



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0018456
(43) 공개일자 2025년02월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
 H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
 H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/136 (2010.01)
 H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
 H01M 4/62 (2013.01)
 H01M 10/054 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7024634
- (22) 출원일자(국제) 2023년05월30일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년07월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/020102
- (87) 국제공개번호 WO 2023/234296
 국제공개일자 2023년12월07일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2022-090180 2022년06월02일 일본(JP)
- (71) 출원인
 니폰 덴키 가라스 가부시키키가이샤
 일본 시가켄 오츠시 세이란 2쵸메 7반 1코
- (72) 발명자
 이케지리 준이치
 일본 시가켄 오츠시 세이란 2쵸메 7반 1코 니폰
 덴키 가라스 가부시키키가이샤 나이
 야마우치 히데오
 일본 시가켄 오츠시 세이란 2쵸메 7반 1코 니폰
 덴키 가라스 가부시키키가이샤 나이
 아오키 시게야
 일본 시가켄 오츠시 세이란 2쵸메 7반 1코 니폰
 덴키 가라스 가부시키키가이샤 나이
- (74) 대리인
 하영욱

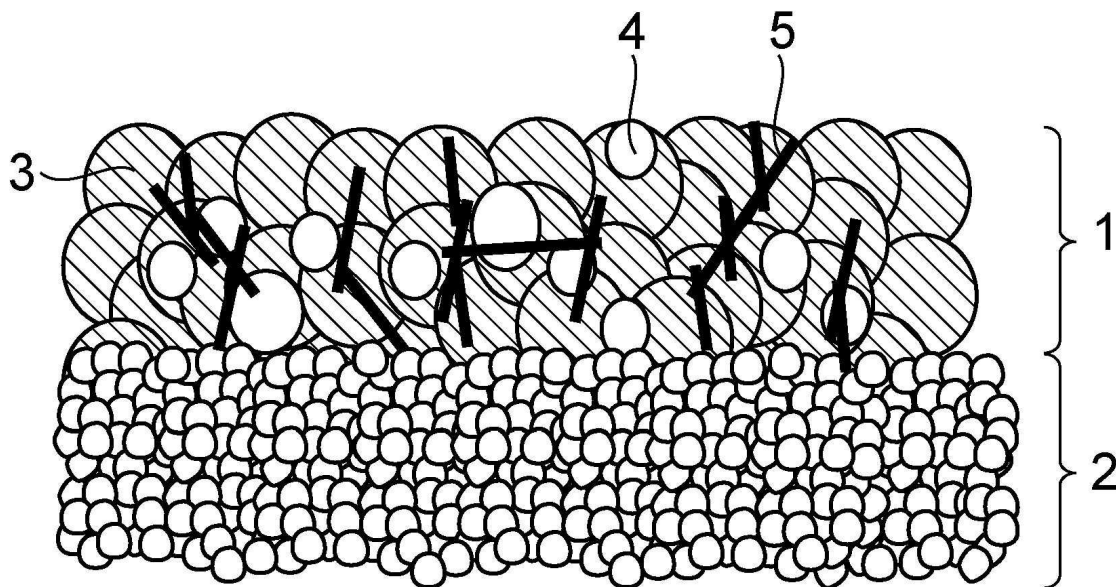
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 이차전지용 전극 합재, 전고체 이차전지용 전극, 및 전고체 이차전지

(57) 요약

전자 전도성 및 이온 전도성을 높은 레벨로 양립할 수 있고, 전지 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있는 이차전지용 전극 합재를 제공한다. 정극 활물질과, 도전 조제를 포함하고, 상기 정극 활물질이 (i) Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Ti, 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 전이 금속 원소와, (ii) P, Si, 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소와, (iii) O로 이루어지는 원소를 포함하고, 상기 도전 조제가 섬유상 탄소를 포함하는 이차전지용 전극 합재.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

정극 활물질과, 도전 조제를 포함하고,

상기 정극 활물질이 (i) Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Ti, 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 전이 금속 원소와, (ii) P, Si, 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소와, (iii) O로 이루어지는 원소를 포함하고,

상기 도전 조제가 섬유상 탄소를 포함하는, 이차전지용 전극 합제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 도전 조제가 섬유상 탄소만으로 이루어지는, 이차전지용 전극 합제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 섬유상 탄소가 카본 나노튜브를 포함하는, 이차전지용 전극 합제.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 섬유상 탄소가 카본 나노튜브만으로 이루어지는, 이차전지용 전극 합제.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

