, 전지의 내부 저항이 커지는 경우가 있는 것을 알 수 있었다. 그리고, 그 원인이, 고체 전해질층과 활물질층에 있어서, 동일한 고체 전해질 입자, 즉 입자경이 동일한 고체 전해질 입자를 사용하고 있는 것에 있는 것을 알 수 있었다.
- [0008] 또한, 특허문헌 2 에서는, 실시예에 있어서, 롤 프레스에 의해 고체 전해질층을 형성하고 있다. 롤 프레스에 의해 고체 전해질층을 형성하기 위해서는, 고체 전해질층에 어느 정도의 두께를 갖게 할 필요가 있다. 고체 전해질층이 두꺼워지면, 전고체 2 차 전지의 내부 저항이 증대되어, 출력 특성이 저하된다는 문제가 있는 것을 알 수 있었다.
- [0009] 따라서, 본 발명은, 고체 전해질층의 박층화가 가능하여, 내부 저항이 작은 전고체 2 차 전지를 제공하는 것을 목적으로 하고 있다. 또, 본 발명은, 극히 얇은 고체 전해질층을 형성할 수 있는 전고체 2 차 전지의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다. 나아가, 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 도포 불균일이 적어, 내부 저항을 작게 할 수 있는 전고체 2 차 전지의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 이와 같은 과제의 해결을 목적으로 한 본 발명의 요지는 이하와 같다.
- [0011] (1) 정극 활물질층을 갖는 정극과, 부극 활물질층을 갖는 부극과, 이들 정부극 활물질층 사이에 고체 전해질층을 갖는 전고체 2 차 전지로서,
- [0012] 상기 고체 전해질층의 두께가 1 ~ 15 μm 이고,
- [0013] 상기 고체 전해질층은, 평균 입자경이 1.5 μm 이하인 고체 전해질 입자 (A) 를 함유하고,
- [0014] 상기 고체 전해질 입자 (A) 의 누적 90 % 의 입자경이 2.5 μm 이하이고,
- [0015] 상기 정극 활물질층 및 상기 부극 활물질층에는 고체 전해질 입자 (B) 가 함유되고,
- [0016] 상기 고체 전해질 입자 (B) 의 평균 입자경이, 상기 고체 전해질 입자 (A) 의 평균 입자경보다 작아, 그 차가 0.3 μm 이상 2.0 μm 이하인, 전고체 2 차 전지.
- [0017] (2) 상기 고체 전해질 입자 (A) 및/또는 상기 고체 전해질 입자 (B) 가, Li_2S 와 P_2S_5 로 이루어지는 황화물 유리인 (1) 에 기재된 전고체 2 차 전지.
- [0018] (3) 상기 고체 전해질층에는 결합제 (a) 가 함유되고,
- [0019] 상기 결합제 (a) 가, (메트)아크릴레이트로부터 유도되는 모노머 단위를 함유하는 아크릴계 중합체인 (1) 또는 (2) 에 기재된 전고체 2 차 전지.
- [0020] (4) 상기 정극 활물질층에는 결합제 (b1) 가 함유되고,
- [0021] 상기 결합제 (b1) 가, (메트)아크릴레이트로부터 유도되는 모노머 단위를 함유하는 아크릴계 중합체이고,
- [0022] 상기 아크릴계 중합체에 있어서의 (메트)아크릴레이트로부터 유도되는 모노머 단위의 함유 비율이 60 ~ 100 질량% 인 (1) ~ (3) 중 어느 하나에 기재된 전고체 2 차 전지.
- [0023] (5) 상기 부극 활물질층에는 결합제 (b2) 가 함유되고,
- [0024] 상기 결합제 (b2) 가, 공액 디엔으로부터 유도되는 모노머 단위와 방향족 비닐로부터 유도되는 모노머 단위를 함유하는 디엔계 중합체이고,
- [0025] 상기 디엔계 중합체에 있어서의 공액 디엔으로부터 유도되는 모노머 단위의 함유 비율이 30 ~ 70 질량% 이고,
- [0026] 상기 디엔계 중합체에 있어서의 방향족 비닐로부터 유도되는 모노머 단위의 함유 비율이 30 ~ 70 질량% 인 (1) ~ (4) 중 어느 하나에 기재된 전고체 2 차 전지.
- [0027] (6) 상기(1) ~ (5) 중 어느 하나에 기재된 전고체 2 차 전지를 제조하는 방법으로서,
- [0028] 정극 활물질, 고체 전해질 입자 (B) 및 결합제 (b1) 를 함유하는 정극 활물질층용 슬러리 조성물을, 집전체 상

에 도포하여 정극 활물질층을 형성하는 공정,

- [0029] 부극 활물질, 고체 전해질 입자 (B) 및 결합제 (b2) 를 함유하는 부극 활물질층용 슬러리 조성물을, 집전체 상에 도포하여 부극 활물질층을 형성하는 공정,
- [0030] 고체 전해질 입자 (A) 및 결합제 (a) 를 함유하는 고체 전해질층용 슬러리 조성물을, 상기 정극 활물질층 및/또는 상기 부극 활물질층 상에 도포하여 고체 전해질층을 형성하는 공정을 갖고,
- [0031] 상기 정극 활물질층용 슬러리 조성물 또는 상기 부극 활물질층용 슬러리 조성물의 점도가 3000 ~ 50000 mPa · s 이고,
- [0032] 상기 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 점도가 10 ~ 500 mPa · s 인 전고체 2 차 전지의 제조 방법.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 의하면, 특정한 입자경을 갖는 고체 전해질 입자를 사용함으로써, 고체 전해질층을 박층화할 수 있다. 그 때문에, 내부 저항이 작은 전고체 2 차 전지를 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 정극 활물질층용 슬러리 조성물 또는 부극 활물질층용 슬러리 조성물의 점도 그리고 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 점도를 특정한 범위로 설정함으로써, 분산성 및 도공성이 양호한 슬러리 조성물을 얻을 수 있기 때문에, 고체 전해질층을 극히 얇게 형성할 수 있다. 그 때문에, 내부 저항이 작은 전고체 2 차 전지를 제공할 수 있다. 또, 이들 슬러리 조성물을 사용함으로써, 높은 이온 전도성을 나타내는 전고체 2 차 전지를 제공할 수 있다. 나아가, 본 발명에 의해, 생산성이 우수한 전고체 2 차 전지를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] (전고체 2 차 전지)
- [0035] 본 발명의 전고체 2 차 전지는, 정극 활물질층을 갖는 정극과, 부극 활물질층을 갖는 부극과, 이들 정부극 활물질층 사이에 고체 전해질층을 갖는다. 정극은 집전체 상에 정극 활물질층을 갖고, 부극은 집전체 상에 부극 활물질층을 갖는다. 이하에 있어서, (1) 고체 전해질층, (2) 정극 활물질층, (3) 부극 활물질층, (4) 집전체의 순서로 설명한다.
- [0036] (1) 고체 전해질층
- [0037] 고체 전해질층은, 고체 전해질 입자 (A) 및 바람직하게는 결합제 (a) 를 함유하는 고체 전해질층용 슬러리 조성물을, 후술하는 정극 활물질층 또는 부극 활물질층 상에 도포하고, 건조시킴으로써 형성된다. 고체 전해질층용 슬러리 조성물은, 고체 전해질 입자 (A), 결합제 (a), 유기 용매 및 필요에 따라 첨가되는 다른 성분을 혼합함으로써 제조된다.
- [0038] (고체 전해질 입자 (A))
- [0039] 고체 전해질 입자 (A) 의 평균 입자경 (개수 평균 입자경) 은 1.5 μm 이하이고, 바람직하게는 0.3 ~ 1.3 μm 이다. 또, 고체 전해질 입자 (A) 의 누적 90 % 의 입자경은 2.5 μm 이하이고, 바람직하게는 0.5 ~ 2.3 μm 이다. 고체 전해질 입자 (A) 의 평균 입자경 및 누적 90 % 의 입자경이 상기 범위에 있음으로써, 분산성 및 도공성이 양호한 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 얻을 수 있다. 고체 전해질 입자 (A) 의 평균 입자경이 1.5 μm 보다 커지면, 고체 전해질층용 슬러리 조성물 중에서의 고체 전해질 입자 (A) 의 침강 속도가 빨라, 도포법 등에 의해 균질한 박막을 형성하는 것이 곤란해진다. 또, 고체 전해질 입자 (A) 의 누적 90 % 의 입자경이 2.5 μm 보다 커지면, 고체 전해질층 중의 공공률이 높아져, 이온 전도도가 저하된다. 또, 고체 전해질 입자 (A) 의 평균 입자경 또는 누적 90 % 의 입자경이 지나치게 작으면, 입자의 표면적이 증가하여, 그 슬러리 조성물 중의 유기 용매가 잘 증발하지 않게 된다. 그 때문에, 건조 시간이 길어져, 전지의 생산성이 떨어진다.
- [0040] 고체 전해질 입자 (A) 는, 리튬 이온의 전도성을 가지고 있으면 특별히 한정되지 않지만, 결정성의 무기 리튬 이온 전도체, 또는 비정성의 무기 리튬 이온 전도체를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0041] 결정성의 무기 리튬 이온 전도체로는, Li_3N , LISICON ($\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$), 페로브스카이트형 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, LIPON ($\text{Li}_{3+y}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$), Thio-LISICON ($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$) 등을 들 수 있다.
- [0042] 비정성의 무기 리튬 이온 전도체로는, S 를 함유하고, 또한 이온 전도성을 갖는 것이면 특별히 한정되는 것은

