



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0064633
(43) 공개일자 2024년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 50/417 (2021.01) H01M 50/44 (2021.01)
H01M 50/46 (2021.01) H01M 50/491 (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7006307
(22) 출원일자(국제) 2022년09월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년02월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/035880
(87) 국제공개번호 WO 2023/054333
국제공개일자 2023년04월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-160521 2021년09월30일 일본(JP)

(71) 출원인
맥셀 주식회사
일본 교토후 오토쿠니군 오야마자키쵸 오야마자키 고이즈미 1번지
(72) 발명자
세키야 도모히토
일본국 교토후 오토쿠니군 오야마자키쵸 오야마자키 고이즈미 1번지 맥셀 주식회사 내
가타야마 히데아키
일본국 교토후 오토쿠니군 오야마자키쵸 오야마자키 고이즈미 1번지 맥셀 주식회사 내
가미조리 하루키
일본국 교토후 오토쿠니군 오야마자키쵸 오야마자키 고이즈미 1번지 맥셀 주식회사 내
(74) 대리인
특허법인(유)화우

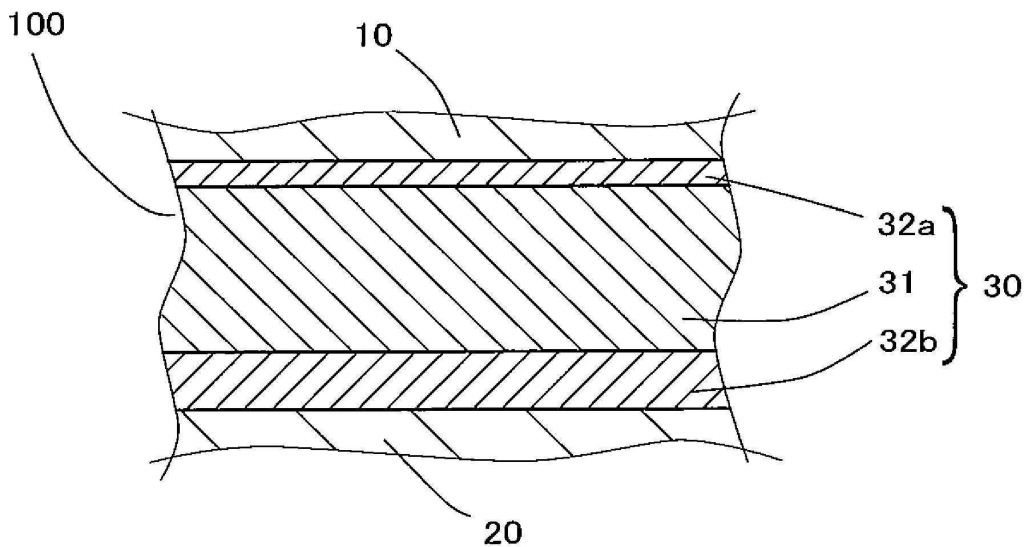
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 전고체전지

(57) 요약

충전 이상의 발생을 억제할 수 있는 전고체전지를 제공한다. 본 발명의 전고체전지는, SDGs의 목표 3, 7, 11 및 12에 관계된다. 본 발명의 전고체전지는, 정극활물질을 함유하는 정극, 부극활물질을 함유하는 부극, 및 상기 정극과 상기 부극의 사이에 개재하는 고체 전해질 시트를 구비한 적층체를 가지며, 상기 고체 전해질 시트는, 다공질 기재와 고체 전해질을 포함하며, 상기 고체 전해질이 상기 다공질 기재의 공극 내에 보지되는 것과 함께, 상기 다공질 기재의 양면이 상기 고체 전해질로 덮여 있으며, 상기 적층체의 두께 방향에 있어서, 상기 다공질 기재와 상기 정극활물질의 거리(A)가 1 μ m 이상이며, 또한 상기 다공질 기재와 상기 부극활물질의 거리(B)가 3 μ m 이상인 것을 특징으로 하는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0585 (2013.01)

H01M 50/417 (2021.01)

H01M 50/44 (2021.01)

H01M 50/46 (2021.01)

H01M 50/491 (2021.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

정극활물질을 함유하는 정극, 부극활물질을 함유하는 부극, 및 상기 정극과 상기 부극의 사이에 개재하는 고체 전해질 시트를 구비한 적층체를 가지며,

상기 고체전해질 시트는, 다공질 기재와 고체전해질을 포함하며, 상기 고체전해질이 상기 다공질 기재의 공극 내에 보지되는 것과 함께, 상기 다공질 기재의 양면이 상기 고체전해질로 덮여 있으며,

상기 적층체의 두께 방향에 있어서, 상기 다공질 기재와 상기 정극활물질의 거리(A)가 $1\mu\text{m}$ 이상이며, 또한 상기 다공질 기재와 상기 부극활물질의 거리(B)가 $3\mu\text{m}$ 이상인 것을 특징으로 하는 전고체전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 거리(A)가 $15\mu\text{m}$ 이하인 전고체전지.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 거리(B)가 $15\mu\text{m}$ 이하인 전고체전지.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 고체전해질 시트의 두께가, $10\sim 50\mu\text{m}$ 인 전고체전지.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 다공질 기재의 두께가, $3\sim 45\mu\text{m}$ 인 전고체전지.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 다공질 기재는, 섬유상물로 구성되어 있는 전고체전지.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 섬유상물은, 셀룰로오스, 셀룰로오스 변성체, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아릴레이트, 아라미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드, 글라스, 알루미늄 또는 실리카에 의해 구성되어 있는 전고체전지.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 다공질 기재는 부직포인 전고체전지.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 고체전해질 시트는, 상기 고체전해질로서 고체전해질의 입자를 포함하는 전고체전지.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 고체전해질의 입자는, 평균 입자경이 0.3~5 μ m인 전고체전지.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 고체전해질의 입자로서, 황화물계 고체전해질의 입자를 포함하는 전고체전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 충전 이상의 발생을 억제할 수 있는 전고체전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 휴대전화, 노트북 퍼스널 컴퓨터 등의 포터블 전자기기의 발달이나, 전기 자동차의 실용화 등에 수반하여, 소형·경량이며, 또한 고용량·고에너지 밀도의 전지가 필요로 되도록 되어 오고 있다.

[0003] 현재, 이 요구에 응할 수 있는 리튬 전지, 특히 리튬 이온 전지에서는, 비수전해질로서 유기 용매와 리튬염을 포함하는 유기 전해액이 이용되고 있다.

[0004] 그리고, 리튬 이온 전지의 적용 기기의 추가적인 발달에 수반하여, 리튬 이온 전지의 추가적인 장수명화·고용량화·고에너지 밀도화가 요구되고 있는 것과 함께, 장수명화·고용량화·고에너지 밀도화한 리튬 이온 전지의 신뢰성도 높게 요구되고 있다.

[0005] 그러나, 리튬 이온 전지에 이용되고 있는 유기 전해액은, 가연성 물질인 유기 용매를 포함하고 있기 때문에, 전지에 단락 등의 이상 사태가 발생하였을 때에, 유기 전해액이 이상 발열할 가능성이 있다. 또한, 최근의 리튬 이온 전지의 고에너지 밀도화 및 유기 전해액 중의 유기 용매량의 증가 경향에 수반하여, 한층 더 리튬 이온 전지의 신뢰성이 요구되고 있다.

[0006] 이상과 같은 상황에 있어서, 유기 용매를 이용하지 않는 전고체형의 리튬 전지(전고체전지)가 주목을 받고 있다. 전고체전지는, 종래의 유기 용매계 전해질 대신에, 유기 용매를 이용하지 않는 고체전해질의 성형체를 이용하는 것이며, 고체전해질의 이상 발열의 우려가 없어, 높은 안전성을 구비하고 있다.

[0007] 또한, 전고체전지는, 높은 안전성뿐만 아니라, 높은 신뢰성 및 높은 내(耐)환경성을 가지고, 또한 장수명이기 때문에, 사회의 발전에 기여함과 동시에 안심, 안전에도 계속하여 공헌할 수 있는 메인터넌스 프리의 전지로서 기대되고 있다. 전고체전지의 사회로의 제공에 의해, 국제 연합이 제정하는 지속 가능한 개발 목표(SDGs)의 17의 목표 중, 목표 3(모든 연령의 모든 사람들의 건강한 생활을 확보하고, 복지를 촉진한다), 목표 7(모든 사람들의, 염가 또한 신뢰할 수 있는 지속 가능한 근대적 에너지에 대한 액세스를 확보한다), 목표 11 [포섭적으로 안전 또한 강인(리질리언트)하며 지속 가능한 도시 및 인간 거주를 실현한다], 및 목표 12(지속 가능한 생산 소비 형태를 확보한다)의 달성에 공헌할 수 있다.

[0008] 또한, 전고체전지에 있어서도, 다양한 검토가 이루어지고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1~4에는, 부직포 등의 다공질 기재(基材)로 이루어지는 기재의 공극(空隙)에 고체전해질을 충전함으로써, 리튬 이온 전도성과 강도를 겸비한 고체전해질 시트로 하고, 이 고체전해질 시트를 이용하여 전고체 이차 전지를 구성하는 것이 제안되어 있다.

