



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0132024  
(43) 공개일자 2022년09월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/0562 (2010.01) H01B 1/10 (2006.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)  
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 10/0562 (2013.01)  
H01B 1/10 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7031969(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2018년08월30일  
심사청구일자 2022년09월15일
- (62) 원출원 특허 10-2020-7006173  
원출원일자(국제) 2018년08월30일  
심사청구일자 2020년03월02일
- (85) 번역문제출일자 2022년09월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/032177
- (87) 국제공개번호 WO 2019/054191  
국제공개일자 2019년03월21일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2017-176352 2017년09월14일 일본(JP)

- (71) 출원인  
후지필름 가부시킴가이샤  
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
- (72) 발명자  
마키노 마사오미  
일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우시지마 577번지 후지필름 가부시킴가이샤 나이
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

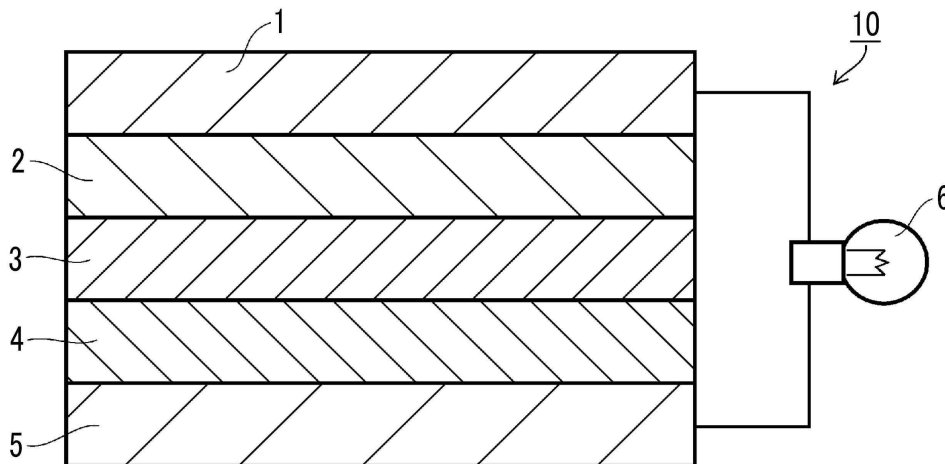
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 고체 전해질 조성물, 그 제조 방법, 보존 방법과 키트, 고체 전해질 함유 시트, 그 보존 방법과 키트, 및 전고체 이차 전지

(57) 요약

주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 황화물계 고체 전해질과 바인더와 분산매를 함유하고, 고체 전해질 조성물 중의 용존 산소량이 20ppm 이하인 고체 전해질 조성물, 그 제조 방법, 보존 방법 및 키트, 고체 전해질 조성물로 구성된 층을 갖는 고체 전해질 함유 시트, 그 보존 방법과 키트, 및 전고체 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 10/052* (2013.01)

*H01M 4/131* (2013.01)

*H01M 4/1391* (2013.01)

*H01M 4/525* (2013.01)

*H01M 4/62* (2013.01)

*H01M 2300/0068* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 황화물계 고체 전해질 (A)와, 바인더 (B)와, 분산매 (C)를 함유하는 고체 전해질 조성물의 제조 방법으로서, 상기 분산매 (C)가, 탄소수 7~14의 화합물을 포함하고, 상기 고체 전해질 조성물 중의 용존 산소량이 20ppm 이하이고,

상기 제조 방법은,

상기 황화물계 고체 전해질 (A)와 상기 바인더 (B)와 용존 산소량 1ppm 이하로 탈기된 분산매 (C)를 혼합하는 공정, 및/또는,

얻어진 혼합물 중의 용존 산소량을 20ppm 이하로 탈산소화하는 공정을 포함하는, 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

고체 전해질 조성물 중의 수분 함유량이 50ppm 이하인 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 분산매 (C)가, 탄화 수소 화합물 용매, 에스터 화합물 용매, 에터 화합물 용매 혹은 케톤 화합물 용매, 또는 이들 중 2종 이상의 조합인 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 분산매 (C)가, 탄소수 7~14의 화합물인 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 분산매 (C)가, 탄화 수소를 갖고, 상기 탄화 수소가 분기 구조 또는 환상 구조를 갖는 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 분산매 (C)가, 탄화 수소 화합물 용매를 20~100질량% 함유하는 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 바인더 (B)가, 중량 평균 분자량 1,000~500,000인, (메트)아크릴 폴리머, 유레테인 폴리머, 유레아 폴리머, 아마이드 폴리머, 이미드 폴리머, 에스터 폴리머, 탄화 수소 고무 혹은 불소 고무, 또는 이들 중 2종 이상의 조합을 포함하는 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 바인더 (B)가, 하기 관능기군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 폴리머를 포함하는 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

(관능기군)

하이드록시기, 카복시기, 실포기, 인산기, 아미노기 및 나이트릴기

#### 청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 바인더 (B)가, 평균 입자경 0.01~10  $\mu\text{m}$ 의 폴리머 입자인 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 10

청구항 1에 있어서,

활물질 (D)를 함유하는 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 11

청구항 1에 있어서,

도전 조제 (E)를 함유하는 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 12

청구항 1에 있어서,

탈산소제 (F)를 함유하는 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 13

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

상기 황화물계 고체 전해질 (A)와 바인더 (B)와 용존 산소량 1ppm 이하로 탈기된 분산매 (C1)의 혼합을 불활성 가스 분위기하에서 수행하는 것을 포함하는, 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 14

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 기재된 고체 전해질 조성물과, 탈산소제 (F)를 조합하여 이루어지는 고체 전해질 조성물 키트.

#### 청구항 15

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 기재된 고체 전해질 조성물을, 적어도 하나의 하기 공정에 제공하는, 고체 전해질 조성물의 보존 방법.

(가) 밀폐 환경에 있어서 불활성 가스 분위기하에서 보존하는 공정

(나) 탈산소제 (F)를 함침하여 보존하는 공정

(다) 탈산소제 (F)와 함께 밀폐 환경하에서 보존하는 공정

#### 청구항 16

청구항 14에 기재된 고체 전해질 조성물 키트를 이용하여, 고체 전해질 조성물을 탈산소제 (F)와 함께 밀폐 환경하에서 보존하는, 고체 전해질 조성물의 보존 방법.

#### 청구항 17

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 기재된 고체 전해질 조성물로 구성된 층을 갖는 고체 전해질 함유 시트로서, 상기 고체 전해질 함유 시트의 공극 중에 포함되는 용존 산소량이 20ppm 이하인, 고체 전해질 함유 시트.

**청구항 18**

청구항 17에 기재된 고체 전해질 함유 시트를, 산소 농도 20ppm 이하의 밀폐 환경하에서 보존하는, 고체 전해질 함유 시트의 보존 방법.

**청구항 19**

청구항 17에 기재된 고체 전해질 함유 시트와, 탈산소제 (F)를 조합하여 이루어지는 고체 전해질 함유 시트 키트.

**청구항 20**

청구항 19에 기재된 고체 전해질 함유 시트 키트를 이용하여, 고체 전해질 함유 시트를 탈산소제 (F)의 존재하, 밀폐 환경 내에서 보존하는, 고체 전해질 함유 시트의 보존 방법.

**청구항 21**

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 기재된 고체 전해질 조성물을 이용한 전고체 이차 전지.

**청구항 22**

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 기재된 고체 전해질 조성물로 구성된 층을 갖는 고체 전해질 함유 시트로서, 상기 고체 전해질 함유 시트의 공극 중에 포함되는 용존 산소량이 20ppm 이하인, 고체 전해질 함유 시트

를 이용한 전고체 이차 전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 고체 전해질 조성물과 그 제조 방법, 고체 전해질 함유 시트, 및 전고체 이차 전지에 관한 것이다. 또, 본 발명은, 고체 전해질 조성물의 보존 방법과 키트, 및 고체 전해질 함유 시트의 보존 방법과 키트에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 리튬 이온 이차 전지는, 부극과, 정극과, 부극 및 정극의 사이에 끼워진 전해질을 갖고, 양극 간에 리튬 이온을 왕복 이동시킴으로써 충방전을 가능하게 한 축전지이다. 리튬 이온 이차 전지에는, 종래 전해질로서 유기 전해액이 이용되어 왔다. 그러나, 유기 전해액은 액누출을 일으키기 쉽고, 또는 과충전 또는 과방전에 의하여 전지 내부에서 단락이 발생하여 발화할 우려도 있어, 신뢰성과 안전성의 추가적인 향상이 요구되고 있다.

[0003] 이러한 상황하, 유기 전해액 대신에, 무기 고체 전해질을 이용한 전고체 이차 전지가 주목받고 있다. 전고체 이차 전지는 부극, 전해질 및 정극 모두가 고체로 이루어져, 유기 전해액을 이용한 전지의 과제가 되는 안전성 내지 신뢰성을 크게 개선할 수 있으며, 또 장수명화도 가능해지게 된다. 또한, 전고체 이차 전지는, 전극과 전해질을 직접 나열하여 직렬로 배치한 구조로 할 수 있다. 이로 인하여, 유기 전해액을 이용한 이차 전지에 비하여 고에너지 밀도화가 가능해져, 전기 자동차나 대형 축전지 등에 대한 응용이 기대되고 있다.

[0004] 상기와 같은 각 이점으로부터, 차세대의 리튬 이온 배터리로써 전고체 이차 전지의 연구, 개발이 진행되고 있다. 전고체 이차 전지에 이용하는 고체 전해질로서, 액체 전해질에 요구되는 높은 이온 전도성을 나타내는 황화물계 무기 고체 전해질이 유망시되고 있다. 그러나, 이 황화물계 무기 고체 전해질은, 반응성이 높아, 예를 들면 물과 접촉하면, 반응 내지 분해되고 열화되어, 본래의 높은 이온 전도성을 나타내지 않게 된다. 이 때문에, 황화물계 무기 고체 전해질을 함유하는 슬러리를 이용하여 전고체 이차 전지의 구성층을 형성하는 경우, 황화물계 무기 고체 전해질의 열화를 억제하기 위하여, 수분 함유량이 적은 용매 내지 분산제가 이용된다 (예를 들면, 특허문헌 1의 단락 [0007]). 특허문헌 2~5에는, 황화물계 무기 고체 전해질에 대하여 사전에 탈수한 용매를 이용하는 기술이 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평10-321256호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2012-204114호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2010-113820호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2012-199003호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2012-212652호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0006] 본 발명자가 황화물계 고체 전해질에 대하여 검토한바, 황화물계 고체 전해질은, 수분에 의한 열화 이외에도, 서서히 진행되는 열화 현상이 있는 것을 새롭게 발견했다. 이 열화는, 신속히 진행되는 것은 아니다. 그러나, 특히 장기적인 성능 유지의 시점 및 공업적 생산의 관점에 서면, 이 열화도 더 억제하여, 황화물계 고체 전해질이 본래 나타내는 높은 이온 전도성을 장기간에 걸쳐 안정적으로 유지하는 것이, 우수한 전지 성능을 나타내는 전고체 이차 전지를 제조하는데 있어서, 특히 중요해진다.
- [0007] 본 발명은, 높은 이온 전도성을 장기간에 걸쳐 안정적으로 유지할 수 있는 고체 전해질 조성물과 고체 전해질 함유 시트, 및 상기의 고체 전해질 조성물의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.
- [0008] 또, 본 발명은, 높은 이온 전도성을 유지할 수 있는, 고체 전해질 조성물과 고체 전해질 함유 시트의 보존 방법, 및 이 보존 방법에 적합하게 이용되는, 고체 전해질 조성물 키트 및 고체 전해질 함유 시트 키트를 제공하는 것을 과제로 한다.
- [0009] 또한, 본 발명은, 상기의 고체 전해질 조성물 또는 고체 전해질 함유 시트를 이용한 전고체 이차 전지를 제공하는 것을 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0010] 본 발명자는, 다양한 검토를 거듭한 결과, 황화물계 고체 전해질 조성물 중의 용존 산소량을 특정 범위로 설정하면, 황화물계 고체 전해질에 대하여 상술한 서서히 진행되는 열화를 효과적으로 억제할 수 있으며, 높은 이온 전도성을 장기에 걸쳐 유지할 수 있는 것을 발견했다. 또한, 용존 산소량을 특정 범위로 설정한, 황화물계 고체 전해질 조성물 또는 고체 전해질 함유 시트를, 전고체 이차 전지의 층구성 재료로서 이용함으로써, 전지 성능이 우수한 전고체 이차 전지를 안정적으로, 공업적으로 제조할 수 있는 것을 발견했다. 본 발명은 이 발견에 근거하여 추가로 검토를 거듭하여, 완성되기에 이른 것이다.
- [0011] 즉, 상기의 과제는 이하의 수단에 의하여 해결되었다.
- [0012] <1> 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 황화물계 고체 전해질 (A)와, 바인더 (B)와, 분산매 (C)를 함유하는 고체 전해질 조성물로서, 고체 전해질 조성물 중의 용존 산소량이 20ppm 이하인 고체 전해질 조성물.
- [0013] <2> 고체 전해질 조성물 중의 수분 함유량이 50ppm 이하인 <1>에 기재된 고체 전해질 조성물.
- [0014] <3> 분산매 (C)가, 탄화 수소 화합물 용매, 에스터 화합물 용매, 에터 화합물 용매 혹은 케톤 화합물 용매, 또는 이들 중 2종 이상의 조합인 <1> 또는 <2>에 기재된 고체 전해질 조성물.
- [0015] <4> 분산매 (C)가, 탄소수 7~14의 화합물인 <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질 조성물.
- [0016] <5> 분산매 (C)가, 탄화 수소기를 갖고, 탄화 수소기가 분기 구조 또는 환상 구조를 갖는 <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질 조성물.
- [0017] <6> 분산매 (C)가, 탄화 수소 화합물 용매를 20~100질량% 함유하는 <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질 조성물.

- [0018] <7> 바인더 (B)가, 중량 평균 분자량 1,000~500,000인, (메트)아크릴 폴리머, 유레테인 폴리머, 유레아 폴리머, 아마이드 폴리머, 이미드 폴리머, 에스터 폴리머, 탄화 수소 고무 혹은 불소 고무, 또는 이들 중 2종 이상의 조합을 포함하는 <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질 조성물.
- [0019] <8> 바인더 (B)가, 하기 관능기군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 폴리머를 포함하는 <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질 조성물.
- [0020] (관능기군)
- [0021] 하이드록시기, 카복시기, 설포기, 인산기, 아미노기 및 나이트릴기
- [0022] <9> 바인더 (B)가, 평균 입자경 0.01~10 μm의 폴리머 입자인 <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질 조성물.
- [0023] <10> 활물질 (D)를 함유하는 <1> 내지 <9> 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질 조성물.
- [0024] <11> 도전 조제(助劑) (E)를 함유하는 <1> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질 조성물.
- [0025] <12> 탈산소제 (F)를 함유하는 <1> 내지 <11> 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질 조성물.
- [0026] <13> 황화물계 고체 전해질 (A)와 분산매 (C)를 혼합하는 공정과,
- [0027] 얻어진 혼합물 중의 용존 산소량을 20ppm 이하로 탈산소화하는 공정을 포함하는, <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질 조성물의 제조 방법.
- [0028] <14> 황화물계 고체 전해질 (A)와 용존 산소량 1ppm 이하로 탈기된 분산매 (C1)을 불활성 가스 분위기하에서 혼합하는 공정을 포함하는, <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질 조성물의 제조 방법.
- [0029] <15> 상기 <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질 조성물과, 탈산소제 (F)를 조합하여 이루어지는 고체 전해질 조성물 키트.
- [0030] <16> 상기 <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질 조성물을, 적어도 하나의 하기 공정에 제공하는, 고체 전해질 조성물의 보존 방법.
- [0031] (가) 밀폐 환경에 있어서 불활성 가스 분위기하에서 보존하는 공정
- [0032] (나) 탈산소제 (F)를 함침하여 보존하는 공정
- [0033] (다) 탈산소제 (F)와 함께 밀폐 환경하에서 보존하는 공정
- [0034] <17> 상기 <15>에 기재된 고체 전해질 조성물 키트를 이용하여, 고체 전해질 조성물을 탈산소제 (F)와 함께 밀폐 환경하에서 보존하는, 고체 전해질 조성물의 보존 방법.
- [0035] <18> 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 황화물계 고체 전해질 (A)와, 바인더 (B)와, 분산매 (C)를 함유하는 고체 전해질 조성물로 구성된 층을 갖는 고체 전해질 함유 시트로서, 고체 전해질 함유 시트의 공극(空隙) 중에 포함되는 용존 산소량이 20ppm 이하인, 고체 전해질 함유 시트.
- [0036] <19> 고체 전해질 조성물이, <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질 조성물인 <18>에 기재된 고체 전해질 함유 시트.
- [0037] <20> 고체 전해질 함유 시트를, 산소 농도 20ppm 이하의 밀폐 환경하에서 보존하는, 고체 전해질 함유 시트의 보존 방법.
- [0038] <21> 고체 전해질 함유 시트와, 탈산소제 (F)를 조합하여 이루어지는 고체 전해질 함유 시트 키트.
- [0039] <22> 상기 <21>에 기재된 고체 전해질 함유 시트 키트를 이용하여, 고체 전해질 함유 시트를 탈산소제 (F)의 존재하, 밀폐 환경 내에서 보존하는, 고체 전해질 함유 시트의 보존 방법.
- [0040] <23> 상기 <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질 조성물, 또는 상기 <18> 혹은 <19>에 기재된 고체 전해질 함유 시트를 이용한 전고체 이차 전지.

**발명의 효과**

- [0041] 본 발명은, 높은 이온 전도성을 장기간에 걸쳐 안정적으로 유지할 수 있는 고체 전해질 조성물과 고체 전해질

함유 시트, 및 상기의 고체 전해질 조성물의 제조 방법을 제공할 수 있다. 또, 본 발명은, 높은 이온 전도성을 유지할 수 있는, 고체 전해질 조성물과 고체 전해질 함유 시트의 보존 방법, 및 이 보존 방법에 적합하게 이용되는, 고체 전해질 조성물 키트 및 고체 전해질 함유 시트 키트를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은, 상기의 고체 전해질 조성물 또는 고체 전해질 함유 시트를 이용한 전고체 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0042] 본 발명의 상기 및 다른 특징 및 이점은, 적절히 첨부한 도면을 참조하여, 하기의 기재에 의하여 명확해질 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0043] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시형태에 관한 전고체 이차 전지를 모식화하여 나타내는 종단면도이다.

도 2는 실시예로 제작한 코인형 지그를 모식적으로 나타내는 종단면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0044] 본 명세서에 있어서, "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0045] 본 명세서에 있어서, "(메트)아크릴"이라고 기재할 때에는, 메타아크릴 및/또는 아크릴을 의미한다. 또, "(메트)아크릴로일"이라고 기재할 때에는, 메타아크릴로일 및/또는 아크릴로일을 의미한다.

[0046] 본 명세서에 있어서, 특정 부호로 표시된 치환기 및/또는 연결기가 복수 존재할 때, 혹은 복수의 치환기 등(치환기수의 규정도 동일함)을 동시 혹은 택일적으로 규정할 경우에는, 각각의 치환기 등은 서로 동일해도 되고 달라도 된다. 또, 복수의 치환기 등이 근접할 경우에는 그들이 서로 결합하거나 축합하거나 하여 환을 형성하고 있어도 된다. 또한, 치환기를 갖는 치환기 등의 탄소수는, 총 탄소수를 의미한다.

[0047] 본 명세서에 있어서, 화합물의 표시(예를 들면, 화합물이라고 말미에 붙여 부를 때)에 대해서는, 이 화합물 그 자체 외에, 그 염, 그 이온을 포함하는 의미로 이용한다.

[0048] [고체 전해질 조성물]

[0049] 본 발명의 고체 전해질 조성물은, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 황화물계 고체 전해질 (A)와, 바인더 (B)와, 분산매 (C)를 함유한다.

[0050] 본 발명의 고체 전해질 조성물 중의 용존 산소량은 20ppm 이하이다. 상기 성분을 함유하는 본 발명의 고체 전해질 조성물 중에 용존(함유)하는 산소량(체적 비율)이 20ppm 이하이면, 황화물계 고체 전해질에 특유의, 상술한 서서히 진행되는 열화를 억제할 수 있다. 그 상세한 이유는, 아직 확실하지 않지만, 황화물계 고체 전해질과 공존하는 산소 가스량을 20ppm 이하로 함으로써, 황화물계 고체 전해질과의 반응(산화 반응) 또는 배위자 교환 반응 등을 억제 또는 큰폭으로 지연시킬 수 있으며, 황화물계 고체 전해질의 분해(열화)를 방지할 수 있기 때문이라고 생각된다.