아니다. 여기서, 본 발명에 있어서의 전고체 2 차 전지가, 전고체 리튬 2 차 전지인 경우, 사용되는 황화물 고체 전해질 재료로서, Li_2S 와, 제 13 족 ~ 제 15 족의 원소의 황화물을 함유하는 원료 조성물을 이용하여 이루어지는 것을 들 수 있다. 이와 같은 원료 조성물을 이용하여 황화물 고체 전해질 재료를 합성하는 방법으로는, 예를 들어 비정질화법을 들 수 있다. 비정질화법으로는, 예를 들어, 메카니컬밀링법 및 용융 급랭법을 들 수 있고, 그 중에서도 메카니컬밀링법이 바람직하다. 메카니컬밀링법에 의하면, 상온에서의 처리가 가능해져, 제조 공정의 간략화를 도모할 수 있기 때문이다.

[0043] 상기 제 13 족 ~ 제 15 족의 원소로는, 예를 들어 Al, Si, Ge, P, As, Sb 등을 들 수 있다. 또, 제 13 족 ~ 제 15 족의 원소의 황화물로는, 구체적으로는, Al_2S_3 , SiS_2 , GeS_2 , P_2S_3 , P_2S_5 , As_2S_3 , Sb_2S_3 등을 들 수 있다.

그 중에서도, 본 발명에 있어서는, 제 14 족 또는 제 15 족의 황화물을 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 본 발명에 있어서는, Li_2S 와, 제 13 족 ~ 제 15 족의 원소의 황화물을 함유하는 원료 조성물을 사용하여 이루어지는 황화물 고체 전해질 재료는, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 재료, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 재료, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 재료 또는 $\text{Li}_2\text{S-Al}_2\text{S}_3$ 재료인 것이 바람직하고, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 재료인 것이 보다 바람직하다. 이들은, Li 이온 전도성이 우수하기 때문이다.

[0044] 또, 본 발명에 있어서의 황화물 고체 전해질 재료는, 가교 황을 갖는 것이 바람직하다. 가교 황을 가짐으로써, 이온 전도성이 높아지기 때문이다. 또한, 황화물 고체 전해질 재료가 가교 황을 갖는 경우, 정극 활물질과의 반응성이 높아, 고저항층이 생기기 쉽기 때문에, 고저항층의 발생을 억제할 수 있다는 본 발명의 효과를 충분히 발휘할 수 있다. 또한, 「가교 황을 갖는」 것은, 예를 들어, 라만 분광 스펙트럼에 의한 측정 결과, 원료 조성비, NMR 에 의한 측정 결과 등을 고려하는 것으로도 판단할 수 있다.

[0045] $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 재료 또는 $\text{Li}_2\text{S-Al}_2\text{S}_3$ 재료에 있어서의 Li_2S 의 물분율은, 예를 들어 50 ~ 74 % 의 범위 내, 그 중에서도 60 ~ 74 % 의 범위 내인 것이 바람직하다. 상기 범위 내이면, 보다 확실하게 가교 황을 갖는 황화물 고체 전해질 재료를 얻을 수 있기 때문이다.

[0046] 또, 본 발명에 있어서의 황화물 고체 전해질 재료는, 황화물 유리여도 되고, 그 황화물 유리를 열처리하여 얻어지는 결정화 황화물 유리여도 된다. 황화물 유리는, 예를 들어, 상기 서술한 비정질화법에 의해 얻을 수 있다. 결정화 황화물 유리는, 예를 들어, 황화물 유리를 열처리함으로써 얻을 수 있다.

[0047] 특히, 본 발명에 있어서는, 황화물 고체 전해질 재료가, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 로 나타내는 결정화 황화물 유리인 것이 바람직하다. Li 이온 전도도가 특별히 우수하기 때문이다. $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 을 합성하는 방법으로는, 예를 들어, Li_2S 및 P_2S_5 를, 몰비 70 : 30 으로 혼합하고, 볼 밀로 비정질화함으로써, 황화물 유리를 합성하고, 얻어진 황화물 유리를 150 °C ~ 360 °C 에서 열처리함으로써, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 을 합성할 수 있다.

[0048] (결착제 (a))

[0049] 결착제 (a) 는, 고체 전해질 입자 (A) 끼리를 결착하여 고체 전해질층을 형성하기 위한 것이다. 결착제 (a) 로는, 예를 들어, 불소계 중합체, 디엔계 중합체, 아크릴계 중합체, 실리콘계 중합체 등의 고분자 화합물을 들 수 있고, 불소계 중합체, 디엔계 중합체 또는 아크릴계 중합체가 바람직하고, 아크릴계 중합체가, 내전압을 높게 할 수 있고, 또한 전고체 2 차 전지의 에너지 밀도를 높게 할 수 있는 점에서 보다 바람직하다.

[0050] 아크릴계 중합체는, (메트)아크릴레이트로부터 유도되는 모노머 단위를 함유하는 중합체이고, 구체적으로는, (메트)아크릴레이트의 단독 중합체, (메트)아크릴레이트의 공중합체, 그리고 (메트)아크릴레이트와 그 (메트)아크릴레이트와 공중합 가능한 다른 단량체의 공중합체를 들 수 있다.

[0051] (메트)아크릴레이트로는, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산t-부틸, 아크릴산-2-에틸헥실, 벤질아크릴레이트 등의 아크릴산알킬에스테르; 아크릴산-2-메톡시에틸, 아크릴산-2-에톡시에틸 등의 아크릴산알콕시알킬에스테르; 아크릴산2-(피플루오로부틸)에틸, 아크릴산2-(피플루오로펜틸)에틸 등의 아크릴산2-(피플루오로알킬)에틸; 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산n-프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산n-부틸, 및 메타크릴산t-부틸, 메타크릴산-2-에틸헥실, 메타크릴산라우릴, 메타크릴산트리데실, 메타크릴산스테아릴, 벤질메타크릴레이트 등의 메타크릴산알킬에스테르; 메타크릴산2-(피플루오로부틸)에틸, 메타크릴산2-(피플루오로펜틸)에틸 등의 메타크릴산2-(피플루오로알킬)에틸; 을 들 수 있다. 이들 중에서도, 본 발명에 있어서는 고체 전해질과의 밀착성이 높은 점에서 아크릴산메틸,

아크릴산에틸, 아크릴산n-프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산t-부틸, 아크릴산-2-에틸헥실, 벤질아크릴레이트 등의 아크릴산알킬에스테르; 아크릴산-2-메톡시에틸, 아크릴산-2-에톡시에틸 등의 아크릴산알콕시알킬에스테르가 바람직하다.

[0052] 아크릴계 중합체에 있어서의 (메트)아크릴레이트로부터 유도되는 모노머 단위의 함유 비율은, 통상 40 질량% 이상, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상이다. 또한, 아크릴계 중합체에 있어서의 (메트)아크릴레이트로부터 유도되는 모노머 단위의 함유 비율의 상한은, 통상 100 질량% 이하, 바람직하게는 95 질량% 이하이다.

[0053] 또, 아크릴계 중합체로는, (메트)아크릴레이트와, 그 (메트)아크릴레이트와 공중합 가능한 단량체의 공중합체가 바람직하다. 상기 공중합 가능한 단량체로는, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산 등의 불포화 카르복실산류; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 등의 2 개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 카르복실산에스테르류; 스티렌, 클로로스티렌, 비닐톨루엔, t-부틸스티렌, 비닐벤조산, 비닐벤조산메틸, 비닐나프탈렌, 클로로메틸스티렌, 하이드록시메틸스티렌, α-메틸스티렌, 디비닐벤젠 등의 스티렌계 단량체; 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산 등의 아미드계 단량체; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 α,β-불포화 니트릴 화합물; 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀류; 부타디엔, 이소프렌 등의 디엔계 단량체; 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 할로젠 원자 함유 단량체; 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 벤조산비닐 등의 비닐에스테르류; 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 부틸비닐에테르 등의 비닐에테르류; 메틸비닐케톤, 에틸비닐케톤, 부틸비닐케톤, 헥실비닐케톤, 이소프로페닐비닐케톤 등의 비닐케톤류; N-비닐피롤리돈, 비닐피리딘, 비닐이미다졸 등의 복소고리 함유 비닐 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 유기 용매에 대한 용해성의 관점에서, 스티렌계 단량체, 아미드계 단량체, α,β-불포화 니트릴 화합물이 바람직하다. 아크릴계 중합체에 있어서의, 상기 공중합 가능한 단량체 단위의 함유 비율은, 통상 60 질량% 이하, 바람직하게는 55 질량% 이하, 보다 바람직하게는 25 질량% 이상 45 질량% 이하이다.

