



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월27일

(11) 등록번호 10-1506833

(24) 등록일자 2015년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2013-7023339

(22) 출원일자(국제) 2012년03월16일

심사청구일자 2013년09월03일

(85) 번역문제출일자 2013년09월03일

(65) 공개번호 10-2013-0130820

(43) 공개일자 2013년12월02일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/057660

(87) 국제공개번호 WO 2012/128374

국제공개일자 2012년09월27일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-060882 2011년03월18일 일본(JP)

JP-P-2011-275852 2011년12월16일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

EP0435844 A

US3642436 A

전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자

도요타지도샤가부시킴이샤

일본 아이치켄 도요타시 도요타초 1

(72) 발명자

구보 히로키

일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1번지
도요타지도샤가부시킴이샤 내

오오모리 게이스케

일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1번지
도요타지도샤가부시킴이샤 내

하시모토 유우이치

일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1번지
도요타지도샤가부시킴이샤 내

(74) 대리인

양영준, 김명곤

심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 슬러리, 고체 전해질층의 제조 방법, 전극 활물질층의 제조 방법 및 전고체 전지의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 주 목적은 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 극성 용매를 포함하는 실용적인 슬러리를 제공하는 것이다. 본 발명은, 황화물 고체 전해질 재료, 그리고 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 그리고 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 분산매를 포함하는 슬러리를 제공함으로써 위에서 언급된 문제점을 해결한다.

특허청구의 범위

청구항 1

황화물 고체 전해질 재료와,

3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 분산매를 포함하고,

상기 황화물 고체 전해질 재료는 Li_2S 및 P_2S_5 를 포함하는 원료 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는, 슬러리.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 슬러리는 무극성 용매를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 슬러리.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 원료 조성물 내에서의 Li_2S 및 P_2S_5 의 비율은, 몰비 기준으로, $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=70:30$ 내지 80:20의 범위 내에 있는 것을 특징으로 하는, 슬러리.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 슬러리는 바인더를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 슬러리.

청구항 5

황화물 고체 전해질 재료와, 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 분산매를 혼합함으로써 고체 전해질층 형성용 슬러리를 준비하는 혼합 단계와,

상기 고체 전해질층 형성용 슬러리를 기판 상에 가함으로써 고체 전해질층 형성용 코팅 피막을 형성하는 코팅 단계와,

상기 고체 전해질층 형성용 코팅 피막을 건조시킴으로써 고체 전해질층을 형성하는 건조 단계를 포함하고,

상기 황화물 고체 전해질 재료는 Li_2S 및 P_2S_5 를 포함하는 원료 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는, 고체 전해질층의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 고체 전해질층 형성용 슬러리는 혼합 단계에서 무극성 용매를 추가로 첨가함으로써 준비되는 것을 특징으로 하는, 고체 전해질층의 제조 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 고체 전해질층 형성용 슬러리는 혼합 단계에서 바인더를 추가로 첨가함으로써 준비되는 것을 특징으로 하는, 고체 전해질층의 제조 방법.

청구항 8

전극 활물질과, 황화물 고체 전해질 재료와, 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 분산매를 혼합함으로써 전극 활물질층 형성용 슬러리를 준비하는 혼합 단계와,

상기 전극 활물질층 형성용 슬러리를 기판 상에 가함으로써 전극 활물질층 형성용 코팅 피막을 형성하는 코팅 단계와,

상기 전극 활물질층 형성용 코팅 피막을 건조시킴으로써 전극 활물질층을 형성하는 건조 단계를 포함하고,
상기 황화물 고체 전해질 재료는 Li_2S 및 P_2S_5 를 포함하는 원료 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는, 전극 활물질층의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 전극 활물질층 형성용 슬러리는 준비를 위한 혼합 단계에서 무극성 용매를 추가로 첨가함으로써 준비되는 것을 특징으로 하는, 전극 활물질층의 제조 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 전극 활물질층 형성용 슬러리는 혼합 단계에서 바인더를 추가로 첨가함으로써 준비되는 것을 특징으로 하는, 전극 활물질층의 제조 방법.

청구항 11

정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층과, 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층과, 상기 정극 활물질층과 부극 활물질층 사이에 형성되는 고체 전해질층을 포함하는 전고체 전지의 제조 방법에 있어서,

제5항 또는 제6항에 따른 고체 전해질층의 제조 방법에 기재된 절차에 의해 고체 전해질층을 형성하는 고체 전해질층 형성 단계와,

제8항 또는 제9항에 따른 전극 활물질층의 제조 방법에 기재된 절차에 의해 전극 활물질층을 형성하는 전극 활물질층 형성 단계 중 적어도 1개의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 전고체 전지의 제조 방법.

청구항 12

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매(dispersion media)로서 극성 용매를 함유하는 실용적인 슬러리에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근에, 개인용 컴퓨터, 비디오 카메라 및 휴대 전화 등의 정보-관련 기기 및 통신 기기의 급속한 성장에 동반하여, 그 전원으로 사용되는 전지의 개발이 중요한 것으로 간주되고 있다. 더욱이, 자동차 산업 등에서도, 고출력 및 고용량 전지의 개발이 전기 자동차 또는 하이브리드 자동차를 위해 촉진되고 있다. 요즈음, 다양한 전지들 중에서, 리튬 전지가 고에너지 밀도의 관점에서 주의를 끌고 있다.

[0003] 리튬 전지는 기존에 연소성 유기 용매를 포함하는 전해질을 상업적으로 활용 가능하게 이용하므로, 단락을 방지하거나 단락 시의 온도 상승을 억제하는 안전 장치를 장착하기 위한 구조 및 재료의 관점에서 개선이 요구된다. 한편, 전해질이 고체 전해질층에 의해 교체된 상태에서 전지가 전고체 상태에 있도록 처리된 전고체 전지는 전지에서 연소성 유기 용매를 이용하지 않으므로, 안전 장치는 이들이 우수한 제조 비용 및 생산성을 제공할 수 있는 것으로 생각되도록 단순화될 수 있다.

[0004] 이러한 고체 전해질층에 사용되는 고체 전해질 재료로서, 황화물 고체 전해질 재료가 알려져 있다. 더욱이, 습식 공정에서 황화물 고체 전해질 재료를 가하는 용매로서, 예컨대, 비특허문헌 1은 톨루엔 및 헵탄 등의 무극성 용매의 사용을 개시하고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: 타로 이나다(Taro Inada) 등, "복합 전해질 내의 바인더로서의 실리콘 (Silicone as a binder in composite electrolytes)", 전원 학회지(Journal of Power Sources) 119-121

(2003) 948-950

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 황화물 고체 전해질 재료의 높은 반응성으로 인해, 종래로부터, 슬러리를 준비할 때에 사용되는 분산매가 톨루엔 및 헵탄 등의 무극성 용매로 제한되었고, 그에 의해 분산매 재료의 선택 범위의 확장이 요구되었다. 본 발명은 위에서 언급된 환경의 관점에서 성취되었고, 그 주 목적은 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 극성 용매를 포함하는 실용적인 슬러리를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 위에서-언급된 문제점을 해결하기 위해, 본 발명의 발명자에 의한 치밀한 연구의 결과로서, 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매에 불충분한 것으로 생각되었던 일부 극성 용매가 황화물 고체 전해질 재료와의 반응을 억제함으로써 황화물 고체 전해질 재료를 위한 바람직한 분산매를 예기치 않게 제공할 수 있고 그에 의해 본 발명을 완성시킨다는 것이 밝혀졌다. 즉, 본 발명은, 황화물 고체 전해질 재료와, 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링(benzene ring)을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 분산매를 포함하는 슬러리를 제공한다.
- [0008] 본 발명에 따르면, 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 분산매가 사용되므로, 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 극성 용매를 포함하는 실용적인 슬러리가 제공될 수 있다. 그에 의해, 분산매 재료의 선택 범위가 확장될 수 있다.
- [0009] 위에서-언급된 발명에서, 위에서-언급된 슬러리는 무극성 용매를 추가로 포함할 수 있다. 슬러리 재료로서 분산매 내에 거의 용해 또는 분산되지 않는 재료가 무극성 용매를 사용하여 용해 또는 분산될 수 있으므로, 슬러리 재료의 선택 범위가 확장될 수 있다.
- [0010] 위에서-언급된 발명에서, 위에서-언급된 황화물 고체 전해질 재료는 높은 Li 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질 재료가 제공될 수 있기 때문에 Li_2S 및 P_2S_5 를 포함하는 원료 조성물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0011] 위에서-언급된 발명에서, 위에서-언급된 원료 조성물 내의 Li_2S 및 P_2S_5 의 비율은, 몰비 기준으로, $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=70:30$ 내지 $80:20$ 의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 그에 의해, 안정된 황화물 고체 전해질 재료가 제공될 수 있고, 위에서-언급된 분산매와의 반응이 억제될 수 있다.
- [0012] 위에서-언급된 발명에서, 위에서-언급된 슬러리는 바인더를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 바인더가 포함되므로, 슬러리 점도는 더욱 실용적인 슬러리가 제공될 수 있도록 높아질 수 있다.
- [0013] 더욱이, 본 발명은, 황화물 고체 전해질 재료와, 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합되는 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 분산매를 혼합함으로써 고체 전해질층 형성용 슬러리를 준비하는 혼합 단계와; 기관 상에 위에서-언급된 고체 전해질층 형성용 슬러리를 가함으로써 고체 전해질층 형성용 코팅 피막을 형성하는 코팅 단계와; 위에서-언급된 고체 전해질층 형성용 코팅 피막을 건조시킴으로써 고체 전해질층을 형성하는 건조 단계를 포함하는 고체 전해질층의 제조 방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명에 따르면, 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 분산매가 사용되므로, 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 극성 용매를 포함하는 실용적인 고체 전해질층 형성용 슬러리가 준비될 수 있다. 그에 의해, 고체 전해질층이 고체 전해질층 형성용 슬러리를 사용하여 용이하게 얻어질 수

있다.

[0015] 위에서-언급된 발명에서, 위에서-언급된 고체 전해질층 형성용 슬러리는 위에서-언급된 혼합 단계에서 무극성 용매를 추가로 첨가함으로써 준비될 수 있다. 위에서-언급된 고체 전해질층 형성용 슬러리로써 분산매 내에 거의 용해 또는 분산되지 않는 재료가 무극성 용매를 사용하여 용해 또는 분산될 수 있으므로, 위에서-언급된 고체 전해질층 형성용 슬러리 재료의 선택 범위가 확장될 수 있다.

[0016] 위에서-언급된 발명에서, 위에서-언급된 고체 전해질층 형성용 슬러리는 위에서-언급된 혼합 단계에서 바인더를 추가로 첨가함으로써 준비되는 것이 바람직하다. 더욱 균질한 고체 전해질층이 고체 전해질층 형성용 슬러리를 사용하여 얻어질 수 있도록 된 더욱 실용적인 고체 전해질층 형성용 슬러리가 준비될 수 있다.