[0009] 이 중, 특허문헌 4에는, 다공질 기재의 두께를, 고체전해질 시트 전체의 두께의 70% 이상으로 함으로써, 고체전해질 시트의 기계적 강도를 향상할 수 있고, 고체전해질 시트를 대(大)면적화하여도 고체전해질의 파손이나 다공질 기재로부터의 고체전해질의 탈락을 방지할 수 있는 것이 나타내져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허 특개2015-153460호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 공개특허 특개2016-139482호 공보
- (특허문헌 0003) 국제공개 제2019/208347호
- (특허문헌 0004) 국제공개 제2020/054081호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 그런데, 상기와 같은 다공질 기재를 포함하는 고체전해질 시트를 이용한 전고체전지에 있어서는, 충전 이상이 생길 우려도 있어, 이러한 점에 있어서 아직 개선의 여지를 남기고 있다.
- [0012] 본 발명은, 상기 사정을 고려하여 이루어진 것으로, 그 목적은, 충전 이상의 발생을 억제할 수 있는 전고체전지를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 전고체전지는, 정극활물질을 함유하는 정극, 부극활물질을 함유하는 부극, 및 상기 정극과 상기 부극의 사이에 개재하는 고체전해질 시트를 구비한 적층체를 가지며, 상기 고체전해질 시트는, 다공질 기재와 고체전해질을 포함하며, 상기 고체전해질이 상기 다공질 기재의 공극 내에 보지(保持)되는 것과 함께, 상기 다공질 기재의 양면이 상기 고체전해질로 덮여 있으며, 상기 적층체의 두께 방향에 있어서, 상기 다공질 기재와 상기 정극활물질의 거리(A)가 1 μ m 이상이며, 또한 상기 다공질 기재와 상기 부극활물질의 거리(B)가 3 μ m 이상인 것을 특징으로 하는 것이다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 의하면, 충전 이상의 발생을 억제할 수 있는 전고체전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명의 전고체전지와 관련되는, 정극, 부극 및 고체전해질 시트를 가지는 적층체의 일례를 모식적으로 나타내는 일부 단면도이다.
- 도 2는 도 1의 일부 확대도이다.
- 도 3은 본 발명의 전고체전지의 일례를 모식적으로 나타내는 평면도이다.
- 도 4는 도 3의 I-I선 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 다공질 기재의 공극에 고체전해질을 보지시켜서 이루어지는 고체전해질 시트에서는, 그 표면에 다공질 기재가 노출하고 있는 경우에는, 정극 및 부극과 고체전해질 시트의 계면에 있어서, 다공질 기재가 이온의 이동의 장애가 되어, 정극 및 부극의 충방전 반응이 불균일해지기 쉽다. 이 때문에, 다공질 기재의 구성재가 고체전해질 시트의 표면에 노출하지 않도록, 다공질 기재의 양면이 고체전해질에 의해 일정 이상의 두께로 덮이도록 고체전해질 시트를 구성하는 것이 바람직하다.
- [0017] 그러나, 다공질 기재의 구성재가 고체전해질 시트로 덮여 있어도, 충방전 반응이 불균일해져서, 특히 충전 시에 부극측에서 금속 석출이 생기는 등, 충전 이상이 생기기 쉬운 것이 본 발명자들의 검토에 의해 명확하게 되었다.
- [0018] 그리고, 본 발명자들은, 전고체전지에 있어서의, 정극과 부극의 사이에 개재시키는 고체전해질 시트에 대하여, 다공질 기재의 표면을 덮는 고체전해질의 두께를 조정하고, 다공질 기재와 정극 및 부극의 거리를 적정하게 함으로써, 부극측에 대해서는 특히 충전 시에 있어서의 금속 석출을 억제하고, 정극측에 대해서는 이온이 원활하

게 이동할 수 있게 하여, 충전 이상의 발생을 억제하는 것을 가능하게 하여, 본 발명을 완성시키는 것에 이르렀다.

- [0019] 즉, 본 발명의 전고체전지는, 정극활물질을 함유하는 정극, 부극활물질을 함유하는 부극, 및 상기 정극과 상기 부극의 사이에 개재하는 고체전해질 시트를 구비한 적층체를 가지며, 상기 고체전해질 시트는, 다공질 기재와 고체전해질을 포함하며, 상기 고체전해질이 상기 다공질 기재의 공극 내에 보지되는 것과 함께, 상기 다공질 기재의 양면이 상기 고체전해질로 덮여 있으며, 상기 적층체의 두께 방향에 있어서, 상기 다공질 기재와 상기 정극활물질의 거리(A)가 1 μ m 이상이며, 또한 상기 다공질 기재와 상기 부극활물질의 거리(B)가 3 μ m 이상이다.
- [0020] 도 1에, 본 발명의 전고체전지와 관련되는, 정극, 부극 및 고체전해질 시트를 가지는 적층체의 일례를 모식적으로 나타내는 일부 단면도를 나타낸다. 도 1에서는, 상기 적층체(100) 중, 고체전해질 시트(30)와 그 상하에 배치된 정극(10) 및 부극(20)을 포함하는 영역을 나타내고 있다.
- [0021] 고체전해질 시트(30)는, 다공질 기재(31)와, 그 양면을 덮는 고체전해질(32a,32b)을 가지고 있다. 또한, 다공질 기재(31)의 공극 내에는 고체전해질이 보지되어 있다.
- [0022] 전고체전지에 있어서, 다공질 기재와 정극 내의 정극활물질의 거리(A)는, 1 μ m 이상이며, 3 μ m 이상인 것이 바람직하다. 상기 거리(A)가 상기 값인 경우에는, 전고체전지의 충방전 시에 있어서의 정극과 고체전해질 시트의 사이의 리튬 이온의 이동이 보다 스무드해지기 때문에, 예를 들면 충전 이상의 발생을 억제하는 작용이 향상한다.
- [0023] 또한, 상기 거리(A)의 조정은, 고체전해질 시트와 관련되는 다공질 기재의 정극측이 되는 면을 덮는 고체전해질의 두께를 조절함으로써 가능하지만, 상기 거리(A)가 지나치게 길면, 전고체전지의 용량에 기여하지 않는 고체전해질 시트가 두꺼워져, 전지의 에너지 밀도의 저하를 일으킬 우려가 있다. 따라서, 상기 거리(A)는, 15 μ m 이하인 것이 바람직하고, 10 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0024] 또한, 전고체전지에 있어서, 다공질 기재와 부극 내의 부극활물질의 거리(B)는, 3 μ m 이상이며, 4 μ m 이상인 것이 바람직하다. 거리(B)가 상기 값인 경우에는, 충전 시에 있어서의 금속 석출을 억제하여 전지의 충전 이상의 발생을 억제하는 작용이 향상한다.
- [0025] 또한, 상기 거리(B)의 조정은, 고체전해질 시트와 관련되는 다공질 기재의 부극측이 되는 면을 덮는 고체전해질의 두께를 조절함으로써 가능하지만, 상기 거리(B)가 지나치게 길면, 전고체전지의 용량에 기여하지 않는 고체전해질 시트가 두꺼워져, 전지의 에너지 밀도의 저하를 일으킬 우려가 있다. 따라서, 상기 거리(B)는, 15 μ m 이하인 것이 바람직하고, 10 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0026] 또한, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 편면(片面)을 덮는 고체전해질의 두께와, 타면을 덮는 고체전해질의 두께가 크게 상이하는 경우에는, 상기 거리(A)와 상기 거리(B)의 차도 커지는데, 그 차가 지나치게 커지면, 고체전해질 시트가 컬(cur1)하기 쉬워지는 등, 고체전해질 시트의 취급성이 저하될 우려가 있다. 따라서, 상기 거리(A)와 상기 거리(B)의 차는, 10 μ m 이하인 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명의 전고체전지에는, 일차 전지와 이차 전지가 포함된다.
- [0028] <고체전해질 시트>
- [0029] 고체전해질 시트는, 다공질 기재와 고체전해질을 포함하며, 다공질 기재의 공극에 고체전해질이 보지되어 있는 것과 함께, 다공질 기재의 양면이 고체전해질로 덮여 있다.
- [0030] 고체전해질 시트의 고체전해질은, 리튬 이온 전도성을 가지고 있으면 특별하게 한정되지 않으며, 예를 들면, 황화물계 고체전해질, 수소화물계 고체전해질, 할로겐화물계 고체전해질, 산화물계 고체전해질 등을 사용할 수 있다.
- [0031] 황화물계 고체전해질로서는, Li₂S-P₂S₅, Li₂S-SiS₂, Li₂S-P₂S₅-GeS₂, Li₂S-B₂S₃계 글라스 등의 입자를 들 수 있는 것 외, 최근, 리튬 이온 전도성이 높은 것으로서 주목을 받고 있는 thio-LISICON형의 것 [Li₁₀GeP₂S₁₂, Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3} 등의, Li_{12-12a-b+c+6d-e}M¹_{3+a-b-c-d}M²_bM³_cM⁴_dM⁵_{12-e}X_e(단, M¹은 Si, Ge 또는 Sn, M²는 P 또는 V, M³은 Al, Ga, Y 또는 Sb, M⁴는 Zn, Ca, 또는 Ba, M⁵는 S 또는 S 및 O의 어느 것이며, X는 F, Cl, Br 또는 I, 0≤a<3, 0≤b+c+d≤3, 0≤e≤3] 이나, 아지르다이트형의 것 [Li₆PS₃Cl 등의, Li_{7-f+g}PS_{6-x}Cl_{x+y}(단, 0.05≤f≤0.9,

-3.0f+1.8≤g≤-3.0f+5.7)로 나타내어지는 것, $Li_{7-h}PS_{6-h}Cl_iBr_j$ (단, $h=i+j$, $0<h\leq 1.8$, $0.1\leq i/j\leq 10.0$)로 나타내어지는 것 등] 도 사용할 수 있다.