[0051] 고체 전해질 조성물 중에 용존하고 있는 산소 가스는, 후술하는 측정 방법에 의하여 측정될 수 있는 상태로 고체 전해질 조성물 중에 존재하고 있는 산소 가스이면 되고, 고체 전해질 조성물 중에 산소 가스로서 존재하고 있는 것 외에, 고체 전해질 등에 흡착 등을 하고 있는 산소 분자, 이온 등도 포함한다. 즉, 고체 전해질 등의 물질에 화학 결합에 의하여 결합하고 있는 산소 분자(화합물) 등은 포함하지 않는다.

[0052] 고체 전해질 조성물 중의 용존 산소량은, 고체 전해질 조성물이, 황화물계 고체 전해질의 높은 이온 전도성을 장기간에 걸쳐 안정적으로 유지할 수 있는(높은 경시 안정성을 나타내는) 점에서, 10ppm 이하가 바람직하고, 5ppm 이하가 보다 바람직하며, 1ppm 이하가 더 바람직하다. 용존 산소량의 하한값은, 실제적으로는 0.001ppm 이상이지만, 높은 경시 안정성을 저해하지 않고, 양산화가 우수한 점에서, 0.01ppm 이상이 바람직하고, 0.1ppm 이상이 보다 바람직하다.

[0053] 본 발명에 있어서, 용존 산소량은, 고체 전해질 조성물에 용존(함유)하고 있는 산소 가스의 양(고체 전해질 조성물 중의 매체(슬러리이면 분산매 체적, 시트이면 시트 중에 차지하는 공극의 체적)에 대한 체적 비율)을 나타내고, 구체적으로는, 후술하는 실시예로 설명하는 방법에 의하여 측정된 값으로 한다.

[0054] 본 발명의 고체 전해질 조성물에 있어서, 산소 가스와 황화물계 고체 전해질과의 반응의 발생(용존 산소의 감소)은 억제되기 때문에, 고체 전해질 조성물 중의 용존 산소량의 측정 시점은, 특별히 한정되지 않지만,

통상, 고체 전해질 조성물의 조제 후에 측정된 값으로 한다.

- [0055] 용존 산소량을 상기 범위로 설정 또는 조정하는 방법은, 후술한다.
- [0056] 본 발명의 고체 전해질 조성물은, 수분 함유량(질량 비율)이, 50ppm 이하인 것이 바람직하고, 20ppm 이하인 것이 보다 바람직하며, 10ppm 이하인 것이 더 바람직하고, 5ppm 이하인 것이 특히 바람직하다. 고체 전해질 조성물의 수분 함유량이 적으면, 물에 의한 황화물계 고체 전해질의 열화를 억제할 수 있다. 이로 인하여, 이 고체 전해질 조성물은, 높은 이온 전도성을 나타내고, 전고체 이차 전지의 충구성 재료로서 이용함으로써, 전지 성능이 우수한 전고체 이차 전지를 제조할 수 있다.
- [0057] 이 수분 함유량은, 고체 전해질 조성물 중에 함유하고 있는 물의 양을 나타내고, 구체적으로는, 후술하는 실시예로 설명하는 방법에 의하여 측정된 값으로 한다.
- [0058] 본 발명의 고체 전해질 조성물에 있어서, 황화물계 고체 전해질 (A)와 바인더 (B)는, 서로 유리(분산)되어 있어도 되지만, 통상, 바인더 (B)와 황화물계 고체 전해질 (A)가 밀착되어 있다. 전고체 이차 전지용 전극 시트 및 활성물층에서는 바인더 (B)는 무기 고체 전해질 (A) 외에도, 후술하는 활물질, 도전 조제 등과도 밀착되어 있는 것이 바람직하다.
- [0059] 이하, 본 발명의 고체 전해질 조성물이 함유하는 성분 및 함유할 수 있는 성분에 대하여 설명한다.
- [0060] <(A) 황화물계 무기 고체 전해질>
- [0061] 본 발명에 있어서, 황화물계 무기 고체 전해질이란, 무기의 황화물계 고체 전해질을 말하며, 고체 전해질이란, 그 내부에 있어서 이온을 이동시킬 수 있는 고체상의 전해질이다. 주된 이온 전도성 재료로서 유기물을 포함하는 것은 아닌 점에서, 유기 고체 전해질(폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등으로 대표되는 고분자 전해질, 리튬 비스(트라이플루오로메테인설폰일)이미드(LiTFSI) 등으로 대표되는 유기 전해질)와는 명확하게 구별된다. 또, 황화물계 무기 고체 전해질은 정상 상태에서는 고체이기 때문에, 통상 양이온 및 음이온에 해리 또는 유리되어 있지 않다. 이 점에서, 전해액, 또는 폴리머중에서 양이온 및 음이온이 해리 혹은 유리되어 있는 무기 전해질염(LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiFSI, LiCl 등)과도 명확하게 구별된다. 황화물계 무기 고체 전해질은 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않고 전자 전도성을 갖지 않는 것이 일반적이다.
- [0062] 본 발명에 있어서, 황화물계 무기 고체 전해질은, 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 갖는다. 본 발명의 전고체 이차 전지가 전고체 리튬 이온 이차 전지인 경우, 황화물계 무기 고체 전해질은 리튬 이온의 이온 전도성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0063] 황화물계 무기 고체 전해질은, 황 원자(S)를 함유하고, 또한 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 가지며, 추가로 전자 절연성을 갖는 화합물이 바람직하다. 황화물계 무기 고체 전해질은, 원소로서 적어도 Li, S 및 P를 함유하고, 리튬 이온 전도성을 갖고 있는 것이 바람직하지만, 목적 또는 경우에 따라, Li, S 및 P 이외의 다른 원소를 포함해도 된다.
- [0064] 황화물계 무기 고체 전해질로서는, 예를 들면 하기 식 (I)로 나타나는 조성을 충족시키는 리튬 이온 전도성 황화물계 무기 고체 전해질을 들 수 있다.
- [0065]  $L_{a1}M_{b1}P_{c1}S_{d1}A_{e1}$ 식 (I)
- [0066] 식 중, L은 Li, Na 및 K로부터 선택되는 원소를 나타내고, Li가 바람직하다. M은, B, Zn, Sn, Si, Cu, Ga, Sb, Al 및 Ge로부터 선택되는 원소를 나타낸다. A는, I, Br, Cl 및 F로부터 선택되는 원소를 나타낸다. a1~e1은 각 원소의 조성비를 나타내고, a1:b1:c1:d1:e1은 1~12:0~5:1:2~12:0~10을 충족시킨다. a1은 1~9가 바람직하고, 1.5~7.5가 보다 바람직하다. b1은 0~3이 바람직하고, 0~1이 보다 바람직하다. d1은 2.5~10이 바람직하고, 3.0~8.5가 보다 바람직하다. e1은 0~5가 바람직하고, 0~3이 보다 바람직하다.
- [0067] 각 원소의 조성비는, 하기와 같이, 황화물계 무기 고체 전해질을 제조할 때의 원료 화합물의 배합비를 조정함으로써 제어할 수 있다.
- [0068] 황화물계 무기 고체 전해질은, 비결정(유리)이어도 되고 결정화(유리 세라믹스화)되어 있어도 되며, 일부만이 결정화되어 있어도 된다. 예를 들면, Li, P 및 S를 함유하는 Li-P-S계 유리, 또는 Li, P 및 S를 함유하는 Li-P-S계 유리 세라믹스를 이용할 수 있다.

- [0069] 황화물계 무기 고체 전해질은, 예를 들면 황화 리튬(Li<sub>2</sub>S), 황화 인(예를 들면 오�황화 인(P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)), 단체(單體) 인, 단체 황, 황화 나트륨, 황화 수소, 할로젠화 리튬(예를 들면 LiI, LiBr, LiCl) 및 상기 M으로 나타나는 원소의 황화물(예를 들면 SiS<sub>2</sub>, SnS, GeS<sub>2</sub>) 중 적어도 2개 이상의 원료의 반응에 의하여 제조할 수 있다.
- [0070] Li-P-S계 유리 및 Li-P-S계 유리 세라믹스에 있어서의, Li<sub>2</sub>S와 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>의 비율은, Li<sub>2</sub>S: P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>의 몰비로, 바람직하게는 60:40~90:10, 보다 바람직하게는 68:32~78:22이다. Li<sub>2</sub>S와 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>의 비율을 이 범위로 함으로써, 리튬 이온 전도성을 높은 것으로 할 수 있다. 구체적으로는, 리튬 이온 전도성을 바람직하게는 1×10<sup>-4</sup>S/cm 이상, 보다 바람직하게는 1×10<sup>-3</sup>S/cm 이상으로 할 수 있다. 상한은 특별히 없지만, 1×10<sup>-1</sup>S/cm 이하인 것이 실제적이다.
- [0071] 구체적인 황화물계 무기 고체 전해질의 예로서, 원료의 조합예를 하기에 나타낸다. 예를 들면, Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-LiCl, Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>S, Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>S-LiCl, Li<sub>2</sub>S-LiI-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>S-LiI-Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>S-LiBr-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>S-Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>S-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-SiS<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-SiS<sub>2</sub>-LiCl, Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-SnS, Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-ZnS, Li<sub>2</sub>S-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>S-Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-LiI, Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-LiI, Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> 등을 들 수 있다. 단, 각 원료의 혼합비는 상관없다. 이와 같은 원료 조성물을 이용하여 황화물계 무기 고체 전해질 재료를 합성하는 방법으로서, 예를 들면 비정질화법을 들 수 있다. 비정질화법으로서, 예를 들면 메커니컬 밀링법, 용액법 및 용융 급랭법을 들고 있다. 상온에서의 처리가 가능하게 되어, 제조 공정의 간략화를 도모할 수 있기 때문이다.
- [0072] 황화물계 무기 고체 전해질은 입자인 것이 바람직하다. 이 경우, 황화물계 무기 고체 전해질 입자의 체적 평균 입자경은, 특별히 한정되지 않지만, 0.01μm 이상인 것이 바람직하고, 0.1μm 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한으로서는, 100μm 이하인 것이 바람직하고, 50μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 황화물계 무기 고체 전해질 입자의 평균 입자경의 측정, 이하의 절차로 행한다. 황화물계 무기 고체 전해질 입자를, 물(물에 불안정한 물질의 경우는 헵테인)을 이용하여 20mL 샘플병 중에서 1질량%의 분산액을 희석 조제한다. 희석 후의 분산 시료는, 1kHz의 초음파를 10분간 조사하고, 그 직후에 시험에 사용한다. 이 분산액 시료를 이용하여 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 LA-920(HORIBA사제)을 이용하여, 온도 25℃에서 측정용 석영 셀을 사용하여 데이터 취합을 50회 행하여, 체적 평균 입자경을 얻는다. 그 외의 상세한 조건 등은 필요에 따라 JISZ8828: 2013 "입자경 해석-동적 광산란법"의 기재를 참조한다. 1수준에 대하여 5개의 시료를 제작하여 그 평균값을 채용한다.
- [0073] 황화물계 무기 고체 전해질은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0074] 황화물계 무기 고체 전해질의 고체 전해질 조성물 중의 고형 성분에 있어서의 함유량은, 전고체 이차 전지에 이용했을 때의 계면 저항의 저감과 저감된 계면 저항의 유지를 고려했을 때, 고형 성분 100질량%에 있어서, 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 10질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 20질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 상한으로서는, 동일한 관점에서, 99.9질량% 이하인 것이 바람직하고, 99.5질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 99질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0075] 단, 고체 전해질 조성물이 후술하는 활물질질을 함유하는 경우, 고체 전해질 조성물 중의 무기 고체 전해질의 함유량은, 활물질과 무기 고체 전해질의 합계 함유량이 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0076] 본 발명에 있어서, 고형분(고형 성분)이란, 고체 전해질 조성물에 질소 분위기하 170℃에서 6시간 건조 처리를 행했을 때에, 휘발 내지 증발하여 소실되지 않는 성분을 말한다. 전형적으로는, 후술하는 분산매 이외의 성분을 가리킨다.
- [0077] <(B) 바인더>
- [0078] 본 발명의 고체 전해질 조성물이 함유하는 바인더는, 전고체 이차 전지용 고체 전해질 조성물에 통상 이용되는 바인더 폴리머이면 특별히 한정되지 않는다. 바인더로서는, 바람직하게는 (메트)아크릴 폴리머, 유레테인 폴리머, 유레아 폴리머, 아마이드 폴리머, 이미드 폴리머, 에스터 폴리머, 탄화 수소 고무, 불소 고무 등으로 이루어지는 바인더를 적합하게 들 수 있다.
- [0079] (메트)아크릴 폴리머로서는, (메트)아크릴 모노머로 형성되는 폴리머이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면

폴리(메트)아크릴산 메틸, 폴리(메트)아크릴산, 폴리(메트)아크릴산 하이드록시메틸 등을 들 수 있다. 또 일본 공개특허공보 2015-088486 공보에 기재된 폴리머도 적합하게 들 수 있다.

- [0080] 유레테인 폴리머, 유레아 폴리머, 아마이드 폴리머, 이미드 폴리머 및 에스터 폴리머로서는, 각각 일본 공개특허공보 2015-088480 공보에 기재된 폴리머를 적합하게 들 수 있다.
- [0081] 탄화 수소 고무로서는, 천연 고무, 폴리부타다이엔, 폴리아이소프렌, 폴리스타이렌부타다이엔 혹은 이들 수소 첨가 폴리머를 들 수 있다.
- [0082] 불소 고무로서는, 불소화 바이닐리덴 유래의 반복 단위를 갖고 있는 것이 바람직하고, 이들 폴리머로서는, 폴리 바이닐리덴다이플루오라이드, 폴리바이닐리덴다이플루오라이드헥사플루오로프로필렌 등을 들 수 있다.
- [0083] 바인더를 형성하는 폴리머는, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0084] 바인더는, 하기 관능기군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 폴리머를 포함하는 것이 바람직하다. 바인더를 형성하는 폴리머가 관능기를 가지면, 황화물계 무기 고체 전해질, 활물질, 도전 조제 등의 무기 입자와 상호 작용하여 결합성을 높일 수 있다.
- [0085] (관능기군)
- [0086] 하이드록시기, 카복시기, 설포기, 인산기, 아미노기 및 나이트릴기
- [0087] 카복시기, 설포기 및 인산기는, 각각 그 염이어도 되고, 에스터여도 된다. 염으로서, 예를 들면 나트륨염, 칼슘염 등을 들 수 있다. 에스터로서는 알킬에스터, 아릴에스터 등을 들 수 있다.
- [0088] 하이드록시기 및 아미노기 등과 같이 염을 형성 가능한 것은 염이어도 된다.
- [0089] 아미노기는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 탄소수 0~20의 아미노기를 들 수 있다. 아미노기는, 알킬아미노기 및 아릴아미노기를 포함한다.
- [0090] 바인더는, 폴리머 입자인 것이 바람직하다. 이 경우, 폴리머 입자의 평균 입자경은, 0.01~10 μm가 바람직하고, 0.01~1 μm가 보다 바람직하다. 폴리머 입자의 평균 입자경은, 상술한 황화물계 무기 고체 전해질 입자의 평균 입자경과 동일하게 하여, 측정된 평균값을 채용한다.
- [0091] 또한, 제작된 전고체 이차 전지로부터의 측정은, 예를 들면 전지를 분해하고 전극을 박리한 후, 그 전극 재료에 대하여 측정을 행하여, 사전에 측정된 폴리머 입자 이외의 입자의 평균 입자경의 측정값을 배제함으로써 행할 수 있다.
- [0092] 폴리머 입자는 시판 중인 것을 사용해도 되고, 일본 공개특허공보 2016-139511 공보에 기재된 폴리머 입자를 적합하게 사용할 수 있다.
- [0093] 바인더, 특히 상술한 적합한 폴리머의 중량 평균 분자량은, 1,000~500,000이 바람직하고, 5,000~500,000이 보다 바람직하다.
- [0094] 본 발명에 있어서, 바인더의 중량 평균 분자량에 대해서는, 특별히 설명하지 않는 한, 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의하여 표준 폴리스타이렌 환산의 중량 평균 분자량을 말한다. 그 측정법으로서, 기본적으로 하기 조건 A 또는 조건 B(우선) 방법에 의하여 측정된 값으로 한다. 단, 바인더 폴리머의 종류에 따라서는 적절히 적절한 용리액을 선정하여 이용하면 된다.
- [0095] (조건 A)
- [0096] 칼럼: TOSOH TSKgel Super AWM-H(상품명)를 2개 연결한다.
- [0097] 캐리어: 10mMLiBr/N-메틸피롤리돈
- [0098] 측정 온도: 40℃
- [0099] 캐리어 유량: 1.0mL/min
- [0100] 시료 농도: 0.1질량%
- [0101] 검출기: RI(굴절률) 검출기
- [0102] (조건 B) 우선

- [0103] 칼럼: TOSOH TSKgel Super HZM-H(상품명), TOSOH TSKgel Super HZ4000(상품명), TOSOH TSKgel Super HZ2000(상품명)을 연결한 칼럼을 이용한다.
- [0104] 캐리어: 테트라하이드로퓨란
- [0105] 측정 온도: 40℃
- [0106] 캐리어 유량: 1.0mL/min
- [0107] 시료 농도: 0.1질량%
- [0108] 검출기: RI(굴절률) 검출기
- [0109] 바인더의 고체 전해질 조성물 중의 함유량은, 무기 입자와의 결합성과, 이온 전도성의 양립의 점에서, 고형 성분 100질량%에 있어서, 0.01질량% 이상이 바람직하고, 0.1질량% 이상이 보다 바람직하며, 1질량% 이상이 더 바람직하다. 상한으로서는, 전지 특성의 관점에서, 20질량% 이하가 바람직하고, 10질량% 이하가 보다 바람직하며, 5질량% 이하가 더 바람직하다.
- [0110] 본 발명의 고체 전해질 조성물에 있어서, (B) 바인더의 질량에 대한, 황화물계 무기 고체 전해질 (A)와 활물질의 합계 질량(총량)의 질량비[(황화물계 무기 고체 전해질의 질량+활물질의 질량)/((B) 바인더의 질량)]는, 1,000~1의 범위가 바람직하다. 이 비율은 500~2가 보다 바람직하며, 100~10이 더 바람직하다.
- [0111] <(C) 분산매>
- [0112] 본 발명의 고체 전해질 조성물이 함유하는 분산매는, 본 발명의 고체 전해질 조성물에 포함되는 각 성분을 분산시키는 것이면 되고, 예를 들면 각종 유기 용매를 들 수 있다. 분산매로서 사용할 수 있는 유기 용매로서는, 알콜 화합물 용매, 에터 화합물 용매, 아마이드 화합물 용매, 아미노 화합물 용매, 케톤 화합물 용매, 방향족 화합물 용매, 지방족 화합물 용매, 나이트릴기 화합물 용매, 에스터 화합물 용매 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 탄화 수소 화합물 용매(방향족 화합물 용매 및 지방족 화합물 용매), 에스터 화합물 용매, 에터 화합물 용매 또는 케톤 화합물 용매가 바람직하다.
- [0113] 알콜 화합물 용매로서는, 예를 들면 메틸알코올, 에틸알코올, 1-프로필알코올, 2-프로필알코올, 2-부탄올, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 1,6-헥세인다이올, 사이클로헥세인다이올, 1,3-부테인다이올, 1,4-부테인다이올을 들 수 있다.
- [0114] 에터 화합물 용매로서는, 알킬렌글라이콜(트라이에틸렌글라이콜 등), 알킬렌글라이콜모노알킬에터(에틸렌글라이콜모노메틸에터 등), 알킬렌글라이콜다이알킬에터(에틸렌글라이콜다이메틸에터 등), 다이알킬에터(다이아이소프로필에터, 다이부틸에터 등), 환상 에터(테트라하이드로퓨란, 다이옥세인(1,2-, 1,3- 및 1,4-의 각 이성체를 포함함) 등)를 들 수 있다.
- [0115] 아마이드 화합물 용매로서는, 예를 들면 N,N-다이메틸폼아마이드, N-메틸-2-피롤리돈, 2-피롤리딘온, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리딘온, ε-카프로락탐, 폼아마이드, N-메틸폼아마이드, 아세트아마이드, N-메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, N-메틸프로페인아마이드, 헥사메틸포스포릭 트리아마이드 등을 들 수 있다.
- [0116] 아미노 화합물 용매로서는, 예를 들면 트라이에틸아민, 다이아이소프로필에틸아민, 트라이부틸아민 등을 들 수 있다.
- [0117] 케톤 화합물 용매로서는, 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아이소부틸케톤, 사이클로펜탄온, 사이클로헥산온, 사이클로헥탄온, 다이프로필케톤, 다이부틸케톤, 다이아이소프로필케톤, 다이아이소부틸케톤, 아이소부틸프로필케톤, sec-부틸프로필케톤, 펜틸프로필케톤, 부틸프로필케톤 등을 들 수 있다.
- [0118] 방향족 화합물 용매로서는, 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등을 들 수 있다.
- [0119] 지방족 화합물 용매로서는, 예를 들면 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인, 사이클로헥세인, 사이클로옥테인, 파라핀, 가솔린, 나프타, 등유, 경유 등을 들 수 있다.
- [0120] 나이트릴 화합물 용매로서는, 예를 들면 아세트나이트릴, 프로필로나이트릴, 아이소부티로나이트릴 등을 들 수 있다.
- [0121] 에스터 화합물 용매로서는, 예를 들면 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 아세트산 프로필, 부티르산 프로필, 부티

르산 아이소프로필, 뷰티르산 뷰틸, 뷰티르산 아이소뷰틸, 펜탄산 뷰틸, 아이소뷰티르산 에틸, 아이소뷰티르산 프로필, 아이소뷰티르산 아이소프로필, 아이소뷰티르산 아이소뷰틸, 피발산 프로필, 피발산 아이소프로필, 피발산 뷰틸, 피발산 아이소뷰틸 등을 들 수 있다.