[0017] 더욱이, 본 발명은, 전극 활물질과, 황화물 고체 전해질 재료와, 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 분산매를 혼합함으로써 전극 활물질층 형성용 슬러리를 준비하는 혼합 단계와; 위에서-언급된 전극 활물질층 형성용 슬러리를 기판 상에 가함으로써 전극 활물질층 형성용 코팅 피막을 형성하는 코팅 단계와; 위에서-언급된 전극 활물질층 형성용 코팅 피막을 건조시킴으로써 전극 활물질층을 형성하는 건조 단계를 포함하는 전극 활물질층의 제조 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명에 따르면, 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 분산매가 사용되므로, 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 극성 용매를 포함하는 실용적인 전극 활물질층 형성용 슬러리가 준비될 수 있다. 그에 의해, 전극 활물질층이 전극 활물질층 형성용 슬러리를 사용하여 용이하게 얻어질 수 있다.

[0019] 위에서-언급된 발명에서, 위에서-언급된 전극 활물질층 형성용 슬러리는 위에서-언급된 혼합 단계에서 무극성 용매를 추가로 첨가함으로써 준비될 수 있다. 위에서-언급된 전극 활물질층 형성용 슬러리로써 분산매 내에 거의 용해 또는 분산되지 않는 재료가 무극성 용매를 사용하여 용해 또는 분산될 수 있으므로, 위에서-언급된 전극 활물질층 형성용 슬러리 재료의 선택 범위가 확장될 수 있다.

[0020] 위에서-언급된 발명에서, 위에서-언급된 전극 활물질층 형성용 슬러리는 위에서-언급된 혼합 단계에서 바인더를 추가로 첨가함으로써 준비되는 것이 바람직하다. 더욱 균질한 전극 활물질층이 전극 활물질층 형성용 슬러리를 사용하여 얻어질 수 있도록 된 더욱 실용적인 전극 활물질층 형성용 슬러리가 준비될 수 있다.

[0021] 본 발명은, 정극 활물질(cathode active material)을 포함하는 정극 활물질층과, 부극 활물질(anode active material)을 포함하는 부극 활물질층과, 위에서-언급된 정극 활물질층과 위에서-언급된 부극 활물질층 사이에 형성되는 고체 전해질층을 포함하는 전고체 전지의 제조 방법에 있어서, 위에서-설명된 고체 전해질층의 제조 방법에 기재된 절차에 의해 고체 전해질층을 형성하는 고체 전해질층 형성 단계와; 위에서-설명된 전극 활물질층의 제조 방법에 기재된 절차에 의해 전극 활물질층을 형성하는 전극 활물질층 형성 단계 중 적어도 1개의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지의 제조 방법을 제공한다.

[0022] 본 발명에 따르면, 위에서-언급된 고체 전해질층 형성 단계 및 위에서-언급된 전극 활물질층 형성 단계 중 적어도 1개가 포함되므로, 전고체 전지를 구성하는 층이 간단한 방법에 의해 균질하게 형성될 수 있다. 그에 의해, 전고체 2차 전지가 높은 제조 효율로써 제조될 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명은 황화물 고체 전해질을 위한 분산매로서 극성 용매를 포함하는 실용적인 슬러리를 제공하는 효과를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 고체 전해질층의 제조 방법의 예를 나타내는 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 전극 활물질층의 제조 방법의 예를 나타내는 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 전고체 전지를 위한 제조 방법에 의해 제조된 전고체 전지의 예를 도시하는 개략 단면도이다.

도 4a 및 도 4b는 각각 본 발명의 전고체 전지를 위한 제조 방법의 예를 나타내는 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이후에서, 본 발명의 슬러리, 고체 전해질층의 제조 방법 및 전극 활물질층의 제조 방법이 상세하게 설명될 것이다.
- [0026] A. 슬러리
- [0027] 우선, 본 발명의 슬러리가 설명될 것이다. 본 발명의 슬러리는, 황화물 고체 전해질 재료와, 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 분산매를 포함한다.
- [0028] 본 발명에 따르면, 분산매가 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하므로, 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 극성 용매를 포함하는 실용적인 슬러리가 제공될 수 있다. 그에 의해, 분산매 재료의 선택 범위가 확장될 수 있다.
- [0029] 이후에서, 본 발명의 슬러리가 각각의 구성에 대해 설명될 것이다.
- [0030] 1. 분산매
- [0031] 우선, 본 발명에서의 분산매가 설명될 것이다. 본 발명에서의 분산매는 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 그리고 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함한다.
- [0032] 1급 아민 및 2급 아민은 황화물과 반응하도록 높은 반응성을 갖는다. 반면에, 3급 아민은 3개의 탄화수소 그룹과 결합되는 질소 원자를 갖고, 질소 원자 상의 비공유 전자 쌍 주위에서의 입체 장애(steric hindrance)가 크다. 이와 같이, 친핵성도(nucleophilicity)가 약화되고, 낮은 반응성을 갖는 것으로 생각된다. 따라서, 3급 아민은 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용되는 3급 아민의 예로서, 트리에틸 아민, 트리프로필 아민 및 트리부틸 아민이 제시될 수 있다.
- [0033] 에테르는 극히 낮은 반응성을 갖는 산소 원자를 가지므로, 황화물과 반응되지 않는 것으로 생각되고, 그에 따라 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용되는 에테르의 예로서, 시클로펜틸 메틸 에테르, 디부틸 에테르 및 아니솔이 제시될 수 있다.
- [0034] 티올은 높은 반응성을 갖는 산소 원자를 갖지 않으므로, 황화물의 황과 반응되지 않는 것으로 생각되고, 그에 따라 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용되는 티올의 예로서, 에탄 메르캅탄, 3차-도데실 메르캅탄, n-부틸 메르캅탄, t-부틸 메르캅탄, 옥탄 티올, 1-헥산 티올, 1-프로판 티올 및 2-프로판 티올이 제시될 수 있다.
- [0035] 에스테르 결합의 양쪽 측면 상에 결합되는 작은 분자량의 탄소수 3 이하의 작용기를 갖는 에스테르는 황화물과 반응된다. 반면에, 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기를 갖는 에스테르 그리고 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르는 입체 장애로 인해 더 낮은 반응성을 갖는 것으로 생각된다. 따라서, 이들은 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 사용될 수 있다. 한편, 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르는 전자 공여 성질(electron donating property)을 가지므로, 카르보닐 작용기의 전하의 편심이 산소 원자의 반응성을 저하시키도록 제거되는 것으로 생각된다. 따라서, 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용되는 에스테르의 예로서, 부틸 부티레이트 및 에틸 벤조에이트가 제시될 수 있다.
- [0036] 본 발명에서의 분산매는, 위에서 언급된 것과 같이, 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함한다. 분산매는 그로부터 선택되는 적어도 1개일 수 있거나, 그 혼합물일 수 있다. 위에서 언급된 3급 아민, 에테르, 티올 및 에스테르는 이들이 황화물 고체 전해질 재료에 거의 영향을 미치지 않도록

황화물 고체 전해질 재료와 낮은 반응성을 갖는다. 이와 같이, 위에서-언급된 분산매의 혼합물을 사용함으로써, 본 발명의 슬러리를 건조시킬 때에 분산매의 건조 속도를 변화시키는 경우에 선택 범위가 확장될 수 있다. 예컨대, 위에서-언급된 슬러리를 사용한 제품의 생산성의 관점에서 높은 건조 속도가 유리하다. 그러나, 건조 속도가 과도하게 높으면, 바인더의 이동 등의 단점이 일어날 수 있고, 그에 따라 느린 건조 작업이 요구될 수 있다. 본 발명에서, 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르 중 임의의 물질로부터 상이한 증기압을 갖는 재료를 조합함으로써, 분산매의 건조 속도가 코팅 작업 중에 건조 작업에 의해 생성되는 얼룩(spot) 등을 감소시키도록 제어될 수 있다. 더욱이, 황화물 고체 전해질 재료와의 반응성의 관점에서, 위에서-언급된 분산매의 습기 함량은 바람직하게는 더 낮고, 구체적으로 바람직하게는 100 ppm 이하이다.

[0037]

본 발명에서의 분산매는 분산 효과(표면-활성 효과)를 갖는 것이 바람직하다. 여기에서, 분산 효과는 액체 내에 존재하는 입자의 침전 속도가 다음의 공식 (1)에 기재된 스토크스 공식(Stokes formula)으로부터 얻어진 침전 속도보다 낮아지게 하는 효과를 말한다. 본 발명에서, 위에서-언급된 분산매 내에서의 황화물 고체 전해질 재료의 침전 속도를 낮아지게 함으로써, 황화물 고체 전해질 재료의 분산 성질이 개선된다. 공식에서, U: 침전 속도, d: 입자 크기, ρ_p : 입자 비중 ρ_f : 액체 비중, η : 점도 그리고 g: 중력 가속도.

[0038]

[공식 1]

$$U = \frac{d^2 g (\rho_p - \rho_f)}{18 \eta}$$

[0039]

[0040]

더욱이, 본 발명에서의 분산매는 분산매로의 황화물 고체 전해질 재료의 분산 전후에 황화물 고체 전해질 재료의 Li 이온 전도도를 극적으로 저하시키지 않는다. 일반적으로, 분산매는 분산매 내로의 분산 전의 황화물 고체 전해질 재료의 Li 이온 전도도의 1/10 이하까지 분산매 내로의 분산 후의 황화물 고체 전해질 재료의 Li 이온 전도도를 저하시키지 않는다. 여기에서, 분산매 내로의 분산 후의 황화물 고체 전해질 재료의 Li 이온 전도도는 슬러리를 가하여 건조시킴으로써 얻어지는 분말을 펠릿(pellet)으로 성형함으로써 준비되는 샘플의 Li 이온 전도도를 측정함으로써 얻어진다.

[0041]

위에서-언급된 분산매에 추가하여, 본 발명의 슬러리는 헵탄, 크실렌 및 톨루엔 등의 종래의 무극성 용매를 추가로 포함할 수 있다. 더욱이, 이러한 경우에, 헵탄 또는 톨루엔을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 슬러리 내에 포함된 총 용매에 대한 위에서-언급된 분산매의 비율은 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 더 바람직하게는 5 중량% 이상 그리고 더욱 바람직하게는 10 중량% 이상이다. 본 발명의 슬러리 내에 포함된 용매는 단지 위에서-언급된 분산매일 수 있다. 더욱이, 본 발명의 슬러리가 바인더를 포함하고 바인더의 용해도가 위에서-언급된 분산매에 비해 낮은 경우에, 위에서-언급된 무극성 용매가 조합으로 사용될 수 있다. 이러한 경우에, 본 발명의 슬러리 내에 포함된 총 용매에 대한 위에서-언급된 분산매의 비율은 바람직하게는 0.1 중량% 내지 99.9 중량%의 범위 내에, 더 바람직하게는 5 중량% 내지 95 중량%의 범위 내에 그리고 더욱 바람직하게는 10 중량% 내지 90 중량%의 범위 내에 있다. 본 발명에서, 조합으로 분산매 및 무극성 용매를 사용하는 경우에, 분산매 내로 거의 용해 또는 분산되지 않는 슬러리 재료가 무극성 용매로써 용해 또는 분산될 수 있으므로, 슬러리 재료 선택 범위가 확장될 수 있다.