- [0032] 수소화물계 고체전해질로서는, 예를 들면, $LiBH_4$, $LiBH_4$ 와 하기의 알칼리 금속 화합물의 고용체(固溶體)(예를 들면, $LiBH_4$ 와 알칼리 금속 화합물의 몰비가 1:1~20:1의 것) 등을 들 수 있다. 상기 고용체에 있어서의 알칼리 금속 화합물로서는, 할로겐화 리튬(LiI, LiBr, LiF, LiCl 등), 할로겐화 루비듐(RbI, RbBr, RbF, RbCl 등), 할로겐화 세슘(CsI, CsBr, CsF, CsCl 등), 리튬아미드, 루비듐아미드 및 세슘아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다.
- [0033] 할로겐화물계 고체전해질로서는, 예를 들면, 단사정형(單斜晶型)의 $LiAlCl_4$, 결합 스피넬형 또는 층상(層狀) 구조의 $LiInBr_4$, 단사정형의 $Li_{6-3m}Y_mX_6$ (단, $0<m\leq 2$ 또한 $X=Cl$ 또는 Br) 등을 들 수 있으며, 그 외에도 예를 들면 국제공개 제2020/070958이나 국제공개 제2020/070955에 기재된 공지의 것을 사용할 수 있다.
- [0034] 산화물계 고체전해질로서는, 예를 들면, 가닛형의 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, NASICON형의 $Li_{1+0}Al_{1+0}Ti_{2-0}(PO_4)_3$, $Li_{1+p}Al_{1+p}Ge_{2-p}(PO_4)_3$, 페로브스카이트형의 $Li_{3q}La_{2/3-q}TiO_3$ 등을 들 수 있다.
- [0035] 고체전해질에는, 상기 예시한 것 중 1종만을 이용하여도 되고, 2종 이상을 병용하여도 된다. 이들의 고체전해질 중에서도, 리튬 이온 전도성이 높으므로, 황화물계 고체전해질이 바람직하고, Li 및 P를 포함하는 황화물계 고체전해질이 보다 바람직하고, 특히 리튬 이온 전도성이 높고, 화학적으로 안정성이 높은 아지로드ایت형의 황화물계 고체전해질이 더 바람직하다.
- [0036] 고체전해질은 입자인 것이 바람직하고, 그 사이즈로서는, 다공질 기재의 공극 내로의 충전성을 보다 높이고, 양호한 리튬 이온 전도성을 확보하는 관점에서, 평균 입자경이, $5\mu m$ 이하인 것이 바람직하고, $2\mu m$ 이하인 것이 보다 바람직하다. 단, 고체전해질 입자의 사이즈가 지나치게 작으면, 취급성이 저하될 우려가 있으며, 또한, 후술하는 바와 같이 고체전해질 입자는, 다공질 기재의 공극 내에 양호하게 보지시키거나, 다공질 기재의 표면에 양호하게 밀착시키거나 하기 위하여, 바인더를 이용하여 결합하는 것이 바람직하지만, 그 경우에 보다 많은 양의 바인더가 필요하게 되어서 저항값이 증대하거나 할 우려가 있다. 따라서, 고체전해질 입자의 평균 입자경은, $0.3\mu m$ 이상인 것이 바람직하고, $0.5\mu m$ 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0037] 본 명세서에서 말하는 고체전해질의 입자나, 그 외의 입자(정극활물질, 부극활물질 등)의 평균 입자경은, 입도 분포 측정 장치(니키소주식회사제 마이크로 트랙 입도 분포 측정 장치 「HRA9320」 등)를 이용하여, 입도가 작은 입자로부터 적분 체적을 구하는 경우의 체적 기준의 적산 분율에 있어서의 50% 직경의 값(D50)을 의미하고 있다.
- [0038] 고체전해질 시트의 다공질 기재는, 섬유상물(纖維狀物)로 구성된 것을 들 수 있으며, 예를 들면, 직포, 부직포, 메시 등이 바람직하고, 이들 중에서도 부직포가 바람직하다.
- [0039] 다공질 기재를 구성하는 섬유상물의 섬유 직경은, $5\mu m$ 이하인 것이 바람직하고, 또한, $0.5\mu m$ 이상인 것이 바람직하다.
- [0040] 섬유상물의 재질로서는, 리튬 금속과 반응하지 않고, 절연성을 가지고 있으면 특별하게 한정되지 않으며, 예를 들면, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀; 폴리스티렌; 아라미드; 폴리아미드이미드; 폴리이미드; 나일론; 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 폴리에스테르; 폴리아릴레이트; 셀룰로오스나 셀룰로오스 변성체; 등의 수지를 이용할 수 있다. 또한, 글라스, 알루미늄, 실리카, 지르코니아 등의 무기 재료여도 된다. 바람직한 재질은, 폴리아릴레이트이다. 섬유상물에는, 상기 예시의 재질 중 1종 또는 2종 이상으로 구성된 것을 사용할 수 있다. 또한, 다공질 기재는, 같은 재질의 섬유상물만으로 구성된 것이어도 되고, 재질이 다른 2종 이상의 섬유상물을 조합시켜서 구성된 것이어도 된다.
- [0041] 다공질 기재의 평량은, 리튬 이온 전도성을 양호하게 확보할 수 있을 만큼의 양의 고체전해질을 충분히 보지할 수 있도록, $10g/m^2$ 이하인 것이 바람직하고, $8g/m^2$ 이하인 것이 보다 바람직하고, 또한, 충분한 강도를 확보하는 관점에서, $3g/m^2$ 이상인 것이 바람직하고, $4g/m^2$ 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0042] 고체전해질 시트에 있어서, 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질을 양호하게 보지시키거나, 다공질 기재의 표면을 덮는 고체전해질의 다공질 기재와의 밀착성을 향상시키거나 하여, 고체전해질 시트의 형상 보지성을 높이기 위하여, 바인더를 이용하여 고체전해질을 결합하는 것이 바람직하다.

- [0043] 고체전해질 시트의 바인더는, 고체전해질과 반응하지 않는 것이 바람직하고, 부틸 고무, 클로로피렌 고무, 아크릴 수지 및 불소 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 수지가 바람직하게 이용된다.
- [0044] 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 표면을 덮는 고체전해질의 두께는, 정극측에 배치되는 면에 있어서는, 상기 거리(A)가 상기 값이 되는 두께이면 되고, 또한, 부극측에 배치되는 면에 있어서는, 상기 거리(B)가 상기 값이 되는 두께이면 된다.
- [0045] 고체전해질 시트의 두께는, 고체전해질 시트를 이용하는 전지의 정극-부극간 거리를 적정하게 하고, 단락의 발생이나 저항 증대를 억제하는 관점에서, 5 μ m 이상인 것이 바람직하고, 10 μ m 이상인 것이 보다 바람직하고, 50 μ m 이하인 것이 바람직하고, 30 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0046] 다공질 기재는 고체전해질 시트의 형상 보지성을 높이기 위한 성분으로서의 역할을 담당하지만, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 두께의 비율이 지나치게 작으면, 고체전해질 시트의 형상 보지성이 저하될 우려가 있다. 따라서, 고체전해질 시트의 형상 보지성을 높이는 관점에서는, 다공질 기재의 두께는, 3 μ m 이상인 것이 바람직하고, 8 μ m 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0047] 또한, 다공질 기재의 두께의 상한값에 대해서는, 고체전해질 시트가 상기 두께를 만족시키고, 또한 상기 거리(A) 및 상기 거리(B)가 상기 값을 만족시키는 범위이면 되지만, 구체적으로는, 45 μ m 이하인 것이 바람직하고, 25 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0048] 고체전해질 시트에 있어서, 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질이 보지되어 있는 것은, 정극과 고체전해질 시트와 부극이 적층된 적층체로부터 전극면에 대하여 수직하게 잘라낸 단면을, 주사형 전자 현미경(SEM)을 이용하여, 500배의배율로 5시야 중에서, 다공질 기재의 내부에서의 고체전해질의 존재를 관찰함으로써 확인한다. 또한, 다공질 기재의 표면을 고체전해질이 덮고 있는 것은, 상기 시야에 있어서, 다공질 기재의 상하에서의 고체전해질의 존재를 관찰함으로써 확인한다.
- [0049] 도 2에, 도 1의 일부 확대도를 나타낸다. 도 2는, 상기 적층체에 있어서의 정극(10)과 고체전해질 시트(30)의 적층면의 근방을 나타낸 것이다. 또한, 도 2에서는, 도면이 번잡해지는 것을 피하기 위하여, 단면인 것을 나타내는 사선을 생략하고 있다. 정극(10)의, 고체전해질 시트(30)와 접하는 면측은, 정극활물질(11) 등을 포함하고 있다(도 2에서는, 정극활물질(11)만을 도시하고 있다). 또한, 고체전해질 시트(30)의 정극(10)측의 면은, 다공질 기재(31)(도 2에서는, 다공질 기재(31)를 구성하는 섬유상물을 나타내고 있다)의 표면이 고체전해질(32a)로 덮여 있으며, 또한, 다공질 기재(31)의 공극 내에도 고체전해질이 보지되어 있다. 본 명세서에서 말하는 상기 거리(A)는, 상기 시야에 있어서, 다공질 기재의 표면과 정극활물질의 사이의, 상기 적층체의 두께 방향에서의 거리가 가장 짧은 개소에서 구해지는, 이들 사이의 길이, 즉, 도 2에 나타내는 (A)의 길이를 의미하고 있다. 또한, 도 2에서는, 상기 거리(A)의 이해를 용이하게 하기 위하여, (A)의 길이를 설명하기 위한 2개의 직선의 사이나 그들의 근방에 있어서, 고체전해질을 생략하고 있지만, 실제로는, 이들의 개소에도 고체전해질이 존재하고 있다.
- [0050] 또한, 본 명세서에서 말하는 상기 거리(B)도, 상기 거리(A)와 마찬가지로, 상기 시야에 있어서, 다공질 기재의 표면과 부극활물질의 사이의, 상기 적층체의 두께 방향에서의 거리가 가장 짧은 개소에서 구해지는, 이들 사이의 길이를 의미하고 있다.
- [0051] 또한, 고체전해질 시트의 두께는, 상기 시야에 있어서, 고체전해질 시트의 길이 방향에 좌단, 중앙, 우단, 및 그 사이 2개소의 합계 5개소에 대하여, 각각 측정되는 정극활물질과 부극활물질의 거리의 평균값으로부터 구해진다. 추가로, 다공질 기재의 두께는, 상기 시야에 있어서, 다공질 기재의 두께가 가장 두꺼운 개소, 혹은 기체가 두께 방향으로 고체전해질을 사이에 두고 겹쳐져 있는 개소의 상부 기재의 상단과 하부 기재의 하단의 거리 중, 보다 두꺼운 쪽에서 구해진다.
- [0052] 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 비율(공공(空孔) 부분을 제외한 실제적의 비율)은, 양호한 리튬 이온 전도성을 확보하는 관점에서, 30체적% 이하인 것이 바람직하고, 25체적% 이하인 것이 보다 바람직하다. 단, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 비율이 지나치게 작으면, 고체전해질 시트의 형상 보지성의 향상 효과가 작아질 우려가 있다. 따라서, 고체전해질 시트의 강도를 보다 높이는 관점에서는, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 비율은, 5체적% 이상인 것이 바람직하고, 10체적% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0053] 또한, 고체전해질 시트에 있어서의 바인더의 함유량은, 고체전해질 시트의 형상 보지성을 보다 높이는 관점에서, 고체전해질과 바인더의 총량 중, 0.5질량% 이상인 것이 바람직하고, 1질량% 이상인 것이 바람직하고,

또한, 바인더의 양을 어느 정도 제한하고, 리튬 이온 전도성의 저하를 억제하는 관점에서는, 5질량% 이하인 것이 바람직하고, 3질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0054] 고체전해질 시트의 제조 방법에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 고체전해질 및 필요에 따라 사용되는 바인더를 용매에 분산시켜서 슬러리 등으로 하고, 이 슬러리를 습식으로 다공질 기재의 공극에 충전하면서, 이 슬러리의 도막을 다공질 기재의 표면에 형성하는 공정을 구비하는 방법으로 제조하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 고체전해질 시트의 강도가 향상하여, 대면적의 고체전해질 시트의 제조가 용이하게 된다.