- [0122] 분산매가 되는 화합물의 총 탄소수(간단히 탄소수라고 함)는 특별히 한정되지 않는다. 분산매는, 바람직하게는 탄소수 7~14의 화합물이며, 보다 바람직하게는 탄소수 7~10의 화합물이다. 이와 같은 탄소수를 갖는 화합물로서는, 상기에 예시한 각 화합물로부터 해당하는 탄소수를 갖는 것을 들 수 있다.
- [0123] 분산매는, 탄화 수소기를 갖는 것이 바람직하고, 이 탄화 수소기가 분기 구조 또는 환상 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다. 탄화 수소기로서는, 탄소 원자와 수소 원자로 형성되는 기이면 되고, (사이클로)알킬기, (사이클로)알켄일기, (사이클로)알카인일기 등을 들 수 있다.
- [0124] 고체 전해질 조성물에 함유되는 분산매 (C)는, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 되며, 2종 이상인 것이 바람직하다.
- [0125] 본 발명의 고체 전해질 조성물이 2종 이상의 분산매를 함유하는 경우, 탄화 수소 화합물 용매, 에스터 화합물 용매, 에터 화합물 용매 및 케톤 화합물 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2종 이상의 분산매가 바람직하고, 상기 군으로부터 적어도 1종의 탄화 수소 화합물 용매를 포함하는 2종 이상의 분산매(탄화 수소 화합물 용매가 2종 이상이어도 됨)가 보다 바람직하다.
- [0126] 본 발명의 고체 전해질 조성물은 분산매를 함유한다. 이로 인하여, 분산매 (C) 중의 용존 산소 및 물이 고체 전해질 조성물에 함유되게 된다.
- [0127] 본 발명의 고체 전해질 조성물 중의 용존 산소량 및 수분 함유량을 상기 범위로 설정하기 쉬운 점에서, 용존 산소량 및 수분 함유량을 사전에 설정 또는 조정할 분산매를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0128] 분산매의 용존 산소량(2종 이상의 분산매를 이용하는 경우, 합계 용존 산소량)은, 100ppm 이하가 바람직하고, 50ppm 이하가 보다 바람직하며, 20ppm 이하가 더 바람직하고, 1ppm 이하가 특히 바람직하다. 분산매의 용존 산소량은, 후술하는 실시예로 설명하는 방법으로 측정할 수 있다. 분산매의 용존 산소량은, 벤조페논케틸을 이용하여 증류하는 방법, 감압하면서 초음파를 조사하는 방법, 불활성 가스로 치환(버블링, 퍼지)하는 방법, 탈기 처리(예를 들면, 디게서(degasser: 탈기 장치)를 이용하는 방법, 동결 탈기법), Na-K 합금으로 증류하는 방법 등의 공지의 방법으로, 조정할 수 있다. 불활성 가스로 치환하는 방법에 이용되는 불활성 가스로서는, 공지의 것을 이용할 수 있으며, 예를 들면 헬륨 가스, 네온 가스, 아르곤 가스, 질소 가스 등을 들 수 있다. 이들 불활성 가스는 건조 가스인 것이 보다 바람직하다. 상기 용존 산소량을 조정하는 방법 중에서도, 불활성 가스로 치환하는 방법 또는 탈기 처리가 바람직하다. 탈기 처리된 분산매는, 시판품을 구입할 수도 있다. 예를 들면, 각종 유기 합성용 탈산소 용매(와코 준야쿠 고교사제 등)를 들 수 있다.
- [0129] 분산매의 수분 함유량은, 100ppm 이하가 바람직하고, 50ppm 이하가 보다 바람직하며, 20ppm 이하가 더 바람직하고, 1ppm 이하가 가장 바람직하다.
- [0130] 분산매의 고체 전해질 조성물 중의 함유량은, 특별히 제한되지 않으며, 20~80질량%가 바람직하고, 30~70질량%가 보다 바람직하며, 40~60질량%가 특히 바람직하다.
- [0131] 분산매가 탄화 수소 화합물 용매를 포함하는 2종 이상인 경우, 분산매 중의 탄화 수소 화합물 용매의 함유율은, 20~100질량%가 바람직하고, 50~95질량%가 보다 바람직하다.
- [0132] <(D) 활물질>
- [0133] 본 발명의 고체 전해질 조성물은, 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속 원소의 이온의 삽입 방출이 가능한 활물질 (D)를 함유해도 된다.
- [0134] 활물질로서는, 정극 활물질 및 부극 활물질을 들 수 있으며, 정극 활물질인 금속 산화물(바람직하게는 천이 금속 산화물), 또는 부극 활물질인 금속 산화물 혹은 Sn, Si, Al 및 In 등의 리튬과 합금 형성 가능한 금속이 바람직하다.
- [0135] 본 발명에 있어서, 활물질(정극 활물질 또는 부극 활물질)을 함유하는 고체 전해질 조성물을, 전극용 조성물(정극용 조성물 또는 부극용 조성물)이라고 하는 경우가 있다.
- [0136] (정극 활물질)

- [0137] 본 발명의 고체 전해질 조성물이 함유해도 되는 정극 활물질은, 가역적으로 리튬 이온을 삽입 및 방출할 수 있는 것이 바람직하다. 그 재료는, 상기 특성을 갖는 것이면, 특별히 제한은 없으며, 천이 금속 산화물, 또는 유기물, 황 등의 Li와 복합화할 수 있는 원소나 황과 금속의 복합물 등이어도 된다.
- [0138] 그 중에서도, 정극 활물질로서는, 천이 금속 산화물을 이용하는 것이 바람직하고, 천이 금속 원소  $M^a$  (Co, Ni, Fe, Mn, Cu 및 V로부터 선택되는 1종 이상의 원소)를 갖는 천이 금속 산화물이 보다 바람직하다. 또, 이 천이 금속 산화물에 원소 Mb(리튬 이외의 금속 주기율표의 제1(IIa)족의 원소, 제2(IIa)족의 원소, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P 또는 B 등의 원소)를 혼합해도 된다. 혼합량으로서는, 천이 금속 원소  $M^a$ 의 양(100mol%)에 대하여 0~30mol%가 바람직하다. Li/ $M^a$ 의 몰비가 0.3~2.2가 되도록 혼합하여 합성된 것이, 보다 바람직하다.
- [0139] 천이 금속 산화물의 구체예로서는, (MA) 층상 암염형 구조를 갖는 천이 금속 산화물, (MB) 스피넬형 구조를 갖는 천이 금속 산화물, (MC) 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물, (MD) 리튬 함유 천이 금속 할로젠화 인산 화합물 및 (ME) 리튬 함유 천이 금속 규산 화합물 등을 들 수 있다.
- [0140] (MA) 층상 암염형 구조를 갖는 천이 금속 산화물의 구체예로서,  $LiCoO_2$ (코발트산 리튬[LCO]),  $LiNi_2O_2$ (니켈산 리튬),  $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$ (니켈코발트알루미늄산 리튬[NCA]),  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (니켈망가니즈코발트산 리튬[NMC]) 및  $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ (망가니즈니켈산 리튬)를 들 수 있다.
- [0141] (MB) 스피넬형 구조를 갖는 천이 금속 산화물의 구체예로서,  $LiMn_2O_4$ (LMO),  $LiCoMnO_4$ ,  $Li_2FeMn_3O_8$ ,  $Li_2CuMn_3O_8$ ,  $Li_2CrMn_3O_8$  및  $Li_2NiMn_3O_8$ 을 들 수 있다.
- [0142] (MC) 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물로서는, 예를 들면  $LiFePO_4$  및  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  등의 올리빈형 인산 철염,  $LiFeP_2O_7$  등의 파이로인산 철류,  $LiCoPO_4$  등의 인산 코발트류와  $Li_3V_2(PO_4)_3$ (인산 바나듐리튬) 등의 단사정 나시콘형 인산 바나듐염을 들 수 있다.
- [0143] (MD) 리튬 함유 천이 금속 할로젠화 인산 화합물로서는, 예를 들면  $Li_2FePO_4F$  등의 불화 인산 철염,  $Li_2MnPO_4F$  등의 불화 인산 망가니즈염 및  $Li_2CoPO_4F$  등의 불화 인산 코발트류를 들 수 있다.
- [0144] (ME) 리튬 함유 천이 금속 규산 화합물로서는, 예를 들면  $Li_2FeSiO_4$ ,  $Li_2MnSiO_4$  및  $Li_2CoSiO_4$  등을 들 수 있다.
- [0145] 본 발명에서는, (MA) 층상 암염형 구조를 갖는 천이 금속 산화물이 바람직하고, LCO 또는 NMC가 보다 바람직하다.
- [0146] 정극 활물질의 형상은 특별히 제한되지 않지만 입자상이 바람직하다. 정극 활물질의 체적 평균 입자경(구 환산 평균 입자경)은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 0.1~50  $\mu m$ 로 할 수 있다. 정극 활물질을 소정의 입자경으로 할 때에는, 통상의 분쇄기나 분급기를 이용하면 된다. 소성법에 의하여 얻어진 정극 활물질은, 물, 산성 수용액, 알칼리성 수용액, 유기 용제로 세정한 후 사용해도 된다. 정극 활물질 입자의 체적 평균 입자경(구 환산 평균 입자경)은, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 LA-920(상품명, HORIBA사제)을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0147] 상기 정극 활물질은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0148] 정극 활물질층을 형성하는 경우, 정극 활물질층의 단위 면적( $cm^2$ )당 정극 활물질의 질량(mg)(단위 면적당 중량)은 특별히 한정되는 것은 아니다. 설계된 전지 용량에 따라, 적절히 결정할 수 있다.
- [0149] 정극 활물질의, 고체 전해질 조성물 중에 있어서의 함유량은, 특별히 한정되지 않으며, 고품분 100질량%에 있어서, 10~95질량%가 바람직하고, 30~90질량%가 보다 바람직하며, 50~85질량%가 더 바람직하고, 55~80질량%가 특히 바람직하다.
- [0150] (부극 활물질)
- [0151] 본 발명의 고체 전해질 조성물이 함유해도 되는 부극 활물질은, 가역적으로 리튬 이온을 삽입 및 방출할 수 있는 것이 바람직하다. 그 재료는, 상기 특성을 갖는 것이면, 특별히 제한은 없고, 탄소질 재료, 산화 주석 등의 금속 산화물, 산화 규소, 금속 복합 산화물, 리튬 단체 및 리튬 알루미늄 합금 등의 리튬 합금과, Sn, Si, Al

및 In 등의 리튬과 합금 형성 가능한 금속 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 탄소질 재료 또는 금속 복합 산화물이 신뢰성의 점에서 바람직하게 이용된다. 또, 금속 복합 산화물로서는, 리튬을 흡장 및 방출 가능한 것이 바람직하다. 그 재료는, 특별히 제한되지 않지만, 구성 성분으로서 타이타늄 및/또는 리튬을 함유하고 있는 것이, 고전류 밀도 충방전 특성의 관점에서 바람직하다.

[0152] 부극 활물질로서 이용되는 탄소질 재료란, 실질적으로 탄소로 이루어지는 재료이다. 예를 들면, 석유 피치, 아세틸렌 블랙(AB) 등의 카본 블랙, 흑연(천연 흑연, 기상(氣相) 성장 흑연 등의 인조 흑연 등), 및 PAN(폴리아크릴로나이트릴)계의 수지 혹은 폴리피릴알코올 수지 등의 각종 합성 수지를 소성한 탄소질 재료를 들 수 있다. 또한, PAN계 탄소 섬유, 셀룰로스계 탄소 섬유, 피치계 탄소 섬유, 기상 성장 탄소 섬유, 탈수 PVA(폴리비닐알코올)계 탄소 섬유, 리그닌 탄소 섬유, 유리상 탄소 섬유 및 활성 탄소 섬유 등의 각종 탄소 섬유류, 메소페이즈 미소(微小) 구체, 그래파이트 위스커와, 평판상의 흑연 등을 들 수도 있다.

[0153] 부극 활물질로서 적용되는 금속 산화물 및 금속 복합 산화물로서는, 특히 비정질 산화물이 바람직하고, 또한 금속 원소와 주기율표 제16족의 원소와의 반응 생성물인 칼코게나이드도 바람직하게 이용된다. 여기에서 말하는 비정질이란, CuK $\alpha$  선을 이용한 X선 회절법으로, 2 $\theta$  값에서 20° ~40° 의 영역에 정점을 갖는 넓은 산란대를 갖는 것을 의미하며, 결정성의 회절선을 가져도 된다.

[0154] 상기 비정질 산화물 및 칼코게나이드로 이루어지는 화합물군 중에서도, 반금속 원소의 비정질 산화물 및 칼코게나이드가 보다 바람직하며, 주기율표 제13(IIIB)족~15(VB)족의 원소, Al, Ga, Si, Sn, Ge, Pb, Sb 및 Bi의 1종 단독 혹은 이들 중 2종 이상의 조합으로 이루어지는 산화물과, 칼코게나이드가 특히 바람직하다. 바람직한 비정질 산화물 및 칼코게나이드의 구체예로서는, 예를 들면 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO, GeO, SnO, SnO<sub>2</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SnSiO<sub>3</sub>, GeS, SnS, SnS<sub>2</sub>, PbS, PbS<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 및 SnSiS<sub>3</sub>을 바람직하게 들 수 있다. 또, 이들은 산화 리튬과의 복합 산화물, 예를 들면 Li<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>여도 된다.

[0155] 부극 활물질은 타이타늄 원자를 함유하는 것도 바람직하다. 보다 구체적으로는 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(타이타늄산 리튬[LT0])가 리튬 이온의 흡장 방출 시의 체적 변동이 작은 점에서 급속 충방전 특성이 우수하고, 전극의 열화가 억제되어 리튬 이온 이차 전지의 수명 향상이 가능해지는 점에서 바람직하다.

[0156] 본 발명에 있어서는, Si계의 부극을 적용하는 경우도 또 바람직하다. 일반적으로 Si 부극은, 탄소 부극(흑연 및 아세틸렌 블랙 등)에 비하여, 보다 많은 Li 이온을 흡장할 수 있다. 즉, 단위 질량당 Li 이온의 흡장량이 증가한다. 이로 인하여, 전지 용량을 크게 할 수 있다. 그 결과, 배터리 구동 시간을 길게 할 수 있다는 이점이 있다.

[0157] 부극 활물질의 형상은 특별히 제한되지 않지만 입자상이 바람직하다. 부극 활물질의 평균 입자경은, 0.1~60 $\mu$ m가 바람직하다. 소정의 입자경으로 할 때에는, 통상의 분쇄기나 분급기가 이용된다. 예를 들면, 막자사발, 볼 밀, 샌드 밀, 진동 볼 밀, 위성 볼 밀, 유성 볼 밀 및 선회 기류형 제트밀이나 체 등이 적합하게 이용된다. 분쇄 시에는 물, 혹은 메탄올 등의 유기 용매를 공존시킨 습식 분쇄도 적절히 행할 수 있다. 원하는 입자경으로 하기 위해서는 분급을 행하는 것이 바람직하다. 분급 방법으로서 특별히 한정은 없고, 체, 풍력 분급기 등을 적절히 이용할 수 있다. 분급은 건식 및 습식 모두 이용할 수 있다. 부극 활물질 입자의 평균 입자경은, 상술한 정극 활물질의 체적 평균 입자경의 측정 방법과 동일한 방법에 의하여 측정할 수 있다.

[0158] 상기 소성법에 의하여 얻어진 화합물의 화학식은, 측정 방법으로서 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 분광 분석법, 간편법으로서, 소성 전후의 분체의 질량차로부터 산출할 수 있다.

[0159] 상기 부극 활물질은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0160] 부극 활물질층을 형성하는 경우, 부극 활물질층의 단위 면적(cm<sup>2</sup>)당 부극 활물질의 질량(mg)(단위 면적당 중량)은 특별히 한정되는 것은 아니다. 설계된 전지 용량에 따라, 적절히 결정할 수 있다.

[0161] 부극 활물질의, 고체 전해질 조성물 중에 있어서의 함유량은, 특별히 한정되지 않으며, 고형분 100질량%에 있어서, 10~80질량%인 것이 바람직하고, 20~80질량%가 보다 바람직하다.

[0162] 정극 활물질 및 부극 활물질의 표면은 다른 금속 산화물로 표면 피복되어 있어도 된다. 표면 피복제로서는 Ti, Nb, Ta, W, Zr, Al, Si 또는 Li를 함유하는 금속 산화물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 타이타늄산 스피넬, 탄탈럼계 산화물, 나이오븀계 산화물, 나이오븀산 리튬계 화합물 등을 들 수 있으며, 구체적으로는, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>,

$\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  등을 들 수 있다.

[0163] 또, 정극 활물질 또는 부극 활물질을 포함하는 전극 표면은 황 또는 인으로 표면 처리되어 있어도 된다.

[0164] 또한, 정극 활물질 또는 부극 활물질의 입자 표면은, 상기 표면 피복의 전후에 있어서 활성광선 또는 활성 기체 (플라즈마 등)에 의하여 표면 처리가 실시되어 있어도 된다.

[0165] <분산제>

[0166] 본 발명의 고체 전해질 조성물은 분산제를 함유해도 된다. 분산제를 첨가함으로써 전극 활물질 및 무기 고체 전해질 중 어느 하나의 함유량이 많은 경우에 있어서도, 입자경이 미세하게 표면적이 증대하는 경우에 있어서도, 그 응집을 억제하여, 균일한 활물질층 및 고체 전해질층을 형성할 수 있다. 분산제로서는, 전고체 이차 전지에 통상 사용되는 것을 적절히 선정하여 이용할 수 있다. 일반적으로는 입자 흡착과 입체 반발 및/또는 정전 반발을 의도한 화합물이 적합하게 사용된다.

[0167] <리튬염>

[0168] 본 발명의 고체 전해질 조성물은, 리튬염을 함유해도 된다.

[0169] 리튬염으로서는, 특별히 제한은 없고, 예를 들면 일본 공개특허공보 2015-088486호의 단락 0082~0085에 기재된 리튬염이 바람직하다.

[0170] 리튬염의 함유량은, 무기 고체 전해질 100질량부에 대하여 0질량부 이상이 바람직하고, 5질량부 이상이 보다 바람직하다. 상한으로서는, 50질량부 이하가 바람직하고, 20질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0171] <이온 액체>

[0172] 본 발명의 고체 전해질 조성물은, 고체 전해질 함유 시트 내지 전고체 이차 전지를 구성하는 각 층의 이온 전도성을 보다 향상시키기 위하여, 이온 액체를 함유해도 된다. 이온 액체로서는, 특별히 한정되지 않지만, 이온 전도성을 효과적으로 향상시키는 관점에서, 상술한 리튬염을 용해시키는 것이 바람직하다. 예를 들면, 하기의 양이온과, 음이온의 조합으로 이루어지는 화합물을 들 수 있다.

[0173] (i) 양이온

[0174] 양이온으로서는, 이미다졸류 양이온, 피리디늄 양이온, 피페리디늄 양이온, 피롤리디늄 양이온, 모폴리늄 양이온, 포스포늄 양이온 및 제4급 암모늄 양이온 등을 들 수 있다. 단, 이들 양이온은 이하의 치환기를 갖는다.

[0175] 양이온으로서는, 이들 양이온을 1종 단독으로 이용해도 되고, 2 이상 조합하여 이용할 수도 있다.

[0176] 바람직하게는, 4급 암모늄 양이온, 피페리디늄 양이온 또는 피롤리디늄 양이온이다.