[0042]

2. 황화물 고체 전해질 재료

[0043]

그 다음에, 본 발명의 황화물 고체 전해질 재료가 설명될 것이다. 본 발명의 황화물 고체 전해질 재료는 황(S)을 포함하고 이온 전도도를 갖기만 하면 특정하게 제한되지 않는다. 여기에서, 본 발명의 슬러리가 리튬 전지에 사용되는 경우에, 위에서-언급된 황화물 고체 전해질 재료로서, Li_2S 그리고 13개 내지 15개 그룹의 원소의 황화물을 포함하는 원료 조성물을 사용하여 준비되는 것들이 제시될 수 있다.

[0044]

위에서-언급된 13개 내지 15개 그룹의 원소의 예로서, B, Al, Si, Ge, P, As 및 Sb가 제시될 수 있다. 더욱이, 13개 내지 15개 그룹의 원소의 황화물의 예로서, 구체적으로, B_2S_3 , Al_2S_3 , SiS_2 , GeS_2 , P_2S_3 , P_2S_5 , As_2S_3 및 Sb_2S_3 이 제시될 수 있다. 본 발명에서, 특히, Li_2S 그리고 13개 내지 15개 그룹의 원소의 황화물을 포함하는 원료 조성물을 사용하여 준비된 황화물 고체 전해질 재료는 우수한 Li 이온 전도도를 갖기 때문에 바람직하게는

$\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 재료, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 재료, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 재료 또는 $\text{Li}_2\text{S-Al}_2\text{S}_3$ 재료 그리고 더 바람직하게는 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 재료이다. $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 재료는 Li_2S 및 P_2S_5 를 포함하는 원료 조성물을 사용하여 준비되는 황화물 고체 전해질 재료일 수 있거나, 주 재료로서 Li_2S 및 P_2S_5 를 함유하는 황화물 고체 전해질 재료일 수 있고, 다른 재료를 추가로 포함할 수 있다.

[0045] 위에서-언급된 원료 조성물 내에 포함되는 Li_2S 는 부반응이 그에 의해 억제될 수 있기 때문에 적은 불순물을 갖는 것이 바람직하다. Li_2S 를 합성하는 방법으로서, 예컨대, 일본 특허 공개 제H07-330312호의 공보에 개시된 방법이 제시될 수 있다. 나아가, Li_2S 는 제W02005/040039호에 개시된 방법 등에 의해 정제되는 것이 바람직하다. 더욱이, Li_2S 그리고 13개 내지 15개 그룹의 원소의 황화물에 추가하여, 위에서-언급된 원료 조성물은 Li_3PO_4 , Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 , Li_3BO_3 및 Li_3AlO_3 으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 종류의 오르토-옥소산 리튬을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 오르토-옥소산 리튬을 첨가함으로써, 더욱 안정된 황화물 고체 전해질 재료가 얻어질 수 있다.

[0046] 본 발명에서의 황화물 고체 전해질 재료는 교차-결합 황을 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 그에 의해, 위에서-언급된 분산매와의 반응이 억제될 수 있고, 이온 전도도의 감소가 억제될 수 있다. 교차-결합 황은 높은 반응성을 가지므로, 위에서-언급된 분산매와의 반응이 황화물 고체 전해질 재료의 열화를 유발할 수 있다. 여기에서, "교차-결합 황"은 황화물 고체 전해질 재료의 합성 시에 발생하는 -S- 결합의 황 원소를 말한다. 문구 "교차-결합 황을 실질적으로 포함하지 않는"은 황화물 고체 전해질 재료 내에 포함된 교차-결합 황의 비율이 위에서-언급된 분산매와의 반응에 의해 영향을 받지 않을 정도로 낮다는 것을 나타낸다. 이러한 경우에, 교차-결합 황의 비율은 예컨대 바람직하게는 10 몰% 이하 그리고 더 바람직하게는 5 몰% 이하이다.

[0047] 더욱이, "교차-결합 황을 실질적으로 포함하지 않는"은 라만 분광 스펙트럼(Raman spectroscopy spectrum)을 측정함으로써 확인될 수 있다. 예컨대, 황화물 고체 전해질 재료가 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 재료인 경우에, 교차-결합-황을 갖는 $\text{S}_3\text{P-S-PS}_3$ 유닛(P_2S_7 유닛)의 피크(peak)가 대체로 402 cm^{-1} 에서 나타난다. 그러므로, 본 발명에서, 피크가 검출되지 않는 것이 바람직하다. 더욱이, PS_4^{3-} 유닛의 피크는 대체로 417 cm^{-1} 에서 나타난다. 본 발명에서, 402 cm^{-1} 에서의 강도 I_{402} 는 417 cm^{-1} 에서의 강도 I_{417} 보다 작은 것이 바람직하다. 더 구체적으로, 강도 I_{417} 에 비해, 강도 I_{402} 는 바람직하게는 예컨대 70% 이하, 더 바람직하게는 50% 이하 그리고 더욱 바람직하게는 35% 이하이다. 더욱이, 또한 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 재료 이외의 황화물 고체 전해질 재료와 관련하여, 교차-결합 황이 실질적으로 포함되지 않는 지는 교차-결합 황을 포함하는 유닛을 특정하고 유닛의 피크를 측정함으로써 판정될 수 있다. 라만 분광 스펙트럼에 의한 측정 결과를 사용하는 것에 추가하여, "교차-결합 황이 실질적으로 포함되지 않는" 지는 황화물 고체 전해질 재료를 합성할 때의 원료 조성물 비율 또는 NMR 측정 결과를 사용하여 확인될 수 있다.

[0048] 더욱이, 위에서-설명된 황화물 고체 전해질 재료가 Li_2S 를 포함하는 원료 조성물을 사용하여 준비되는 경우에, 위에서-언급된 황화물 고체 전해질 재료는 Li_2S 를 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 문구 " Li_2S 를 실질적으로 포함하지 않는"은 출발 재료로부터 유도되는 Li_2S 가 실질적으로 포함되지 않는 것을 의미한다. Li_2S 는 교차-결합 황과 같이 높은 반응성을 가지므로, 포함되지 않는 것이 바람직하다. " Li_2S 가 실질적으로 포함되지 않는" 지는 X-선 회절에 의해 확인될 수 있다. 구체적으로, Li_2S 의 피크가 없는 경우에($2\theta=27.0^\circ$, 31.2° , 44.8° , 53.1°), Li_2S 가 실질적으로 포함되지 않는 것으로 판정될 수 있다. Li_2S 비율이 원료 조성물 내에서 과도하게 큰 경우에, 황화물 고체 전해질 재료는 Li_2S 를 포함하는 경향을 갖는다. 반면에, Li_2S 비율이 원료 조성물 내에서 과도하게 작은 경우에, 황화물 고체 전해질 재료는 위에서-언급된 교차-결합 황을 포함하는 경향을 갖는다.

[0049] 더욱이, 위에서-언급된 황화물 고체 전해질 재료가 교차-결합 황 및 Li_2S 를 실질적으로 포함하지 않는 경우에, 일반적으로, 위에서-언급된 황화물 고체 전해질 재료는 오르토 조성물 또는 그 부근에서의 조성물을 갖는다. 여기에서, 오르토는 일반적으로 동일한 산화물의 수화에 의해 얻어지는 옥소산들 중에서 최고 정도의 수화를 갖

는 것을 말한다. 본 발명에서, 황화물들 중에서 Li_2S 가 최대로 첨가된 결정 조성물이 오르토 조성물로서 불린다. 예컨대, Li_2S - P_2S_5 시스템에서, Li_3PS_4 가 오르토 조성물에 해당한다. Li_2S - SiS_2 시스템에서, Li_4SiS_4 가 오르토 조성물에 해당한다. Li_2S - GeS_2 시스템에서, Li_4GeS_4 가 오르토 조성물에 해당한다. Li_2S - Al_2S_3 시스템에서, Li_3AlS_3 이 오르토 조성물에 해당한다.

[0050]

더욱이, Li_2S - P_2S_5 시스템 황화물 고체 전해질 재료의 경우에, 오르토 조성물을 얻기 위한 Li_2S 및 P_2S_5 의 비율은 몰 기준으로 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ 이다. 동일한 사항이 Li_2S - Al_2S_3 시스템 황화물 고체 전해질 재료의 경우에 적용된다. 한편, Li_2S - SiS_2 시스템 황화물 고체 전해질 재료의 경우에, 오르토 조성물을 얻기 위한 Li_2S 및 SiS_2 의 비율은 몰 기준으로 $\text{Li}_2\text{S}:\text{SiS}_2=66.7:33.3$ 이다. 동일한 사항이 Li_2S - GeS_2 시스템 황화물 고체 전해질 재료의 경우에 적용된다.

[0051]

위에서-언급된 원료 조성물이 Li_2S 및 P_2S_5 를 포함하는 경우에, 몰 등가물로의 Li_2S 및 P_2S_5 의 비율은 바람직하게는 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=72:28$ 내지 $78:22$ 의 범위 내에, 더 바람직하게는 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=73:27$ 내지 $77:23$ 의 범위 내에 그리고 더욱 바람직하게는 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=74:26$ 내지 $76:24$ 의 범위 내에 있다. 오르토 조성물($\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$) 및 그 부근을 얻을 수 있는 비율의 범위 내의 Li_2S 및 P_2S_5 의 비율을 가짐으로써, 위에서-언급된 분산매와 낮은 반응성을 갖는 황화물 고체 전해질 재료가 얻어질 수 있다. 위에서-언급된 원료 조성물이 Li_2S 및 Al_2S_3 을 포함하는 경우에 동일한 사항이 적용된다. 한편, 위에서-설명된 원료 조성물이 Li_2S 및 SiS_2 를 포함하는 경우에, 몰 등가물로의 Li_2S 및 SiS_2 의 비율은 바람직하게는 $\text{Li}_2\text{S}:\text{SiS}_2=63:37$ 내지 $70:30$ 의 범위 내에, 더 바람직하게는 $\text{Li}_2\text{S}:\text{SiS}_2=64:36$ 내지 $69:31$ 의 범위 내에 그리고 더욱 바람직하게는 $\text{Li}_2\text{S}:\text{SiS}_2=65:35$ 내지 $68:32$ 의 범위 내에 있다. 오르토 조성물($\text{Li}_2\text{S}:\text{SiS}_2=66.7:33.3$) 및 그 부근을 얻을 수 있는 비율의 범위 내의 Li_2S 및 SiS_2 의 비율을 가짐으로써, 위에서-언급된 분산매와 낮은 반응성을 갖는 황화물 고체 전해질 재료가 얻어질 수 있다. 위에서-언급된 원료 조성물이 Li_2S 및 GeS_2 를 포함하는 경우에 동일한 사항이 적용된다.

[0052]

더욱이, 본 발명에서의 황화물 고체 전해질 재료는 높은 Li 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질 재료가 제공될 수 있기 때문에 LiI를 포함하는 것이 바람직하다. 더욱이, 본 발명에서의 황화물 고체 전해질 재료는 적은 수소 황화물 발생량을 갖는 황화물 고체 전해질 재료가 제공될 수 있기 때문에 Li_2O 를 포함하는 것이 바람직하다.