[0055] 고체전해질을 포함하는 슬러리를 다공질 기재의 공극에 충전하면서, 상기 슬러리의 도막을 다공질 기재의 표면에 형성하는 방법으로서, 스크린 인쇄법, 독터 블레이드법, 침지법 등의 도공법을 채용할 수 있다.

[0056] 상기 슬러리는, 고체전해질, 나아가서는 필요에 따라 바인더를 용매에 투입하고, 혼합하여 조제한다. 슬러리의 용매는, 고체전해질을 열화시키기 어려운 것을 선택하는 것이 바람직하다. 특히, 황화물계 고체전해질이나 수소화물계 고체전해질은, 미(微)소량의 수분에 의해 화학 반응을 일으키기 때문에, 핵산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 데칼린, 톨루엔, 크실렌 등의 탄화 수소 용매로 대표되는 비(非)극성 비(非)프로톤성 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 함유 수분량을 0.001질량%(10ppm) 이하로 한 초(超)탈수 용매를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 미즈이·듀폰플로로케미칼사제의 「바트렐(등록상표)」, 니폰제온사제의 「제오로라(등록상표)」, 스미토모3M사제의 「노백(등록상표)」 등의 불소계 용매, 및, 디클로로메탄, 디에틸에테르 등의 비수계 유기 용매를 사용할 수도 있다.

[0057] 상기한 바와 같이 다공질 기재의 공극에 슬러리를 충전하는 것과 함께 다공질 기재의 표면에 슬러리의 도막을 형성한 후에는, 건조에 의해 슬러리의 용매를 제거하고, 필요에 따라 가압 성형을 행함으로써 고체전해질 시트를 얻을 수 있다.

[0058] 또한, 상기한 바와 같이, 고체전해질 시트의 제조 방법은, 상기 습식법에 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, 다공질 기재의 공극에, 고체전해질(및 필요에 따라 사용되는 바인더)을 충전함에 있어서는, 고체전해질이나 고체전해질과 바인더의 혼합물을 건식으로 충전하고, 그 후에 가압 성형을 행하여도 된다. 또한, 다공질 기재의 표면을 고체전해질로 덮는 경우에는, 고체전해질과 바인더의 혼합물을 성형하여 얻어지는 시트를, 다공질 기재의 공극에 고체전해질을 충전한 시트의 표면에 첨부(貼付)하여도 된다.

[0059] <정극>

[0060] 전고체전지와 관련되는 정극은, 정극활물질 및 고체전해질을 함유하는 정극합제를 포함하고 있으며, 예를 들면, 정극합제의 성형체로 이루어지는 층(정극합체층)을 집전체 상에 형성하여 이루어지는 구조의 것이나, 정극합제의 성형체만으로 이루어지는 것(펠릿 등), 도전성 다공질 기재의 공극 내에 정극활물질 및 고체전해질을 함유하는 정극합제를 충전한 것 등을 들 수 있다.

[0061] 전고체전지가 일차 전지인 경우, 종래부터 알려져 있는 비수전해질 일차 전지에 이용되고 있는 정극활물질과 같은 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 이산화망간, 리튬 함유 망간산화물 [예를 들면, LiMn3O6나, 이산화망간과 같은 결정 구조(β 형, γ 형, 또는 β 형과 γ 형이 혼재하는 구조 등)를 가지며, Li의 함유량이 3.5질량% 이하, 바람직하게는 2질량% 이하, 보다 바람직하게는 1.5질량% 이하, 특히 바람직하게는 1질량% 이하인 복합 산화물 등], $Li_aTi_{5/3}O_4(4/3 \leq a < 7/3)$ 등의 리튬 함유 복합 산화물; 마나듐산화물; 니오브산화물; 티탄산화물; 이황화철 등의 황화물; 불화흑연; Ag₂S 등의 은황화물; NiO₂ 등의 니켈 산화물; 등을 들 수 있다.

[0062] 또한, 전고체전지가 이차 전지인 경우에는, 종래부터 알려져 있는 비수전해질 이차 전지에 이용되고 있는 정극활물질, 즉, Li(리튬) 이온을 흡장·방출 가능한 활물질과 같은 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, $Li_{1-x}M_rMn_{2-r}O_4$ (단, M은, Li, Na, K, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Zr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Sn, Sb, In, Nb, Ta, Mo, W, Y, Ru 및 Rh로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이며, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq r \leq 1$)로 나타내어지는 스피넬형 리튬 망간 복합 산화물, $Li_rMn_{(1-s-t)}Ni_sM_tO_{(2-u)}F_v$ (단, M은, Co, Mg, Al, B, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Zr, Mo, Sn, Ca, Sr 및 W로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이며, $0 \leq r \leq 1.2$, $0 < s < 0.5$, $0 \leq t \leq 0.5$, $u+v < 1$, $-0.1 \leq u \leq 0.2$, $0 \leq v \leq 0.1$)로 나타내어지는 층상 화합물, $Li_{1-x}Co_{1-r}MrO_2$ (단, M은, Al, Mg, Ti, V, Cr, Zr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Nb, Mo, Sn, Sb 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이며, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq r \leq 0.5$)로 나타내어지는 리튬 코발트 복합 산화물, $Li_{1-x}Ni_{1-r}MrO_2$ (단, M은, Al, Mg, Ti,

Zr, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, Nb, Mo, Sn, Sb 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이며, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq r \leq 0.5$)로 나타내어지는 리튬 니켈 복합 산화물, $Li_{1+s-x}M_{1-r}N_rPO_4F_s$ (단, M은, Fe, Mn 및 Co로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이며, N은, Al, Mg, Ti, Zr, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Nb, Mo, Sn, Sb, V 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이며, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq r \leq 0.5$, $0 \leq s \leq 1$)로 나타내어지는 올리빈형 복합 산화물, $Li_{2-x}M_{1-r}N_rP_2O_7$ (단, M은, Fe, Mn 및 Co로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이며, N은, Al, Mg, Ti, Zr, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Nb, Mo, Sn, Sb, V 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이며, $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq r \leq 0.5$)으로 나타내어지는 피롤린산 화합물 등을 예시할 수 있으며, 이들 중의 1종만을 이용하여도 되고, 2종 이상을 병용하여도 된다.

- [0063] 전고체전지가 이차 전지인 경우에는, 정극활물질의 평균 입자경은, $1\mu m$ 이상인 것이 바람직하고, $2\mu m$ 이상인 것이 보다 바람직하고, 또한, $10\mu m$ 이하인 것이 바람직하고, $8\mu m$ 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 정극활물질은 일차 입자여도 일차 입자가 응집한 이차 입자여도 된다. 평균 입자경이 상기 범위의 정극활물질을 사용하면, 정극에 포함되는 고체전해질과의 계면을 많이 취할 수 있기 때문에, 전지의 부하 특성이 보다 향상한다.
- [0064] 전고체전지가 이차 전지인 경우, 정극활물질은, 그 표면에, 정극에 포함되는 고체전해질과의 반응을 억제하기 위한 반응 억제층을 가지고 있는 것이 바람직하다.
- [0065] 정극합제의 성형체 내에 있어서, 정극활물질과 고체전해질이 직접 접촉하면, 고체전해질이 산화하여 저항층을 형성하고, 성형체 내의 이온 전도성이 저하될 우려가 있다. 정극활물질의 표면에, 고체전해질과의 반응을 억제하는 반응 억제층을 마련하고, 정극활물질과 고체전해질의 직접의 접촉을 방지함으로써, 고체전해질의 산화에 의한 성형체 내의 이온 전도성의 저하를 억제할 수 있다.
- [0066] 반응 억제층은, 이온 전도성을 가지고, 정극활물질과 고체전해질의 반응을 억제할 수 있는 재료로 구성되어 있으면 된다. 반응 억제층을 구성할 수 있는 재료로서는, 예를 들면, Li와, Nb, P, B, Si, Ge, Ti 및 Zr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 산화물, 보다 구체적으로는, $LiNbO_3$ 등의 Nb 함유 산화물, Li_3PO_4 , Li_3BO_3 , Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 , $LiTiO_3$, $LiZrO_3$, Li_2WO_4 등을 들 수 있다. 반응 억제층은, 이들의 산화물 중 1종만을 함유하고 있어도 되고, 또한, 2종 이상을 함유하고 있어도 되고, 추가로, 이들의 산화물 중 복수종이 복합 화합물을 형성하고 있어도 된다. 이들의 산화물 중에서도, Nb 함유 산화물을 사용하는 것이 바람직하고, $LiNbO_3$ 를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0067] 반응 억제층은, 정극활물질 : 100질량부에 대하여 0.1~1.0질량부로 표면에 존재하는 것이 바람직하다. 이 범위이면 정극활물질과 고체전해질의 반응을 양호하게 억제할 수 있다.
- [0068] 정극활물질의 표면에 반응 억제층을 형성하는 방법으로서, 졸겔법, 메카노퓨전법, CVD법, PVD법, ALD법 등을 들 수 있다.
- [0069] 정극합제에 있어서의 정극활물질의 함유량은, 60~98질량%인 것이 바람직하다.
- [0070] 정극합제에는, 도전조제를 함유시킬 수 있다. 그 구체예로서는, 흑연(천연 흑연, 인조 흑연), 그래핀, 카본 블랙, 카본 나노 파이버, 카본 나노 튜브 등의 탄소 재료 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들면 활물질에 Ag_2S 를 이용하는 경우에는 방전 반응 시에 도전성이 있는 Ag가 생성되기 때문에, 도전조제는 함유시키지 않아도 된다. 정극합제에 있어서 도전조제를 함유시키는 경우에는, 그 함유량은, 1~10질량%인 것이 바람직하다.
- [0071] 또한, 정극합제에는 바인더를 함유시킬 수 있다. 그 구체예로서는, PVDF 등의 불소 수지, 아크릴계 수지 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들면 정극합제에 황화물계 고체전해질을 함유시키는 경우(상세하게는 후술한다)와 같이, 바인더를 사용하지 않아도, 정극합제의 성형체를 형성함에 있어서 양호한 성형성을 확보할 수 있는 경우에는, 정극합제에는 바인더를 함유시키지 않아도 된다.
- [0072] 정극합제에 있어서, 바인더를 요하는 경우에는, 그 함유량은, 15질량% 이하인 것이 바람직하고, 또한, 0.5질량% 이상인 것이 바람직하다. 한편, 정극합제에 있어서, 황화물계 고체전해질을 함유하고 있는 경우, 바람직한 바인더의 함유량은, 0.1질량% 이상, 15질량% 이하이며, 보다 바람직한 함유량은, 0.5질량% 이상, 5질량% 이하이다.
- [0073] 정극합제에 함유시키는 고체전해질로서는, 고체전해질 시트에 사용할 수 있는 것으로서 앞서 예시한 고체전해질과 같은 것 등을 들 수 있다. 상기 예시의 고체전해질 중에서도, 리튬 이온 전도성이 높고, 또한, 정극합제의

성형성을 높이는 기능을 가지고 있으므로, 황화물계 고체전해질을 이용하는 것이 보다 바람직하다.