[0177] 상기 양이온이 갖는 치환기로서는, 알킬기(탄소수 1~8의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 알킬기가 보다 바람직함), 하이드록시알킬기(탄소수 1~3의 하이드록시알킬기가 바람직함), 알킬옥시알킬기(탄소수 2~8의 알킬옥시알킬기가 바람직하고, 탄소수 2~4의 알킬옥시알킬기가 보다 바람직함), 에터기, 알릴기, 아미노알킬기(탄소수 1~8의 아미노알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 아미노알킬기가 바람직함), 아릴기(탄소수 6~12의 아릴기가 바람직하고, 탄소수 6~8의 아릴기가 보다 바람직함)를 들 수 있다. 상기 치환기는 양이온 부위를 함유하는 형태로 환상 구조를 형성하고 있어도 된다. 치환기는 상기 분산매에서 기재한 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 또한, 상기 에터기는, 다른 치환기와 조합되어 이용된다. 이와 같은 치환기로서, 알킬옥시기, 아릴옥시기 등을 들 수 있다.

[0178] (ii) 음이온

[0179] 음이온으로서는, 염화물 이온, 브로민 화물 이온, 아이오딘 화물 이온, 사불화 붕소 이온, 질산 이온, 다이사이아나미드 이온, 아세트산 이온, 사염화 철 이온, 비스(트라이플루오로메테인설폰일)이미드 이온, 비스(플루오로설폰일)이미드 이온, 비스(피플루오로부틸메테인설폰일)이미드 이온, 알릴설포네이트 이온, 헥사플루오로인산 이온 및 트라이플루오로메테인설포네이트 이온 등을 들 수 있다.

[0180] 음이온으로서는, 이들 음이온을 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상 조합하여 이용할 수도 있다.

[0181] 바람직하게는, 사불화 붕소 이온, 비스(트라이플루오로메테인설폰일)이미드 이온, 비스(플루오로설폰일)이미드

이온 또는 헥사플루오로인산 이온, 다이사이아나미드이온 및 알릴설포네이트 이온이며, 더 바람직하게는 비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드이온 또는 비스(플루오로설포닐)이미드이온 및 알릴설포네이트 이온이다.

[0182] 상기의 이온 액체로서는, 예를 들면 1-알릴-3-에틸이미다졸륨 브로마이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 브로마이드, 1-(2-하이드록시에틸)-3-메틸이미다졸륨 브로마이드, 1-(2-메톡시에틸)-3-메틸이미다졸륨 브로마이드, 1-옥틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, N,N-다이에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄테트라플루오로보레이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(플루오로설포닐)이미드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨다이사이아나미드, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드, 트라이메틸부틸암모늄비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드, N,N-다이에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드(DEME), N-프로필-N-메틸피롤리디늄비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드(PMP), N-(2-메톡시에틸)-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄비스(플루오로설포닐)이미드, (2-아크틸로일 에틸)트라이메틸암모늄비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드, 1-에틸-1-메틸피롤리디늄아릴설포네이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨알릴설포네이트 및 염화 트라이헥실테트라데실포스포늄을 들 수 있다.

[0183] 이온 액체의 무기 고체 전해질 중의 함유량은, 고형분 100질량부에 대하여, 0질량부 이상이 바람직하고, 1질량부 이상이 보다 바람직하며, 2질량부 이상이 가장 바람직하다. 상한으로서는, 50질량부 이하가 바람직하고, 20질량부 이하가 보다 바람직하며, 10질량부 이하가 특히 바람직하다.

[0184] 리튬염과 이온 액체의 질량비는, 리튬염:이온 액체=1:20~20:1이 바람직하고, 1:10~10:1이 보다 바람직하며, 1:7~2:1이 가장 바람직하다.

[0185] <(E) 도전 조제>

[0186] 본 발명의 고체 전해질 조성물은, 도전 조제를 함유해도 된다. 도전 조제로서는, 특별히 제한은 없고, 일반적인 도전 조제로서 알려져 있는 것을 이용할 수 있다. 예를 들면, 전자 전도성 재료인, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연류, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 퍼니스 블랙 등의 카본 블랙류, 니들 코크스 등의 무정형 탄소, 기상 성장 탄소 섬유 혹은 카본 나노 튜브 등의 탄소 섬유류, 그래핀 혹은 풀러렌 등의 탄소질 재료여도 되고, 구리, 니켈 등의 금속 분말, 금속 섬유여도 되며, 폴리알릴린, 폴리피롤, 폴리싸이오펜, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌 유도체 등 도전성 고분자를 이용해도 된다. 또 이들 중 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 이용해도 된다.

[0187] 본 발명에 있어서, 활물질과 도전 조제를 병용하는 경우, 상기의 도전 조제 중, 전지를 충방전했을 때에 주기율 표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 삽입과 방출이 일어나지 않고, 활물질로서 기능하지 않는 것을 도전 조제로 한다. 따라서, 도전 조제 중에서도, 전지를 충방전했을 때에 활물질층 중에 있어서 활물질로서 기능할 수 있는 것은, 도전 조제가 아닌 활물질로 분류한다. 전지를 충방전했을 때에 활물질로서 기능하는지의 여부는, 일의적이 아닌, 활물질과의 조합에 의하여 결정된다.

[0188] 도전 조제의 고체 전해질 조성물 중의 함유량은, 고형분 100질량부에 대하여, 0~5질량%가 바람직하고, 0.5~3질량%가 보다 바람직하다.

[0189] <(F) 탈산소제>

[0190] 본 발명의 고체 전해질 조성물은, (F) 탈산소제를 함유하는 것이, 경시에 의한 용존 산소량의 증대를 방지할 수 있으며, 높은 이온 전도성을 보다 장기에 걸쳐 유지할 수 있는 점에서, 바람직하다.

[0191] 탈산소제로서는, 산소를 물리적으로 흡착하거나 또는 화학 반응에 의하여 소비하는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 아다이싸이온산 나트륨, 철분, 활성탄, 및 이들 혼합물을 들 수 있다. 이들 탈산소제로서는, 시판품을 이용할 수도 있으며, 예를 들면 모두 상품명으로서, 에이저리스(미쓰비시 가스 가가쿠사제), 웰팩(다이세이사제), 에버 프레스(도리시게 산교사제), 옥시터(우에노 세이야쿠사제), 키피트(도렌시사제), 케프론(케프론사제), 산소 컷(아이리스·파인 프로덕츠사제), 산소리스(하쿠요사제), 세쿨(닛소 파인사제), 타모츠(오에 가가쿠 고교사제), 바이타론(도키와 산교사제), 모듈란(닛폰 가야쿠 푸드 테크노사제), 윈더 킵(파우더텍 사제), 선도 유지제 C(롯데 인쇄사제) 등을 들 수 있다.

[0192] 고체 전해질 조성물이 탈산소제를 함유하는 양태는, 특별히 한정되지 않으며, 고체 전해질 조성물 중에 균일하게 분산(함유)하는 양태에 더하여, 고체 전해질 조성물 중에 국소적으로 존재(산재)하고 있는 양태도 포함한다.

[0193] 본 발명에 있어서는, 고체 전해질 조성물에 함유하는 탈산소제는, 고체 전해질 조성물을 사용할 때에 제거되어,

건조나 도포에 사용되는 것이 바람직하다.

- [0194] 탈산소제의 고체 전해질 조성물 중의 함유량은, 고형분 100질량부에 대하여, 0~20질량%가 바람직하고, 0~5질량%가 보다 바람직하다.
- [0195] <고체 전해질 조성물의 조제>
- [0196] 본 발명의 고체 전해질 조성물은, 황화물계 무기 고체 전해질 (A) 및 바인더 (B), 본 발명의 작용 효과를 저해하지 않는 범위에서 다른 성분을, 분산매 (C)의 존재하에서, 각종 혼합기를 이용하여 혼합함으로써, 조제할 수 있다. 바람직하게는, 황화물계 무기 고체 전해질 (A), 바인더 (B), 목적에 따라 다른 성분을 분산매 (C)에 분산시켜, 슬러리화함으로써 조제할 수 있다.
- [0197] 슬러리화는, 각종 혼합기를 이용하여, 황화물계 무기 고체 전해질 (A)와, 바인더 (B)와, 분산매 (C)와, 목적에 따라 다른 성분을 혼합함으로써 행할 수 있다. 혼합기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 볼 밀, 비즈 밀, 플래네티리 믹서, 블레이드 믹서, 롤 밀, 니더 및 디스크 밀을 들 수 있다. 혼합 조건은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 볼 밀을 이용한 경우, 150~700rpm(rotation per minute)으로 1~24시간 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0198] 바인더 (B)는, 황화물계 무기 고체 전해질 (A)와 분산매 (C)의 혼합 시에 혼합해도 되고, 별도 혼합해도 된다. 또, 활물질 (D), 분산제 등의 성분을 함유하는 고체 전해질 조성물을 조제하는 경우에는, 황화물계 무기 고체 전해질 (A)와 분산매 (C)의 혼합 시에 혼합해도 되고, 별도 첨가 및 혼합해도 된다.
- [0199] 상기와 같이 하여 조제한 고체 전해질 조성물이, 상술한 용존 산소량을 충족시키고 있는 경우에는, 용존 산소량을 조정할 필요는 없다.
- [0200] 고체 전해질 조성물의 조제 방법에 있어서는, 통상, 용존 산소량을 조정한다. 용존 산소량을 조정하는 방법은, 특별히 한정되지 않으며, 황화물계 고체 전해질 (A)와 분산매 (C)의 혼합물로부터 용존 산소를 제거하는 방법, 이용하는 성분으로서 사전에 용존 산소량을 저감시킨 성분(통상 분산제)을 이용하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0201] 용존 산소량이 상기 범위에 있는 고체 전해질 조성물을 조제하는 바람직한 방법(혼합물로부터 용존 산소를 제거하는 방법)으로서, 황화물계 고체 전해질 (A)와 분산매 (C)를 혼합하는 공정과, 얻어진 혼합물 중의 용존 산소량을 20ppm 이하로 탈산소화하는 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다.
- [0202] 이 방법에 있어서, 혼합하는 공정은, 상술한 슬러리화와 동일하게 하여 행할 수 있다. 이어서, 얻어진 혼합물에 대하여 탈산소화한다. 혼합물의 탈산소화는, 혼합물의 용존 산소를 제거할 수 있는 수단이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 감압하면서 초음파를 조사하는 방법, 불활성 가스로 치환(버블링, 퍼지)하는 방법, 탈기 처리(예를 들면, 디개서(탈기 장치)를 이용하는 방법, 동결 탈기법) 등을 들 수 있으며, 불활성 가스로 치환하는 방법, 탈기 처리가 바람직하고, 불활성 가스로 치환하는 방법이 보다 바람직하다. 불활성 가스로 치환하는 방법에 이용되는 불활성 가스로서는, 공지의 것을 이용할 수 있으며, 예를 들면, 헬륨 가스, 네온 가스, 아르곤 가스, 질소 가스 등을 들 수 있다. 이들 불활성 가스는 건조 가스인 것이 보다 바람직하다. 상기의 각 탈산소화는, 공지의 방법을 채용할 수 있으며, 그 조건 등도 용존 산소량을 저감시킬 수 있는 한 적절한 조건으로 설정된다. 또한, 탈산소화한 혼합물을 재차 혼합하는 공정에 첨부할 수도 있다. 이와 같이 하여, 혼합물 중의 용존 산소 가스를 제거하여, 용존 산소량이 20ppm 이하인 고체 전해질 조성물을 조제할 수 있다.
- [0203] 이 방법에 있어서, 바인더 (B)는, 상기 혼합하는 공정에서 황화물계 무기 고체 전해질 (A)와 함께 혼합되어도 되고, 또 황화물계 무기 고체 전해질 (A)와는 별도로, 탈산소화하는 공정의 전 또는 후에 혼합되어도 된다.
- [0204] 용존 산소량이 상기 범위에 있는 고체 전해질 조성물을 조제하는 다른 바람직한 방법(미리 용존 산소량을 저감시킨 성분을 이용하는 방법)으로서, 황화물계 무기 고체 전해질 (A)와 용존 산소량이 1ppm 이하로 탈기된 분산매 (C1)을 불활성 가스 분위기하에서 혼합하는 공정 포함하는 방법을 들 수 있다.
- [0205] 용존 산소량이 1ppm 이하로 탈기된 분산매 (C1)로서는, 상술한 (C) 분산매에서 설명한 각 조정법에 의하여 용존 산소량을 1ppm까지 저감시킨 분산매, 또는 각종 유기 합성용 탈산소 용매를 이용할 수 있다. 이 분산매 (C1)은, 탈수 처리 또는 건조 처리되어, 상기 범위의 수분 함유량을 갖는 것이 바람직하다.
- [0206] 이 방법에 있어서는, 황화물계 무기 고체 전해질 (A)와 분산매 (C1)의 혼합은, 불활성 가스 분위기하(통상, 저산소 농도 분위기하, 나아가서는 저습도 분위기하)에서 행한다. 그 외의 혼합 조건 등은, 특별히 한정되지 않으며, 혼합기를 이용하여 상기 조건을 선택할 수 있다. 또, 바인더 (B)는, 상술한 바와 같이, 황화물계 무기 고체

전해질 (A)와 함께 혼합되어도 되고, 별도 혼합되어도 된다. 이로써, 조제중에 산소 가스의 침입을 방지하여, 용존 산소량이 20ppm 이하인 고체 전해질 조성물을 조제할 수 있다.

- [0207] 용존 산소량이 상기 범위에 있는 고체 전해질 조성물을 조제하는 또 다른 바람직한 방법으로서, 사전에 용존 산소량을 저감시킨 성분을 이용하여 조제한 혼합물로부터 용존 산소를 제거하는 방법을 들 수 있다. 이 방법에 있어서는, 상술한 바람직한 방법을 조합하여 행할 수 있다.
- [0208] <고체 전해질 조성물 키트>
- [0209] 본 발명의 고체 전해질 조성물 키트는, 상술한 본 발명의 고체 전해질 조성물(제1제)과, 탈산소제 (F)(제2제)를 조합하여 이루어지는 키트이다. 본 발명의 고체 전해질 조성물 키트에 있어서의 탈산소제 (F)는, 본 발명의 고체 전해질 조성물 중에 함유되지 않고, 별도 독립한 약제(제2제) 내지 성분으로서, 키트를 구성한다. 이 탈산소제 (F)는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 액상, 시트상, 분말상, 과립상 등의 형태로 할 수 있고, 분말상 또는 과립상인 경우, 산소 투과성의 필름이나 외장재에 수납된 형태로 할 수도 있다.
- [0210] 본 발명의 고체 전해질 조성물 키트는, 후술하는 고체 전해질 조성물의 보존 방법에 적합하게 이용된다. 따라서, 이 키트는, 고체 전해질 조성물을 보존하는 밀폐 용기 등을 포함하고 있어도 된다.
- [0211] 이 키트의 사용 방법은, 후술하는 고체 전해질 조성물의 보존 방법에 있어서 설명한다.
- [0212] <고체 전해질 조성물의 보존 방법>
- [0213] 고체 전해질 조성물은, 통상, 수분을 저감시킨 환경하(예를 들면, 건조 공기하)에서 조제 또는 보존된다. 이에 대하여, 본 발명의 고체 전해질 조성물의 보존 방법은, 본 발명의 고체 전해질 조성물에 있어서의 용존 산소량을 적어도 20ppm 이하로 유지하거나, 또는 용존 산소량을 저감시키면서, 고체 전해질 조성물을 보존한다. 본 발명의 고체 전해질 조성물의 보존 방법에 의하여, 본 발명의 고체 전해질 조성물이 나타내는 높은 이온 전도성을 저하시키지 않고, 장기에 걸쳐 유지할 수 있다.
- [0214] 고체 전해질 조성물의 보존 방법으로서, 특별히 한정되지 않으며, 하기 방법을 들 수 있다.
- [0215] (방법 1) 본 발명의 고체 전해질 조성물을, 밀폐 환경에 있어서 불활성 가스 분위기하에서 보존하는 방법
- [0216] (방법 2) 본 발명의 고체 전해질 조성물에 탈산소제 (F)를 함침하여 보존하는 방법
- [0217] (방법 3) 본 발명의 고체 전해질 조성물을 탈산소제 (F)와 함께 밀폐 환경하에서 보존하는 방법
- [0218] (방법 4) 상기 (1)~(3) 중 2개 이상을 조합하는 방법
- [0219] 상기 방법 1에 이용하는 고체 전해질 조성물은, 본 발명의 고체 전해질 조성물(용존 산소량이 20ppm 이하인 고체 전해질 조성물, 탈산소제 (F)를 함유하는, 본 발명의 고체 전해질 조성물)이다. 단, 밀폐 환경에 고체 전해질 조성물 중의 용존 산소가 방출되어, 고체 전해질 조성물과 밀폐 환경 중의 산소 농도(함유량)가 평형에 이른다. 따라서, 상기 방법 1에 이용하는 고체 전해질 조성물로서는, 밀폐 환경의 용량에 따라서는, 본 발명의 고체 전해질 조성물에 한정되지 않으며, 용존 산소량이 20ppm을 초과하는 고체 전해질 조성물을 이용할 수도 있다. 불활성 가스는, 상술한 불활성 가스로 치환하는 방법에 이용되는 불활성 가스와 동의이며, 바람직한 것도 동일하다.
- [0220] 보존하는 환경은, 밀폐 환경에서 불활성 가스 분위기 중인 것 이외에는 특별히 한정되지 않지만, 저습도 환경(예를 들면 상대 습도: 0.1% 이하) 또는 산소 농도가 20ppm 이하의 환경인 것이 바람직하다. 보존 온도 등은 적절히 설정된다.
- [0221] 상기 방법 2에서는, 본 발명의 고체 전해질 조성물과 탈산소제 (F)를 이용한다. 바람직하게는, 액상의 탈산소제 (F)를 갖는, 본 발명의 고체 전해질 조성물 키트를 이용한다. 탈산소제 (F)를 본 발명의 고체 전해질 조성물에 탈산소제 (F)를 함침하여, 보존한다. 고체 전해질 조성물에 함침하는 탈산소제 (F)의 양은, 용존 산소량, 보존 기간 등에 따라 일의적으로 결정할 수 없으며, 적절히 결정된다. 예를 들면, 본 발명의 고체 전해질 조성물 100 질량부에 대하여 1질량부 이상으로 할 수 있다.
- [0222] 보존하는 환경은, 밀폐 환경 중인 것이 바람직하고, 그 외의 조건은 특별히 한정되지 않지만, 저습도 환경 또는 산소 농도가 20ppm 이하의 환경인 것이 바람직하다. 보존 온도 등은 적절히 설정된다.
- [0223] 상기 방법 3은, 상기 방법 2와는 달리, 본 발명의 고체 전해질 조성물과 탈산소제 (F)를, 독립 성분으로서 밀폐 환경에 공존시킨다. 즉, 방법 3에서는, 본 발명의 고체 전해질 조성물과 탈산소제 (F)가 물리적으로 접한 상태

또는 격리된 상태로, 밀폐 환경하에서 보존된다. 고체 전해질 조성물과 탈산소제 (F)가 물리적으로 접한 상태로 서는, 고체 전해질 조성물의 표면에 탈산소제를 배치한 상태(도장막 상태를 포함하지만, 조성물 중에 함침(삼입)하는 상태를 제외함)를 들 수 있다.