[0053]

본 발명에서의 황화물 고체 전해질 재료는 황화물 유리 또는 황화물 유리에 열 처리를 가함으로써 얻어지는 황화물 유리 세라믹일 수 있다. 황화물 유리는 위에서-언급된 원료 조성물에 예컨대 비정질 공정을 수행함으로써 얻어질 수 있다. 비정질 공정으로서, 예컨대, 기계 밀링 공정 그리고 용해 및 급속 냉각 공정이 제시될 수 있다. 특히, 기계 밀링 공정은 제조 단계가 단순화될 수 있도록 처리가 통상의 온도에서 가능해지기 때문에 바람직하다. 기계 밀링은 기계 에너지를 제공하면서 원료 조성물을 혼합하는 방법이지만 하면 특정하게 제한되지 않는다. 예컨대, 볼 밀(ball mill), 터보 밀(turbo mill), 기계-융합(mechano-fusion) 및 디스크 밀(disc mill)이 제시될 수 있다. 특히, 볼 밀이 바람직하고, 요구된 황화물 고체 전해질 재료가 효율적으로 얻어질 수 있기 때문에 유성 볼 밀(planetary ball mill)이 특히 바람직하다. 더욱이, 요구된 황화물 고체 전해질 재료를 얻도록 기계 밀링 조건을 설정하는 것이 바람직하다. 한편, 황화물 유리 세라믹은 예컨대 결정화 온도보다 높은 온도에서 황화물 유리에 열 처리를 가함으로써 얻어질 수 있다. 즉, 원료 조성물에 비정질 공정 그리고 추가로 열 처리를 가함으로써, 황화물 유리 세라믹이 얻어질 수 있다. 열 처리 조건에 따라, 교차-결합 황 및 Li_2S 의 발생 가능성 또는 안정화된 상의 발생 가능성이 있고, 그에 따라, 본 발명에서, 이들을 유발하지 않도록 열 처리 온도 및 열 처리 시간을 조정하는 것이 바람직하다.

[0054]

황화물 고체 전해질 재료의 형상으로서, 예컨대, 입자상이 제시될 수 있다. 특히, 구형 또는 타원형이 바람직하다. 더욱이, 황화물 고체 전해질 재료가 입자상인 경우에, 그 평균 입자 크기는 예컨대 $0.1\ \mu\text{m}$ 내지 $50\ \mu\text{m}$ 의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 더욱이, 황화물 고체 전해질 재료는 높은 Li 이온 전도도를 갖는 것이 바람직하다. 통상의 온도에서의 Li 이온 전도도는 바람직하게는 예컨대, $1 \times 10^{-4}\ \text{S/cm}$ 이상 그리고 더 바람직하게는 $1 \times 10^{-3}\ \text{S/cm}$ 이상이다.

- [0055] 본 발명의 슬러리 내에서의 황화물 고체 전해질 재료 함량은 예컨대 바람직하게는 10 중량% 내지 70 중량%의 범위 내에 그리고 더 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량%의 범위 내에 있다.
- [0056] 3. 슬러리
- [0057] 본 발명의 슬러리는 적어도 위에서-언급된 분산매 및 황화물 고체 전해질 재료를 포함한다. 요구에 따라, 다른 재료를 포함할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 슬러리는 바인더를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 바인더가 포함되므로, 슬러리의 점도는 분산매 내의 황화물 고체 전해질 재료의 침전 속도가 더 느리게 할 수 있도록 높아질 수 있다. 그러므로, 위에서-언급된 슬러리를 가함으로써 전고체 전지를 형성할 때에, 위에서-언급된 분산매에 의해 얻어진 황화물 고체 전해질 재료의 분산 상태는 코팅 작업의 시작으로부터 건조 작업의 종료까지 유지될 수 있다. 가해진 슬러리를 건조시킴으로써, 황화물 고체 전해질 재료가 균등하게 분산된 층이 제공될 수 있다. 그러므로, 본 발명의 슬러리를 사용하여 형성되는 층이 더욱 균등한 피막 두께 및 균질성을 갖는 층일 수 있다. 더욱이, 바인더가 포함되므로, 가요성이 본 발명의 슬러리를 사용하여 형성되는 층에 제공될 수 있다.
- [0059] 본 발명에서 사용되는 바인더는 슬러리에 사용되는 용매 내에 용해될 수 있지만 하면 특정하게 제한되지 않는다. 본 발명에서, 예컨대, 슬러리에 사용되는 용매가 단지 위에서-언급된 분산매로 제조되는 경우에, 위에서-언급된 분산매에 용해 가능한 바인더가 사용된다. 더욱이, 예컨대, 슬러리에 사용되는 용매가 위에서-언급된 분산매 및 무극성 용매의 용매 혼합물인 경우에, 위에서-언급된 용매 혼합물 내에 용해 가능한 바인더가 사용된다.
- [0060] 바인더는 특정하게 제한되지 않는다. 예컨대, 아크릴 바인더, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE) 등의 불소-포함 바인더 그리고 부타디엔 고무 등의 고무 바인더가 제시될 수 있다. 더욱이, 고무 바인더는 특정하게 제한되지 않지만, 경화 부타디엔 고무 또는 작용기가 그 단부로 도입된 경화 부타디엔 고무가 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0061] 본 발명에서, 위에서-언급된 바인더들 중에서, 더 높은 부착 성능이 작용기를 가짐으로써 얻어질 수 있기 때문에 작용기가 그 단부로 도입된 경화 부타디엔 고무를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0062] 위에서-언급된 바인더의 중량 평균 분자량은 특정하게 제한되지 않지만, 바람직하게는 50,000 내지 1,500,000의 범위 내에, 더 바람직하게는 100,000 내지 1,000,000의 범위 내에 그리고 특히 바람직하게는 100,000 내지 800,000의 범위 내에 있다. 위에서-언급된 범위 내의 중량 평균 분자량을 가짐으로써, 더욱 실용적인 슬러리가 제공될 수 있다.
- [0063] 위에서-언급된 바인더의 중량 평균 분자량은 폴리스티렌을 기초로 하는 젤 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography) 변환으로써의 측정에 의해 얻어진다.
- [0064] 본 발명의 슬러리 내에서의 바인더 함량은 특정하게 제한되지 않지만, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%의 범위 내에, 더 바람직하게는 0.5 중량% 내지 5 중량%의 범위 내에 그리고 특히 바람직하게는 0.7 중량% 내지 2.0 중량%의 범위 내에 있다. 바인더 함량이 위에서-언급된 범위 미만인 경우에, 황화물 고체 전해질 재료의 분산 상태를 유지하는 효과가 충분하게 얻어지지 않을 수 없다. 반면에, 바인더 함량이 위에서-언급된 범위를 초과한 경우에, 본 발명의 슬러리를 사용하여 얻어진 전고체 전지의 전지 특성이 저하될 수 있다.
- [0065] 나아가, 본 발명의 슬러리는 전극 활물질 및 전기 전도성 재료를 포함할 수 있다. 전극 활물질 및 전기 전도성 재료가 포함되므로, 전극 활물질층이 본 발명의 슬러리를 사용하여 형성될 수 있다. 더욱이, 본 발명의 슬러리는 위에서-언급된 분산매 이외의 분산매 그리고 분산제를 포함할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 슬러리는 전고체 전지의 고체 전해질층을 제조하는 데 사용될 수 있다. 더욱이, 본 발명의 슬러리가 전극 활물질을 포함하는 경우에, 전지의 전극 활물질을 제조하는 데 사용될 수 있다. 본 발명의 슬러리의 제조 방법으로서, 일반적인 슬러리를 위한 제조 방법과 동일한 제조 방법이 사용될 수 있다.
- [0067] B. 고체 전해질층의 제조 방법
- [0068] 그 다음에, 본 발명의 고체 전해질층의 제조 방법이 설명될 것이다. 본 발명에 따른 고체 전해질층의 제조 방법은, 황화물 고체 전해질 재료와, 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 적어도 1개를 포함하는 분

산매를 혼합함으로써 고체 전해질층 형성용 슬러리를 준비하는 혼합 단계와; 기관 상에 위에서-언급된 고체 전해질층 형성용 슬러리를 가함으로써 고체 전해질층 형성용 코팅 피막을 형성하는 코팅 단계와; 위에서-언급된 고체 전해질층 형성용 코팅 피막을 건조시킴으로써 고체 전해질층을 형성하는 건조 단계를 포함한다.

[0069] 본 발명에 따르면, 분산매가 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하므로, 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 극성 용매를 포함하는 실용적인 고체 전해질층 형성용 슬러리가 준비될 수 있다. 이와 같이, 고체 전해질층이 고체 전해질층 형성용 슬러리를 사용하여 용이하게 얻어질 수 있다.

[0070] 도 1은 본 발명의 고체 전해질층의 제조 방법의 예를 나타내는 흐름도이다. 도 1에서, 우선, 황화물 고체 전해질 재료 및 3급 아민이 준비된다. 그 다음에, 이들은 고체 전해질층 형성용 슬러리를 준비하도록 혼합된다(혼합 단계). 후속적으로, 기관 상으로 고체 전해질층 형성용 슬러리를 가함으로써, 고체 전해질층 형성용 코팅 피막이 형성된다(코팅 단계). 나아가, 고체 전해질층 형성용 코팅 피막을 건조시킴으로써, 고체 전해질층이 형성된다(건조 단계).

[0071] 이후에서, 본 발명의 고체 전해질층의 제조 방법이 각각의 단계에 대해 설명될 것이다.

[0072] 1. 혼합 단계

[0073] 우선, 본 발명에서의 혼합 단계가 설명될 것이다. 본 발명에서의 혼합 단계는 황화물 고체 전해질 재료, 그리고 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 분산매를 혼합함으로써 고체 전해질층 형성용 슬러리를 준비하는 단계이다. 위에서-언급된 황화물 고체 전해질 재료 및 위에서-설명된 분산매는 위의 "A. 슬러리"에서 언급된 것들과 동일하므로, 그 설명은 여기에서 생략된다.

[0074] 이러한 단계에 의해 준비되는 고체 전해질층 형성용 슬러리는 적어도 위에서-설명된 황화물 고체 전해질 재료 및 위에서-설명된 분산매를 포함하지만, 요구에 따라 무극성 용매 및 바인더 등의 다른 재료를 추가로 포함할 수 있다. 특히, 이러한 단계에서, 바인더를 추가로 첨가하면서 고체 전해질층 형성용 슬러리를 준비하는 것이 바람직하다. 바인더와 관련하여, 위의 "A. 슬러리"에서 언급된 것과 동일한 내용이 적용될 수 있다.

[0075] 위에서-언급된 고체 전해질층 형성용 슬러리 내의 위에서-언급된 황화물 고체 전해질 재료의 함량은 예컨대 바람직하게는 10 중량% 내지 70 중량%의 범위 내에 그리고 더 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량%의 범위 내에 있다. 더욱이, 위에서-언급된 고체 전해질층 형성용 슬러리의 다른 측면은 위의 "A. 슬러리"에서 언급된 내용과 동일하다.