- [0074] 정극합제에 있어서의 고체전해질의 함유량은, 4~40질량%인 것이 바람직하다.
- [0075] 정극에 집전체를 사용하는 경우, 그 집전체로서는, 알루미늄이나 스테인리스강 등의 금속의 박, 펀칭 메탈, 망, 익스팬드 메탈, 발포 메탈; 카본 시트; 등을 이용할 수 있다.
- [0076] 정극은, 정극활물질 및 고체전해질에, 필요에 따라 첨가되는 도전조제, 바인더 등을 용매에 분산시킨 정극합제 함유 조성물(페이스트, 슬러리 등)을, 집전체에 도포하고, 건조한 후, 필요에 따라 캘린더 처리 등의 가압 성형을 하여, 집전체의 표면에 정극합제의 성형체(정극합제층)를 형성하는 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0077] 정극합제 함유 조성물의 용매에는, 물이나 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등의 유기 용매를 사용할 수 있지만, 물에 대한 반응성이 높은 고체전해질을 사용하는 경우의 용매는, 고체전해질을 열화시키기 어려운 것을 선택하는 것이 바람직하고, 고체전해질 시트 형성용의 상기 슬러리의 용매로서 앞서 예시한 각종의 용매와 같은 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0078] 또한, 정극합제의 성형체는, 상기 방법 외에도, 정극활물질 및 고체전해질에, 필요에 따라 첨가되는 도전조제, 바인더 등을 혼합하여 조제한 정극합제를, 가압 성형 등에 의해 압축함으로써 형성하여도 된다. 이러한 방법으로 얻어진 정극합제의 성형체는, 상기한 바와 같이, 그대로 정극으로서 사용할 수 있는 것 외, 집전체를 압착하는 등 하여 접합(貼合)시킨 것을 정극으로서 사용할 수도 있다.
- [0079] 용매를 포함하는 정극합제 함유 조성물을 이용하여 형성되는 정극합제의 성형체(정극합제층)의 두께(집전체를 가지는 경우에는, 집전체의 편면당의 두께)는, 10~1000 μ m인 것이 바람직하다. 또한, 가압 성형에 의해 얻어지는 정극합제의 성형체의 두께는, 0.15~4mm인 것이 바람직하다.
- [0080] 정극의 집전체의 두께는, 0.01~0.1mm인 것이 바람직하다.
- [0081] 또한, 정극집전체에 펀칭 메탈 등의 도전성 다공질 기재를 사용하는 경우에는, 예를 들면, 상기 정극합제 함유 조성물을, 도전성 다공질 기재의 공공 내에 충전하고, 건조한 후, 필요에 따라 캘린더 처리 등의 가압 성형을 하는 방법으로, 정극을 제조할 수 있다. 이러한 방법으로 제조한 정극이면, 큰 강도를 확보할 수 있기 때문에, 보다 대면적의 고체전해질 시트를 보지하는 것이 가능하게 된다.
- [0082] 추가로, 상기 정극합제 함유 조성물이 아닌, 정극활물질 및 고체전해질, 나아가서는 도전조제 및 바인더 등을 함유하고, 용매를 함유하지 않는 정극합제를, 도전성 다공질 기재의 공공 내에 건식으로 충전하고, 필요에 따라 캘린더 처리 등의 가압 성형을 하는 방법으로, 정극을 제조하여도 된다.
- [0083] 도전성 다공질 기재의 공공 내에 정극합제 함유 조성물이나 정극합제를 충전하는 방법으로 얻어지는 정극의 경우, 그 두께는, 30~4000 μ m인 것이 바람직하다.
- [0084] <부극>
- [0085] 전고체전지의 부극은, 예를 들면, 부극활물질을 함유하는 부극합제의 성형체, 리튬의 시트, 또는 리튬 합금의 시트를 가지고 있다. 또한, 도전성 다공질 기재의 공공 내에 부극활물질을 함유하는 부극합제를 충전한 것도, 부극으로서 사용할 수 있다.
- [0086] 부극이, 부극활물질을 함유하는 부극합제의 성형체인 경우, 부극합제의 성형체로 이루어지는 층(부극합제층)을 집전체 상에 형성하여 이루어지는 구조의 것이나, 부극합제를 성형하여 이루어지는 성형체만으로 이루어지는 것(펠릿 등) 등을 들 수 있다.
- [0087] 부극이 부극합제의 성형체를 가지는 경우, 그 부극활물질로서는, 예를 들면, 흑연 등의 탄소 재료나, Si, Sn 등의 원소를 포함하는 단체(單體), 화합물(산화물 등) 및 그 합금 등을 들 수 있다. 또한, 리튬 금속이나 리튬 합금(리튬-알루미늄 합금, 리튬-인듐 합금 등)도 부극활물질로서 이용할 수 있다.
- [0088] 부극합제에 있어서의 부극활물질의 함유량은, 10~99질량%인 것이 바람직하다.
- [0089] 부극합제에는, 도전조제를 함유시킬 수 있다. 그 구체예로서는, 정극합제에 함유시킬 수 있는 것으로서 앞서 예시한 도전조제와 같은 것 등을 들 수 있다. 부극합제에 있어서의 도전조제의 함유량은 1~10질량%인 것이 바람직하다.
- [0090] 또한, 부극합제에는 바인더를 함유시킬 수 있다. 그 구체예로서는, 정극합제에 함유시킬 수 있는 것으로서 앞서 예시한 바인더와 같은 것 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들면 부극합제에 황화물계 고체전해질을 함유시키는

경우(상세하게는 후술한다)와 같이, 바인더를 사용하지 않아도, 부극합제의 성형체를 형성함에 있어서 양호한 성형성을 확보할 수 있는 경우에는, 부극합제에는 바인더를 함유시키지 않아도 된다.

- [0091] 부극합제에 있어서, 바인더를 요하는 경우에는, 그 함유량은, 15질량% 이하인 것이 바람직하고, 또한, 0.5질량% 이상인 것이 바람직하다. 한편, 부극합제에 있어서, 황화물계 고체전해질을 함유하고 있는 경우, 바람직한 바인더의 함유량은, 0.3질량% 이상, 15질량% 이하이며, 보다 바람직한 함유량은, 0.7질량% 이상, 7질량% 이하이다.
- [0092] 부극합제의 성형체를 가지는 부극에 있어서는, 부극합제에 고체전해질을 함유시킨다. 그 구체예로서는, 고체전해질 시트에 사용할 수 있는 것으로서 앞서 예시한 고체전해질과 같은 것 등을 들 수 있다. 상기 예시의 고체전해질 중에서도, 리튬 이온 전도성이 높고, 또한, 부극합제의 성형성을 높이는 기능을 가지고 있으므로, 황화물계 고체전해질을 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0093] 부극합제에 있어서의 고체전해질의 함유량은, 4~49질량%인 것이 바람직하다.
- [0094] 부극합제의 성형체를 가지는 부극에 집전체를 이용하는 경우, 그 집전체로서는, 구리제나 니켈제의 박, 펀칭 메탈, 망, 익스팬드 메탈, 발포 메탈; 카본 시트; 등을 이용할 수 있다.
- [0095] 부극은, 부극활물질, 나아가서는 필요에 따라 첨가되는 도전조제, 고체전해질 및 바인더 등을 용매에 분산시킨 부극합제 함유 조성물(페이스트, 슬러리 등)을, 집전체에 도포하고, 건조한 후, 필요에 따라 캘린더 처리 등의 가압 성형을 하여, 집전체의 표면에 부극합제의 성형체(부극합제층)를 형성하는 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0096] 부극합제 함유 조성물의 용매에는, 물이나 NMP 등의 유기 용매를 사용할 수 있지만, 부극합제 함유 조성물에 고체전해질도 함유시키는 경우의 용매는, 고체전해질을 열화시키기 어려운 것을 선택하는 것이 바람직하고, 고체전해질 시트 형성용의 상기 슬러리의 용매로서 앞서 예시한 각종의 용매와 같은 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0097] 또한, 부극합제의 성형체는, 상기 방법 외에도, 부극활물질, 나아가서는 필요에 따라 첨가되는 도전조제, 고체전해질 및 바인더 등을 혼합하여 조제한 부극합제를, 가압 성형 등에 의해 압축함으로써 형성하여도 된다. 이러한 방법으로 얻어진 부극합제의 성형체는, 상기한 바와 같이, 그대로 부극으로서 사용할 수 있는 것 외, 집전체를 압착하는 등 하여 첩합시킨 것을 부극으로서 사용할 수도 있다.
- [0098] 용매를 포함하는 부극합제 함유 조성물을 이용하여 형성되는 부극합제의 성형체(부극합제층)의 두께(집전체를 가지는 경우에는, 집전체의 편면당의 두께)는, 10~1000 μ m인 것이 바람직하다. 또한, 가압 성형에 의해 얻어지는 부극합제의 성형체의 두께는, 0.15~4mm인 것이 바람직하다.
- [0099] 또한, 부극의 집전체의 두께는, 0.01~0.1mm인 것이 바람직하다.
- [0100] 리튬의 시트 또는 리튬 합금의 시트를 가지는 부극의 경우, 이들의 시트만으로 이루어지는 것이나, 이들의 시트가 집전체와 첩합되어서 이루어지는 것이 사용된다.
- [0101] 리튬 합금과 관련되는 합금 원소로서는, 알루미늄, 납, 비스무트, 인듐, 갈륨 등을 들 수 있지만, 알루미늄이나 인듐이 바람직하다. 리튬 합금에 있어서의 합금 원소의 비율(합금 원소를 복수종 포함하는 경우에는, 그들의 합계 비율)은, 50원자% 이하인 것이 바람직하다(이 경우, 잔부(殘部)는 리튬 및 불가피 불순물이다).
- [0102] 또한, 리튬 합금의 시트를 가지는 부극의 경우, 금속 리튬박 등으로 구성되는 리튬층(리튬을 포함하는 층)의 표면에 리튬 합금을 형성하기 위한 합금 원소를 포함하는 층을 압착하는 등 하여 적절한 적층체를 사용하고, 이 적층체를 전지 내에서 고체전해질과 접촉시킴으로써, 상기 리튬층의 표면에 리튬 합금을 형성시켜서 부극으로 할 수도 있다. 이러한 부극의 경우, 리튬층의 편면에만 합금 원소를 포함하는 층을 가지는 적층체를 이용하여도 되고, 리튬층의 양면에 합금 원소를 포함하는 층을 가지는 적층체를 이용하여도 된다. 상기 적층체는, 예를 들면, 금속 리튬박과 합금 원소로 구성된 박을 압착함으로써 형성할 수 있다.
- [0103] 또한, 전지 내에서 리튬 합금을 형성하여 부극으로 하는 경우에도 집전체를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 부극 집전체의 편면에 리튬층을 가지고, 또한 리튬층의 부극집전체와는 반대측의 면에 합금 원소를 포함하는 층을 가지는 적층체를 이용하여도 되고, 부극집전체의 양면에 리튬층을 가지고, 또한 각 리튬층의 부극집전체와는 반대측의 면에 합금 원소를 포함하는 층을 가지는 적층체를 이용하여도 된다. 부극집전체와 리튬층(금속 리튬박)은, 압착 등에 의해 적층하면 된다.
- [0104] 부극으로 하기 위한 상기 적층체와 관련되는 상기 합금 원소를 포함하는 층에는, 예를 들면, 이들의 합금 원소