- [0224] 상기 방법 3에서는, 바람직하게는, 본 발명의 고체 전해질 조성물 키트를 이용한다. 본 발명의 고체 전해질 조성물 키트에 포함되는 탈산소제 (F)는, 액상이어도 되고 분말상 등이어도 되며, 고체 전해질 조성물과 탈산소제 (F)의 배치 상태에 따라 적절히 설정된다. 방법 3에 이용하는 고체 전해질 조성물로서는, 밀폐 환경의 용량에 따라서는, 본 발명의 고체 전해질 조성물에 한정되지 않으며, 용존 산소량이 20ppm을 초과하는 고체 전해질 조성물을 이용할 수도 있다.
- [0225] 보존하는 환경은, 밀폐 환경 중이면, 그 외의 조건은 특별히 한정되지 않지만, 저습도 환경 또는 산소 농도가 20ppm 이하의 환경인 것이 바람직하다. 보존 온도 등은 적절히 설정된다.
- [0226] 상기 방법 4에 있어서, 상기 방법 1~3의 조합은, 특별히 한정되지 않으며, 적절히 결정할 수 있다. 예를 들면, 상기 방법 1과 방법 3을 조합할 수 있다.
- [0227] [전고체 이차 전지용 시트]
- [0228] 본 발명의 고체 전해질 함유 시트는, 고체 전해질 조성물로 구성된 층을 갖고, 고체 전해질 함유 시트(특히 고체 전해질 조성물로 구성된 층)의 공극 중에 포함되는 용존 산소량(체적 비율)이 20ppm 이하인 시트이다. 고체 전해질 조성물로 구성된 층은, 황화물계 고체 전해질 (A)와 바인더 (B)와 본 발명의 작용 효과를 해치지 않는 범위에서 적절히 상기 다른 성분을 함유하고 있다. 이 층은, 용존 산소량이 20ppm 이하인 한, 공지의 고체 전해질 조성물로 구성되어 있어도 되지만, 본 발명의 고체 전해질 조성물로 구성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0229] 이 고체 전해질 함유 시트의 공극 중의 용존 산소량(이하, 고체 전해질 함유 시트 중의 용존 산소량이라고 하는 경우가 있음)은 20ppm 이하이다. 공극 중의 용존 산소량이 20ppm 이하이면, 황화물계 고체 전해질에 특유의, 상술한 서서히 진행되는 열화를 억제할 수 있다. 고체 전해질 함유 시트 중의 용존 산소량은, 고체 전해질 함유 시트가 이온 전도성에 대하여 높은 경시 안정성을 나타내는 점에서, 상기 본 발명의 고체 전해질 조성물에 있어서의 용존 산소량과 동일한 용존 산소량인 것이 바람직하다.
- [0230] 본 발명에 있어서, 고체 전해질 함유 시트 중의 용존 산소량은, 고체 전해질 함유 시트의 공극 중에 용존(함유)하고 있는 산소 가스의 양을 나타내고, 구체적으로는, 후술하는 실시예로 설명하는 방법에 의하여 측정된 값으로 한다.
- [0231] 고체 전해질 함유 시트 중의 용존 산소량은, 고체 전해질 조성물과 마찬가지로, 어느 시점에 있어서 측정된 값이어도 되지만, 통상, 고체 전해질 함유 시트의 제작 후에 측정된 값으로 한다.
- [0232] 고체 전해질 함유 시트 중의 용존 산소량을 상기 범위로 설정 또는 조정하는 방법은, 특별히 한정되지 않으며, 고체 전해질 조성물의 조정 방법으로 든 방법을 적절히 채용할 수 있다.
- [0233] 본 발명의 고체 전해질 함유 시트는, 수분 함유량(질량 비율)이, 50ppm 이하인 것이 바람직하고, 20ppm 이하인 것이 보다 바람직하며, 10ppm 이하인 것이 더 바람직하고, 5ppm 이하인 것이 특히 바람직하다. 고체 전해질 함유 시트의 수분 함유량이 적으면, 물에 의한 황화물계 고체 전해질의 열화를 억제할 수 있다. 이로 인하여, 이 고체 전해질 함유 시트는, 높은 이온 전도성을 나타내고, 전고체 이차 전지의 층구성 재료로서 이용함으로써, 전지 성능이 우수한 전고체 이차 전지를 제조할 수 있다.
- [0234] 이 수분 함유량은, 고체 전해질 함유 시트 중에 함유하고 있는 물의 양을 나타내고, 구체적으로는, 후술하는 실시예로 설명하는 방법에 의하여 측정된 값으로 한다.
- [0235] 본 발명의 고체 전해질 함유 시트는, 전고체 이차 전지에 적합하게 이용할 수 있으며, 그 용도에 따라 다양한 양태를 포함한다. 예를 들면, 고체 전해질층에 바람직하게 이용되는 시트(전고체 이차 전지용 고체 전해질 함유 시트라고도 함), 전극 또는 전극과 고체 전해질층의 적층체에 바람직하게 이용되는 시트(전고체 이차 전지용 전극 시트) 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서, 이들 각종 시트를 통틀어 전고체 이차 전지용 시트라고 하는 경우가 있다.
- [0236] 전고체 이차 전지용 시트는, 고체 전해질층 또는 활물질층(전극층)을 갖는 시트이면 되고, 고체 전해질층 또는 활물질층(전극층)이 기재 상에 형성되어 있는 시트여도 되며, 기재를 갖지 않고, 고체 전해질층 또는 활물질층(전극층)으로 형성되어 있는 시트여도 된다. 이후, 기재 상에 고체 전해질층 또는 활물질층(전극층)을 갖는 양

태의 시트를 예로, 상세하게 설명한다.

- [0237] 이 전고체 이차 전지용 시트는, 기재와 고체 전해질층 또는 활물질층을 갖고 있으면, 다른 층을 가져도 되지만, 활물질을 함유하는 것은 후술하는 전고체 이차 전지용 전극 시트로 분류된다. 다른 층으로서, 예를 들면 보호층, 집전체, 코트층(집전체, 고체 전해질층, 활물질층) 등을 들 수 있다.
- [0238] 전고체 이차 전지용 고체 전해질 함유 시트로서, 예를 들면 고체 전해질층과 보호층을 기재 상에, 이 순서로 갖는 시트 및 고체 전해질층 또는 활물질층(전극층)으로 이루어지는 시트(기재를 갖지 않는 시트)를 들 수 있다.
- [0239] 기재로서는, 고체 전해질층 또는 활물질층을 지지할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 하기 집전체로 설명하는 재료, 유기 재료 및 무기 재료 등의 시트체(판상체) 등을 들 수 있다. 유기 재료로서는, 각종 폴리머 등을 들 수 있으며, 구체적으로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 및 셀룰로스 등을 들 수 있다. 무기 재료로서는, 예를 들면 유리 및 세라믹 등을 들 수 있다.
- [0240] 전고체 이차 전지용 시트의 고체 전해질층의 층두께는, 후술하는 본 발명의 전고체 이차 전지에 있어서 설명한 고체 전해질층의 층두께와 동일하다.
- [0241] 이 시트는, 본 발명의 고체 전해질 조성물을 기재 상(다른 층을 개재해도 됨)에 제막(도포 건조)하여, 기재 상에 고체 전해질층을 형성함으로써 얻어진다. 전고체 이차 전지용 시트는, 기재가 고체 전해질층으로부터 박리된 고체 전해질층으로 이루어지는 시트로 해도 된다.
- [0242] 여기에서, 본 발명의 고체 전해질 조성물은, 상기 방법에 의하여 조제할 수 있다.
- [0243] 본 발명의 전고체 이차 전지용 전극 시트(간단히 "전극 시트"라고도 함)는, 본 발명의 전고체 이차 전지의 활물질층을 형성하기 위한 시트로서, 활물질층을 바람직하게는 집전체로서의 금속박 상에 갖는 전극 시트이다. 이 전극 시트는, 통상, 집전체 및 활물질층을 갖는 시트이지만, 집전체, 활물질층 및 고체 전해질층을 이 순서로 갖는 양태와, 집전체, 활물질층, 고체 전해질층 및 활물질층을 이 순서로 갖는 양태도 포함된다.
- [0244] 전극 시트를 구성하는 각 층의 층두께는, 후술하는 본 발명의 전고체 이차 전지에 있어서 설명한 각 층의 층두께와 동일하다.
- [0245] 전극 시트는, 본 발명의, 활물질을 함유하는 고체 전해질 조성물을 금속박 상에 제막(도포 건조)하고, 금속박 상에 활물질층을 형성함으로써 얻어진다. 활물질을 함유하는 고체 전해질 조성물을 조제하는 방법은, 활물질을 이용하는 것 이외에는, 상기 고체 전해질 조성물을 조제하는 방법과 동일하다.
- [0246] 본 발명의 고체 전해질 함유 시트의 제작 방법에 대해서는, 본 발명의 전고체 이차 전지의 제조 방법과 아울러 후술한다.
- [0247] <고체 전해질 함유 시트 키트>
- [0248] 본 발명의 고체 전해질 함유 시트 키트는, 상술한 본 발명의 고체 전해질 함유 시트와, 탈산소제 (F)를 조합하여 이루어지는 키트이다. 본 발명의 고체 전해질 함유 시트 키트에 있어서의 탈산소제 (F)는, 본 발명의 고체 전해질 조성물 중에 함유되지 않고, 별도 독립한 약제 내지 성분으로서, 키트를 구성한다. 이 탈산소제 (F)는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 액상, 시트상, 분말상, 과립상 등의 형태로 할 수 있으며, 분말상 또는 과립상인 경우, 산소 투과성의 필름이나 외장재에 수납된 형태로 할 수도 있다.
- [0249] 본 발명의 고체 전해질 함유 시트 키트는, 후술하는 고체 전해질 함유 시트의 보존 방법에 적합하게 이용된다. 따라서, 이 키트는, 고체 전해질 함유 시트를 보존하는 밀폐 용기 등을 포함하고 있어도 된다. 이 키트의 사용 방법은, 후술하는 고체 전해질 함유 시트의 보존 방법에 있어서 설명한다.
- [0250] <고체 전해질 함유 시트의 보존 방법>
- [0251] 고체 전해질 함유 시트는, 통상, 수분을 저감시킨 환경하(예를 들면, 건조 공기하)에서 조제 또는 보존된다. 이에 대하여, 본 발명의 고체 전해질 함유 시트의 보존 방법은, 본 발명의 고체 전해질 함유 시트에 있어서의 용존 산소량을 적어도 20ppm 이하로 유지하거나, 또는 용존 산소량을 저감시키면서, 보존한다. 본 발명의 고체 전해질 함유 시트의 보존 방법에 의하여, 본 발명의 고체 전해질 함유 시트가 나타내는 높은 이온 전도성을 저하시키지 않고, 장기에 걸쳐 유지할 수 있다.
- [0252] 고체 전해질 함유 시트의 보존 방법으로서, 특별히 한정되지 않으며, 산소 농도 20ppm 이하의 밀폐 환경하에서 보존하는 방법 이외에도, 고체 전해질 조성물 대신에 고체 전해질 함유 시트를 이용하는 것 이외에는, 상술

한 본 발명의 고체 전해질 조성물의 보존 방법과 동일한 방법을 들 수 있다. 그 중에서도, 상기 방법 3과 동일하게 하여, 고체 전해질 함유 시트 키트를 이용하여, 고체 전해질 함유 시트를 탈산소제 (F)의 존재하, 밀폐 환경 내에서 보존하는 방법이 바람직하다.

- [0253] [전고체 이차 전지]
- [0254] 본 발명의 전고체 이차 전지는, 정극과, 이 정극에 대항하는 부극과, 정극 및 부극의 사이의 고체 전해질층을 갖는다. 정극은, 정극 집전체 상에 정극 활물질층을 갖는 것이 바람직하다. 부극은, 부극 집전체 상에 부극 활물질층을 갖는 것이 바람직하다.
- [0255] 부극 활물질층, 정극 활물질층 및 고체 전해질층 중 적어도 하나의 층은, 본 발명의 고체 전해질 조성물, 또는 본 발명의 고체 전해질 함유 시트를 이용하여 형성된다. 따라서, 본 발명의 고체 전해질 조성물, 또는 본 발명의 고체 전해질 함유 시트로 형성된 층은, 산소 농도 20ppm 이하이다. 이로써, 전고체 이차 전지가 우수한 전지 특성을 장기에 걸쳐 발휘한다.
- [0256] 고체 전해질 조성물 또는 고체 전해질 함유 시트로 형성된 활물질층 및/또는 고체 전해질층은, 바람직하게는, 함유하는 성분종 및 그 함유량비에 대하여, 고체 전해질 조성물 또는 고체 전해질 함유 시트의 고형분에 있어서의 것과 동일하다.
- [0257] 이하에, 도 1을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시형태에 관한 전고체 이차 전지에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되지 않는다.
- [0258] 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시형태에 관한 전고체 이차 전지(리튬 이온 이차 전지)를 모식화하여 나타내는 단면도이다. 본 실시형태의 전고체 이차 전지(10)는, 부극 측에서 보았을 때, 부극 집전체(1), 부극 활물질층(2), 고체 전해질층(3), 정극 활물질층(4), 정극 집전체(5)를, 이 순서로 갖는다. 각 층은 각각 접촉되어 있으며, 적층한 구조를 취하고 있다. 이와 같은 구조를 채용함으로써, 충전 시에는, 부극 측에 전자(e<sup>-</sup>)가 공급되어, 이에 리튬 이온(Li<sup>+</sup>)이 축적된다. 한편, 방전 시에는, 부극에 축적된 리튬 이온(Li<sup>+</sup>)이 정극 측으로 되돌아가, 작동 부위(6)에 전자가 공급된다. 도시한 예에서는, 작동 부위(6)에 전구를 채용하고 있으며, 방전에 의하여 이것이 점등하도록 되어 있다.
- [0259] 본 발명의 고체 전해질 조성물은, 상기 부극 활물질층, 정극 활물질층, 고체 전해질층의 형성 재료로서 바람직하게 이용할 수 있다. 또, 본 발명의 고체 전해질 함유 시트는, 상기 부극 활물질층, 정극 활물질층, 고체 전해질층으로서 적합하다.
- [0260] 본 명세서에 있어서, 정극 활물질층(이하, 정극층이라고도 칭함)과 부극 활물질층(이하, 부극층이라고도 칭함)을 아울러 전극층 또는 활물질층이라고 칭하는 경우가 있다.
- [0261] 또한, 도 1에 나타내는 층 구성을 갖는 전고체 이차 전지를 2032형 코인 케이스에 넣는 경우, 도 1에 나타내는 층 구성을 갖는 전고체 이차 전지를 전고체 이차 전지용 전극 시트라고 칭하고, 이 전고체 이차 전지용 전극 시트를 2032형 코인 케이스에 넣어 제작한 전지를 전고체 이차 전지로 칭하여 나누어 부르는 경우도 있다.
- [0262] (정극 활물질층, 고체 전해질층, 부극 활물질층)
- [0263] 전고체 이차 전지(10)에 있어서는, 정극 활물질층, 고체 전해질층 및 부극 활물질층 중 어느 하나가 본 발명의 고체 전해질 조성물 또는 본 발명의 고체 전해질 함유 시트를 이용하여 형성되어 있다.
- [0264] 즉, 고체 전해질층(3)이 본 발명의 고체 전해질 조성물 또는 본 발명의 고체 전해질 함유 시트로 형성되어 있는 경우, 고체 전해질층(3)은, 무기 고체 전해질 (A)와 바인더 (B)를 포함하여, 용존 산소량이 20ppm 이하이다. 이로써, 전고체 이차 전지가 우수한 전지 특성을 장기에 걸쳐 발휘한다. 고체 전해질층은, 통상, 정극 활물질 및/또는 부극 활물질을 포함하지 않는다.
- [0265] 정극 활물질층(4) 및/또는 부극 활물질층(2)이 본 발명의 고체 전해질 조성물 또는 본 발명의 고체 전해질 함유 시트로 형성되어 있는 경우, 정극 활물질층(4) 및 부극 활물질층(2)은, 각각 정극 활물질 또는 부극 활물질과, 무기 고체 전해질 (A)와 바인더 (B)를 포함하여, 용존 산소량이 20ppm 이하이다. 이로써, 전고체 이차 전지가 우수한 전지 특성을 장기에 걸쳐 발휘한다.
- [0266] 정극 활물질층(4), 고체 전해질층(3) 및 부극 활물질층(2)이 함유하는 무기 고체 전해질 (A) 및 바인더 (B)는, 각각 서로 동종이어도 되고, 이종이어도 된다.

- [0267] 본 발명에 있어서는, 전고체 이차 전지에 있어서의 부극 활물질층, 정극 활물질층 및 고체 전해질층 중 어느 하나의 층이, 본 발명의 고체 전해질 조성물 또는 본 발명의 고체 전해질 함유 시트를 이용하여 제작된다.
- [0268] 본 발명에 있어서, 전고체 이차 전지에 있어서의 부극 활물질층, 정극 활물질층 및 고체 전해질층이, 모두 본 발명의 고체 전해질 조성물 또는 본 발명의 고체 전해질 함유 시트로 제작되는 것이 바람직한 양태 중 하나이다.
- [0269] 정극 활물질층(4), 고체 전해질층(3), 부극 활물질층(2)의 두께는 특별히 한정되지 않는다. 일반적인 전지의 치수를 고려하면, 상기 각 층의 두께는, 각각 10~1,000 μm가 바람직하고, 20 μm 이상 500 μm 미만이 보다 바람직하다. 본 발명의 전고체 이차 전지에 있어서는, 정극 활물질층(4), 고체 전해질층(3) 및 부극 활물질층(2) 중 적어도 1층의 두께가, 50 μm 이상 500 μm 미만인 것이 더 바람직하다.
- [0270] (집전체(금속박))
- [0271] 정극 집전체(5) 및 부극 집전체(1)는, 전자 전도체가 바람직하다.
- [0272] 본 발명에 있어서, 정극 집전체 및 부극 집전체 중 어느 하나, 또는 양쪽 모두를 합하여, 간단히 집전체라고 칭하는 경우가 있다.
- [0273] 정극 집전체를 형성하는 재료로서는, 알루미늄, 알루미늄 합금, 스테인리스강, 니켈 및 타이타늄 등 외에, 알루미늄 또는 스테인리스강의 표면에 카본, 니켈, 타이타늄 혹은 은을 처리시킨 것(박막을 형성한 것)이 바람직하고, 그 중에서도, 알루미늄 및 알루미늄 합금이 보다 바람직하다.
- [0274] 부극 집전체를 형성하는 재료로서는, 알루미늄, 구리, 구리 합금, 스테인리스강, 니켈 및 타이타늄 등 외에, 알루미늄, 구리, 구리 합금 또는 스테인리스강의 표면에 카본, 니켈, 타이타늄 혹은 은을 처리시킨 것이 바람직하고, 알루미늄, 구리, 구리 합금 및 스테인리스강이 보다 바람직하다.
- [0275] 집전체의 형상은, 통상 필름 시트상의 것이 사용되지만, 네트, 편칭된 것, 라스체, 다공질체, 발포체, 섬유균의 성형체 등도 이용할 수 있다.
- [0276] 집전체의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 1~500 μm가 바람직하다. 또, 집전체 표면은, 표면 처리에 의하여 요철을 형성하는 것도 바람직하다.
- [0277] 본 발명에 있어서, 부극 집전체, 부극 활물질층, 고체 전해질층, 정극 활물질층 및 정극 집전체의 각 층의 사이 또는 그 외측에는, 기능성의 층이나 부재 등을 적절히 개재 내지 배치해도 된다. 또, 각 층은 단층으로 구성되어 있어도 되고, 복층으로 구성되어 있어도 된다.
- [0278] (케이스)
- [0279] 상기의 각 층을 배치하여 전고체 이차 전지의 기본 구조를 제작할 수 있다. 용도에 따라서는 그대로 전고체 이차 전지로서 사용해도 되지만, 건전지의 형태로 하기 위해서는 더 적당한 케이스에 봉입하여 이용한다. 케이스는, 금속성인 것이어도 되고, 수지(플라스틱)제인 것이어도 된다. 금속성인 것을 이용하는 경우에는, 예를 들면 알루미늄 합금 및 스테인리스강제인 것을 들 수 있다. 금속성의 케이스는, 정극 측의 케이스와 부극 측의 케이스로 나누어, 각각 정극 집전체 및 부극 집전체와 전기적으로 접속시키는 것이 바람직하다. 정극 측의 케이스와 부극 측의 케이스는, 단락 방지용 개스킷을 통하여 접합되어, 일체화되는 것이 바람직하다.
- [0280] [고체 전해질 함유 시트의 제조]
- [0281] 본 발명의 고체 전해질 함유 시트는, 예를 들면 본 발명의 고체 전해질 조성물을 기재 상(다른 층을 개재하고 있어도 됨)에 제막(도포 건조)하여, 기재 상에 고체 전해질층 혹은 활물질층(도포 건조층)을 형성함으로써 얻어진다. 이로써, 기재와 도포 건조층을 갖는 시트인 전고체 이차 전지용 시트를 제작할 수 있다. 또, 제작한 고체 전해질 함유 시트로부터 기재를 박리하고, 고체 전해질층으로 이루어지는 고체 전해질 함유 시트를 제작할 수도 있다. 여기에서, 도포 건조층이란, 본 발명의 고체 전해질 조성물을 도포하고, 분산매를 건조시킴으로써 형성되는 층(즉, 본 발명의 고체 전해질 조성물을 이용하여 이루어지고, 본 발명의 고체 전해질 조성물로부터 분산 용매를 제외한 조성으로 이루어지는 층)을 말한다.
- [0282] 그 외에, 도포 등의 공정에 대해서는, 하기 전고체 이차 전지의 제조에 기재된 방법을 사용할 수 있다.
- [0283] 상기와 같이 하여 조제한 고체 전해질 함유 시트가, 상술한 용존 산소량을 충족시키고 있는 경우에는, 용존 산소량을 조정할 필요는 없다. 고체 전해질 함유 시트의 제조 방법에 있어서는, 통상, 용존 산소량을 조정한다.

용존 산소량을 조정하는 방법은, 특별히 한정되지 않으며, 본 발명의 고체 전해질 조성물을 이용하는 방법을 들 수 있다.