[0076] 더욱이, 위에서-언급된 고체 전해질층 형성용 슬러리에서, 위에서 언급된 것과 같이, 분산매의 건조 속도는 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 그리고 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르 중 임의의 물질로부터 상이한 증기압을 갖는 재료를 조합함으로써 제어될 수 있다.

[0077] 이러한 단계에서의 혼합 방법은 높은 분산 성질을 갖는 슬러리가 얻어질 수 있지만 하면 특정하게 제한되지 않는다. 예컨대, 용해기(dissolver), 호모 믹서(homo mixer), 반죽기(kneader), 롤 밀(roll mill), 샌드 밀(sand mill), 마모기(attritor), 볼 밀(ball mill), 진동기 밀(vibrator mill), 고속 임펠러 밀(high speed impeller mill), 초음파 균질기(ultrasonic homogenizer) 및 교반기(shaker) 등의 통상의 방법이 채택될 수 있다.

[0078] 2. 코팅 단계

[0079] 그 다음에, 본 발명에서의 코팅 단계가 설명될 것이다. 본 발명에서의 코팅 단계는 고체 전해질층 형성용 코팅 피막을 형성하도록 기관 상으로 위에서-언급된 고체 전해질층 형성용 슬러리를 가하는 단계이다.

[0080] 이러한 단계에서 사용되는 기관으로서, 예컨대, 금속 포일 및 불소-계열의 수지 시트 등의 바리 가능한 것 그리고 전극 활물질층이 제시될 수 있다. 위에서-언급된 기관이 전극 활물질층인 경우에, 부극 활물질층 또는 정극 활물질층 상으로 직접적으로 가해질 수 있다. 더욱이, 이러한 단계에서, 고체 전해질층 형성용 슬러리를 가하는 방법은 특정하게 제한되지 않는다. 예컨대, 닥터 블레이드 방법, 다이 코팅 방법, 그라비아 코팅 방법, 스프레이 코팅 방법, 정전 코팅 방법 및 바 코팅 방법 등의 통상의 방법이 채택될 수 있다. 더욱이, 이러한 단계

에서 형성될 고체 전해질층 형성용 코팅 피막의 피막 두께는 고체 전해질층의 목표 두께에 따라 적절하게 선택될 수 있다.

[0081] 3. 건조 단계

[0082] 그 다음에, 본 발명에서의 건조 단계가 설명될 것이다. 본 발명에서의 건조 단계는 고체 전해질층을 형성하도록 위에서-언급된 고체 전해질층 형성용 코팅 피막을 건조시키는 단계이다.

[0083] 이러한 단계에서, 고체 전해질층 형성용 코팅 피막을 건조시키는 방법은 고체 전해질층 형성용 코팅 피막이 열화되지 않기만 하면 특정하게 제한되지 않는다. 예컨대, 고온 공기 건조, 적외선 건조, 감압 건조 및 유도 가열 건조 등의 통상의 방법이 채택될 수 있다. 더욱이, 이러한 단계에서의 건조 분위기로서, 예컨대, Ar 가스 분위기 및 질소 가스 분위기 등의 불활성 가스 분위기, 대기 및 진공이 제시될 수 있다. 더욱이, 이러한 단계에서 형성될 고체 전해질층의 두께는 바람직하게는 예컨대 0.1 μm 내지 1,000 μm 의 범위 내에 그리고 특히 바람직하게는 0.1 μm 내지 300 μm 의 범위 내에 있다.

[0084] 4. 다른 단계

[0085] 위에서-언급된 단계에 추가하여, 본 발명의 고체 전해질층의 제조 방법은 선택 사항의 단계를 가질 수 있다. 이러한 단계로서, 예컨대, 압축 단계가 제시될 수 있다. 압축 단계를 가짐으로써, 용량 상승이 이온 전도도의 개선 그리고 고체 전해질층 피막의 박형화에 의해 가능해질 수 있도록 된 고밀도 고체 전해질층이 얻어질 수 있다.

[0086] C. 전극 활물질층의 제조 방법

[0087] 그 다음에, 본 발명의 전극 활물질층의 제조 방법이 설명될 것이다. 본 발명에 따른 전극 활물질층의 제조 방법은, 전극 활물질과, 황화물 고체 전해질 재료와, 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 분산매를 혼합함으로써 전극 활물질층 형성용 슬러리를 준비하는 혼합 단계와; 기관 상에 위에서-언급된 전극 활물질층 형성용 슬러리를 가함으로써 전극 활물질층 형성용 코팅 피막을 형성하는 코팅 단계와; 위에서-언급된 전극 활물질층 형성용 코팅 피막을 건조시킴으로써 전극 활물질층을 형성하는 건조 단계를 포함한다.

[0088] 본 발명에 따르면, 분산매가 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 그리고 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하므로, 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 극성 용매를 포함하는 실용적인 전극 활물질층 형성용 슬러리가 준비될 수 있다. 이와 같이, 전극 활물질층이 전극 활물질층 형성용 슬러리를 사용하여 용이하게 얻어질 수 있다.

[0089] 도 2는 본 발명의 전극 활물질층의 제조 방법의 예를 나타내는 흐름도이다. 도 2에서, 우선, 전극 활물질, 황화물 고체 전해질 재료 및 3급 아민이 준비된다. 그 다음에, 이들은 전극 활물질층 형성용 슬러리를 준비하도록 혼합된다(혼합 단계). 후속적으로, 기관 상으로 전극 활물질층 형성용 슬러리를 가함으로써, 전극 활물질층 형성용 코팅 피막이 형성된다(코팅 단계). 나아가, 전극 활물질층 형성용 코팅 피막을 건조시킴으로써, 전극 활물질층이 형성된다(건조 단계).

[0090] 이후에서, 본 발명의 전극 활물질층의 제조 방법이 각각의 단계에 대해 설명될 것이다.

[0091] 1. 혼합 단계

[0092] 우선, 본 발명에서의 혼합 단계가 설명될 것이다. 본 발명에서의 혼합 단계는 전극 활물질, 황화물 고체 전해질 재료, 그리고 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 분산매를 혼합함으로써 전극 활물질층 형성용 슬러리를 준비하는 단계이다. 위에서-언급된 황화물 고체 전해질 재료 및 위에서-설명된 분산매는 위의 "A. 슬러리"에서 언급된 것들과 동일하므로, 그 설명은 여기에서 생략된다.

[0093] 본 발명에서의 전극 활물질은 본 발명에 의해 제조되는 전극 활물질층을 사용하도록 전지의 전도성 이온의 종류에 따라 상이하다. 예컨대, 위에서-설명된 전극 활물질층이 리튬 2차 전지에 사용되는 경우에, 전극 활물질은

리튬 이온을 흡착 및 탈착한다. 더욱이, 본 발명에서 사용되는 전극 활물질은 정극 활물질 또는 부극 활물질일 수 있다.

[0094] 본 발명에서 사용되는 정극 활물질의 예로서, LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , LiVO_2 및 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 등의 헬라이트 스트래티폼 타입(halite stratiform type) LiMn_2O_4 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 등의 스피넬 타입(Spinel type) 활물질 그리고 LiFePO_4 및 LiMnPO_4 등의 올리빈 타입(Olivine type) 활물질이 제시될 수 있다. 더욱이, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 및 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 등의 Si-포함 산화물이 정극 활물질로서 사용될 수 있다.

[0095] 한편, 본 발명에서 사용되는 부극 활물질로서, 예컨대, 금속 활물질 및 탄소 활물질이 제시될 수 있다. 금속 활물질로서, 예컨대, In, Al, Si 및 Sn이 제시될 수 있다. 한편, 탄소 활물질로서, 예컨대, 메소카본 마이크로비드(mesocarbon microbeed; MCMB), 고배향 그래파이트(HOPG), 경질 탄소 및 연질 탄소가 제시될 수 있다.

[0096] 전극 활물질의 형상으로서, 예컨대, 입자상이 제시될 수 있다. 특히, 구형 또는 타원형이 바람직하다. 더욱이, 전극 활물질이 입자상인 경우에, 그 평균 입자 크기는 예컨대 0.1 μm 내지 50 μm 의 범위 내에 있는 것이 바람직하다.

[0097] 이러한 단계에 의해 준비되는 전극 활물질층 형성용 슬러리는 적어도 위에서-언급된 전극 활물질, 위에서-언급된 황화물 고체 전해질 재료 및 위에서-언급된 분산매를 포함하지만, 요구에 따라 무극성 용매, 전기 전도성 재료 및 바인더 등의 다른 재료를 추가로 포함할 수 있다. 전기 전도성 재료를 첨가함으로써, 본 발명에 의해 제조되는 전극 활물질층의 전도도가 개선될 수 있다. 전기 전도성 재료로서, 예컨대, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙(Ketjen black) 및 탄소 섬유가 제시될 수 있다. 이러한 단계에서, 특히, 바인더를 추가로 첨가하면서 전극 활물질층 형성용 슬러리를 준비하는 것이 바람직하다. 바인더 등과 관련하여, 그 내용은 위의 "A. 슬러리"에서 언급된 것들과 동일하고, 그에 따라 그 설명은 여기에서 생략된다.

[0098] 중량을 기준으로 하는 위에서-언급된 전극 활물질층 형성용 슬러리 내에 포함된 위에서-언급된 전극 활물질 및 위에서-언급된 고체 전해질 재료의 비율은 바람직하게는 전극 활물질:고체 전해질 재료=1:9 내지 9:1의 범위 내에 그리고 더 바람직하게는 전극 활물질:고체 전해질 재료=2:8 내지 6:4의 범위 내에 있다. 더욱이, 위에서-언급된 전극 활물질층 형성용 슬러리 내의 고체 함량은 바람직하게는 10 중량% 내지 80 중량%의 범위 내에 그리고 더 바람직하게는 40 중량% 내지 70 중량%의 범위 내에 있다. 여기에서, 고체 함량은 위에서-언급된 전극 활물질층 형성용 슬러리의 중량에 대한 위에서-설명된 전극 활물질 및 위에서-언급된 고체 전해질 재료의 총 중량의 비율을 나타낸다. 더욱이, 위에서-언급된 전극 활물질층 형성용 슬러리의 다른 측면은 위의 "A. 슬러리"에서 언급된 내용과 동일하다.

[0099] 더욱이, 위에서-언급된 전극 활물질층 형성용 슬러리에서, 위에서 언급된 것과 같이, 분산매의 건조 속도는 3급 아민; 에테르; 티올; 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 탄소수 3 이상의 작용기 및 에스테르 결합의 산소 원자에 결합된 탄소수 4 이상의 작용기를 갖는 에스테르; 및 에스테르 결합의 탄소 원자에 결합된 벤젠 링을 갖는 에스테르 중 임의의 물질로부터 상이한 증기압을 갖는 재료를 조합함으로써 제어될 수 있다.

[0100] 이러한 단계에서의 혼합 방법은 위에서-언급된 "B. 고체 전해질층의 제조 방법"에서 언급된 내용과 동일하므로, 그 설명은 여기에서 생략된다.