로 구성된 박 등을 사용할 수 있다. 상기 합금 원소를 포함하는 층의 두께는, 1 μ m 이상인 것이 바람직하고, 3 μ m 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 μ m 이하인 것이 바람직하고, 12 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다.

- [0105] 부극으로 하기 위한 상기 적층체와 관련되는 리튬층에는, 예를 들면, 금속 리튬박 등을 이용할 수 있다. 리튬층의 두께는, 0.1~1.5mm인 것이 바람직하다. 또한, 리튬 또는 리튬 합금의 시트를 가지는 부극과 관련되는 상기 시트의 두께도, 0.1~1.5mm인 것이 바람직하다.
- [0106] 리튬의 시트 또는 리튬 합금의 시트를 가지는 부극이 집전체를 가지는 경우, 그 집전체에는, 부극합제의 성형체를 가지는 부극에 사용 가능한 것으로서 앞서 예시한 집전체와 같은 것을 사용할 수 있다.
- [0107] 또한, 부극집전체에 펀칭 메탈 등의 도전성 다공질 기체를 사용하는 경우에는, 예를 들면, 상기 부극합제 함유 조성물을, 도전성 다공질 기체의 공공 내에 충전하고, 건조한 후, 필요에 따라 캘린더 처리 등의 가압 성형을 하는 방법으로, 부극을 제조할 수 있다. 이러한 방법으로 제조한 부극이면, 큰 강도를 확보할 수 있기 때문에, 보다 대면적의 고체전해질 시트를 보지하는 것이 가능하게 된다.
- [0108] 추가로, 상기 부극합제 함유 조성물이 아닌, 부극활물질, 나아가서는 고체전해질, 바인더, 도전조제 등을 함유하고, 용매를 함유하지 않는 부극합제를, 도전성 다공질 기체의 공공 내에 건식으로 충전하고, 필요에 따라 캘린더 처리 등의 가압 성형을 하는 방법으로, 부극을 제조하여도 된다.
- [0109] 도전성 다공질 기체의 공공 내에 부극합제 함유 조성물이나 부극합제를 충전하는 방법으로 얻어지는 부극의 경우, 그 두께는, 30~4000 μ m인 것이 바람직하다.
- [0110] <적층체(전극체)>
- [0111] 정극과 부극은, 고체전해질 시트를 개재하여 적층한 적층 전극체나, 추가로 이 적층 전극체를 권회한 권회 전극체의 형태로, 전고체전지에 이용할 수 있다.
- [0112] 또한, 적층체를 형성함에 있어서는, 정극과 부극과 고체전해질 시트를 적층한 상태에서 가압 성형하는 것이, 적층체의 기계적 강도를 높이는 관점에서 바람직하다.
- [0113] <전고체전지의 형태>
- [0114] 도 3 및 도 4에, 전고체전지의 일례를 모식적으로 나타내는 도면을 나타낸다. 도 3은 전고체전지의 평면도이며, 도 4는 도 3의 I-I선 단면도이다.
- [0115] 도 3 및 도 4에 나타내는 전고체전지(1)는, 2매의 금속 라미네이트 필름으로 구성된 라미네이트 필름 외장체(400) 내에 적층체(100)를 수용하고 있으며, 라미네이트 필름 외장체(400)는, 그 외주부에 있어서, 상하의 금속 라미네이트 필름을 열융착하는 것에 의해 봉지(封止)되어 있다. 적층체(100)는, 정극과, 부극과, 이들 사이에 개재하는 상기 고체전해질 시트가 적층되어서 구성되어 있다.
- [0116] 또한, 도 4에서는, 도면이 번잡해지는 것을 피하기 위하여, 라미네이트 필름 외장체(400)를 구성하고 있는 각 층이나, 적층체(100)를 형성하고 있는 각 구성 요소(정극, 부극, 고체전해질 시트)를 구별하여 나타내고 있지 않다.
- [0117] 적층체(100)가 가지는 정극은, 전고체전지(1) 내에서 정극 외부 단자(200)와 접속하고 있으며, 또한, 도시하고 있지 않지만, 적층체(100)가 가지는 부극도, 전고체전지(1) 내에서 부극 외부 단자(400)와 접속하고 있다. 그리고, 정극 외부 단자(200) 및 부극 외부 단자(300)는, 외부의 기기 등과 접속 가능하도록, 편단측(偏端側)을 라미네이트 필름 외장체(400)의 외측으로 인출하고 있다.
- [0118] 전고체전지의 형태에 대해서는 특별히 제한은 없으며, 도 3에 나타나 있는 바와 같은 시트상(狀)(라미네이트형) 외에, 편평형(코인형, 버튼형을 포함한다), 통형 [원통형, 각형(각통형)] 등, 다양한 형태로 하는 것이 가능하다. 또한, 부극, 정극, 및 고체전해질 시트를 가지는 적층체를 내부에 수용하는 외장체(전지 케이스)로서는, 금속 라미네이트 필름을 이용하거나, 개구를 가지는 금속제의 캔(외장캔)과 덮개(밀봉캔)를 조합시켜서 이용하거나 할 수 있다.
- [0119] 구체적으로는, 2매의 금속 라미네이트 필름을 겹치거나, 1매의 금속 라미네이트 필름을 절곡하고, 주위를 첩합시켜서 밀봉함으로써, 시트상(라미네이트형)의 전지를 제조할 수 있고, 외장캔과 밀봉캔을 개스킷을 개재하여 코킹 밀봉하거나, 외장캔과 밀봉캔을 용접하여 밀봉하거나 함으로써, 편평형(코인형, 버튼형 등)이나 통형의 전지를 제조할 수 있다.

- [0120] 또한, 코킹 밀봉을 행하는 형태의 외장체를 사용하는 경우, 외장관과 밀봉관의 사이에 개재시키는 개스킷의 소재에는, 폴리프로필렌(PP), 나일론 등을 사용할 수 있는 것 외, 전지의 용도와외의 관계에서 특히 고도의 내열성이 요구되는 경우에는, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알콕시에틸렌 공중합체(PFA) 등의 불소 수지, 폴리페닐렌에테르(PEE), 폴리술폰(PSF), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리에테르술폰(PES), 폴리페닐렌설파이드(PPS), 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 등의 용점 또는 열분해 온도가 200℃ 이상의 내열 수지를 사용할 수도 있다. 또한, 전지가 내열성을 요구되는 용도에 적용되는 경우, 그 밀봉에는, 글라스 허메틱 실을 이용할 수도 있다.
- [0121] 외장체의 평면에서 볼 때의 형상은, 원형이어도 되고, 사각형(정방형·장방형) 등의 다각형이어도 된다. 또한, 다각형의 경우에는, 그 각을 곡선상(狀)으로 하고 있어도 된다.
- [0122] (실시예)
- [0123] 이하, 실시예에 의거하여 본 발명을 상세하게 서술한다. 단, 하기 실시예는, 본 발명을 제한하는 것은 아니다.
- [0124] (실시예 1)
- [0125] <고체전해질 시트의 제조>
- [0126] 용매로서 크실렌(「초탈수」그레이트)을 이용하고, 평균 입자경 1 μ m의 황화물계 고체전해질(Li₆PS₅Cl)의 입자와, 아크릴 수지 바인더와, 분산제를, 질량비로 100:3:1의 비율로 하고, 또한 고형분비가 40%가 되도록 혼합하고, 썩기 믹서로 10분간 교반하여 균일한 슬러리를 조제하였다. 이 슬러리 중에, 두께 : 15 μ m이고 평량 : 8g/m²의 PET제 부직포(히로세제지사제 「05TH-8」)를 통과시키고, 그 후에 애플리케이션을 이용하여 50 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 30도의 각도로 끌어 올림으로써, PET 부직포에 슬러리를 도포한 후, 120℃에서 1시간의 진공 건조를 행하여 고체전해질 시트를 얻었다. 고체전해질 시트에 있어서의 고체전해질 입자와 바인더의 총량 중, 바인더의 비율은 2.9질량%였다.
- [0127] <정극의 제조>
- [0128] 용매로서 크실렌(「초탈수」그레이트)을 이용하고, 평균 입자경 5 μ m의 LiCoO₂와, 황화물 고체전해질(Li₆PS₅Cl), 도전조제인 카본 나노 튜브 [쇼와전공사제 「VGCF」(상품명)]와, 아크릴 수지 바인더를, 질량비로 70:24:3:3의 비율로 하고, 고형분비가 60%가 되도록 혼합하고, 썩기 믹서로 10분간 교반하여 균일한 슬러리를 조제하였다. 이 슬러리를, 두께가 20 μ m의 Al박 상에 애플리케이션을 이용하여 갭을 200 μ m로 하여 도포하고, 120℃에서 진공 건조를 행하여 정극을 얻었다.
- [0129] <부극의 제조>
- [0130] 용매로서 크실렌(「초탈수」그레이트)을 이용하고, 평균 입자경 10 μ m의 하드 카본과, 황화물 고체전해질(Li₆PS₅Cl)과, 도전조제인 카본 나노 튜브 [쇼와전공사제 「VGCF」(상품명)]와, 아크릴 수지 바인더를, 질량비로 50:44:3:3의 비율로 하고, 고형분비가 50%가 되도록 혼합하고, 썩기 믹서로 10분간 교반하여 균일한 슬러리를 조제하였다. 이 슬러리를, 두께가 20 μ m의 SUS박 상에 애플리케이션을 이용하여 갭을 160 μ m로 하여 도포하고, 120℃에서 진공 건조를 행하여 부극을 얻었다.
- [0131] <전지의 조립>
- [0132] 상기 정극, 상기 부극 및 상기 고체전해질 시트를, 모두 10mm ϕ 의 크기로 타발하고, SUS의 상하 핀의 사이에 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹치고, PET의 통에 넣어서 10톤/cm²으로 가압하고, 그대로 대기에 접촉하지 않도록 한 봉지 상태에서 충방전 가능한 셀(전고체 이차 전지)로 하였다. 또한, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹쳐서 구성한 적층체에 있어서는, 고체전해질 시트의, 애플리케이션을 이용하여 슬러리를 도포하였을 때에 바닥면측이었던 면을, 부극과 대향시키도록 하였다.
- [0133] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 취출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극측의 거리(A), 부극측의 거리(B), 다공질 기재(PET 부직포)의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 5 μ m, 5 μ m, 15 μ m, 25 μ m였다.
- [0134] (실시예 2)
- [0135] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 40 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하