[0054] 아크릴계 중합체의 제조 방법은 특별히 한정은 되지 않고, 용액 중합법, 현탁 중합법, 괴상 중합법, 유화 중합법 등의 어느 방법도 이용할 수 있다. 중합 방법으로는, 이온 중합, 라디칼 중합, 리빙 라디칼 중합 등 어느 방법도 이용할 수 있다. 중합에 사용하는 중합 개시제로는, 예를 들어 과산화라우로일, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, 3,3,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드 등의 유기 과산화물, α, α'-아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물, 또는 과황산암모늄, 과황산칼륨 등을 들 수 있다.

[0055] 결합제 (a) 의 유리 전이 온도 (Tg) 는, 바람직하게는 -50 ~ 25 ℃, 보다 바람직하게는 -45 ~ 15 ℃, 특히 바람직하게는 -40 ~ 5 ℃ 이다. 결합제 (a) 의 Tg 가 상기 범위에 있음으로써, 우수한 강도와 유연성을 갖고, 높은 출력 특성의 전고체 2 차 전지를 얻을 수 있다. 또한, 결합제 (a) 의 유리 전이 온도는, 여러가지 단량체를 조합하는 것에 의해 조제 가능하다.

[0056] 고체 전해질층용 슬러리 조성물 중의 결합제 (a) 의 함유량은, 고체 전해질 입자 (A) 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.1 ~ 10 질량부, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 7 질량부, 특히 바람직하게는 0.5 ~ 5 질량부이다. 결합제 (a) 의 함유량이 상기 범위에 있음으로써, 고체 전해질 입자 (A) 끼리의 결합성을 유지하면서, 리튬의 이동을 저해하여 고체 전해질층의 저항이 증대되는 것을 억제할 수 있다.

[0057] (유기 용매)

[0058] 유기 용매로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 고리형 지방족 탄화수소류; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류를 들 수 있다. 이들 용매는, 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여, 건조 속도나 환경 상의 관점에서 적절하게 선택하여 사용할 수 있고, 그 중에서도 본 발명에 있어서는 고체 전해질 입자 (A) 와의 반응성의 관점에서, 방향족 탄화수소류로부터 선택되는 비극성 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0059] 고체 전해질층용 슬러리 조성물 중의 유기 용매의 함유량은, 고체 전해질 입자 (A) 100 질량부에 대해, 바람직하게는 10 ~ 700 질량부, 보다 바람직하게는 30 ~ 500 질량부이다. 유기 용매의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 고체 전해질층용 슬러리 조성물 중의 고체 전해질 입자 (A) 의 분산성을 유지하면서, 양호한 도료 특성을 얻을 수 있다.

[0060] 고체 전해질층용 슬러리 조성물은, 상기 성분 외에, 필요에 따라 첨가되는 다른 성분으로서, 분산제, 레벨링제 및 소포제의 기능을 갖는 성분을 함유하고 있어도 된다. 이들 성분은, 전지 반응에 영향을 미치지 않는 것

이면, 특별히 제한되지 않는다.

[0061] (분산제)

[0062] 분산제로는 아니온성 화합물, 카티온성 화합물, 비이온성 화합물, 고분자 화합물이 예시된다. 분산제는, 사용하는 고체 전해질 입자에 따라 선택된다. 고체 전해질층용 슬러리 조성물 중의 분산제의 함유량은, 전지 특성에 영향이 미치지 않은 범위가 바람직하고, 구체적으로는, 고체 전해질 입자 100 질량부에 대해 10 질량부 이하이다.

[0063] (레벨링제)

[0064] 레벨링제로는 알칼계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 불소계 계면활성제, 금속계 계면활성제 등의 계면활성제를 들 수 있다. 상기 계면활성제를 혼합함으로써, 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 후술하는 정극 활물질층 또는 부극 활물질층의 표면에 도공할 때에 발생하는 크레이터링을 방지할 수 있어, 정극의 평활성을 향상시킬 수 있다. 고체 전해질층용 슬러리 조성물 중의 레벨링제의 함유량은, 전지 특성에 영향이 미치지 않은 범위가 바람직하고, 구체적으로는, 고체 전해질 입자 100 질량부에 대해 10 질량부 이하이다.

[0065] (소포제)

[0066] 소포제로는 미네랄 오일계 소포제, 실리콘계 소포제, 폴리머계 소포제가 예시된다. 소포제는, 사용하는 고체 전해질 입자에 따라 선택된다. 고체 전해질층용 슬러리 조성물 중의 소포제의 함유량은, 전지 특성에 영향이 미치지 않은 범위가 바람직하고, 구체적으로는, 고체 전해질 입자 100 질량부에 대해 10 질량부 이하이다.

[0067] (2) 정극 활물질층

[0068] 정극 활물질층은, 정극 활물질, 고체 전해질 입자 (B) 및 바람직하게는 결합제 (b1) 를 함유하는 정극 활물질층용 슬러리 조성물을, 후술하는 집전체 표면에 도포하여, 건조시킴으로써 형성된다. 정극 활물질층용 슬러리 조성물은, 정극 활물질, 고체 전해질 입자 (B), 결합제 (b1), 유기 용매 및 필요에 따라 첨가되는 다른 성분을 혼합함으로써 제조된다.

[0069] (정극 활물질)

[0070] 정극 활물질은, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 화합물이다. 정극 활물질은, 무기 화합물로 이루어지는 것과 유기 화합물로 이루어지는 것으로 대별된다.

[0071] 무기 화합물로 이루어지는 정극 활물질로는, 천이 금속 산화물, 리튬과 천이 금속의 복합 산화물, 천이 금속 황화물 등을 들 수 있다. 상기 천이 금속으로는, Fe, Co, Ni, Mn 등이 사용된다. 정극 활물질에 사용되는 무기 화합물의 구체예로는, LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂, LiMn₂O₄, LiFePO₄, LiFeVO₄ 등의 리튬 함유 복합 금속 산화물; TiS₂, TiS₃, 비정질 MoS₂ 등의 천이 금속 황화물; Cu₂V₂O₃, 비정질 V₂O-P₂O₅, MoO₃, V₂O₅, V₆O₁₃ 등의 천이 금속 산화물을 들 수 있다. 이들 화합물은, 부분적으로 원소 치환한 것이어도 된다.

[0072] 유기 화합물로 이루어지는 정극 활물질로는, 예를 들어, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리아센, 디술파이드계 화합물, 폴리술파이드계 화합물, N-플루오로피리디늄염 등을 들 수 있다. 정극 활물질은, 상기 무기 화합물과 유기 화합물의 혼합물이어도 된다.

[0073] 본 발명에서 사용하는 정극 활물질의 평균 입자경은, 부하 특성, 사이클 특성 등의 전지 특성 향상의 관점에서, 통상 0.1 ~ 50 μm, 바람직하게는 1 ~ 20 μm 이다. 평균 입자경이 상기 범위이면, 충방전 용량이 큰 전고체 2 차 전지를 얻을 수 있고, 또한 정극 활물질층용 슬러리 조성물의 취급, 및 정극을 제조할 때의 취급이 용이하다. 평균 입자경은, 레이저 회절로 입도 분포를 측정함으로써 구할 수 있다.

[0074] (고체 전해질 입자 (B))

[0075] 고체 전해질 입자 (B) 는, 그 평균 입자경 (개수 평균 입자경) 이, 상기 서술한 고체 전해질 입자 (A) 의 평균 입자경보다 작아, 그 차는 0.3 μm 이상, 바람직하게는 0.5 μm 이상, 보다 바람직하게는 0.7 μm 이상, 2.0 μm 이하, 바람직하게는 1.3 μm 이하, 보다 바람직하게는 1.0 μm 이하이다. 고체 전해질 입자 (B) 의 평균 입자경과 고체 전해질 입자 (A) 의 평균 입자경의 차가 0.3 μm 미만 또는 2.0 μm 를 초과하면, 고체 전해질층과 정극 활물질층의 밀착성이 저하되어, 전극 중의 내부 저항이 커진다. 또한, 고체 전해질 입자 (B) 로는, 입자경을 제외하고, 상기 서술한 고체 전해질 입자 (A) 와 동일한 것을 사용할 수 있고, 고체 전해질 입자 (A) 에 있어서 예시한 것과 동일한 것을 예시할 수 있다.