[0101] 2. 코팅 단계

[0102] 그 다음에, 본 발명에서의 코팅 단계가 설명될 것이다. 본 발명에서의 코팅 단계는 전극 활물질층 형성용 코팅 피막을 형성하도록 기판 상으로 위에서-언급된 전극 활물질층 형성용 슬러리를 가하는 단계이다.

[0103] 이러한 단계에서 사용되는 기판으로서, 예컨대, 불소-계열의 수지 시트 등의 박리 가능한 것 그리고 집전체(current collector)가 제시될 수 있다. 더욱이, 본 발명에 의해 제조되는 전극 활물질층이 전고체 전지에 사용되는 경우에, 고체 전해질층이 또한 기판으로서 사용될 수 있다. 이러한 단계에서, 전극 활물질층 형성용 슬러리를 가하는 방법은 위에서-언급된 "B. 고체 전해질층의 제조 방법"에서 언급된 내용과 동일하므로, 그 설명은 여기에서 생략된다. 더욱이, 이러한 단계에서 형성될 전극 활물질층 형성용 코팅 피막의 피막 두께는 전극 활물질층의 목표 두께에 따라 적절하게 선택될 수 있다.

[0104] 3. 건조 단계

[0105] 그 다음에, 본 발명에서의 건조 단계가 설명될 것이다. 본 발명에서의 건조 단계는 전극 활물질층을 형성하도

록 위에서-언급된 전극 활물질층 형성 코팅 용액을 건조시키는 단계이다.

- [0106] 이러한 단계에서, 전극 활물질층 형성을 코팅 피막을 건조시키는 방법 그리고 건조 분위기는 위에서-언급된 "B. 고체 전해질층의 제조 방법"에서 언급된 내용과 동일하므로, 그 설명은 여기에서 생략된다. 더욱이, 이러한 단계에서 형성될 전극 활물질층의 두께는 바람직하게는 예컨대 0.1 μm 내지 1,000 μm 의 범위 내에 있다.
- [0107] 4. 다른 단계
- [0108] 위에서-언급된 단계에 추가하여, 본 발명의 전극 활물질층의 제조 방법은 선택 사항의 단계를 가질 수 있다. 이들 단계는 위에서-언급된 "B. 고체 전해질층의 제조 방법"에서 언급된 내용과 동일하므로, 그 설명은 여기에서 생략된다.
- [0109] D. 전고체 전지를 위한 제조 방법
- [0110] 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층, 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층 그리고 위에서-언급된 정극 활물질층과 위에서-언급된 부극 활물질층 사이에 형성되는 고체 전해질층을 포함하는 본 발명의 전고체 전지를 위한 제조 방법은, "B. 고체 전해질층의 제조 방법"에 기재된 절차에 의해 고체 전해질층을 형성하는 고체 전해질층 형성 단계와; "C. 전극 활물질층의 제조 방법"에 기재된 절차에 의해 전극 활물질층을 형성하는 전극 활물질층 형성 단계 중 적어도 1개의 단계를 포함한다.
- [0111] 본 발명에 따르면, 위에서-언급된 고체 전해질층 형성 단계 및 위에서-언급된 전극 활물질층 형성 단계 중 적어도 1개가 포함되므로, 전고체 전지를 포함하는 층이 간단한 방법에 의해 균질하게 형성될 수 있다. 그에 의해, 전고체 2차 전지가 높은 생산성으로써 제조될 수 있다.
- [0112] 도 3은 본 발명의 제조 방법에 의해 제조되는 전고체 전지의 예를 도시하는 개략 단면도이다. 도 3에 도시된 전고체 전지(10)는 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층(1), 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층(2) 그리고 정극 활물질층(1)과 부극 활물질층(2) 사이에 형성되는 고체 전해질층(3)을 포함한다. 더욱이, 전고체 전지(10)는 정극 활물질층(1)의 전류를 수집하는 정극 집전체(4) 그리고 부극 활물질층(2)의 전류를 수집하는 부극 전류 집전체(5)를 포함한다. 더욱이, 전고체 전지(10)는 전지 케이스(6) 내에 밀봉된다.
- [0113] 도 4a 및 도 4b는 각각 본 발명의 전고체 전지를 위한 제조 방법의 예를 나타내는 흐름도이다. 도 4a에서, 우선, 정극 활물질층이 형성된다(정극 활물질층 형성 단계). 그 다음에, 부극 활물질층이 형성된다(부극 활물질층 형성 단계). 그 다음에, 고체 전해질층이 형성된다(고체 전해질층 형성 단계). 본 발명은 위에서-언급된 고체 전해질층 형성 단계 또는 위에서-언급된 전극 활물질층 형성 단계가 "B. 고체 전해질층의 제조 방법" 또는 "C. 전극 활물질층의 제조 방법"에서 언급된 절차에 의해 수행된다.
- [0114] 더욱이, 일반적으로, 전고체 전지를 위한 제조 방법은 정극 활물질층, 부극 활물질층 그리고 위에서-언급된 단계에서 얻어진 고체 전해질층을 사용하여 전고체 전지를 조립하는 조립 단계를 포함한다.
- [0115] 더욱이, 본 발명에서, 도 4b에 도시된 것과 같이, 전고체 전지는 부극 활물질층을 형성하고(부극 활물질층 형성 단계) 부극 활물질층 상에 고체 전해질층을 형성한(고체 전해질층 형성 단계) 후에 위에서-언급된 부극 활물질층 및 고체 전해질층의 적층체 그리고 정극 활물질층 형성 단계에서 추가로 형성되는 정극 활물질층을 사용하여 조립 단계에서 조립될 수 있다. 도 4a 및 도 4b는 단지 본 발명의 전고체 전지를 위한 제조 방법의 예이고, 그에 따라 그에 제한되지 않는다.
- [0116] 본 발명에서, 바람직하게는, 위에서-언급된 고체 전해질층 형성 단계 또는 전극 활물질층 형성 단계 중 어느 한 쪽이 포함되어야 하지만, 양쪽 모두의 단계를 갖는 것이 더 바람직하다. 그에 의해, 층이 균질하게 형성될 수 있고, 층이 바람직하게는 계면에서 부착될 수 있다.
- [0117] 고체 전해질층 형성 단계에서의 절차 그리고 얻어질 고체 전해질층은 위에서-설명된 "B. 고체 전해질층의 제조 방법"에서 설명되었으므로, 그 설명은 여기에서 생략된다.
- [0118] 더욱이, 전극 활물질층 형성 단계에서의 절차 그리고 얻어질 전극 활물질층은 위에서-설명된 "C. 전극 활물질층의 제조 방법"에서 설명되었으므로, 그 설명은 여기에서 생략된다.
- [0119] 본 발명의 전고체 2차 전지의 제조 방법에서, 위에서-설명된 단계 이외의 선택 사항의 단계가 선택 사항으로 추가될 수 있다. 이러한 단계로서, 예컨대, "B. 고체 전해질층의 제조 단계" 또는 "C. 전극 활물질층의 제조 단계"에서 언급된 절차 이외의 절차에 의해 고체 전해질층 또는 전극 활물질층을 형성하는 단계가 제시될 수 있다. 구체적으로, 고체 전해질층 재료 또는 전극 활물질층 재료를 가압함으로써 펠릿을 형성하는 단계가 제시

될 수 있다.

- [0120] 더욱이, 전고체 전지를 조립하는 조립 단계, 전지 케이스 내로 조립된 전고체 전지를 밀봉하는 밀봉 단계 등이 제시될 수 있다. 본 발명에서 사용되는 전지 케이스를 위해, 전지를 위한 통상의 전지 케이스가 사용될 수 있다. 전지 케이스로서, 예컨대, Al-피착 적층체 시트 및 SUS 전지 케이스가 제시될 수 있다.
- [0121] 본 발명의 제조 방법에 의해 제조되는 전고체 전지(전지)의 종류로서, 예컨대, 리튬 전지, 소듐 전지, 마그네슘 전지 및 칼슘 전지가 제시될 수 있다. 특히, 리튬 전지가 바람직하다. 나아가, 본 발명의 전지는 1차 전지 또는 2차 전지 중 어느 한쪽일 수 있지만, 예컨대 차량-장착 타입 전지로서 유용하도록 반복적으로 충전 및 방전될 수 있기 때문에 2차 전지가 바람직하다. 더욱이, 본 발명의 전지의 형상으로서, 예컨대, 코인 타입, 적층체 타입, 원통형 타입 및 직사각형 타입이 제시될 수 있다.
- [0122] 본 발명은 위에서-언급된 실시예에 제한되지 않는다. 위에서-언급된 실시예는 단지 예이고, 그에 따라 동일한 효과를 성취하는 본 발명의 특허청구범위에서 개시된 기술적 사상과 동일한 구성을 실질적으로 갖는 것들 중 임의의 구성이 본 발명의 기술적 범위 내에서 합체된다.
- [0123] 예
- [0124] 이후에서, 실시예를 참조하여, 본 발명이 더욱 구체적으로 설명될 것이다. 그렇지 않은 것으로 특정되지 않으면, 작업은 Ar 가스로써 충전된 글러브 박스 내에서 또는 Ar 가스 분위기 내에서 수행된다.
- [0125] [실시예 1-1]
- [0126] (황화물 고체 전해질 재료의 합성)
- [0127] 출발 재료로서, 리튬 황화물(Li_2S) 및 인 오황화물(P_2S_5)이 사용된다. 그 분말은 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ 의 몰비를 갖도록 계량되어 마노 절구(agate mortar) 내에서 혼합된다. 그 다음에, 2 g의 혼합물이 45 ml의 지르코니아 포트(zirconia pot) 내로 유입되고, 4 g의 탈수 헵탄(습기 함량 30 ppm 이하)이 유입되고, 나아가, 지르코니아 볼($\phi 5.5$ mm, 53 g)이 유입되고, 그 다음에 포트가 완전히 밀봉된다. 포트가 유성 타입 볼 밀 기계[프리치 저팬(Fritsch Japan) Co., Ltd.에 의해 제조되는 P7TM] 상에 장착된 상태에서, 기계 밀링 작업이 1시간 공정 및 15분 정지 사이클에 의해 500 rpm 기부 판 회전 주파수로써 20회 동안 수행된다. 나아가, 6 몰%의 Li_2O 를 첨가한 후에, 기계 밀링이 위에서 언급된 것과 동일한 조건에서 수행된다. 그 후에, 얻어진 시편이 헵탄을 제거하도록 100°C로 설정된 고온 판 상에서 건조되어 황화물 고체 전해질 재료(황화물 유리, $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$)를 얻는다.
- [0128] (슬러리의 제조)
- [0129] 슬러리는 황화물 고체 전해질 재료:트리에틸 아민=40:60의 중량 비율 기준으로 위에서-언급된 황화물 고체 전해질 재료 및 트리에틸 아민을 계량하고 혼합함으로써 얻어진다.
- [0130] [실시예 1-2 내지 실시예 1-4]
- [0131] 슬러리는 시클로펜틸 메틸 에테르, 에탄 메르캅탄 및 3차-도데실 메르캅탄이 트리에틸 아민 대신에 각각 사용된다는 점을 제외하면 실시예 1에서와 동일한 방식으로 얻어진다.
- [0132] [비교예 1-1 내지 1-3]
- [0133] 아세트산, 아세톤 및 시클로헥사논이 트리에틸 아민 대신에 각각 사용된다는 점을 제외하면 실시예 1에서와 동일한 단계가 수행되지만, 황화물 고체 전해질 재료는 슬러리를 얻지 못하도록 각각의 분산매 내에 용해된다.
- [0134] [비교예 1-4 및 비교예 1-5]
- [0135] 슬러리는 헵탄 및 톨루엔이 트리에틸 아민 대신에 각각 사용된다는 점을 제외하면 실시예 1에서와 동일한 방식으로 얻어진다.
- [0136] [평가 1]
- [0137] (Li 이온 전도도 측정)
- [0138] Li 이온 전도도(통상의 온도)는 스테인리스강 또는 알루미늄 포일 상으로 실시예 1-1 내지 실시예 1-4 그리고 비교예 1-4 및 비교예 1-5에서 얻어진 슬러리를 가하여 건조시킴으로써 얻어진 분말을 긁어내어 $\phi 11.28$ mm x

0.5 mm 원통형 형상으로 성형함으로써 얻어진 샘플에 대해 교류 전류 임피던스 방법에 의해 측정된다. 측정을 위해, 솔라트론(Solatron) 1260TM이 사용된다. 측정 조건은 10 mV 인가 전압 그리고 0.01 MHz 내지 1 MHz의 측정 주파수 대역을 포함한다. 그 결과가 표 1에 기재되어 있다.