여 45도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0136] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 취출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 1 μ m, 5 μ m, 15 μ m, 21 μ m였다.

[0137] (실시예 3)

[0138] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 50 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 15도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0139] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 취출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 10 μ m, 5 μ m, 15 μ m, 30 μ m였다.

[0140] (실시예 4)

[0141] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 40 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 15도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0142] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 취출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 5 μ m, 3 μ m, 15 μ m, 23 μ m였다.

[0143] (실시예 5)

[0144] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 50 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 45도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0145] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 취출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 5 μ m, 10 μ m, 15 μ m, 30 μ m였다.

[0146] (실시예 6)

[0147] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 60 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 30도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0148] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 취출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내

에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 10 μ m, 10 μ m, 15 μ m, 35 μ m였다.

[0149] (실시예 7)

[0150] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 30 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 45도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0151] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 취출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 1 μ m, 3 μ m, 15 μ m, 19 μ m였다.

[0152] (실시예 8)

[0153] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 60 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 30도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0154] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 취출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 5 μ m, 5 μ m, 30 μ m, 40 μ m였다.

[0155] (실시예 9)

[0156] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 20 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 45도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0157] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 취출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 1 μ m, 3 μ m, 6 μ m, 10 μ m였다.

[0158] (실시예 10)

[0159] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 70 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 30도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0160] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 취출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 15 μ m, 15 μ m, 20 μ m, 50 μ m였다.

[0161] (실시예 11)

[0162] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 60 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여

여 45도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0163] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 취출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 1 μ m, 3 μ m, 46 μ m, 50 μ m였다.

[0164] (실시예 12)

[0165] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 60 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 10도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0166] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 취출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 20 μ m, 5 μ m, 15 μ m, 40 μ m였다.

[0167] (실시예 13)

[0168] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 60 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 50도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0169] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 취출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 5 μ m, 20 μ m, 15 μ m, 40 μ m였다.

[0170] (실시예 14)

[0171] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 15 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 45도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0172] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 취출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 1 μ m, 3 μ m, 5 μ m, 9 μ m였다.

[0173] (실시예 15)

[0174] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 80 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 30도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0175] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 취출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내

에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 15 μ m, 15 μ m, 30 μ m, 60 μ m였다.

[0176] (비교예 1)

[0177] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 40 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 45도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0178] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 추출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 0.5 μ m, 5 μ m, 15 μ m, 20.5 μ m였다.

[0179] (비교예 2)

[0180] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 30 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 60도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0181] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 추출하고, 상기 방법으로, 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것은 확인할 수 있었지만, 다공질 기재의 정극층의 표면이 고체전해질로 덮여 있지 않았다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 0 μ m, 5 μ m, 15 μ m, 20 μ m였다.

[0182] (비교예 3)

[0183] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 40 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 10도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0184] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 추출하고, 상기 방법으로, 고체전해질 시트에 있어서의 다공질 기재의 양면을 고체전해질이 덮고 있는 것, 및 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 5 μ m, 2 μ m, 15 μ m, 22 μ m였다.

[0185] (비교예 4)

[0186] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 30 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 0도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

[0187] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 추출하고, 상기 방법으로, 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것은 확인할 수 있었지만, 다공질 기재의 부극층의 표면이 고체전해질로 덮여 있지 않았다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극층의 거리(A), 부극층의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 5 μ m, 0 μ m, 15 μ m, 20 μ m였다.

[0188] (비교예 5)

[0189] PET 부직포에 상기 슬러리를 도포함에 있어서, 애플리케이션을 이용하여 15 μ m의 갭을 통과시켜서 바닥면에 대하여 30도의 각도로 끌어 올리도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체전해질 시트를 제조하고, 이 고체전해질 시트를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 셀(전고체 이차 전지)을 제조하였다.

- [0190] 복수 제조한 셀의 일부에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극의 순서대로 겹친 적층체를 추출하고, 상기 방법으로, 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 입자가 보지되어 있는 것은 확인할 수 있었지만, 다공질 기재의 양면이 고체전해질로 덮여 있지 않았다. 또한, 이 적층체에 대하여, 상기 방법으로 측정된 정극측의 거리(A), 부극측의 거리(B), 다공질 기재의 두께 및 고체전해질 시트의 두께는, 각각 0 μ m, 0 μ m, 15 μ m, 15 μ m였다.
- [0191] 실시예 및 비교예의 셀, 및 이들의 셀에 이용한 고체전해질 시트에 대하여, 이하의 각 평가를 행하였다.
- [0192] <충전 특성 평가>
- [0193] 실시예 및 비교예의 각 셀에 대하여, 0.05C의 전류값에서 전압이 4.2V가 될 때까지 정전류 충전을 행하고, 계속하여 4.2V의 전압으로 전류값이 0.01C가 될 때까지 정전압 충전을 행하고, 그 후 0.05C의 전류값에서 전압이 2.0V가 될 때까지 정전류 방전을 행하고, 정전류 충전-정전압 충전 시의 용량(충전 용량)과, 정전압 방전 시의 용량(방전 용량)을 측정하였다. 그리고, 각 셀에 대하여, 충전 용량에 대한 방전 용량의 비율을 백분율로 나타내서, 충방전 효율을 구하였다. 각 실시예, 비교예 모두 100개의 셀에 대하여 충방전 효율을 구하고, 이 충방전 효율이 50% 이하의 셀에 대해서는 충전 이상이 발생하고 있다고 판단하여, 충전 이상이 발생하고 있었던 개수의 비율인 불량률(%)을 산출하였다.
- [0194] <충전 전의 단락의 유무의 평가>
- [0195] 실시예 및 비교예의 각 셀에 대하여, 조립 후의 충전을 하기 전의 전지 전압을 측정하였다. 상기 평가에 있어서 0.2V 이상이었던 것을 「○」, 0.1V 이상이었던 것을 「△」, 0.1V 미만이었던 것을 「×」로 하였다. ○ 및 △의 평가의 전지는, 충전 전의 단계에서의 단락의 발생이 억제되어 있다고 할 수 있다.
- [0196] <방전 부하 특성 평가>
- [0197] 실시예의 각 셀에 대하여, 충전 특성 평가 시와 같은 조건으로 정전류 충전 및 정전압 충전을 행하고, 전류값을 5C로 변경한 것 이외에는 충전 특성 평가 시와 같은 조건으로 정전류 방전을 행하여, 방전 용량(5C 방전 용량)을 구하였다. 그리고, 각 전지에 대하여, 5C 방전 용량을, 충전 특성 평가 시에 구한 방전 용량(0.05C 방전 용량)으로 나눈 값을 백분율로 나타내서 용량 유지율을 구하여, 각 전지의 방전 부하 특성을 평가하였다. 상기 평가에 있어서, 용량 유지율이 35% 이상이었던 것을 「○」, 20% 이상이었던 것을 「△」, 20% 미만이었던 것을 「×」로 하였다. ○ 및 △의 평가의 전지는, 방전 부하 특성이 양호하다고 할 수 있다.
- [0198] <고체전해질 시트의 취급성 평가>
- [0199] 실시예 및 비교예의 각 셀에 대하여, 정극-고체전해질 시트-부극으로 이루어지는 적층체를 PET의 통에 넣어서 가압한 후에 고체전해질 시트와 전극(정극 및/또는 부극)과의 사이의 박리 상태를 확인하였다. 상기 평가에 있어서 박리가 없었던 것을 「○」, 박리된 부분의 면적이 1/3 미만이었던 것을 「△」, 1/3 이상의 면적에서 박리가 있었던 것을 「×」로 하였다. ○ 및 △의 평가의 고체전해질 시트는, 취급성이 양호하다고 할 수 있다.
- [0200] 실시예 및 비교예의 셀에 이용한 고체전해질 시트의 구성을 표 1에 나타내고, 상기 각 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 표 2의 「방전 부하 특성」의 란의 「-」는, 평가하고 있지 않은 것을 의미하고 있다.