[0284] 또한, 고체 전해질 함유 시트는, 전지 성능에 영향을 주지 않는 범위 내에서 각 층 중에 분산매를 함유해도 된다. 구체적으로는, 각 층의 전체 질량 중 1ppm 이상 10000ppm 이하 함유해도 된다. 본 발명의 고체 전해질 함유 시트 중의 (C) 분산매의 함유 비율은, 이하의 방법으로 측정할 수 있다. 고체 전해질 함유 시트를 평방 20mm로 펀칭하고, 유리병 중에서 중테트라하이드로퓨란에 침지시킨다. 얻어진 용매물을 실린지 필터로 여과하여 <sup>1</sup>H-NMR에 의하여 정량 조사를 행한다. <sup>1</sup>H-NMR 피크 면적과 용매의 양의 상관성은 검량선을 제작하여 구한다.

[0285] [전고체 이차 전지 및 전고체 이차 전지용 전극 시트의 제조]

[0286] 전고체 이차 전지 및 전고체 이차 전지용 전극 시트의 제조는, 통상의 방법에 따라 행할 수 있다. 구체적으로는, 전고체 이차 전지 및 전고체 이차 전지용 전극 시트는, 본 발명의 고체 전해질 조성물 등을 이용하여, 상기의 각 층을 형성함으로써, 제조할 수 있다. 이로써, 우수한 전지 특성을 장기에 걸쳐 안정적으로 발휘하는 전고체 이차 전지 및 전고체 이차 전지용 전극 시트를 제조할 수 있다. 이하, 상세하게 설명한다.

[0287] 본 발명의 전고체 이차 전지는, 본 발명의 고체 전해질 조성물을, 기재(예를 들면, 집전체가 되는 금속박) 상에 도포하고, 도막을 형성(제막)하는 공정을 포함하는(개재하는) 방법에 의하여, 제조할 수 있다.

[0288] 예를 들면, 정극 집전체인 금속박 상에, 정극용 재료(정극용 조성물)로서, 정극 활물질을 함유하는 고체 전해질 조성물을 도포하여 정극 활물질층을 형성하여, 전고체 이차 전지용 정극 시트를 제작한다. 이어서, 이 정극 활물질층 상에, 고체 전해질층을 형성하기 위한 고체 전해질 조성물을 도포하여, 고체 전해질층을 형성한다. 또한, 고체 전해질층 상에, 부극용 재료(부극용 조성물)로서, 부극 활물질을 함유하는 고체 전해질 조성물을 도포하여, 부극 활물질층을 형성한다. 부극 활물질층 상에, 부극 집전체(금속박)를 겹침으로써, 정극 활물질층과 부극 활물질층의 사이에 고체 전해질층이 끼워진 구조의 전고체 이차 전지를 얻을 수 있다. 적절히 이것을 케이스에 봉입하여 원하는 전고체 이차 전지로 할 수도 있다.

[0289] 또, 각 층의 형성 방법을 반대로 하여, 부극 집전체 상에, 부극 활물질층, 고체 전해질층 및 정극 활물질층을 형성하고, 정극 집전체를 겹쳐, 전고체 이차 전지를 제조할 수도 있다.

[0290] 다른 방법으로서, 다음의 방법을 들 수 있다. 즉, 상기와 같이 하여, 전고체 이차 전지용 정극 시트를 제작한다. 또, 부극 집전체인 금속박 상에, 부극용 재료(부극용 조성물)로서, 부극 활물질을 함유하는 고체 전해질 조성물을 도포하여 부극 활물질층을 형성하여, 전고체 이차 전지용 부극 시트를 제작한다. 이어서, 이들 시트 중 어느 한쪽의 활물질층 상에, 상기와 같이 하여, 고체 전해질층을 형성한다. 또한, 고체 전해질층 상에, 전고체 이차 전지용 정극 시트 및 전고체 이차 전지용 부극 시트의 다른 쪽을, 고체 전해질층과 활물질층이 접하도록 적층한다. 이와 같이 하여, 전고체 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0291] 또 다른 방법으로서, 다음의 방법을 들 수 있다. 즉, 상기와 같이 하여, 전고체 이차 전지용 정극 시트 및 전고체 이차 전지용 부극 시트를 제작한다. 또, 이것과는 별도로, 고체 전해질 조성물을 기재 상에 도포하고, 고체 전해질층으로 이루어지는 전고체 이차 전지용 고체 전해질 함유 시트를 제작한다. 또한, 전고체 이차 전지용 정극 시트 및 전고체 이차 전지용 부극 시트에서, 기재로부터 박리한 고체 전해질층을 사이에 두도록 적층한다. 이와 같이 하여, 전고체 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0292] 상기의 형성법의 조합에 의해서도 전고체 이차 전지를 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기와 같이 하여, 전고체 이차 전지용 정극 시트, 전고체 이차 전지용 부극 시트 및 전고체 이차 전지용 고체 전해질 함유 시트를 각각 제작한다. 이어서, 전고체 이차 전지용 부극 시트 상에, 기재로부터 박리한 고체 전해질층을 적층한 후에, 상기 전고체 이차 전지용 정극 시트와 첩합시킴으로써 전고체 이차 전지를 제조할 수 있다. 이 방법에 있어서, 고체 전해질층을 전고체 이차 전지용 정극 시트에 적층하여, 전고체 이차 전지용 부극 시트와 첩합시킬 수도 있다.

[0293] <각 층의 형성(성막)>

[0294] 고체 전해질 조성물의 도포 방법은, 특별히 한정되지 않으며, 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 도포(바람직하게는 습식 도포), 스프레이 도포, 스핀 코트 도포, 딥 코트 도포, 슬릿 도포, 스트라이프 도포 및 바 코트 도포를 들 수 있다.

[0295] 이때, 고체 전해질 조성물은, 각각 도포한 후에 건조 처리를 실시해도 되고, 중층(重層) 도포한 후에 건조 처리를 해도 된다. 건조 온도는 특별히 한정되지 않는다. 하한은 30℃ 이상이 바람직하고, 60℃ 이상이 보다 바람직

하며, 80℃ 이상이 더 바람직하다. 상한은, 300℃ 이하가 바람직하고, 250℃ 이하가 보다 바람직하며, 200℃ 이하가 더 바람직하다. 이와 같은 온도 범위에서 가열함으로써, 분산매를 제거하여, 고체 상태로 할 수 있다. 또, 온도를 과하게 높이지 않아, 전고체 이차 전지의 각 부재를 손상시키지 않을 수 있기 때문에 바람직하다. 이로써, 전고체 이차 전지에 있어서, 우수한 종합 성능을 나타내고, 또한 양호한 결착성을 얻을 수 있다.

- [0296] 도포한 고체 전해질 조성물, 또는 전고체 이차 전지를 제작한 후에, 각 층 또는 전고체 이차 전지를 가압하는 것이 바람직하다. 또, 각 층을 적층한 상태로 가압하는 것도 바람직하다. 가압 방법으로는 유압 실린더 프레스기 등을 들 수 있다. 가압력으로는, 특별히 한정되지 않으며, 일반적으로는 50~1500MPa의 범위인 것이 바람직하다.
- [0297] 또, 도포한 고체 전해질 조성물은, 가압과 동시에 가열해도 된다. 가열 온도로서는, 특별히 한정되지 않으며, 일반적으로는 30~300℃의 범위이다. 무기 고체 전해질의 유리 전이 온도보다 높은 온도로 프레스할 수도 있다.
- [0298] 가압은 도포 용매 또는 분산매를 사전에 건조시킨 상태에서 행해도 되고, 용매 또는 분산매가 잔존하고 있는 상태에서 행해도 된다.
- [0299] 또한, 각 조성물은 동시에 도포해도 되고, 도포 건조 프레스를 동시 및/또는 순차적으로 행해도 된다. 다른 기재에 도포한 후에, 전사에 의하여 적층해도 된다.
- [0300] 가압 중의 분위기로서는, 특별히 한정되지 않으며, 대기하, 건조 공기하(노점 -20℃ 이하) 및 불활성 가스 중(예를 들면 아르곤 가스 중, 헬륨 가스 중, 질소 가스 중) 등 어느 하나여도 된다.
- [0301] 프레스 시간은 단시간(예를 들면 수시간 이내)에 높은 압력을 가해도 되고, 장시간(1일 이상) 동안 중간 정도의 압력을 가해도 된다. 전고체 이차 전지용 시트 외에, 예를 들면 전고체 이차 전지의 경우에는, 중간 정도의 계속 압력을 가하기 위하여, 전고체 이차 전지의 구속 도구(나사 체결압 등)를 이용할 수도 있다.
- [0302] 프레스압은 시트면 등의 피압부에 대하여 균일해도 되고 다른 압이어도 된다.
- [0303] 프레스압은 피압부의 면적이나 막두께에 따라 변화시킬 수 있다. 또 동일 부위를 단계적으로 다른 압력으로 바꿀 수도 있다.
- [0304] 프레스면은 평활해도 되고, 조면화(粗面化)되어 있어도 된다.
- [0305] <초기화>
- [0306] 상기와 같이 하여 제조한 전고체 이차 전지는, 제조 후 또는 사용 전에 초기화를 행하는 것이 바람직하다. 초기화는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 프레스압을 높인 상태로 첫 충방전을 행하고, 그 후, 전고체 이차 전지의 일반 사용 압력이 될 때까지 압력을 개방함으로써 행할 수 있다.
- [0307] [전고체 이차 전지의 용도]
- [0308] 본 발명의 전고체 이차 전지는 다양한 용도에 적용할 수 있다. 적용 양태에는 특별히 한정은 없지만, 예를 들면 전자기기에 탑재하는 경우, 노트북 PC, 펜 입력 PC, 모바일 PC, 전자 북 플레이어, 휴대전화, 무선 전화기, 페이지, 핸드 터미널, 휴대 팩스, 휴대 복사기, 휴대 프린터, 헤드폰 스테레오, 비디오 무비, 액정 텔레비전, 핸드 클리너, 휴대용 CD, 미니 디스크, 전기 면도기, 트랜시버, 전자 수첩, 계산기, 휴대 테이프 리코더, 라디오, 백업 전원, 메모리 카드 등을 들 수 있다. 그 외 민생용으로서, 자동차(전기 자동차 등), 전동 차량, 모터, 조명 기구, 완구, 게임기기, 로드 컨디셔너, 시계, 스트로브, 카메라, 의료기기(페이스 메이커, 보청기, 어깨 안마기 등) 등을 들 수 있다. 또한, 각종 군수용, 우주용으로서 이용할 수 있다. 또, 태양전지와 조합할 수도 있다.
- [0309] 전고체 이차 전지란, 정극, 부극, 전해질이 함께 고체로 구성된 이차 전지를 말한다. 환언하면, 전해질로서 카보네이트계의 용매를 이용하는 전해액형의 이차 전지와는 구별된다. 이 안에서, 본 발명은 무기 전고체 이차 전지를 전제로 한다. 전고체 이차 전지에는, 전해질로서 폴리에틸렌옥사이드 등의 고분자 화합물을 이용하는 유기(고분자) 전고체 이차 전지와, 상기의 Li-P-S계 유리, LLT 혹은 LLZ 등을 이용하는 무기 전고체 이차 전지로 구분된다. 또한, 무기 전고체 이차 전지에 유기 화합물을 적용하는 것은 무방하며, 정극 활물질, 부극 활물질, 무기 고체 전해질의 바인더 혹은 첨가제로서 유기 화합물을 적용할 수 있다.
- [0310] 무기 고체 전해질이란, 상술한 고분자 화합물을 이온 전도 매체로 하는 전해질(고분자 전해질)과는 구별되는 것이며, 무기 화합물이 이온 전도 매체가 되는 것이다. 구체예로서는, 상기의 Li-P-S계 유리, LLT 혹은 LLZ를 들

수 있다. 무기 고체 전해질은, 그 자체가 양이온(Li 이온)을 방출하는 것이 아닌, 이온의 수송 기능을 나타내는 것이다. 이에 대하여, 전해액 내지 고체 전해질층에 첨가하여 양이온(Li 이온)을 방출하는 이온의 공급원이 되는 재료를 전해질이라고 부르는 경우가 있다. 상기의 이온 수송 재료로서의 전해질과 구별할 때에는, 이것을 "전해질염" 또는 "지지 전해질"이라고 부른다. 전해질염으로서, 예를 들면 LiTFSI를 들 수 있다.

[0311] 본 발명에 있어서 "조성물"이라고 할 때에는, 2종 이상의 성분이 균일하게 혼합된 혼합물을 의미한다. 단, 실질적으로 균일성이 유지되어 있으면 되고, 원하는 효과를 나타내는 범위에서, 일부에 있어서 응집이나 편재가 발생하고 있어도 된다.

[0312] 실시예

[0313] 이하에, 실시예에 근거하여 본 발명에 대하여 더 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명이 이에 의하여 한정하여 해석되는 것은 아니다. 이하의 실시예에 있어서 조성을 나타내는 "부" 및 "%"는, 특별히 설명하지 않는 한 질량 기준이다. 또, "실온"은 25℃를 의미한다.

[0314] 실시예 1

[0315] 실시예 1에서는, 고체 전해질 조성물을 조제하여, 초기의 이온 전도성, 및 이온 전도성의 경시 안정성을 평가했다.

[0316] <황화물계 무기 고체 전해질의 합성>

[0317] 황화물계 무기 고체 전해질로서, T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. Hama, K. Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp231-235 및 A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, Chem. Lett., (2001), pp 872-873의 비특허문헌을 참고로 하여, Li-P-S계 유리를 합성했다.

[0318] 구체적으로는, 아르곤 분위기하(노점 -70℃)의 글로브 박스 내에서, 황화 리튬(Li<sub>2</sub>S, Aldrich사제, 순도>99.98%) 2.42g, 오황화 이인(P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Aldrich사제, 순도>99%) 3.90g을 각각 칭량하고, 마노제 막자사발에 투입하고, 마노제 막자를 이용하여, 5분간 혼합했다. Li<sub>2</sub>S 및 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>의 혼합비는, 몰비로 Li<sub>2</sub>S:P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>=75:25로 했다.

[0319] 지르코니아제 45mL 용기(프리즈사제)에, 직경 5mm의 지르코니아 비즈를 66개 투입하고, 상기 황화 리튬과 오황화 이인의 혼합물 전체량을 투입하며, 아르곤 분위기하에서 용기를 밀폐했다. 프리즈사제의 유성 볼 밀 P-7(상품명)에 이 용기를 세팅하고, 온도 25℃, 회전수 510rpm으로 20시간 메커니컬 밀링을 행하여, 황색 분체의 황화물계 무기 고체 전해질(Li-P-S계 유리) 6.20g을 얻었다. 체적 평균 입자경은 15μm였다.

[0320] <고체 전해질 조성물의 조제>

[0321] (고체 전해질 조성물 S-1의 조제)

[0322] 고체 전해질 조성물 S-1을, 상술한 사전에 용존 산소량을 저감시킨 성분을 이용하여 조제한 혼합물로부터 용존 산소를 제거하는 방법에 의하여 조제했다.

[0323] 지르코니아제 45mL 용기(프리즈사제)에, 직경 3mm의 지르코니아 비즈를 50개 투입하고, 황화물계 무기 고체 전해질 Li-P-S계 유리 1.5g, 바인더(B-1) 0.020g을 첨가하며, 분산 매체로서, 테트라하이드로퓨란(THF, 용존 산소량 50ppm, 수분 함유량 100ppm) 5.3g을 투입했다(혼합하는 공정). 그 후, 건조 아르곤으로 5분간 버블링 처리를 행하여(탈산소화하는 공정), 용기를 아르곤 가스로 충전했다. 이 용기를 제 유성 볼 밀 P-7(상품명, 프리즈사)에 세팅하고, 온도 25℃, 회전수 300rpm으로 2시간 혼합을 계속하여(재차 혼합하는 공정), 고체 전해질 조성물 S-1을 조제했다.

[0324] (고체 전해질 조성물 S-2, S-8, S-11~S-13 및 S-18의 조제)

[0325] 고체 전해질 조성물 S-1의 조제에 있어서, 하기 표 1에 기재된 조성으로 변경한 것 이외에는, 고체 전해질 조성물 S-1의 조제와 동일하게 하여, 고체 전해질 조성물 S-2, S-8, S-11~S-13 및 S-18을, 각각 조제했다.

[0326] (고체 전해질 조성물 S-3~S-7, S-9, S-10, S-14~S-17 및 S-19의 조제)

[0327] 고체 전해질 조성물 S-3~S-7, S-9, S-10, S-14~S-17 및 S-19를, 상술한 사전에 용존 산소량을 저감시킨 성분을 이용하는 방법에 의하여 조제했다.

- [0328] 고체 전해질 조성물 S-1의 조제에 있어서, 하기 표 1에 기재된 조성으로 변경하고, 또한 건조 아르곤을 이용한 버블링 처리를 행하지 않으며, 용기를 건조 공기, 질소 가스 또는 아르곤 가스로 충전하고, 사전에 용존 산소량을 저감시킨 분산매 (C1)을 이용하여 각 성분을 혼합한(혼합하는 공정) 것 이외에는, 고체 전해질 조성물 S-1의 조제와 동일하게 하여, 고체 전해질 조성물 S-3~S-7, S-9, S-10, S-14~S-17 및 S-19를, 각각 조제했다.
- [0329] (고체 전해질 조성물 T-1~T-4의 조제)
- [0330] 고체 전해질 조성물 S-3의 조제에 있어서, 하기 표 1에 기재된 조성으로 변경한 것 이외에는, 고체 전해질 조성물 S-3의 조제와 동일하게 하여, 고체 전해질 조성물 T-1~T-4를, 각각 조제했다.
- [0331] (고체 전해질 조성물 T-5의 조제)
- [0332] 고체 전해질 조성물 S-1의 조제에 있어서, 하기 표 1에 기재된 조성으로 변경한 것 이외에는, 고체 전해질 조성물 S-1의 조제와 동일하게 하여, 고체 전해질 조성물 T-5를 조제했다.
- [0333] <고체 전해질 조성물 중의 용존 산소량의 측정>
- [0334] 상기로 얻어진 각 고체 전해질 조성물을 0.02 μm의 멤브레인 필터로 여과하여, 얻어진 여과액의 용존 산소량을, 용존 산소 농도 측정기(DO 미터): 방폭 사양 포터블형 산소계 3650EX(HACH제)를 이용하여, 측정했다. 용존 산소량은 측정 개시하고 나서 1분간 경과 후에 측정한 값으로 했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0335] <고체 전해질 조성물 중의 수분 함유량>
- [0336] 상기로 얻어진 각 고체 전해질 조성물을 0.02 μm의 멤브레인 필터로 여과하고, 킬 피셔 적정을 이용하여, 수분 함유량을 구했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0337] <고체 전해질 조성물의 보존>
- [0338] 제작한 각 고체 전해질 조성물(슬러리)을 건조 공기(노점 -70℃) 하에서 산소 투과성이 없는 스크루룩제 덮개 포함 유리 샘플병(마루엠펜)에 넣고, 탈산소제 (F)를 이용하여, 25℃에서 4주간 보존했다. 표 1의 "보존 방법"란에 있어서, 고체 전해질 조성물을 탈산소제의 용액(용매: 톨루엔, 용존 산소량 1ppm, 수분 함유량 1ppm)에 침지시킨 경우를 보존 방법 "A", 탈산소제를 덮개에 첨부한 경우를 보존 방법 "B"로 했다. 탈산소제로서는, 에이 지리스(상품명, 미쓰비시 가스 가가쿠사제) 0.5g을 봉투에 수납하여 이용했다.
- [0339] 표 1의 "보존 방법"란 중의 "-"으로 나타내는 보존 방법은, 황화물계 고체 전해질 조성물(슬러리)을, 탈산소제 (F)를 이용하지 않고, 아르곤 분위기하, 25℃에서 4주간 보존했다.
- [0340] 보존 후의 고체 전해질 조성물 S-1~S-19는, 모두 용존 산소량이 20ppm이었다.
- [0341] <이온 전도성의 측정>
- [0342] 조제 직후의 고체 전해질 조성물, 및 보존 후의 고체 전해질 조성물에 대하여, 이하와 같이 하여, 도 2에 나타내는 코인형 지그를 제작하고, 이온 전도성을 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0343] (초기 이온 전도성의 측정)
- [0344] 조제 직후(미보존인 것)의 각 고체 전해질 조성물(슬러리)을 노점 -60℃의 건조 공기하에서, 알루미늄박(막두께 20 μm) 상에 클리어런스 300 μm로 바 코트 도포하고, 100℃로 가열한 핫플레이트 상에서 2시간 상압 건조를 행했다. 이렇게 하여, 막두께 100 μm의 고체 전해질층을 갖는 고체 전해질 함유 시트를 얻었다. 얻어진 고체 전해질 함유 시트를 13.5mmφ의 원반상으로 2매 편칭하여, 이들 도포면(고체 전해질층의 표면)을 접합하고, 고체 전해질층이 막두께 200 μm의 고체 전해질 함유 시트(15)로서, 임피던스법에 의하여 이온 전도성을 측정했다.
- [0345] 도포면을 접합시킨 고체 전해질 함유 시트(15)를 직경 14.5mm의 원통형 케이스(14)에 채우고, 스페이서와 와서 (모두 도 2에 있어서 도시하지 않음)를 도입하여, 코인형 지그(13)를 제작했다. 코인형 지그(13)의 외부에서, 전극 간에 49MPa의 압력을 가하는 것이 가능한 지그에 끼워, 이온 전도성의 측정에 이용했다.
- [0346] 상기로 얻어진 코인형 지그(13)를 이용하여, 30℃의 항온조 중, 교류 임피던스법에 의하여, 가압(49MPa) 상태에서의 이온 전도성을 구했다. 이때, 코인형 지그(13)의 가압에는 도 2에 나타낸 시험체를 이용했다. 11이 상부 지지판, 12가 하부 지지판, 13이 코인형 지그, S가 나사이다.
- [0347] 이온 전도성(mS/cm)=