표 1

	분산매	시정식	적용기 등	Li 이온 전도도	비점	증기압
실시에 1-1	트리에틸 아민	$(CH_3CH_2)_3N$	3급 아민	4.1×10^{-4} S/cm	90°C	7.80 kPa (25°C)
실시에 1-2	시클로헥실 메틸 에테르	$C_6H_{11}OCH_3$	에테르	4.9×10^{-4} S/cm	106°C	4.49 kPa (25°C)
실시에 1-3	에란 메르캅탄	C_2H_5SH	티올	2.2×10^{-4} S/cm	35°C	58.90 kPa (20°C)
실시에 1-4	tert-도메실 메르캅탄	$C_{12}H_{25}SH$	티올	1.6×10^{-4} S/cm	251°C	0.013 kPa (24°C)
비교예 1-1	아세트산	CH_3COOH	카르복실	측정 불능	118°C	1.50 kPa (20°C)
비교예 1-2	아세톤	CH_3COCH_3	케톤	측정 불능	57°C	24 kPa (20°C)
비교예 1-3	시클로헥사논	$C_6H_{10}O$	케톤	측정 불능	156°C	0.45 kPa (20°C)
비교예 1-4	헵탄	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	알칸	3.1×10^{-4} S/cm	98°C	4.6 kPa (20°C)
비교예 1-5	플루엔	$C_6H_5CH_3$	벤젠	2.4×10^{-4} S/cm	111°C	2.90 kPa (20°C)

표 1에 기재된 것과 같이, 실시예 1-1 내지 실시예 1-4에서 얻어진 슬러리로부터 제조된 샘플은 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 종래의 무극성 용매를 사용한 비교예 1-4 및 비교예 1-5의 것들과 대략 동일한 1×10^{-4} S/cm 이상의 높은 Li 이온 전도도를 갖는 것으로 확인되었다. 그러므로, 본 발명의 슬러리는 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 극성 용매를 포함하는 실용적인 슬러리인 것으로 밝혀졌다.

[실시에 1-5]

슬러리는 황화물 고체 전해질 재료가 다음과 같이 합성된다는 점을 제외하면 실시예 1-1에서와 동일한 방식으로 얻어진다.

(황화물 고체 전해질 재료의 합성)

출발 재료로서, 리튬 황화물(Li_2S), 인 오황화물(P_2S_5) 및 리튬 요오드화물(LiI)이 사용된다. $Li_2S:P_2S_5=75:25$ 의 물비를 갖도록 Li_2S 및 P_2S_5 를 계량한 후에, LiI 가 30 몰%이도록 계량되어 마노 절구 내에서 함께 혼합된다.

그 다음에, 1 g의 혼합물이 45 ml의 지르코니아 포트 내로 유입되고, 4 g의 탈수 헵탄(습기 함량 30 ppm 이하)이 유입되고, 나아가, 지르코니아 볼(ϕ 5.5 mm, 53 g)이 유입되고, 그 다음에 포트가 완전히 밀봉된다. 포트가 유성 타입 볼 밀 기계(프리치 저팬 Co., Ltd.에 의해 제조되는 P7TM) 상에 장착된 상태에서, 기계 밀링 작업이 1 시간 공정 및 15분 정지 사이클에 의해 500 rpm 기부 판 회전 주파수로써 40회 동안 수행된다. 그 후에, 얻어진 시편이 헵탄을 제거하도록 100℃로 설정된 고온 판 상에서 건조되어 황화물 고체 전해질 재료(황화물 유리, LiI-Li₂S-P₂S₅)를 얻는다.

[0145] [실시예 1-6 내지 실시예 1-11]

[0146] 슬러리는 트리부틸 아민, 시클로펜틸 메틸 에테르, 디부틸 에테르, 아니솔, n-부틸 부티레이트 및 에틸 벤조에이트가 트리에틸 아민 대신에 사용된다는 점을 제외하면 실시예 5에서와 동일한 방식으로 얻어진다.

[0147] [비교예 1-6 및 비교예 1-7]

[0148] 부틸 아민 및 프로필 아세테이트가 트리부틸 아민 대신에 각각 사용된다는 점을 제외하면 실시예 5에서와 동일한 단계가 수행되지만, 황화물 고체 전해질 재료는 슬러리를 얻지 못하도록 각각의 분산매 내에 용해된다.

[0149] [비교예 1-8 내지 비교예 1-11]

[0150] 슬러리는 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, n-에틸 부티레이트 및 헵탄이 트리부틸 아민 대신에 각각 사용된다는 점을 제외하면 실시예 5에서와 동일한 방식으로 얻어진다.

[0151] [평가 2]

[0152] (Li 이온 전도도 측정)

[0153] Li 이온 전도도(통상의 온도)는 스테인리스강 또는 알루미늄 포일 상으로 실시예 1-5 내지 실시예 1-11 그리고 비교예 1-8 및 비교예 1-11에서 얻어진 슬러리를 가하여 건조시킴으로써 얻어진 분말을 굽어내어 ϕ 11.28 mm x 0.5 mm 원통형 형상으로 성형함으로써 얻어진 샘플에 대해 교류 전류 임피던스 방법에 의해 측정된다. 측정을 위해, 솔라트론 1260TM이 사용된다. 측정 조건은 10 mV 인가 전압 그리고 0.01 MHz 내지 1 MHz의 측정 주파수 대역을 포함한다. 그 결과가 표 2에 기재되어 있다.

표 2

	분산매	시상식	작용기 등	Li 이온 전도도	비점	증기압
실시에 1-5	트리에틸 아민	$(CH_3CH_2)_3N$	3급 아민	1.1×10^{-3} S/cm	90°C	7.80 kPa (25°C)
실시에 1-6	트리부틸 아민	BuN(Bu) Bu	3급 아민	9.2×10^{-4} S/cm	217°C	12.50 kPa (25°C)
실시에 1-7	시클로헥실 메틸 에테르	$C_6H_{11}OCH_3$	에테르	1.4×10^{-3} S/cm	106°C	4.49 kPa (25°C)
실시에 1-8	다부틸 에테르	Bu-O-Bu	에테르	1.1×10^{-3} S/cm	142°C	0.64 kPa (20°C)
실시에 1-9	아니솔	C_6H_5OMe	에테르	1.0×10^{-3} S/cm	155°C	1.3 kPa (42°C)
실시에 1-10	N-부틸 n-부티레이트	$CH_3CH_2CH_2COOBu$	에스테르	9.0×10^{-4} S/cm	164°C	0.24 kPa (25°C)
실시에 1-11	에틸 벤조에이트	C_6H_5COOEt	에스테르	9.5×10^{-4} S/cm	213°C	0.13 kPa (44°C)
비교예 1-6	부틸 아민	Bu-NH ₂	1급 아민	측정 불가능	77°C	10.90 kPa (20°C)
비교예 1-7	프로필 아세테이트	$CH_3COO(CH_2)_2CH_3$	에스테르	측정 불가능	102°C	5.30 kPa (28.8°C)
비교예 1-8	이소프로필 아세테이트	$CH_3COOCH(CH_3)_2$	에스테르	2.1×10^{-5} S/cm	89°C	5.30 kPa (17°C)
비교예 1-9	부틸 아세테이트	CH_3COOBu	에스테르	9.4×10^{-6} S/cm	125°C	2.00 kPa (25°C)
비교예 1-10	N-에틸 부티레이트	$CH_3CH_2CH_2COOEt$	에스테르	9.1×10^{-5} S/cm	120°C	0.24 kPa (25°C)
비교예 1-11	헵탄	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	알칸	1.2×10^{-3} S/cm	98°C	4.6 kPa (20°C)

표 2에 기재된 것과 같이, 실시예 1-5 내지 실시예 1-11에서 얻어진 슬러리로부터 제조된 샘플은 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 종래의 무극성 용매를 사용한 비교예 1-11의 것과 동등한 대략 1×10^{-3} S/cm의 높은 Li 이온 전도도를 각각 갖는 것으로 확인되었다. 그러므로, 본 발명의 슬러리는 황화물 고체 전해질 재료를 위한 분산매로서 극성 용매를 포함하는 실용적인 슬러리인 것으로 밝혀졌다. 한편, 비교예 1-8 내지 비교예 1-10에서 얻어진 슬러리로부터 제조된 샘플은 낮은 Li 이온 전도도를 각각 갖는다.

[실시예 2-1]

(황화물 고체 전해질 재료의 합성)

황화물 고체 전해질 재료가 실시예 1-5에서와 동일한 방식으로 얻어진다.

(정극의 제조)

슬러리 용매는 다음의 절차에 의해 준비된다. 우선, 주 용매로서의 헵탄[나칼라이 테스트(Nakalai Tesque) Inc.에 의해 제조됨, 탈수 그레이드] 그리고 부 용매로서의 분자 체(molecular seive)로써 탈수 공정이 적용된 트리-n-부틸 아민[도쿄 케미컬 인더스트리(Tokyo Chemical Industry) Co., Ltd.에 의해 제조됨]이 사용된다. 82:18의 중량 비율 기준으로 위에서-언급된 주 용매:부 용매를 혼합함으로써, 용매 혼합물이 얻어진다.