표 1

	고체전해질 시트			
	두께 (μm)	정극측 거리(A) (μm)	부극측 거리(B) (μm)	다공질 기재 두께 (μm)
실시예 1	25	5	5	15
실시예 2	21	1	5	15
실시예 3	30	10	5	15
실시예 4	23	5	3	15
실시예 5	30	5	10	15
실시예 6	35	10	10	15
실시예 7	19	1	3	15
실시예 8	40	5	5	30
실시예 9	10	1	3	6
실시예 10	50	15	15	20
실시예 11	50	1	3	46
실시예 12	40	20	5	15
실시예 13	40	5	20	15
실시예 14	9	1	3	5
실시예 15	60	15	15	30
비교예 1	20.5	0.5	5	15
비교예 2	20	0	5	15
비교예 3	22	5	2	15
비교예 4	20	5	0	15
비교예 5	15	0	0	15

[0201]

표 2

	셀			고체 전해질 시트 취급성
	불량률 (%)	충전 전의 단락	방전 부하 특성	
실시에 1	1	○	○	○
실시에 2	7	○	○	○
실시에 3	0	○	○	○
실시에 4	8	○	○	○
실시에 5	0	○	○	○
실시에 6	0	○	○	○
실시에 7	10	○	○	○
실시에 8	1	○	○	○
실시에 9	10	△	○	○
실시에 10	0	○	△	○
실시에 11	10	○	○	○
실시에 12	1	○	○	×
실시에 13	0	○	○	×
실시에 14	10	×	○	○
실시에 15	0	○	×	○
비교예 1	20	○	—	○
비교예 2	45	○	—	○
비교예 3	15	○	—	○
비교예 4	70	○	—	○
비교예 5	90	○	—	○

[0202]

[0203]

표 1 및 표 2에 나타내는 바와 같이, 다공질 기재의 공극 내에 고체전해질 시트가 보지되어 있으며, 또한 다공질 기재의 양면이 고체전해질로 덮여 있는 고체전해질 시트를 가지고, 다공질 기재와 정극활물질의 거리(A) 및 다공질 기재와 부극활물질의 거리(B)가 적정한 적층체를 사용한 실시예 1~15의 셀은, 불량률이 낮으며, 충전 이상의 발생이 억제되어 있었다.

[0204]

이에 비하여, 적층체에 있어서의 거리(A)가 지나치게 짧은 비교예 1의 셀, 다공질 기재의 정극층의 표면이 고체 전해질로 덮여 있지 않는 고체전해질 시트를 이용한 비교예 2의 셀, 적층체에 있어서의 거리(B)가 지나치게 짧은 비교예 3의 셀, 다공질 기재의 부극층의 표면이 고체전해질로 덮여 있지 않는 고체전해질 시트를 이용한 비교예 4의 셀, 및 다공질 기재의 양면이 고체전해질로 덮여 있지 않는 고체전해질 시트를 이용한 비교예 5의 셀은, 불량률이 높고, 충전 이상의 발생이 충분하게 억제되어 있지 않았다.

[0205]

또한, 고체전해질 시트 전체의 두께 및 다공질 기재의 두께가 보다 바람직하였던 실시예 1~8, 11~13의 셀은, 충전 전의 단락이 매우 양호하게 억제되어 있으며, 또한, 방전 부하 특성도 양호하였다. 이들의 셀에 사용한 고체 전해질 시트에 비하여, 고체전해질 시트 및 다공질 기재가 약간 얇은 실시예 9의 셀은, 충전 전의 단락의 억제 효과가 약간 뒤떨어져 있으며, 이들이 보다 얇은 실시예 14의 셀은, 충전 전의 단락의 억제 효과가 보다 뒤떨어져 있었다. 또한, 실시예 1~8, 11~13의 셀에 사용한 고체전해질 시트에 비하여, 다공질 기재가 두꺼운 고체 전해질 시트를 사용한 실시예 10의 셀은, 방전 부하 특성이 약간 뒤떨어져 있으며, 전체의 두께가 보다 큰 고

체전해질 시트를 사용한 실시예 15의 셀은, 방전 부하 특성이 뒤떨어져 있었다.

[0206] 추가로, 실시예 12, 13의 셀은, 사용한 고체전해질 시트에 있어서의 일방의 면을 덮는 고체전해질의 두께가, 타 면을 덮는 고체전해질의 두께에 비하여 크고, 이에 의해, 거리(A)와 거리(B)의 차가 비교적 큰 값으로 되었는데, 이들의 고체전해질 시트는 컬하기 쉽기 때문에 적층체에서의 전극과의 박리가 생기기 쉬워, 다른 실시예에서 사용한 고체전해질 시트에 비하여, 취급성이 뒤떨어져 있었다.

[0207] 본 발명은, 그 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 상기 이외의 형태로서도 실시가 가능하다. 본 출원에 개시된 실시형태는 일례이며, 본 발명은, 이들의 실시형태에는 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 범위는, 상기 명세서의 기재보다도, 첨부되어 있는 청구범위의 기재를 우선하여 해석되며, 청구범위와 균등한 범위 내에서의 모든 변경은, 청구범위에 포함된다.

산업상 이용가능성

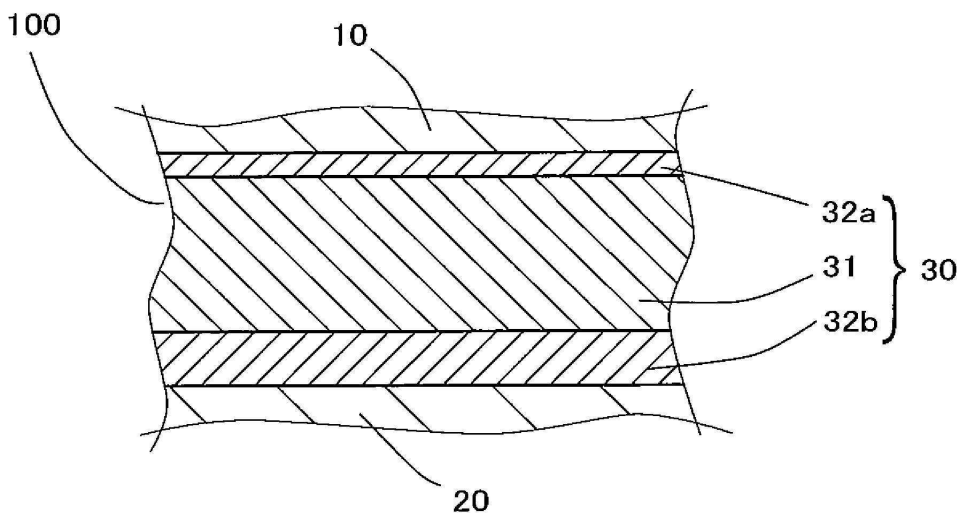
[0208] 본 발명의 전고체전지는, 종래부터 알려져 있는 일차 전지나 이차 전지와 마찬가지로의 용도에 적용할 수 있지만, 유기 전해액 대신에 고체전해질을 가지고 있으므로 내열성이 우수하여, 고온에 노출되도록 하는 용도에 바람직하게 사용할 수 있다.

부호의 설명

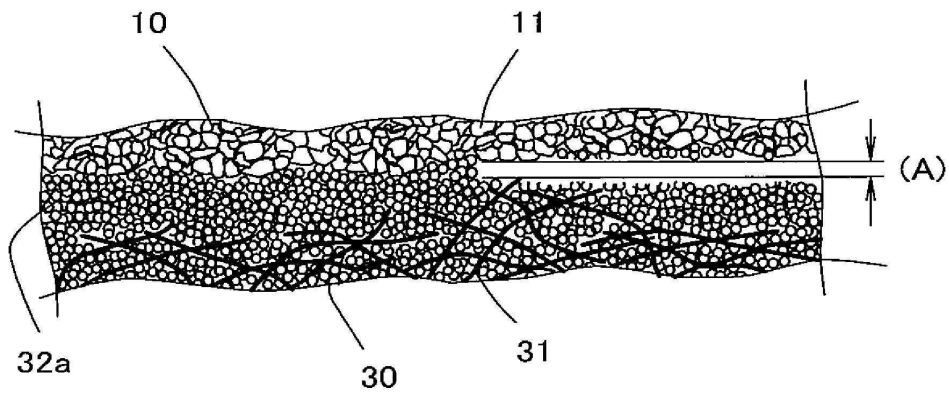
- [0209] 1 전고체전지
- 10 정극
- 11 정극활물질
- 20 부극
- 30 고체전해질 시트
- 31 다공질 기재
- 32a, 32b 고체전해질
- 100 정극, 부극 및 고체전해질 시트를 가지는 적층체
- 200 정극 외부 단자
- 300 부극 외부 단자
- 400 라미네이트 필름 외장체

도면

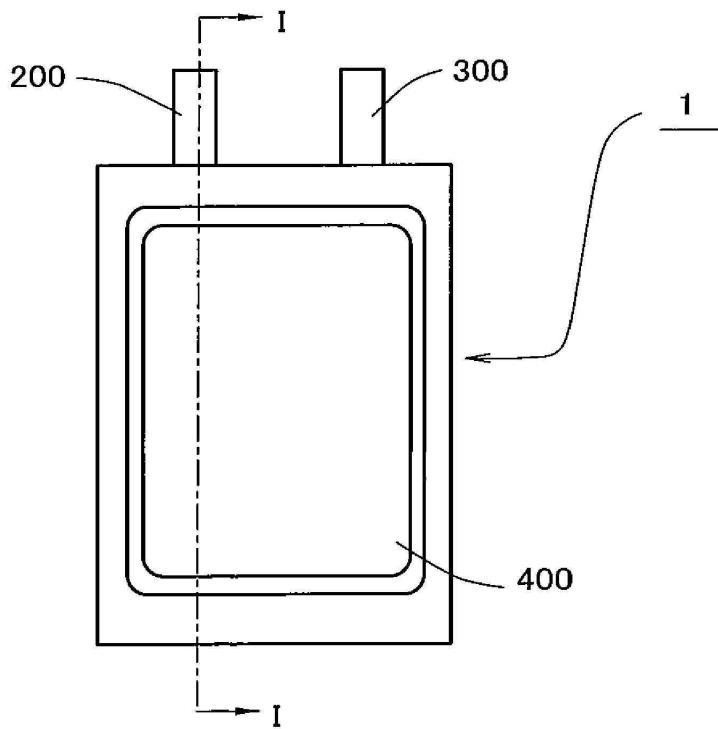
도면1



도면2



도면3



도면4