- [0076] 정극 활물질과 고체 전해질 입자 (B) 의 중량 비율은, 정극 활물질 : 고체 전해질 입자 (B) = 90 : 10 ~ 50 : 50, 바람직하게는 60 : 40 ~ 80 : 20 이다. 상기 범위보다 정극 활물질의 중량 비율이 적은 경우, 전지 내의 정극 활물질량이 저감되어, 전지로서의 용량 저하로 이어진다. 또, 상기 범위보다 고체 전해질 입자의 중량 비율이 적은 경우, 도전성이 충분히 얻어지지 않아, 정극 활물질을 유효하게 이용할 수 없기 때문에, 전지로서의 용량 저하로 이어진다.
- [0077] (결착제 (b1))
- [0078] 결착제 (b1) 는, 정극 활물질끼리, 고체 전해질 입자 (B) 끼리, 정극 활물질과 고체 전해질 입자 (B) 를 결합하여 정극 활물질층을 형성하기 위한 것이다. 결착제 (b1) 로는, 예를 들어, 불소계 중합체, 디엔계 중합체, 아크릴계 중합체, 실리콘계 중합체 등의 고분자 화합물을 들 수 있고, 불소계 중합체, 디엔계 중합체 또는 아크릴계 중합체가 바람직하고, 아크릴계 중합체가, 내전압을 높게 할 수 있고, 또한 전고체 2 차 전지의 에너지 밀도를 높게 할 수 있는 점에서 보다 바람직하다.
- [0079] 아크릴계 중합체는, (메트)아크릴레이트로부터 유도되는 모노머 단위를 함유하는 중합체이고, (메트)아크릴레이트로는, 상기 서술한 고체 전해질층에 있어서의 결착제 (a) 에 있어서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 또, 결착제 (b1) 로서 바람직한 아크릴계 중합체에 있어서의 (메트)아크릴레이트로부터 유도되는 모노머 단위의 함유 비율은, 바람직하게는 60 ~ 100 질량%, 보다 바람직하게는 65 ~ 90 질량% 이다.
- [0080] 또, 아크릴계 중합체로는, (메트)아크릴레이트와, 그 (메트)아크릴레이트와, 공중합 가능한 단량체의 공중합체가 바람직하다. 상기 공중합 가능한 단량체, 아크릴계 중합체의 제조 방법, 그 제조 방법에 사용되는 중합개시제는, 상기 서술한 고체 전해질층에 있어서의 결착제에 있어서 예시한 것과 동일하다.
- [0081] 결착제 (b1) 의 유리 전이 온도 (Tg) 는, 바람직하게는 -50 ~ 25 ℃, 보다 바람직하게는 -45 ~ 15 ℃, 특히 바람직하게는 -40 ~ 5 ℃ 이다. 결착제 (b1) 의 Tg 가 상기 범위에 있음으로써, 우수한 강도와 유연성을 갖고, 높은 출력 특성의 전고체 2 차 전지를 얻을 수 있다. 또한, 결착제 (b1) 의 유리 전이 온도는, 여러 가지 단량체를 조합함으로써 조제 가능하다.
- [0082] 정극 활물질층용 슬러리 조성물 중의 결착제 (b1) 의 함유량은, 정극 활물질 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.1 ~ 5 질량부, 보다 바람직하게는 0.2 ~ 4 질량부이다. 결착제 (b1) 의 함유량이 상기 범위에 있음으로써, 전지 반응을 저해시키지 않고, 전극으로부터 정극 활물질이 탈락되는 것을 방지할 수 있다.
- [0083] 정극 활물질층용 슬러리 조성물 중의 유기 용매 및 필요에 따라 첨가되는 다른 성분은, 상기 고체 전해질층에서 예시하는 것과 동일한 것을 사용할 수 있다. 정극 활물질층용 슬러리 조성물 중의 유기 용매의 함유량은, 정극 활물질 100 질량부에 대해, 바람직하게는 20 ~ 80 질량부, 보다 바람직하게는 30 ~ 70 질량부이다. 정극 활물질층용 슬러리 조성물 중의 유기 용매의 함유량이 상기 범위에 있음으로써, 고체 전해질의 분산성을 유지하면서, 양호한 도료 특성을 얻을 수 있다.
- [0084] 정극 활물질층용 슬러리 조성물은, 상기 성분 외에, 필요에 따라 첨가되는 다른 성분으로서, 도전제, 보강재 등의 각종 기능을 발휘하는 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 이들은 전지 반응에 영향을 미치지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0085] (도전제)
- [0086] 도전제는, 도전성을 부여할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않지만, 통상, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 흑연 등의 탄소 분말, 각종 금속 화이버나 박 등을 들 수 있다.
- [0087] (보강재)
- [0088] 보강재로는, 각종 무기 및 유기 구상, 판상, 봉상 또는 섬유상의 필러를 사용할 수 있다.
- [0089] (3) 부극 활물질층
- [0090] 부극 활물질층은, 부극 활물질, 고체 전해질 입자 (B) 및 바람직하게는 결착제 (b2) 를 함유하는 부극 활물질층용 슬러리 조성물을, 후술하는 집전체 표면에 도포하여, 건조시킴으로써 형성된다. 부극 활물질층용 슬러리 조성물은, 부극 활물질, 고체 전해질 입자 (B), 결착제 (b2), 유기 용매 및 필요에 따라 첨가되는 다른 성분을 혼련함으로써 제조된다. 또한, 부극 활물질층용 슬러리 조성물 중의 고체 전해질 입자 (B), 유기 용매 및 필요에 따라 첨가되는 다른 성분은, 상기 정극 활물질층에서 예시하는 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.

- [0091] (부극 활물질)
- [0092] 부극 활물질로는, 그라파이트나 코크스 등의 탄소의 동소체를 들 수 있다. 상기 탄소의 동소체로 이루어지는 부극 활물질은, 금속, 금속염, 산화물 등과의 혼합체나 피복체의 형태로 이용할 수도 있다. 또, 부극 활물질로는, 규소, 주석, 아연, 망간, 철, 니켈 등의 산화물이나 황산염, 금속 리튬, Li-Al, Li-Bi-Cd, Li-Sn-Cd 등의 리튬 합금, 리튬 천이 금속 질화물, 실리콘 등을 사용할 수 있다. 부극 활물질의 평균 입자경은, 초기 효율, 부하 특성, 사이클 특성 등의 전지 특성 향상의 관점에서, 통상 1 ~ 50 μm , 바람직하게는 15 ~ 30 μm 이다.
- [0093] (결착제 (b2))
- [0094] 결착제 (b2) 는, 부극 활물질끼리, 고체 전해질 입자 (B) 끼리, 부극 활물질과 고체 전해질 입자 (B) 를 결합하여 부극 활물질층을 형성하기 위한 것이다. 결착제 (b2) 로는, 예를 들어, 불소계 중합체, 디엔계 중합체, 아크릴계 중합체, 실리콘계 중합체 등의 고분자 화합물을 들 수 있다. 결착제 (b2) 로는, 공액 디엔으로부터 유도되는 모노머 단위와 방향족 비닐로부터 유도되는 모노머 단위를 함유하는 디엔계 중합체가 바람직하다.
- [0095] 디엔계 중합체에 있어서의 공액 디엔으로부터 유도되는 모노머 단위의 함유 비율이, 바람직하게는 30 ~ 70 질량%, 보다 바람직하게는 35 ~ 65 질량% 이고, 방향족 비닐로부터 유도되는 모노머 단위의 함유 비율이, 바람직하게는 30 ~ 70 질량%, 보다 바람직하게는 35 ~ 65 질량% 이다. 디엔계 중합체에 함유되는 공액 디엔으로부터 유도되는 모노머 단위의 함유 비율 및 방향족 비닐로부터 유도되는 모노머 단위의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 부극 활물질끼리, 고체 전해질 입자 (B) 끼리, 부극 활물질과 고체 전해질 입자 (B) 의 입자 간의 밀착성이 높은 부극을 얻을 수 있다.
- [0096] 공액 디엔으로는, 부타디엔, 이소프렌, 2-클로로-1,3-부타디엔, 클로로프렌 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 부타디엔이 바람직하다.
- [0097] 방향족 비닐로는, 스티렌, 클로로스티렌, 비닐톨루엔, t-부틸스티렌, 비닐벤조산, 비닐벤조산메틸, 비닐나프탈렌, 클로로메틸스티렌, 하이드록시메틸스티렌, α -메틸스티렌, 디비닐벤젠 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 스티렌, α -메틸스티렌, 디비닐벤젠이 바람직하다.
- [0098] 또, 부극 활물질층에 함유되는 결착제 (b2) 는, 공액 디엔과, 방향족 비닐과, 이들과 공중합 가능한 단량체의 공중합체여도 된다. 상기 공중합 가능한 단량체로는, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 α, β -불포화 니트릴 화합물; 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산 등의 불포화 카르복실산류; 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀류; 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 할로젠 원자 함유 모노머; 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 벤조산비닐 등의 비닐에스테르류; 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 부틸비에르에테르 등의 비닐에테르류; 메틸비닐케톤, 에틸비닐케톤, 부틸비닐케톤, 헥실비닐케톤, 이소프로페닐비닐케톤 등의 비닐케톤류; N-비닐피롤리돈, 비닐피리딘, 비닐이미다졸 등의 복소 고리 함유 비닐 화합물을 들 수 있다. 디엔계 중합체에 있어서의, 상기 공중합 가능한 단량체 단위의 함유 비율은, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이상 40 질량% 이하이다.
- [0099] 부극 활물질층에 함유되는 결착제 (b2) 의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 용액 중합법, 현탁 중합법, 피상 중합법, 유화 중합법 등의 어느 방법도 이용할 수 있다. 중합 방법으로는, 이온 중합, 라디칼 중합, 리빙 라디칼 중합 등 어느 방법도 이용할 수 있다. 중합에 사용하는 중합 개시제로는, 예를 들어 과산화라우로일, 디소프로필퍼옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, 3,3,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드 등의 유기 과산화물, α, α' -아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물, 또는 과황산암모늄, 과황산칼륨 등을 들 수 있다.
- [0100] 결착제 (b2) 의 유리 전이 온도 (Tg) 는, 바람직하게는 -50 ~ 25 $^{\circ}\text{C}$, 보다 바람직하게는 -45 ~ 15 $^{\circ}\text{C}$, 특히 바람직하게는 -40 ~ 5 $^{\circ}\text{C}$ 이다. 결착제 (b2) 의 Tg 가 상기 범위에 있음으로써, 우수한 강도와 유연성을 갖고, 높은 출력 특성의 전고체 2 차 전지를 얻을 수 있다. 또한, 결착제 (b2) 의 유리 전이 온도는, 여러 가지 단량체를 조합하는 것에 의해 조제 가능하다.
- [0101] 부극 활물질층용 슬러리 조성물 중의 결착제 (b2) 의 함유량은, 부극 활물질 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.1 ~ 5 질량부, 보다 바람직하게는 0.2 ~ 4 질량부이다. 결착제 (b2) 의 함유량이 상기 범위에 있음으로써, 전지 반응을 저해시키지 않고, 전극으로부터 전극 활물질이 탈락되는 것을 방지할 수 있다.
- [0102] (4) 집전체