- [0161] 활물질로서의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 바인더로서의 아민 그룹이 단부로 도입된 경화 부타디엔 고무 그리고 전기 전도 보조제로서의 VGCF가 준비된다. 고체 성분은 활물질 및 황화물 고체 전해질 재료의 중량 비율이 70:30이고 바인더가 100 중량부의 활물질에 대해 1.5 중량부이고 VGCF가 100 중량부의 활물질에 대해 3.0 중량부이도록 조정된다. 정극 활물질층 형성 슬러리가 63 중량%의 고체 성분 비율을 갖도록 용매 혼합물 및 고체 성분을 혼합하고 초음파 균질기(SMT Co., Ltd.에 의해 제조됨, UH-50TM)로써 이들을 혼합함으로써 얻어진다. 정극 활물질층이 도포기를 사용하여 탄소 도포 포일[쇼 덴코(Show Denko) K.K.에 의해 제조됨, SDXTM]로써 알루미늄 포일 상으로 정극 활물질층 형성 슬러리를 가하여 건조시킴으로써 형성된다. 정극이 1 cm²만큼 위에서-언급된 알루미늄 포일 및 정극 활물질층을 편칭함으로써 얻어진다.
- [0162] (부극의 제조)
- [0163] 부극 활물질로서의 MF-6TM[미쓰비시 케미컬 코퍼레이션(Mitsubishi Chemical Corporation)] 그리고 바인더로서의 아민 그룹이 단부로 도입된 경화 부타디엔 고무가 준비된다. 고체 성분은 활물질 및 황화물 고체 전해질 재료의 중량 비율이 58:42이고 바인더가 100 중량부의 활물질에 대해 1.1 중량부이도록 조정된다. 부극 활물질층 형성 슬러리가 63 중량%의 고체 성분 비율을 갖도록 고체 성분 그리고 정극에 사용되는 것과 동일한 용매 혼합물을 혼합하고 초음파 균질기(SMT Co., Ltd.에 의해 제조됨, UH-50TM)로써 이들을 혼합함으로써 얻어진다. 고체 전해질층이 도포기를 사용하여 구리 포일 상으로 부극 활물질층 형성 슬러리를 가하여 건조시킴으로써 형성된다. 부극이 1 cm²만큼 위에서-언급된 구리 포일 및 부극 활물질층을 편칭함으로써 얻어진다.
- [0164] (전지의 제조)
- [0165] 고체 전해질층이 생성된다. 고체 전해질층 형성용 슬러리가 불활성 가스 내에서 100 중량부의 위에서-언급된 황화물 고체 전해질 재료에 대해 1 중량부의 경화 부타디엔 고무를 그리고 나아가 35 중량%의 고체 성분을 갖도록 탈수 헵탄을 첨가하고 초음파 균질기(SMT Co., Ltd.에 의해 제조됨, UH-50TM)로써 이들을 혼합함으로써 얻어진다. 고체 전해질층이 도포기를 사용하여 알루미늄 포일 상으로 고체 전해질층 형성용 슬러리를 가하여 건조시킴으로써 형성된다. 전지가 1 cm²만큼 알루미늄 포일 및 고체 전해질층을 편칭하고 고체 전해질층이 그 사이에 배치된 상태로 서로와 대면하게 정극 및 부극을 중첩시키도록 알루미늄 포일을 박리하고 4.3 톤만큼 가압함으로써 얻어진다.
- [0166] [실시예 2-2]
- [0167] 다음의 용매 혼합물이 정극을 형성할 때 사용되는 슬러리 용매로서 사용된다는 점을 제외하면 실시예 2-1과 동일한 방식으로, 정극 활물질층, 부극 활물질층 및 전지가 제조된다.
- [0168] 부 용매로서 분자 체로써 탈수되는 n-부틸 에테르(나갈라이 테스트, Inc.에 의해 제조됨)가 사용된다는 점을 제외하면 실시예 2-1에서의 용매 혼합물과 동일한 용매 혼합물이 사용된다.
- [0169] [실시예 2-3]
- [0170] 슬러리 용매는 다음의 절차에 의해 준비된다. 우선, 주 용매로서의 헵탄(나갈라이 테스트, Inc.에 의해 제조됨, 탈수 그레이드) 그리고 부 용매로서의 분자 체로써 탈수 공정이 적용된 n-부틸 에테르(나갈라이 테스트, Inc.에 의해 제조됨)가 사용된다. 40:60의 중량 비율 기준으로 위에서-언급된 주 용매:부 용매를 혼합함으로써, 용매 혼합물이 얻어진다.
- [0171] 위에서-언급된 용매 혼합물이 정극 및 부극을 형성할 때 사용된다는 점을 제외하면 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로, 정극 활물질층, 부극 활물질층 및 전지가 제조된다.
- [0172] [실시예 2-4]
- [0173] 단지 n-부틸 에테르가 슬러리 용매로서 사용된다는 점을 제외하면 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로, 정극 활물질층, 부극 활물질층 및 전지가 제조된다.
- [0174] [실시예 2-5]
- [0175] 경화 부타디엔 고무가 바인더로서 사용된다는 점을 제외하면 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로, 정극 활물질층, 부극 활물질층 및 전지가 제조된다.

- [0176] [비교예 2-1]
- [0177] 단지 헵탄이 슬러리 용매로서 사용되고 경화 부타디엔 고무가 바인더로서 사용된다는 점을 제외하면 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로, 정극 활물질층, 부극 활물질층 및 전지가 제조된다.
- [0178] [평가]
- [0179] (전극 활물질층의 표면 상태의 평가)
- [0180] 다음의 방법에 의해, 전극 활물질층의 표면 상태가 평가된다.
- [0181] 면내 평균 피막 두께는 정극 활물질층 및 부극 활물질층에 대해 측정된다. 더욱이, 정극 활물질층 및 부극 활물질층의 최대 피막 두께 및 최소 피막 두께가 측정된다. 정극 활물질층 및 부극 활물질층의 평균 피막 두께, 최대 피막 두께 및 최소 피막 두께는 코팅된 피막의 80 cm x 80 cm의 범위 내에서 균등하게 분할되는 5개 지점 x 5개 지점에 의해 일정한 압력 두께 측정 장치[타입: 테클럭 코포레이션(Tecklock Corporation)에 의해 제조되는 PG-20TM]로써 측정함으로써 얻어지는 수치이다.
- [0182] 더욱이, 얼룩이 존재하는 지는 시각적으로 관찰된다. 결과가 표 3에 기재되어 있다. 표 3에서의 마크 "○"는 정극 활물질층 및 부극 활물질층의 최대 피막 두께 및 최소 피막 두께가 5개 이하의 지점의 얼룩 발생을 갖는 평균 피막 두께에 대해 $\pm 5\%$ 내에 각각 있다는 것을 나타내고, "X"는 위에서-언급된 피막 두께 차이 또는 얼룩 발생이 "○"의 위에서-언급된 범위 외부측에 있다는 것을 나타낸다.
- [0183] (충전 및 방전 용량의 측정)
- [0184] 충전 및 방전 용량은 실시예 2-1 내지 실시예 2-6 그리고 비교예 2-1에서 얻어진 전지에 대해 측정된다. 구체적으로, 충전 및 방전 시험이 초기 CC 방전 용량 수치가 충전 및 방전 용량으로서 간주된 상태에서 4.55 V-3.0 V 전압 범위 내에서 0.33 C-CCCV(CV 종료 조건 1/100 C)에 대해 수행된다. 결과가 도 3에 기재되어 있다. 표 3에서, 실시예 2-1 내지 실시예 2-5의 출력은 100으로서의 비교예 2-1의 초기 상태와의 상대 수치로서 계산된다. 결과가 표 3에 기재되어 있다.
- [0185] (출력의 측정)
- [0186] 출력은 실시예 2-1 내지 실시예 2-5 그리고 비교예 2-1에서 얻어진 전지에 대해 측정된다. 구체적으로, 일정한 전기 방전(20 mW 내지 100 mW, 각각 10 mW)이 출력으로서 5초에 해당하는 전력을 갖도록 3.6 V만큼 SOC 조정 후에 실행된다. 결과가 표 3에 기재되어 있다. 표 3에서, 실시예 2-1 내지 실시예 2-5의 출력은 100으로서의 비교예 2-1의 초기 상태와의 상대 수치로서 계산된다.

표 3

	코팅 표면의 상태	충전 및 방전 용량	출력
실시예 2-1	○	113	102
실시예 2-2	○	113	114
실시예 2-3	○	116	102
실시예 2-4	○	116	106
실시예 2-5	○	111	108
비교예 2-1	X	100	100

- [0187]
- [0188] 실시예 2-1 내지 실시예 2-5에서, 고체 성분의 분산 성질은 분산매에 의해 개선되고, 나아가, 바인더를 첨가함으로써, 위에서-언급된 고체 성분의 분산 상태는 균질한 층이 얻어지도록 각각의 층의 형성 단계의 종료까지 유지되는 것으로 생각된다.
- [0189] 한편, 용매로서 단지 헵탄을 사용한 비교예 2-1에 따르면, 고체 성분은 균질한 층이 얻어지지 않게 각각의 층의 형성 단계에서 고체 성분의 침전 등을 발생시키도록 슬러리 내에서 용이하게 응집되는 것으로 생각된다.
- [0190] 더욱이, 위에서-언급된 층의 상태의 차이는 또한 전지 특성에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

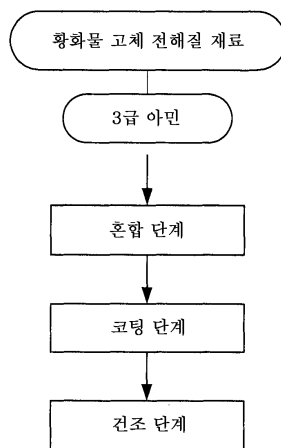
부호의 설명

[0191]

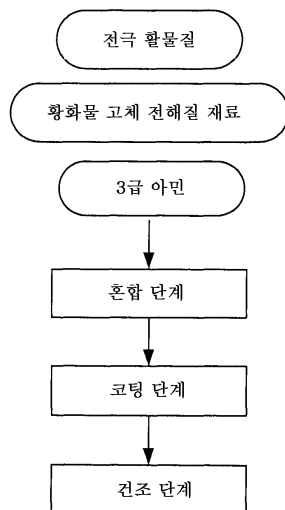
- 1: 정극 활물질층
- 2: 부극 활물질층
- 3: 고체 전해질층
- 10: 전고체 전지

도면

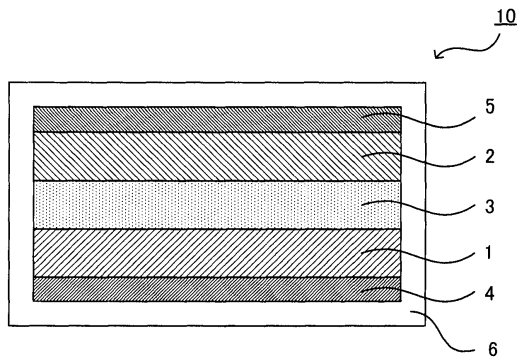
도면1



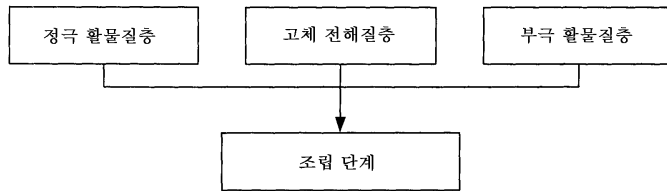
도면2



도면3



도면4a



도면4b