- [0348]  $1000 \times \text{시료 막두께}(\text{cm}) / (\text{저항}(\Omega) \times \text{시료 면적}(\text{cm}^2)) \dots \text{식 (1)}$
- [0349] 식 (1)에 있어서, 시료 막두께 및 시료 면적은, 고체 전해질 함유 시트(15)를 원통형 케이스(14)에 넣기 전에 측정된 값이다.
- [0350] <이온 전도성의 경시 확인>
- [0351] 상기 보존 후의 각 고체 전해질 조성물에 대하여, 초기 이온 전도성의 측정과 동일하게 하여, 보존 후의 이온 전도성을 측정했다. 초기 이온 전도성과 보존 후의 이온 전도성에서, 이온 전도성의 유지율을, 하기 식으로부터 산출했다.
- [0352] 이온 전도성의 유지율(%) = (보존 후의 이온 전도성 / 초기 이온 전도성) × 100
- [0353] 평가는, 산출된 유지율이, 하기 평가 랭크 중 어느 하나에 포함되는가로 판정했다.
- [0354] 본 시험에 있어서, 이온 전도성의 유지율은, 평가 랭크 "C" 이상이 합격이다.
- [0355] -평가 랭크-
- [0356] A: 이온 전도성의 유지율이 95% 초과 100% 이하
- [0357] B: 이온 전도성의 유지율이 90% 초과 95% 이하
- [0358] C: 이온 전도성의 유지율이 80% 초과 90% 이하
- [0359] D: 이온 전도성의 유지율이 50% 초과 80% 이하
- [0360] E: 이온 전도성의 유지율이 50% 이하

[0361] [표 1]

고체 전해질 조성물	결정물계 고체 전해질 (A)		바인더 (B)		분산매 (C)				탈기 처리	분산 시의 분위기	기본 방법	평가			
	종류	결량부	종류	결량부	종류	용존 산소량 (ppm)	수분 함량 (ppm)	결량부				용존 산소량 (ppm)	수분 함량 (ppm)	초기 이온 전도성 (mS/cm)	이온 유지율
S-1	Li-P-S	1.5	B-1	0.020	THF	50	100	5.3	Ar	불활성	-	20	80	0.132	C
S-2	Li-P-S	1.5	B-3	0.040	THF	25	70	3.6	Ar	불활성	-	15	70	0.211	B
S-3	Li-P-S	1.5	B-4	0.040	헥세인	20	50	3.6	없음	dryAir	-	20	50	0.353	B
S-4	Li-P-S	1.5	B-1	0.040	톨루엔	5	20	5.3	없음	dryAir	-	10	20	0.386	B
S-5	Li-P-S	1.5	B-2	0.040	헥세인	2	20	5.3	없음	dryAir	-	10	20	0.410	B
S-6	Li-P-S	1.5	B-4	0.040	THF	1	10	5.3	없음	dryAir	A	5	10	0.389	A
S-7	Li-P-S	1.5	B-5	0.040	THF	1	5	5.3	없음	dryAir	A	5	10	0.378	A
S-8	Li-P-S	1.5	B-4	0.040	헥세인	50	5	5.3	Ar	불활성	-	5	10	0.452	A
S-9	Li-P-S	1.5	B-5	0.040	헥세인	1	5	5.3	없음	dryAir	-	10	15	0.432	B
S-10	Li-P-S	1.5	B-4	0.040	헥세인/THF (90/10)	1	5	5.3	없음	N <sub>2</sub>	B	10	10	0.467	A
S-11	Li-P-S	1.5	B-5	0.040	헥세인	1	5	5.3	Ar	불활성	-	1	5	0.453	A
S-12	Li-P-S	1.5	B-4	0.040	헥세인/톨루엔 (80/20)	1	5	5.3	Ar	불활성	A	1	5	0.476	A
S-13	Li-P-S	1.5	B-5	0.040	헥세인/톨루엔 (90/10)	1	5	5.3	Ar	불활성	B	1	5	0.478	A
S-14	Li-P-S	1.5	B-5	0.040	부티르산 n-부틸	1	5	5.3	없음	N <sub>2</sub>	B	5	5	0.433	A
S-15	Li-P-S	1.5	B-5	0.040	다이아이소부틸케톤	1	5	5.3	없음	Ar	-	5	5	0.412	A
S-16	Li-P-S	1.5	B-5	0.040	옥테인/부티르산 n-부틸 (70/30)	1	5	5.3	없음	Ar	B	5	5	0.452	A
S-17	Li-P-S	1.5	B-5	0.040	라우르산 프로필	1	5	5.3	없음	Ar	-	5	5	0.395	B
S-18	Li-P-S	1.5	B-1	0.020	THF	50	100	5.3	Ar	불활성	B	20	80	0.132	B
S-19	Li-P-S	1.5	B-1	0.020	다이소부티르산 부틸	1	5	5.3	없음	N <sub>2</sub>	B	20	80	0.506	A
T-1	Li-P-S	1.5	B-1	0.040	THF	2000	1000	5.3	없음	dryAir	-	2000	200	0.043	E
T-2	Li-P-S	1.5	B-2	0.040	헥세인	2000	100	5.3	없음	dryAir	-	2000	5	0.410	E
T-3	Li-P-S	1.5	B-2	0.040	부티르산 n-부틸	1500	20	5.3	없음	dryAir	-	1500	5	0.402	E
T-4	Li-P-S	1.5	B-5	0.040	부티르산 n-부틸	200	20	5.3	없음	dryAir	-	200	5	0.421	D
T-5	Li-P-S	1.5	B-1	0.020	THF	50	100	5.3	Ar	불활성	-	30	80	0.129	D

[0362]

[0363] <표의 주(注)>

[0364] Li-P-S: 상기에서 합성한 Li-P-S계 유리

[0365] B-1: PVdF-HFP KYNERFLEX2800-20(상품명, 아케마사제, 관능기: 없음, 중량 평균 분자량: 100000). 이 폴리머는 분산매에 용해된다.

[0366] B-2: 수소 첨가 폴리스타이렌뷰타다이엔 DYNARON1321P(상품명, JSR제, 관능기: 없음, 중량 평균 분자량: 120000). 이 폴리머는 분산매에 용해된다.

[0367] B-3: 폴리메타크릴산 부틸-폴리메타크릴산-폴리아크릴로나이트릴 공중합체(20/30/50몰%, 중량 평균 분자량 14300, 수평균 분자량 7800, 종래 공지의 라디칼 중합법에 의하여 합성한 것, 관능기: 카복시기 및 나이트릴기). 이 폴리머는 분산매에 용해된다.

[0368] B-4: 아크릴 폴리머 입자(일본 공개특허공보 2015-088486호에 기재된 화합물 B-4, 관능기: 카복시기, 평균 입자

경: 0.35 μm, 중량 평균 분자량: 50000)

- [0369] B-5: 유레테인 폴리머(일본 공개특허공보 2015-088480호에 기재된 예시 화합물 34, 관능기: 카복시기, 평균 입자경: 1 μm, 중량 평균 분자량: 75300)
- [0370] 분산매 (C) 중의 "종류"란의 수치는, 분산매의 혼합비(질량 기준)를 나타낸다.
- [0371] 표 중의 분산매는, 하기 시판품, 또는 시판품을 하기 방법에 의하여 정제하여 이용했다.
- [0372] -분산매 정제법-
- [0373] 분산매의 정제는, 하기 정제법 (I), (II) 및 (III) 중 어느 하나의 단독으로, 또는 이들을 조합하여 행했다.
- [0374] 정제법 (I) "벤조페논케틸법": 분산매 500mL에 대하여 벤조페논 1.0g 및 금속 나트륨 1.0g을 첨가하여 2시간 환류하고, 그 후 증류했다. 이 방법에 의하여, 분산매 중의 수분과 산소 가스의 함유량을 모두 저감시킬 수 있다.
- [0375] 정제법 (II) "동결 탈기법": 분산매 500mL를 1L 3구 플라스크에 첨가하고, 질소 분위기하에서 액체 질소에 의하여 냉각하여 응고시켰다. 응고한 분산매의 주변 환경을 압력 1mmHg까지 감압하고, 밀폐하여 실온에서 천천히 용해시켰다. 이것을 3회 반복하여 분산매 중에 용해되어 있는 기체를 제거했다. 이 방법에 의하여, 분산매의 산소 가스의 함유량을 저감시킬 수 있다(수분의 함유량의 대폭적인 저감은 기대할 수 없다.).
- [0376] 정제법 (III) "CaH<sub>2</sub>법": 분산매 500mL에 대하여 수소화 칼슘 10.0g을 첨가하여 2시간 환류하고, 그 후 증류했다. 이 방법에 의하여, 분산매의 수분의 함유량은 저감시킬 수 있다(산소 가스의 함유량의 대폭적인 저감은 기대할 수 없다.).
- [0377] 테트라하이드로퓨란(용존 산소량 50ppm, 수분 함유량 100ppm): 정제법 (I)로 정제한 것
- [0378] 테트라하이드로퓨란(용존 산소량 25ppm, 수분 함유량 70ppm): 정제법 (I)의 후정제법 (II)로 정제한 것
- [0379] 헥세인(용존 산소량 20ppm, 수분 함유량 50ppm): 정제법 (III)으로 정제한 것
- [0380] 톨루엔(용존 산소량 5ppm, 수분 함유량 20ppm): 정제법 (II)로 정제한 것
- [0381] 헥세인(용존 산소량 2ppm, 수분 함유량 20ppm): 정제법 (II)로 정제한 것
- [0382] 테트라하이드로퓨란(용존 산소량 1ppm, 수분 함유량 10ppm): 탈산소 용매(와코 준야쿠 고교사제)
- [0383] 테트라하이드로퓨란(용존 산소량 1ppm, 수분 함유량 5ppm): 탈산소 용매(와코 준야쿠 고교사제)
- [0384] 헥세인(용존 산소량 50ppm, 수분 함유량 5ppm): 정제법 (III)으로 정제한 것
- [0385] 헥세인(용존 산소량 1ppm, 수분 함유량 5ppm): 탈산소 용매(와코 준야쿠 고교사제)
- [0386] 헥세인/테트라하이드로퓨란(90/10)(용존 산소량 1ppm, 수분 함유량 5ppm): 탈산소 용매(와코 준야쿠 고교사제)를 각각 소정의 질량 비율로 혼합한 것
- [0387] 헵테인(용존 산소량 1ppm, 수분 함유량 5ppm): 탈산소 용매(와코 준야쿠 고교사제)
- [0388] 헥세인/톨루엔(80/20)(용존 산소량 1ppm, 수분 함유량 5ppm): 탈산소 용매(와코 준야쿠 고교사제)를 각각 소정의 질량 비율로 혼합한 것
- [0389] 헥세인/톨루엔(90/10)(용존 산소량 1ppm, 수분 함유량 5ppm): 탈산소 용매(와코 준야쿠 고교사제)를 각각 소정의 질량 비율로 혼합한 것
- [0390] 뷰티르산 n-부틸(용존 산소량 1ppm, 수분 함유량 5ppm): 정제법 (I)로 정제한 것
- [0391] 다이아이소부틸케톤(용존 산소량 1ppm, 수분 함유량 5ppm): 정제법 (I)로 정제한 것
- [0392] 옥테인/뷰티르산 n-부틸(70/30)(용존 산소량 1ppm, 수분 함유량 5ppm): 정제법 (I)로 각각 정제한 분산매를 소정의 질량 비율로 혼합한 것
- [0393] 라우르산 프로필(용존 산소량 1ppm, 수분 함유량 5ppm): 탈산소 용매(와코 준야쿠 고교사제)
- [0394] 아이소뷰티르산 아이소부틸(용존 산소량 1ppm, 수분 함유량 5ppm): 도쿄 가세이 공업사제 물건을 정제법 (I)로 정제한 것

- [0395] 테트라하이드로푸란(용존 산소량 2000ppm, 수분 함유량 1000ppm): 와코 준야쿠 고교사제 1급 그레이드폼
- [0396] 헵테인(용존 산소량 2000ppm, 수분 함유량 100ppm): 와코 준야쿠 고교사제 1급 그레이드폼
- [0397] 뷰티르산 n-뷰틸(용존 산소량 1500ppm, 수분 함유량 20ppm): 와코 준야쿠 고교사제 특급 그레이드폼
- [0398] 뷰티르산 n-뷰틸(용존 산소량 200ppm, 수분 함유량 20ppm): 정제법 (III)으로 정제한 것
- [0399] 상기 표 1로부터 명확한 바와 같이, 수분 함유량도 용존 산소량도 과하게 많은 고체 전해질 조성물 T-1 및 T-5는, 초기의 이온 전도성도 이온 전도성의 유지율도 작다. 또, 수분 함유량이 적어도 용존 산소량이 과하게 많은 고체 전해질 조성물 T-2-T-4는, 모두 초기의 이온 전도성은 충분하지만, 충분한 이온 전도성을 유지할 수 없는 것을 알 수 있다. 이는, 황화물계 고체 전해질은 수분에 대하여 신속히 열화하는데 대하여, 산소 가스와의 반응성이 낮기는 하지만 서서히 산화, 반응하여 열화함으로써, 이온 전도성이 저하되었기 때문이라고 생각된다.
- [0400] 이에 대하여, 용존 산소량이 20ppm 이하인 고체 전해질 조성물 S-1~S-19는, 모두 이온 전도성의 유지율이 높으며, 이온 전도성을 장기간 유지할 수 있는 것이다. 또한, 수분 함유량이 50ppm 이하이면, 초기의 이온 전도성도 높은 것이 된다.
- [0401] 실시예 2
- [0402] 실시예 2에서는, 정극용 조성물을 조제하여, 초기의 이온 전도성, 및 이온 전도성의 경시 안정성을 평가했다.
- [0403] <정극용 조성물의 조제>
- [0404] (정극용 조성물 P-1의 조제)
- [0405] 지르코니아제 45mL 용기(프리츠사제)에, 직경 3mm의 지르코니아 비즈를 50개 투입하고, 상기로 합성한 무기 고체 전해질 조성물(S-1) 6.8g을 첨가했다. 이에 정극 활물질 LCO를 3.2g 첨가하고(혼합하는 공정), 그 후, 건조 아르곤으로 5분간 버블링 처리를 행하여(탈산소화하는 공정), 용기를 아르곤 가스로 충전했다. 이 용기를 유성 볼 밀 P-7(프리츠사제)에 세팅하고, 온도 25℃, 회전수 100rpm으로 10분간 교반을 계속하여(재차 혼합하는 공정), 정극용 조성물 P-1을 조제했다.
- [0406] (정극용 조성물 P-7, P-9, P-11, P-13, P-14, P-16 및 P-17의 조제)
- [0407] 정극용 조성물 P-1의 조제에 있어서, 하기 표 2에 기재된 조성으로 변경한 것 이외에는, 정극용 조성물 P-1의 조제와 동일하게 하여, P-7, P-9, P-11, P-13, P-14, P-16 및 P-17을, 각각 조제했다.
- [0408] (정극용 조성물 P-2~P-6, P-8, P-10, P-12 및 P-15의 조제)
- [0409] 정극용 조성물 P-1의 조제에 있어서, 하기 표 2에 기재된 조성으로 변경하고, 또한 건조 아르곤을 이용한 버블링 처리를 행하지 않으며, 용기를 아르곤, 건조 공기 또는 질소 가스로 충전하여 각 성분을 혼합한 것 이외에는, 정극용 조성물 P-1의 조제와 동일하게 하여, 정극용 조성물 P-2~P-6, P-8, P-10, P-12 및 P-15를, 각각 조제했다.
- [0410] (정극용 조성물 HP-1~HP-4의 조제)
- [0411] 정극용 조성물 P-4의 조제에 있어서, 하기 표 2에 기재된 조성으로 변경한 것 이외에는, 정극용 조성물 P-4의 조제와 동일하게 하여, 정극용 조성물 HP-1~HP-4를, 각각 조제했다.
- [0412] <정극용 조성물 중의 용존 산소량 및 수분 함유량의 측정>
- [0413] 상기로 얻어진 각 정극용 조성물에 대하여, 상기 고체 전해질 조성물과 동일하게 하여, 용존 산소량 및 수분 함유량을 측정하고, 얻어진 결과를 표 2에 나타냈다.
- [0414] <정극용 조성물의 보존>
- [0415] 상기로 얻어진 각 정극용 조성물에 대하여, 상기 고체 전해질 조성물과 동일하게 하여, 4주간 보존했다. 표 2 중의 부호 "-", "A" 및 "B"는 표 1에 있어서의 대응하는 부호와 동일한 방법을 나타낸다.
- [0416] <이온 전도성의 측정>
- [0417] 얻어진 제조 직후의 정극용 조성물, 및 보존 후의 정극용 조성물에 대하여, 상기 고체 전해질 조성물과 동일하게 하여, 이온 전도성을 측정하고, 이온 전도성의 유지율(%)을 산출했다. 측정한 초기 이온 전도성, 및 산출한

이온 전도성의 유지율(%)을 표 2에 나타낸다.