- [0103] 집전체는, 전기 도전성을 갖고 또한 전기 화학적으로 내구성이 있는 재료이면 특별히 제한되지 않지만, 내열성을 갖는다는 관점에서, 예를 들어, 철, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인리스강, 티탄, 탄탈, 금, 백금 등의 금속 재료가 바람직하다. 그 중에서도, 정극용으로는 알루미늄이 특히 바람직하고, 부극용으로는 구리가 특히 바람직하다. 집전체의 형상은 특별히 제한되지 않지만, 두께 0.001 ~ 0.5 mm 정도의 시트상인 것이 바람직하다. 집전체는, 상기 서술한 정·부극 활물질층과의 접촉 강도를 높이기 위해서, 미리 조면화 처리하여 사용하는 것이 바람직하다. 조면화 방법으로는, 기계적 연마법, 전해 연마법, 화학 연마법 등을 들 수 있다. 기계적 연마법에 있어서는, 연마제 입자를 고착시킨 연마포지, 지석, 에머리버프, 강선 등을 구비한 와이어 브러쉬 등이 사용된다. 또, 집전체와 정·부극 활물질층의 접촉 강도나 도전성을 높이기 위해서, 집전체 표면에 중간층을 형성해도 된다.
- [0104] (고체 전해질층용 슬러리 조성물의 제조)
- [0105] 고체 전해질층용 슬러리 조성물은, 상기 서술한 고체 전해질 입자 (A), 결합제 (a), 유기 용매 및 필요에 따라 첨가되는 다른 성분을 혼합하여 얻어진다.
- [0106] (정극 활물질층용 슬러리 조성물의 제조)
- [0107] 정극 활물질층용 슬러리 조성물은, 상기 서술한 정극 활물질, 고체 전해질 입자 (B), 결합제 (b1), 유기 용매 및 필요에 따라 첨가되는 다른 성분을 혼합하여 얻어진다.
- [0108] (부극 활물질층용 슬러리 조성물의 제조)
- [0109] 부극 활물질층용 슬러리 조성물은, 상기 서술한 부극 활물질, 고체 전해질 입자 (B), 결합제 (b2), 유기 용매 및 필요에 따라 첨가되는 다른 성분을 혼합하여 얻어진다.
- [0110] 상기 슬러리 조성물의 혼합법은 특별히 한정은 되지 않지만, 예를 들어, 교반식, 진탕식, 및 회전식 등의 혼합 장치를 사용한 방법을 들 수 있다. 또, 호모게나이저, 볼 밀, 비즈 밀, 플래너테리 믹서, 샌드 밀, 롤 밀, 및 유성식 혼련기 등의 분산 혼련 장치를 사용한 방법을 들 수 있고, 고체 전해질 입자의 응집을 억제할 수 있다는 관점에서 플래너테리 믹서, 볼 밀 또는 비즈 밀을 사용한 방법이 바람직하다.
- [0111] 상기에 의해 제조된 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 점도는, 10 ~ 500 mPa·s, 바람직하게는 15 ~ 400 mPa·s, 보다 바람직하게는 20 ~ 300 mPa·s 이다. 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 점도가 상기 범위에 있음으로써, 그 슬러리 조성물의 분산성 및 도공성이 양호해진다. 그 슬러리 조성물의 점도가 10 mPa·s 미만이면, 고체 전해질층용 슬러리 조성물이 늘어지기 쉽다. 또, 그 슬러리 조성물의 점도가 500 mPa·s 를 초과하면, 고체 전해질층의 박막화가 곤란해진다.
- [0112] 상기에 의해 제조된 정극 활물질층용 슬러리 조성물 및 부극 활물질층용 슬러리 조성물의 점도는, 3000 ~ 50000 mPa·s, 바람직하게는 4000 ~ 30000 mPa·s, 보다 바람직하게는 5000 ~ 10000 mPa·s 이다. 정극 활물질층용 슬러리 조성물 및 부극 활물질층용 슬러리 조성물의 점도가 상기 범위에 있음으로써, 그 슬러리 조성물의 분산성 및 도공성이 양호해진다. 그 슬러리 조성물의 점도가 3000 mPa·s 미만이면, 그 슬러리 조성물 중의 활물질 및 고체 전해질 입자 (B) 가 침강하기 쉬워진다. 또, 그 슬러리 조성물의 점도가 50000 mPa·s 를 초과하면, 도막의 균일성이 없어진다.
- [0113] (전고체 2 차 전지)
- [0114] 본 발명의 전고체 2 차 전지는, 정극 활물질층을 갖는 정극과, 부극 활물질층을 갖는 부극과, 이들 정부극 활물질층 사이에 고체 전해질층을 갖는다. 고체 전해질층의 두께는 1 ~ 15 μm, 바람직하게는 2 ~ 13 μm, 보다 바람직하게는 3 ~ 10 μm 이다. 고체 전해질층의 두께가 상기 범위에 있음으로써, 전고체 2 차 전지의 내부 저항을 작게 할 수 있다. 고체 전해질층의 두께가 1 μm 미만이면, 전고체 2 차 전지가 쇼트되어 버린다. 또, 고체 전해질층의 두께가 15 μm 보다 크면 전지의 내부 저항이 커진다.
- [0115] 본 발명의 전고체 2 차 전지에 있어서의 정극은, 상기 정극 활물질층용 슬러리 조성물을 집전체 상에 도포, 건조시켜 정극 활물질층을 형성하여 제조된다. 또, 본 발명의 전고체 2 차 전지에 있어서의 부극은, 상기 부극 활물질층용 슬러리 조성물을, 정극의 집전체와는 별도의 집전체 상에 도포, 건조시켜 부극 활물질층을 형성하여 제조된다. 이어서, 형성한 정극 활물질층 또는 부극 활물질층 상에, 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 도포하고, 건조시켜 고체 전해질층을 형성한다. 그리고, 고체 전해질층을 형성하지 않았던 전극과, 상기 고체 전해질층을 형성한 전극을 접합(貼合) 함으로써, 전고체 2 차 전지 소자를 제조한다.

- [0116] 정극 활물질층용 슬러리 조성물 및 부극 활물질층용 슬러리 조성물의 집전체에 대한 도포 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 독터 블레이드법, 딥법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 쇠모도포 등에 의해 도포된다. 도포하는 양도 특별히 제한되지 않지만, 유기 용매를 제거한 후에 형성되는 활물질층의 두께가 통상 5 ~ 300 μm , 바람직하게는 10 ~ 250 μm 가 되는 정도의 양이다. 건조 방법도 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, (원)적외선이나 전자선 등의 조사에 의한 건조를 들 수 있다. 건조 조건은, 통상은 응력 집중이 일어나 활물질층에 균열이 발생되거나 활물질층이 집전체로부터 박리되지 않을 정도의 속도 범위 내에서, 가능한 한 빨리 유기 용매가 휘발되도록 조정한다. 또한, 건조 후의 전극을 프레스함으로써 전극을 안정시켜도 된다. 프레스 방법은, 금형 프레스나 캘린더 프레스 등의 방법을 들 수 있는데, 한정되는 것은 아니다.
- [0117] 건조 온도는, 유기 용매가 충분히 휘발되는 온도에서 실시한다. 구체적으로는 50 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고, 나아가서는 80 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, 결합제의 열분해없이 양호한 활물질층을 형성하는 것이 가능해진다. 건조 시간에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 통상 10 ~ 60 분의 범위에서 실시된다.
- [0118] 고체 전해질층용 슬러리 조성물을, 정극 활물질층 또는 부극 활물질층에 도포하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 상기 서술한 정극 활물질층용 슬러리 조성물 및 부극 활물질층용 슬러리 조성물의 집전체에 대한 도포 방법과 동일한 방법에 의해 실시되는데, 박막의 고체 전해질층을 형성할 수 있다는 관점에서 그라비아법이 바람직하다. 도포하는 양도 특별히 제한되지 않지만, 유기 용매를 제거한 후에 형성되는 고체 전해질층의 두께가 통상 1 ~ 15 μm , 바람직하게는 2 ~ 13 μm 가 되는 정도의 양이다. 건조 방법, 건조 조건 및 건조 온도도, 상기 서술한 정극 활물질층용 슬러리 조성물 및 부극 활물질층용 슬러리 조성물과 동일하다.
- [0119] 또한, 상기 고체 전해질층을 형성한 전극과 고체 전해질층을 형성하지 않았던 전극을 접합한 적층체를 가압해도 된다. 가압 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 평판 프레스, 롤 프레스, CIP (Cold Isostatic Press) 등을 들 수 있다. 가압 프레스하는 압력으로는, 바람직하게는 5 ~ 700 MPa, 보다 바람직하게는 7 ~ 500 MPa 이다. 가압 프레스의 압력을 상기 범위로 함으로써, 전극과 고체 전해질층의 각 계면에 있어서의 저항, 나아가서는 각 층 내의 입자 간의 접촉 저항이 낮아져 양호한 전지 특성을 나타내기 때문이다. 또한, 프레스에 의해 고체 전해질층 및 활물질층은 압축되어, 프레스 전보다도 두께가 얇아지는 경우가 있다. 프레스를 실시하는 경우, 본 발명에 있어서의 고체 전해질층 및 활물질층의 두께는, 프레스 후의 두께가 상기 범위에 있으면 된다.
- [0120] 정극 활물질층 또는 부극 활물질층의 어느 쪽에 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 도포할지는 특별히 한정되지 않지만, 사용하는 전극 활물질의 입자경이 큰 쪽의 활물질층에 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 도포하는 것이 바람직하다. 전극 활물질의 입자경이 크면 활물질층 표면에 요철이 형성되기 때문에, 슬러리 조성물을 도포함으로써, 활물질층 표면의 요철을 완화시킬 수 있다. 그 때문에, 고체 전해질층을 형성한 전극과 고체 전해질층을 형성하지 않았던 전극을 접합하여 적층할 때에, 고체 전해질층과 전극의 접촉 면적이 커져, 계면 저항을 억제할 수 있다.
- [0121] 얻어진 전고체 2 차 전지 소자를, 전지 형상에 따라 그대로의 상태 또는 감거나, 구부리거나 하여 전지 용기에 넣고 입구를 막아 전고체 2 차 전지가 얻어진다. 또, 필요에 따라 엑스펜드 메탈이나, 휴즈, PTC 소자 등의 과전류 방지 소자, 리드판 등을 전지 용기에 넣고 전지 내부의 압력 상승, 과충방전의 방지를 할 수도 있다. 전지의 형상은, 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 각형(角形), 편평형 등 어느 것이어도 된다.
- [0122] 실시예
- [0123] 이하에, 실시예를 들어 본 발명을 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다. 각 특성은, 이하의 방법에 의해 평가한다. 또한, 본 실시예에 있어서의 「부」 및 「%」는, 특히 언급이 없는 한, 각각 「질량부」 및 「질량%」이다.
- [0124] <고체 전해질층의 두께 측정>
- [0125] JIS K 5600-1-7 : 1999 에 준하여, 프레스 후의 전고체 2 차 전지 고체 전해질층 단면을 주사형 전자현미경(히타치 하이테크 필딩사 제조 S-4700)을 이용하여 5000 배로 전해질층 막 두께를 랜덤하게 10 점 측정하고, 그 평균값으로부터 산출하였다.
- [0126] <입자경 측정>

- [0127] JIS Z 8825-1 : 2001 에 준하여, 레이저 해석 장치 (시마즈 제작소사 제조 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치 SALD-3100) 에 의해 누적 입도 분포의 미립측으로부터의 누적 50 % 의 입자경 (개수 평균 입자경) 및 누적 90 % 의 입자경을 측정하였다.
- [0128] <점도 측정>
- [0129] JIS Z 8803 : 1991 에 준하여, 단일 원통형 회전 점도계 (토키 산업사 제조 RB80L) (25 °C, 회전수 : 6 rpm, 로터 형상 : No.1 (점도 1,000 mPa·s 이하, No.2 (점도 1,000 ~ 5,000 mPa·s), No.3 (점도 5,000 ~ 20,000 mPa·s)) 에 의해 측정하고, 측정 개시 후 1 분의 점도를 측정하여, 이것을 슬러리 조성물의 점도로 하였다.
- [0130] <전지 특성 : 출력 특성>
- [0131] 10 셀의 전고체 2 차 전지를 0.1 C 의 정전류법에 의해 4.3 V 까지 충전하고 그 후 0.1 C 에서 3.0 V 까지 방전하여, 0.1 C 방전 용량 (a) 을 구한다. 그 후 0.1 C 에서 4.3 V 까지 충전하고 그 후 10 C 에서 3.0 V 까지 방전하여, 10 C 방전 용량 (b) 을 구한다. 10 셀의 평균값을 측정값으로 하고, 10 C 방전 용량 (b) 과 0.1 C 방전 용량 (a) 의 전기 용량의 비 (b/a (%)) 로 나타내는 용량 유지율을 구하고, 이것을 출력 특성의 평가 기준으로 하여, 이하의 기준으로 평가한다. 이 값이 높을수록 출력 특성이 우수한, 즉 내부 저항이 작은 것을 의미한다.
- [0132] A : 70 % 이상
- [0133] B : 60 % 이상 70 % 미만
- [0134] C : 40 % 이상 60 % 미만
- [0135] D : 20 % 이상 40 % 미만
- [0136] E : 20 % 미만
- [0137] <전지 특성 : 충방전 사이클 특성>
- [0138] 얻어진 전고체 2 차 전지를 이용하여, 각각 25 °C 에서 0.5 C 의 정전류정 전압 충전법이라는 방식으로, 4.2 V 가 될 때까지 정전류로 충전, 그 후 정전압으로 충전하고, 또 0.5 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전하는 충방전 사이클을 실시하였다. 충방전 사이클은 50 사이클까지 실시하고, 초기 방전 용량에 대한 50 사이클째의 방전 용량의 비를 용량 유지율로 하여, 하기의 기준으로 판정한다. 이 값이 클수록 반복 충방전에 의한 용량 감이 적은, 즉, 내부 저항이 작은 것에 의해 활물질, 결합제의 열화를 억제할 수 있어, 충방전 사이클 특성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0139] A : 60 % 이상
- [0140] B : 55 % 이상 60 % 미만
- [0141] C : 50 % 이상 55 % 미만
- [0142] D : 45 % 이상 50 % 미만
- [0143] E : 45 % 미만
- [0144] (실시예 1)
- [0145] <정극 활물질층용 슬러리 조성물의 제조>
- [0146] 정극 활물질로서 코발트산리튬 (평균 입자경 : 11.5 μm) 100 부와, 고체 전해질 입자 (B) 로서 Li₂S 와 P₂S₅ 로 이루어지는 황화물 유리 (Li₂S/P₂S₅ = 70 mol%/30 mol%, 개수 평균 입자경 : 0.4 μm) 150 부와, 도전제로서 아세틸렌블랙 13 부와, 결합제로서 아크릴산부틸-스티렌 공중합체 (아크릴산부틸/스티렌의 공중합 비율 = 70/30, Tg -2 °C) 의 자일렌 용액을 고형분 상당으로 3 부를 첨가하고, 추가로 유기 용매로서 자일렌으로 고형분 농도 78 % 로 조정된 후에 플래너테리 믹서로 60 분 혼합하였다. 또한, 자일렌으로 고형분 농도 74 % 로 조정된 후에 10 분간 혼합하여 정극 활물질층용 슬러리 조성물을 조제하였다. 정극 활물질층용 슬러리 조성물의 점도는 6100 mPa·s 였다.
- [0147] <부극 활물질층용 슬러리 조성물의 제조>