[0418]

[표 2]

전극용 조성물	고체 전해질 조성물		정극 활물질		도전 조제		탈기 처리	분산 시의 분해기	보존 방법	평가			이온 전도성 유지율
	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부				유분 산소량 (ppm)	수분 함유량 (ppm)	조기 이온 전도성 (mS/cm)	
P-1	S-1	6.8	LCO	3.2	-	-	Ar-버블링	Ar	-	20	80	0.064	C
P-2	S-2	4.4	LCO	2.8	AB	0.2	없음	Ar	B	15	70	0.085	C
P-3	S-3	4.4	LCO	2.8	AB	0.2	없음	Ar	-	20	50	0.089	B
P-4	S-4	4.4	LCO	2.8	-	-	없음	dryAir	-	10	20	0.111	B
P-5	S-5	4.4	LCO	2.8	AB	0.2	없음	dryAir	A	10	20	0.127	B
P-6	S-6	4.4	NMC	2.8	AB	0.2	없음	dryAir	-	5	10	0.119	B
P-7	S-7	6.8	NMC	4.2	-	-	Ar-버블링	Ar	-	5	10	0.099	A
P-8	S-8	6.8	NMC	4.2	-	-	없음	N <sub>2</sub>	A	5	10	0.140	B
P-9	S-9	6.8	NMC	4.2	AB	0.2	Ar-버블링	Ar	A	10	15	0.123	A
P-10	S-10	6.8	NMC	4.2	-	-	없음	N <sub>2</sub>	B	10	10	0.143	B
P-11	S-11	6.8	NMC	3.7	-	-	Ar-버블링	Ar	-	1	5	0.131	A
P-12	S-12	6.8	NCA	3.7	VGCF	0.2	없음	dryAir	B	1	5	0.142	B
P-13	S-13	6.8	NCA	3.7	-	-	Ar-버블링	Ar	-	1	5	0.152	A
P-14	S-14	6.8	NCA	3.7	VGCF	0.2	Ar-버블링	Ar	B	5	5	0.134	A
P-15	S-15	6.8	NMC	3.2	AB	0.4	없음	dryAir	-	5	5	0.116	B
P-16	S-16	6.8	NMC	3.2	AB	0.4	Ar-버블링	Ar	B	1	1	0.148	A
P-17	S-16X	6.8	NMC	3.2	AB	0.4	Ar-버블링	Ar	B	5	5	0.155	A
HP-1	T-1	6.8	LMO	4.2	-	-	없음	dryAir	-	2000	200	0.121	E
HP-2	T-2	6.8	LMO	4.2	-	-	없음	dryAir	-	2000	5	0.132	E
HP-3	T-4	6.8	NMC	3.2	AB	0.2	없음	dryAir	-	300	5	0.112	D
HP-4	T-4X	6.8	NMC	3.2	AB	0.2	없음	dryAir	-	500	5	0.001	E

[0419]

[0420]

<표의 주>

[0421]

LCO: LiCoO<sub>2</sub>

[0422]

LMO: LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

[0423]

NCA: LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.10</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>

[0424]

NMC: LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>

[0425]

AB: 아세틸렌 블랙

[0426]

VGCF: 기상법 카본 나노 튜브(쇼와 덴코사제)

- [0427] S-16X: S-16을 4주간 보존한 것(보존 방법은 상기 B)
- [0428] T-4X: T-4를 4주간 보존한 것(보존 방법은 상기 B)
- [0429] 상기 표 2로부터 명확한 바와 같이, 수분 함유량도 용존 산소량도 과하게 많은 정극용 조성물 HP-1은, 초기의 이온 전도성도, 이온 전도성의 유지율도 작다. 또, 수분 함유량이 적어도, 용존 산소량이 과하게 많은 정극용 조성물 HP-2~HP-4는, 모두 초기의 이온 전도성은 충분하지만, 충분한 이온 전도성을 유지할 수 없는 것을 알 수 있다.
- [0430] 이에 대하여, 용존 산소량이 20ppm 이하인 정극용 조성물 P-1~P-17은, 모두 이온 전도성의 유지율이 높으며, 이온 전도성을 장기간 유지할 수 있는 것이다. 또한, 수분 함유량이 50ppm 이하이면, 초기의 이온 전도성도 높은 것이 된다.
- [0431] 실시예 3
- [0432] 실시예 3에서는, 고체 전해질 함유 시트를 제작하여, 초기의 이온 전도성, 및 이온 전도성의 경시 안정성을 평가했다.
- [0433] <고체 전해질 함유 시트의 제작>
- [0434] 실시예 1로 조제한 고체 전해질 조성물 S-1의 슬러리를 두께 50 μm의 테플론(등록 상표) 기재 상에, 애플리케이션(상품명 SA-201 베이커식 애플리케이션, 테스터 산교사제)에 의하여 도포하고, 핫플레이트 상에서, 80℃에서 10분간 가열하여 분산 매체를 제거했다. 이렇게 하여, 두께 약 80 μm(기재 포함함)의 전고체 이차 전지용 고체 전해질 함유 시트 SS-1을 얻었다.
- [0435] 전고체 이차 전지용 고체 전해질 함유 시트 SS-1의 제작에 있어서, 고체 전해질 조성물 S-1 대신에 표 3에 나타내는 고체 전해질 조성물을 이용한 것 이외에는, 전고체 이차 전지용 고체 전해질 함유 시트 SS-1과 동일하게 하여, 고체 전해질 함유 시트 SS-2~SS-17 및 TS-1~TS-4를 제작했다.
- [0436] 또한, 고체 전해질 조성물 S-16X는, 고체 전해질 조성물 S-16을 4주간 보존한 것(보존 방법은 상기 B)이다. 또, 고체 전해질 조성물 T-4X는, 고체 전해질 조성물 T-4를 4주간 보존한 것(보존 방법은 상기 B)이다.
- [0437] <고체 전해질 함유 시트 중의 용존 산소량의 측정>
- [0438] 상기로 얻어진 고체 전해질 함유 시트(세로 30cm×가로 10cm)를, 상기 용존 산소 농도 측정기가 구비하는 산소 농도계 센서의 검출부를 내부에 도입한 라미집 안에 넣고, 라미집 내를 200mmHg으로 감압했다. 감압 후 라미집을 밀폐하여 고체 전해질 함유 시트 중에 용존한 산소가 라미집 공간에 충전될 때까지(시트의 용존 산소량과 라미집 공간 내의 산소 농도가 평형에 이를 때까지) 1시간 방치했다. 그 후, 용존 산소량의 측정을 행했다. 용존 산소량은 측정 개시 직후 1분 후의 값이다.
- [0439] <고체 전해질 함유 시트의 보존>
- [0440] 상기로 얻어진 각 고체 전해질 함유 시트(세로 30cm×가로 10cm)를, 건조 공기(노점 -70℃)하에서 산소 투과성이 없는 지퍼 포함 라미네이트 필름 백(상품명: 라미집, 세이산 닛폰사)에 넣어, 25℃에서 4주간 보존했다.
- [0441] 표 3의 "보존 방법"란에 있어서, 고체 전해질 함유 시트의 보존 시에 탈산소제 (F)를 이용하지 않았던 경우를 "-"으로 나타내고, 1.0g의 탈산소제 (F)를 라미네이트 필름 백 내에 넣어 이용한 경우를 "○"로 나타낸다.
- [0442] <이온 전도성의 측정>
- [0443] 제작 직후의 고체 전해질 함유 시트, 및 보존 후의 고체 전해질 함유 시트에 대하여, 상기 고체 전해질 조성물과 동일하게 하여, 이온 전도성을 측정하고, 이온 전도성의 유지율(%)을 산출했다. 산출한 이온 전도성의 유지율(%)을 표 3에 나타낸다.

[0444] [표 3]

고체 전해질 함유 시트	고체 전해질 조성물	보존 방법	평가	
			용존 산소량 (ppm)	이온 전도성 유지율
SS-1	S-1	-	20	C
SS-2	S-2	-	15	B
SS-3	S-3	-	20	B
SS-4	S-4	-	5	B
SS-5	S-5	-	5	B
SS-6	S-6	○	1	A
SS-7	S-7	○	1	A
SS-8	S-8	-	1	B
SS-9	S-9	-	0.5	B
SS-10	S-10	○	0.2	A
SS-11	S-11	-	0.2	B
SS-12	S-12	○	0.2	A
SS-13	S-13	○	0.2	A
SS-14	S-14	○	0.1	A
SS-15	S-15	-	0.1	A
SS-16	S-16	○	0.1	A
SS-17	S-16X	○	0.5	A
TS-1	T-1	-	100	E
TS-2	T-2	-	100	E
TS-3	T-4	-	50	E
TS-4	T-4X	-	50	D

[0445]

[0446]

상기 표 3으로부터 명확한 바와 같이, 용존 산소량이 과하게 많은 고체 전해질 함유 시트 TS-1~TS-4는, 모두 이온 전도성을 충분히 유지할 수 없는 것을 알 수 있다. 이에 대하여, 용존 산소량이 20ppm 이하인 고체 전해질 함유 시트 SS-1~SS-17은, 모두 이온 전도성의 유지율이 높으며, 이온 전도성을 장기간 유지할 수 있는 것이다.

[0447]

실시예 4

[0448]

실시예 4에서는, 전극 시트를 제작하여, 초기의 이온 전도성, 및 이온 전도성의 경시 안정성을 평가했다.

[0449]

<전극 시트의 제작>

[0450]

(전극 시트 PS-1의 조제)

[0451]

실시예 2로 조제한 정극용 조성물 P-1의 슬러리를 두께 40 μm의 알루미늄박 상에, 애플리케이션(상품명: SA-201 베이커식 애플리케이션, 테스터 산교사제)에 의하여 도포하고, 히트 프레스기를 이용하여 120℃에서 1시간 가열하여 분산 매체를 제거했다. 이와 같이 하여, 두께 약 160 μm(알루미늄박을 포함함)의 전고체 이차 전지용 전극 시트 PS-1(정극용 전극 시트 PS-1)을 얻었다.

[0452]

(전극 시트 PS-2~PS-17 및 HPS-1~HPS-4의 조제)

[0453]

전고체 이차 전지용 전극 시트 PS-1의 제작에 있어서, 정극용 조성물 P-1 대신에 표 4에 나타내는 정극용 조성물을 이용한 것 이외에는, 전고체 이차 전지용 전극 시트 PS-1과 동일하게 하여, 전고체 이차 전지용 전극 시트 PS-2~PS-17 및 HPS-1~HPS-4를 제작했다.

[0454]

또한, 고체 전해질 조성물 S-16X는, 고체 전해질 조성물 S-16을 4주간 보존한 것(보존 방법은 상기 B)이다. 또, 고체 전해질 조성물 T-4X는, 고체 전해질 조성물 T-4를 4주간 보존한 것(보존 방법은 상기 B)이다.

[0455]

<전고체 이차 전지용 전극 시트 중의 용존 산소량의 측정>

[0456]

상기로 얻어진 전고체 이차 전지용 전극 시트(세로 30cm×가로 10cm)를, 상기 용존 산소 농도 측정기가 구비하는 산소 농도계 센서의 검출부를 내부에 도입한 라미집 안에 넣고, 라미집 내를 200mmHg으로 감압했다. 감압 후 라미집을 밀폐하여 전고체 이차 전지용 전극 시트 중에 용존한 산소가 라미집 공간에 충전될 때까지(시트의 용존 산소량과 라미집 공간 내의 산소 농도가 평형에 이를 때까지) 1시간 방치했다. 그 후, 용존 산소량의 측정을

행했다. 용존 산소량은 측정 개시 직후 1분 후의 값이다.

[0457] <전고체 이차 전지용 전극 시트의 보존>

[0458] 상기로 얻어진 각 전고체 이차 전지용 전극 시트(세로 30cm×가로 10cm)를, 건조 공기(노점 -70℃) 하에서 산소 투과성이 없는 지퍼 포함 라미네이트 필름 백(상품명: 라미집, 세이산 닛폰사)에 넣어, 25℃에서 4주간 보존했다.

[0459] 표 4의 "보존 처리"란에 있어서, 전고체 이차 전지용 전극 시트의 보존 시에 탈산소제 (F)를 이용하지 않았던 경우를 "-"으로 나타내고, 1.0g의 탈산소제 (F)를 라미네이트 필름 백 내에 넣어 이용한 경우를 "○"로 나타낸다.

[0460] <이온 전도성의 측정>

[0461] 제작 직후의 전고체 이차 전지용 전극 시트, 및 보존 후의 전고체 이차 전지용 전극 시트에 대하여, 상기 고체 전해질 조성물과 동일하게 하여, 이온 전도성을 측정하고, 이온 전도성의 유지율(%)을 산출했다. 산출한 이온 전도성의 유지율(%)을 표 4에 나타낸다.

[0462] [표 4]

전극 시트	고체 전해질 조성물	보존 방법	평가	
			용존 산소량 (ppm)	이온 전도성 유지율
PS-1	P-1	-	20	C
PS-2	P-2	-	15	C
PS-3	P-3	-	20	C
PS-4	P-4	○	5	B
PS-5	P-5	○	5	B
PS-6	P-6	-	1	B
PS-7	P-7	-	1	B
PS-8	P-8	○	1	A
PS-9	P-9	-	0.5	B
PS-10	P-10	○	0.2	A
PS-11	P-11	○	0.2	A
PS-12	P-12	○	0.2	B
PS-13	P-13	○	0.2	B
PS-14	P-14	○	0.1	A
PS-15	P-15	○	0.1	A
PS-16	P-16	○	0.1	A
PS-17	P-16X	○	0.5	A
HPS-1	HP-1	-	100	E
HPS-2	HP-2	-	100	E
HPS-3	HP-4	-	50	E
HPS-4	HP-4X	-	50	D

[0463]

[0464] 상기 표 4로부터 명확한 바와 같이, 용존 산소량이 과하게 많은 고체 전해질 함유 시트 TS-1~TS-4는, 모두 이온 전도성을 충분히 유지할 수 없는 것을 알 수 있다. 이에 대하여, 용존 산소량이 20ppm 이하인 고체 전해질 함유 시트 SS-1~SS-17은, 모두 이온 전도성의 유지율이 높으며, 이온 전도성을 장기간 유지할 수 있는 것이다.

[0465] 실시예 5

[0466] 실시예 5에서는, 실시예 3으로 제작한 고체 전해질 함유 시트와, 실시예 4로 제작한 전극 시트와, 금속 리튬으로 형성한 부극을 이용하여 전고체 이차 전지를 제조하여, 전지 성능(전지 전압 및 단락 사이클수)을 평가했다.

[0467] <전고체 이차 전지의 제작>

[0468] (전고체 이차 전지 C-1의 제작)

[0469] 평방 20mm로 잘라낸 전고체 이차 전지용 전극 시트 PS-1 상에, 평방 22mm로 잘라낸 고체 전해질 함유 시트 SS-1

을 첩합하여, 테플론(등록 상표) 시트를 제거했다. 이 고체 전해질층 측에, Li 금속박(막두께 100 μm, 혼조 긴 조쿠사제)으로 이루어지는 부극을 첩합하고, 프레스기를 이용하여 300MPa로 5초간 프레스했다.

[0470] 도 2에 나타내는 바와 같이, 상기로 제조한 전고체 이차 전지용 전극 시트를 직경 14.5mm의 원판상으로 잘라내고, 스페이서와 와셔(모두 도 2에 있어서 도시하지 않음)를 도입한 스테인리스제의 2032형 코인 케이스에 넣어, 토크 렌치로 8뉴턴(N)의 힘으로 조여, 도 1에 나타내는 층 구성(단, 부극 집전체(1)를 갖지 않음)을 갖는 전고체 이차 전지를 제조했다.

[0471] (전고체 이차 전지 C-2~C-19 및 HC-1~HC-4X의 제작)

[0472] 전고체 이차 전지 C-1의 제작에 있어서, 전고체 이차 전지용 전극 시트 및 고체 전해질 함유 시트를 표 5에 나타내는 조합으로 이용한 것 이외에는, 전고체 이차 전지 C-1의 제작과 동일하게 하여, 전고체 이차 전지 C-2~C-19 및 HC-1~HC-4X를 제작했다.

[0473] 또한, 전고체 이차 전지용 전극 시트 PS-16X는, 전고체 이차 전지용 전극 시트 PS-16을 4주간 보존한 것(보존 방법은 상기 B)이다. 또, 전고체 이차 전지용 전극 시트 PS-17X는, 전고체 이차 전지용 전극 시트 PS-17을 4주간 보존한 것(보존 방법은 상기 B)이다. 또한, 고체 전해질 함유 시트 SS-16X는, 고체 전해질 함유 시트 SS-16을 4주간 보존한 것(보존 방법은 상기 B)이다. 또, 고체 전해질 함유 시트 SS-17X는, 고체 전해질 함유 시트 SS-17을 4주간 보존한 것(보존 방법은 상기 B)이다. 전고체 이차 전지용 전극 시트 HPS-4X는, 전고체 이차 전지용 전극 시트 HPS-4를 4주간 보존한 것(보존 방법은 상기 B)이다. 고체 전해질 함유 시트 TS-4X는, 고체 전해질 함유 시트 TS-4를 4주간 보존한 것(보존 방법은 상기 B)이다.

[0474] <전지 전압의 측정 및 단락 사이클수의 평가>

[0475] 상기로 제작한 전고체 이차 전지에 대하여, 전류 밀도  $2A/m^2$ 로 전지 전압이 4.2V에 이를 때까지 충전하고, 4.2V에 도달 후에는, 전류 밀도가  $0.2A/m^2$  미만이 될 때까지, 정전압 충전을 실시했다. 그 후, 전류 밀도  $2A/m^2$ 로 전지 전압이 3.0V에 이를 때까지 방전했다. 이 충전-방전을 1사이클로서 3사이클 반복하여 행하고, 3번째 사이클의 5mAh/g 방전 후의 전지 전압을 판독했다.

[0476] 전지 전압은, 충방전 평가 장치 "TOSCAT-3000"(상품명, 도요 시스템사제)을 이용하여, 측정했다. 측정된 전지 전압이, 하기 평가 랭크 중 어느 하나에 포함되는지로 판정했다. 본 시험에 있어서, 전압은 평가 랭크 "C" 이상이 합격이다.

[0477] -전지 전압의 평가 랭크-

[0478] A: 전압이 4.0V 이상

[0479] B: 전압이 3.9V 이상 4.0V 미만

[0480] C: 전압이 3.8V 이상 3.9V 미만

[0481] D: 전압이 3.7V 이상 3.8V 미만

[0482] E: 전압이 3.7V 미만

[0483] 또, 상기 충전-방전을 1사이클로서 반복하여 충방전을 행하고, 전고체 이차 전지가 단락하는데에 필요로 하는 사이클수를 기록했다. 단락 사이클수가, 하기 평가 랭크 중 어느 하나에 포함되는지로 판정했다. 본 시험에 있어서, 단락 사이클수는, 평가 랭크 "C" 이상이 합격이다.

[0484] -단락 사이클수의 평가 랭크-

[0485] A: 50사이클 이상

[0486] B: 30사이클 이상 50사이클 미만

[0487] C: 20사이클 이상 30사이클 미만

[0488] D: 5사이클 이상 20사이클 미만

[0489] E: 5사이클 미만

[0490] [표 5]

전고체 이차 전지	정극 시트	고체 전해질 시트	부극	평가	
				전지 전압	단락 사이클수
C-1	PS-1	SS-1	Li	C	C
C-2	PS-2	SS-2	Li	C	C
C-3	PS-3	SS-3	Li	B	C
C-4	PS-4	SS-4	Li	A	B
C-5	PS-5	SS-5	Li	B	B
C-6	PS-6	SS-6	Li	B	B
C-7	PS-7	SS-7	Li	A	B
C-8	PS-8	SS-8	Li	B	A
C-9	PS-9	SS-9	Li	B	B
C-10	PS-10	SS-10	Li	A	A
C-11	PS-11	SS-11	Li	A	A
C-12	PS-12	SS-12	Li	B	B
C-13	PS-13	SS-13	Li	A	B
C-14	PS-14	SS-14	Li	A	A
C-15	PS-15	SS-15	Li	A	A
C-16	PS-16	SS-16	Li	A	A
C-17	PS-16X	SS-16X	Li	A	A
C-18	PS-17X	SS-16X	Li	A	A
C-19	PS-17X	SS-17X	Li	A	A
HC-1	HPS-1	TS-1	Li	E	D
HC-2	HPS-2	TS-2	Li	D	E
HC-3	HPS-3	TS-3	Li	D	E
HC-4	HPS-4	TS-4	Li	D	D
HC-4X	HPS-4X	TS-4X	Li	E	E

[0491]

[0492]

상기 표 5로부터 명확한 바와 같이, 전고체 이차 전지의 정극 활물질층 및 고체 전해질층에, 용존 산소량이 과하게 많은 고체 전해질 함유 시트를 이용한 전고체 이차 전지 HC-1~HC-4X는, 모두 초기 이온 전도성을 유지할 수 없는 것을 알 수 있다. 이에 대하여, 용존 산소량이 20ppm 이하인 고체 전해질 함유 시트 SS-1~SS-17X 및 정극 시트 PS-1~PS-17X를 이용하여 고체 전해질층 및 정극 활물질층을 형성한 전고체 이차 전지 C-1~C-19는, 고체 전해질로서 황화물계 고체 전해질을 이용하고 있어도, 이온 전도성을 유지할 수 있다. 이로 인하여, 저항의 증가도 억제할 수 있으며, 리튬 금속 부극을 이용해도, 리튬 텐드라이트의 억제, 나아가서는 단락할 때까지의 충방전 사이클 수명이 길어진다.

[0493]

본 발명을 그 실시형태와 함께 설명했지만, 우리는 특별히 지정하지 않는 한 우리의 발명을 설명의 어느 세부에 있어서도 한정하려고 하는 것이 아닌, 첨부한 청구의 범위에 나타난 발명의 정신과 범위에 반하지 않고 폭넓게 해석되어야 한다고 생각한다.

[0494]

본원은, 2017년 9월 14일에 일본에서 특허출원된 특원 2017-176352에 근거하여 우선권을 주장하는 것이며, 이는 여기에 참조로 하여 그 내용을 본 명세서의 기재의 일부로서 인용한다.

**부호의 설명**

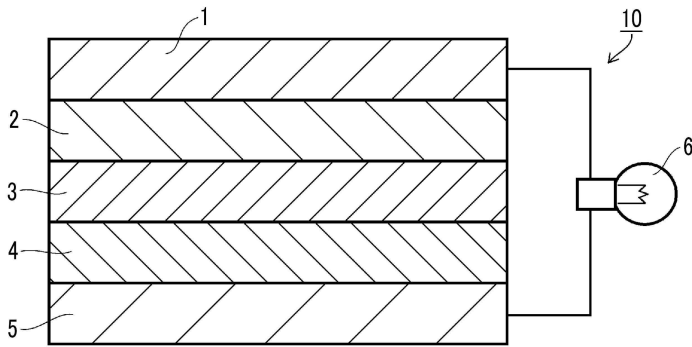
[0495]

- 1 부극 집전체
- 2 부극 활물질층
- 3 고체 전해질층
- 4 정극 활물질층
- 5 정극 집전체
- 6 작동 부위
- 10 전고체 이차 전지

- 11 상부 지지판
- 12 하부 지지판
- 13 코인형 지그
- 14 원통형 케이스
- S 나사

도면

도면1



도면2