- [0148] 부극 활물질로서 그래파이트 (평균 입자경 : 20 μm) 100 부와, 고체 전해질 입자 (B) 로서 Li_2S 와 P_2S_5 로 이루어지는 황화물 유리 ($\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5 = 70 \text{ mol}\%/30 \text{ mol}\%$, 개수 평균 입자경 : 0.4 μm) 50 부와, 결합제로서 스티렌-부타디엔 공중합체 (스티렌/부타디엔의 공중합 비율 = 50/50, T_g 20 $^\circ\text{C}$) 의 자일렌 용액을 고형분 상당으로 3 부를 혼합하고, 추가로 유기 용매로서 자일렌을 첨가하여 고형분 농도 60 % 로 조정된 후에 플래너터리 믹서로 혼합하여 부극 활물질층용 슬러리 조성물을 조제하였다. 부극 활물질층용 슬러리 조성물의 점도는 6100 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 였다.
- [0149] <고체 전해질층용 슬러리 조성물의 제조>
- [0150] 고체 전해질 입자 (A) 로서 Li_2S 와 P_2S_5 로 이루어지는 황화물 유리 ($\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5 = 70 \text{ mol}\%/30 \text{ mol}\%$, 개수 평균 입자경 : 1.2 μm , 누적 90 % 의 입자경 : 2.1 μm) 100 부와, 결합제로서 아크릴산부틸-스티렌 공중합체 (아크릴산부틸/스티렌의 공중합 비율 = 70/30, T_g -2 $^\circ\text{C}$) 의 자일렌 용액을 고형분 상당으로 3 부를 혼합하고, 추가로 유기 용매로서 자일렌을 첨가하여 고형분 농도 30 % 로 조정된 후에 플래너터리 믹서로 혼합하여 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 조제하였다. 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 점도는 52 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 였다.
- [0151] <전고체 2 차 전지의 제조>
- [0152] 집전체 표면에 상기 정극 활물질층용 슬러리 조성물을 도포하고, 건조 (110 $^\circ\text{C}$, 20 분) 시켜 50 μm 의 정극 활물질층을 형성하여 정극을 제조하였다. 또, 별도의 집전체 표면에 상기 부극 활물질층용 슬러리 조성물을 도포하고, 건조 (110 $^\circ\text{C}$, 20 분) 시켜 30 μm 의 부극 활물질층을 형성하여 부극을 제조하였다.
- [0153] 이어서, 상기 정극 활물질층의 표면에, 상기 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 도포하고, 건조 (110 $^\circ\text{C}$, 10 분) 시켜 11 μm 의 고체 전해질층을 형성하였다.
- [0154] 정극 활물질층의 표면에 적층된 고체 전해질층과, 상기 부극의 부극 활물질층을 접합하고, 프레스하여 전고체 2 차 전지를 얻었다. 프레스 후의 전고체 2 차 전지의 고체 전해질층의 두께는 9 μm 였다. 또, 고체 전해질 입자 (B) 의 개수 평균 입자경은, 고체 전해질 입자 (A) 의 개수 평균 입자경보다 작아, 그 차는 0.8 μm 였다. 이 전지를 이용하여 출력 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0155] (실시예 2)
- [0156] 이하의 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 전고체 2 차 전지를 제조하여, 평가를 실시하였다. 또한, 프레스 후의 전고체 2 차 전지의 고체 전해질층의 두께는 7 μm 였다. 또, 고체 전해질 입자 (B) 의 개수 평균 입자경은, 고체 전해질 입자 (A) 의 개수 평균 입자경보다 작아, 그 차는 0.4 μm 였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0157] 고체 전해질 입자 (A) 로서 Li_2S 와 P_2S_5 로 이루어지는 황화물 유리 ($\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5 = 70 \text{ mol}\%/30 \text{ mol}\%$, 개수 평균 입자경 : 0.8 μm , 누적 90 % 의 입자경 : 1.8 μm) 100 부와, 결합제로서 아크릴산부틸-스티렌 공중합체 (아크릴산부틸/스티렌의 공중합 비율 = 70/30, T_g -2 $^\circ\text{C}$) 의 자일렌 용액을 고형분 상당으로 3 부를 혼합하고, 추가로 유기 용매로서 자일렌을 첨가하여 고형분 농도 30 % 로 조정된 후에 플래너터리 믹서로 혼합하여 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 조제하였다. 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 점도는 130 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 였다.
- [0158] (실시예 3)
- [0159] 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 고형분 농도를 35 % 로 조정하고, 상기 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 도포하고, 건조 (110 $^\circ\text{C}$, 10 분) 시켜 17 μm 의 고체 전해질층을 형성하고, 프레스 후의 전고체 2 차 전지의 고체 전해질층의 두께를 14 μm 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 전고체 2 차 전지를 제조하여, 평가를 실시하였다. 또한, 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 점도는 130 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 였다.
- [0160] (실시예 4)
- [0161] 정극 활물질층용 슬러리 조성물의 고형분 농도를 76 % 로 조정하고, 정극 활물질층용 슬러리 조성물의 점도를 9500 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 로 조정된 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 전고체 2 차 전지를 제조하여, 평가를 실시하였다.
- [0162] (실시예 5)
- [0163] 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 고형분 농도를 37 % 로 조정하고, 상기 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 도포하고, 건조 (110 $^\circ\text{C}$, 10 분) 시켜 19 μm 의 고체 전해질층을 형성하고, 프레스 후의 전고체 2 차 전지의 고체

전해질층의 두께를 15 μm 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 전고체 2 차 전지를 제조하여, 평가를 실시하였다. 또한, 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 점도는 280 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 였다.

[0164] (비교예 1)

[0165] 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 고형분 농도를 45 % 로 조정하고, 상기 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 도포하고, 건조 (110 $^{\circ}\text{C}$, 10 분) 시켜 30 μm 의 고체 전해질층을 형성하고, 프레스 후의 전고체 2 차 전지의 고체 전해질층의 두께를 25 μm 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 전고체 2 차 전지를 제조하여, 평가를 실시하였다. 또한, 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 점도는 400 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 였다.

[0166] (비교예 2)

[0167] 이하의 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 전고체 2 차 전지를 제조하여, 평가를 실시하였다. 또한, 프레스 후의 전고체 2 차 전지의 고체 전해질층의 두께는 15 μm 였다. 또, 고체 전해질 입자 (B) 의 개수 평균 입자경은, 고체 전해질 입자 (A) 의 개수 평균 입자경보다 작아, 그 차는 1.4 μm 였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0168] 고체 전해질 입자 (A) 로서 Li_2S 와 P_2S_5 로 이루어지는 황화물 유리 ($\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5 = 70 \text{ mol}\%/30 \text{ mol}\%$, 개수 평균 입자경 : 1.8 μm , 누적 90 % 의 입자경 : 2.5 μm) 100 부와, 결합제로서 아크릴산부틸-스티렌 공중합체 (아크릴산부틸/스티렌의 공중합 비율 = 70/30, $T_g -2^{\circ}\text{C}$) 의 자일렌 용액을 고형분 상당으로 3 부를 혼합하고, 추가로 유기 용매로서 자일렌을 첨가하여 고형분 농도 33 % 로 조정된 후에 플래너테리 믹서로 혼합하여 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 조제하였다. 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 점도는 47 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 였다.

[0169] (비교예 3)

[0170] 이하의 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 전고체 2 차 전지를 제조하여, 평가를 실시하였다. 또한, 프레스 후의 전고체 2 차 전지의 고체 전해질층의 두께는 15 μm 였다. 또, 고체 전해질 입자 (B) 의 개수 평균 입자경은, 고체 전해질 입자 (A) 의 개수 평균 입자경보다 작아, 그 차는 0.9 μm 였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0171] 고체 전해질 입자 (A) 로서 Li_2S 와 P_2S_5 로 이루어지는 황화물 유리 ($\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5 = 70 \text{ mol}\%/30 \text{ mol}\%$, 개수 평균 입자경 : 1.3 μm , 누적 90 % 의 입자경 : 3.0 μm) 100 부와, 결합제로서 아크릴산부틸-스티렌 공중합체 (아크릴산부틸/스티렌의 공중합 비율 = 70/30, $T_g -2^{\circ}\text{C}$) 의 자일렌 용액을 고형분 상당으로 3 부를 혼합하고, 추가로 유기 용매로서 자일렌을 첨가하여 고형분 농도 32 % 로 조정된 후에 플래너테리 믹서로 혼합하여 고체 전해질층용 슬러리 조성물을 조제하였다. 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 점도는 44 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 였다.

[0172] (비교예 4)

[0173] 이하의 정극 활물질층용 슬러리 조성물 및 부극 활물질층용 슬러리 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 전고체 2 차 전지를 제조하여, 평가를 실시하였다. 또한, 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 점도는 52 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 였다. 또, 프레스 후의 전고체 2 차 전지의 고체 전해질층의 두께는 9 μm 였다. 또, 고체 전해질 입자 (B) 의 개수 평균 입자경은, 고체 전해질 입자 (A) 의 개수 평균 입자경보다 커, 그 차는 -0.8 μm 였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0174] 정극 활물질로서 코발트산리튬 (평균 입자경 : 11.5 μm) 100 부와, 고체 전해질 입자 (B) 로서 Li_2S 와 P_2S_5 로 이루어지는 황화물 유리 ($\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5 = 70 \text{ mol}\%/30 \text{ mol}\%$, 개수 평균 입자경 : 2.0 μm) 150 부와, 도전제로서 아세틸렌블랙 13 부와, 결합제로서 아크릴산부틸-스티렌 공중합체 (아크릴산부틸/스티렌의 공중합 비율 = 70/30, $T_g -2^{\circ}\text{C}$) 의 자일렌 용액을 고형분 상당으로 3 부를 첨가하고, 추가로 유기 용매로서 자일렌으로 고형분 농도 80 % 로 조정된 후에 플래너테리 믹서로 60 분 혼합하였다. 추가로 자일렌으로 고형분 농도 77 % 로 조정된 후에 10 분간 혼합하여 정극 활물질층용 슬러리 조성물을 조제하였다. 정극 활물질층용 슬러리 조성물의 점도는 4800 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 였다.

[0175] 부극 활물질로서 그라파이트 (평균 입자경 : 20 μm) 100 부와, 고체 전해질 입자 (B) 로서 Li_2S 와 P_2S_5 로 이루어지는 황화물 유리 ($\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5 = 70 \text{ mol}\%/30 \text{ mol}\%$, 개수 평균 입자경 : 2.0 μm) 50 부와, 결합제로서 스티렌-부타디엔 공중합체 (스티렌/부타디엔의 공중합 비율 = 50/50, $T_g 20^{\circ}\text{C}$) 의 자일렌 용액을 고형분 상당으로 3 부를 혼합하고, 추가로 유기 용매로서 자일렌을 첨가하여 고형분 농도 65 % 로 조정된 후에 플래너테리 믹서로

혼합하여 부극 활물질층용 슬러리 조성물을 조제하였다. 부극 활물질층용 슬러리 조성물의 점도는 4800 mPa · s 였다.

[0176] (비교예 5)

[0177] 이하의 정극 활물질층용 슬러리 조성물 및 부극 활물질층용 슬러리 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 전고체 2 차 전지를 제조하여, 평가를 실시하였다. 또한, 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 점도는 52 mPa · s 였다. 또, 프레스 후의 전고체 2 차 전지의 고체 전해질층의 두께는 9 μm 였다. 또, 고체 전해질 입자 (B) 의 평균 입자경과 고체 전해질 입자 (A) 의 평균 입자경은 동일하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0178] 정극 활물질로서 코발트산리튬 (평균 입자경 : 11.5 μm) 100 부와, 고체 전해질 입자 (B) 로서 Li_2S 와 P_2S_5 로 이루어지는 황화물 유리 ($\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5 = 70 \text{ mol}\%/30 \text{ mol}\%$, 개수 평균 입자경 : 1.2 μm) 150 부와, 도전제로서 아세틸렌블랙 13 부와, 결합제로서 아크릴산부틸-스티렌 공중합체 (아크릴산부틸/스티렌의 공중합 비율 = 70/30, $T_g -2 \text{ }^\circ\text{C}$) 의 자일렌 용액을 고형분 상당으로 3 부를 첨가하고, 추가로 유기 용매로서 자일렌으로 고형분 농도 80 % 로 조정 한 후에 플래너테리 믹서로 60 분 혼합하였다. 추가로 자일렌으로 고형분 농도 76 % 로 조정 한 후에 10 분간 혼합하여 정극 활물질층용 슬러리 조성물을 조제하였다. 정극 활물질층용 슬러리 조성물의 점도는 5300 mPa · s 였다.

[0179] 부극 활물질로서 그라파이트 (평균 입자경 : 20 μm) 100 부와, 고체 전해질 입자 (B) 로서 Li_2S 와 P_2S_5 로 이루어지는 황화물 유리 ($\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5 = 70 \text{ mol}\%/30 \text{ mol}\%$, 개수 평균 입자경 : 1.2 μm) 50 부와, 결합제로서 스티렌-부타디엔 공중합체 (스티렌/부타디엔의 공중합 비율 = 50/50, $T_g 20 \text{ }^\circ\text{C}$) 의 자일렌 용액을 고형분 상당 3 부를 혼합하고, 추가로 유기 용매로서 자일렌을 첨가하여 고형분 농도 65 % 로 조정 한 후에 플래너테리 믹서로 혼합하여 부극 활물질층용 슬러리 조성물을 조제하였다. 부극 활물질층용 슬러리 조성물의 점도는 5300 mPa · s 였다.

표 1

| | 고체 전해질층의 두께 (μm) | 고체 전해질 입자 A의 평균 입자경 (μm) | 고체 전해질 입자 A의 누적 90% 입자경 (μm) | 고체 전해질 입자 B의 평균 입자경 (μm) | 평균 입자경의 차 (입자 A-입자 B) (μm) | 정극부극 활물질층용 슬러리 조성물의 점도 (mPa.s) | 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 점도 (mPa.s) | 결착 특성 | | 충전 전 사이클 특성 | |
|------|-------------------------------|---------------------------------------|---|---------------------------------------|---|--------------------------------|------------------------------|------------|----|-------------|----|
| | | | | | | | | 용량 유지율 (%) | 평가 | 용량 유지율 (%) | 평가 |
| 실시예1 | 9 | 1.2 | 2.1 | 0.4 | 0.8 | 6100 | 52 | 81 | A | 82 | A |
| 실시예2 | 7 | 0.8 | 1.8 | 0.4 | 0.4 | 6100 | 130 | 78 | B | 59 | B |
| 실시예3 | 14 | 1.2 | 2.1 | 0.4 | 0.8 | 6100 | 130 | 72 | B | 58 | B |
| 실시예4 | 9 | 1.2 | 2.1 | 0.4 | 0.8 | 정극(9500):부극(6100) | 52 | 80 | A | 80 | A |
| 실시예5 | 15 | 1.2 | 2.1 | 0.4 | 0.8 | 6100 | 280 | 70 | B | 59 | B |
| 비교예1 | 25 | 1.2 | 2.1 | 0.4 | 0.8 | 6100 | 400 | 29 | E | 48 | D |
| 비교예2 | 15 | 1.8 | 2.5 | 0.4 | 1.4 | 6100 | 47 | 33 | D | 47 | D |
| 비교예3 | 15 | 1.3 | 3.0 | 0.4 | 0.9 | 6100 | 44 | 30 | D | 48 | D |
| 비교예4 | 9 | 1.2 | 2.1 | 2.0 | -0.8 | 4800 | 52 | 27 | D | 39 | E |
| 비교예5 | 9 | 1.2 | 2.1 | 1.2 | 0 | 5300 | 52 | 43 | D | 48 | D |

[0180]

[0181]

표 1의 결과로부터, 고체 전해질층의 두께가 1 ~ 15 μm 이고, 고체 전해질층은, 평균 입자경이 1.5 μm 이하인 고체 전해질 입자 (A) 로 이루어지고, 고체 전해질 입자 (A) 의 누적 90 % 의 입자경이 2.5 μm 이하이고, 정극 활물질층 및 부극 활물질층에는 고체 전해질 입자 (B) 가 함유되고, 고체 전해질 입자 (B) 의 평균 입자경이 고체 전해질 입자 (A) 의 평균 입자경보다 작아, 그 차이가 0.3 μm 이상인 전고체 2 차 전지를 사용하는 것에 의해, 고체 전해질층을 박층화할 수 있다. 그 때문에, 전고체 2 차 전지의 내부 저항을 작게 할 수 있다.

[0182]

또, 고체 전해질 입자 (B), 결합제 및 정극 활물질로 이루어지는 정극 활물질층용 슬러리 조성물을, 집전체 상에 도포하여 정극 활물질층을 형성하는 공정, 고체 전해질 입자 (B), 결합제 및 부극 활물질로 이루어지는 부극 활물질층용 슬러리 조성물을, 집전체 상에 도포하여 부극 활물질층을 형성하는 공정, 고체 전해질 입자 (A) 및 결합제로 이루어지는 고체 전해질층용 슬러리 조성물을, 정극 활물질층 및/또는 부극 활물질층 상에 도포하여

고체 전해질층을 형성하는 공정을 갖고, 정극 활물질층용 슬러리 조성물 또는 부극 활물질층용 슬러리 조성물의 점도가 3000 ~ 20000 mPa·s 이고, 고체 전해질층용 슬러리 조성물의 점도가 10 ~ 500 mPa·s 인 전고체 2 차 전지의 제조 방법에 의하면, 분산성 및 도공성이 양호한 슬러리 조성물을 얻을 수 있기 때문에, 고체 전해질층을 매우 얇게 형성할 수 있다. 그 때문에, 전고체 2 차 전지의 내부 저항을 작게 할 수 있다. 또, 이들 슬러리 조성물을 사용함으로써, 전고체 2 차 전지의 이온 전도성을 높일 수 있다. 또한, 본 발명의 전고체 2 차 전지는 생산성이 우수하다.