고체 전해질을 추가로 포함하는, 이차전지용 전극 합제.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 정극 활물질이 일반식 $A_xMC_yO_z$ (A는 Li 및 Na로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며, M은 Cr, Fe, Mn, Co 및 Ni로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며, C는 P, Si, 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며, $0.2 \leq x \leq 4.2$ 이며, $0.65 \leq y \leq 6.5$ 이며, $2.5 \leq z \leq 20$ 임)로 나타내어지는 결정을 포함하는, 이차전지용 전극 합제.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 정극 활물질이 Na를 추가로 포함하는, 이차전지용 전극 합제.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 고체 전해질이 β -알루미나, β'' -알루미나, 또는 NASICON형 결정을 포함하는, 이차전지용 전극 합제.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

질량%로, 상기 정극 활물질 30%~98%, 고체 전해질 0.1%~65%, 및 상기 도전 조제 0.1%~3%를 함유하는, 이차전지용 전극 합제.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 정극 활물질에 대한 상기 도전 조제의 함유량의 비(도전 조제/정극 활물질)가 질량비로, 0.001 이상, 0.05 이하인, 이차전지용 전극 합제.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 정극 활물질에 대한 상기 도전 조제의 표면적의 비(도전 조제/정극 활물질)가 0.01 이상, 0.5 이하인, 이차전지용 전극 합제.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

나트륨 이온 이차전지용인, 이차전지용 전극 합제.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

전고체 나트륨 이온 이차전지용인, 이차전지용 전극 합제.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 이차전지용 전극 합제를 포함하는, 전고체 이차전지용 전극.

청구항 15

제 14 항에 기재된 전고체 이차전지용 전극을 정극으로서 구비하는, 전고체 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 이차전지용 전극 합제, 상기 이차전지용 전극 합제를 사용한 전고체 이차전지용 전극, 및 상기 전고체 이차전지용 전극을 사용한 전고체 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 이차전지는, 모바일 기기나 전기 자동차 등에 불가결한, 고용량으로 경량한 전원으로서의 지위를 확립하고 있다. 그러나, 현행의 리튬 이온 이차전지에는, 전해질로서 가연성의 유기계 전해액이 주로 사용되고 있기 때문에, 발화 등의 위험성이 우려되고 있다. 이 문제를 해결하는 방법으로서, 유기계 전해액 대신에 고체 전해질을 사용한 전고체 리튬 이온 전지의 개발이 진행되고 있다. 또한, 리튬은 세계적인 원재료의 고등 등의 문제가 우려되고 있기 때문에, 전고체 나트륨 이온 전지의 개발도 진행되고 있다.

[0003] 하기의 특허문헌 1에는, $Na_x(Fe_{1-a}M_a)_yP_2O_7$ (M은 Cr, Mn, Co 및 Ni로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 전이 금속 원소, $1.2 \leq x \leq 2.8$, $0.95 \leq y \leq 1.6$, $0 \leq a \leq 0.9$, $7 \leq z \leq 8$)로 나타내어지는 정극 활물질과, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질과, 도전성 탄소를 포함하는 축전 디바이스용 정극 재료가 개시되어 있다. 특허문헌 1에서는, 도전성 탄소로서 전자 전도성이 높은 아세틸렌 블랙이 바람직하다고 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제공개 제2016/084573호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 특허문헌 1의 축전 디바이스용 정극 재료에 있어서도, 전자 전도성 및 이온 전도성을 높은 레벨로 양립하는 것이 어렵고, 전지 특성을 또한 충분히 높이는 것이 어렵다는 문제가 있다.

[0006] 본 발명의 목적은, 전자 전도성 및 이온 전도성을 높은 레벨로 양립할 수 있고, 전지 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있는, 이차전지용 전극 합제, 상기 이차전지용 전극 합제를 사용한 전고체 이차전지용 전극, 및 상기 전고체 이차전지용 전극을 사용한 전고체 이차전지를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결할 수 있는 이차전지용 전극 합제, 전고체 이차전지용 전극, 및 전고체 이차전지의 각 형태에 대해서 설명한다.

[0008] 본 발명의 형태 1에 의한 이차전지용 전극 합제는, 정극 활물질과, 도전 조제를 포함하고, 상기 정극 활물질이 (i) Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Ti, 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 전이 금속 원소와, (ii) P, Si, 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소와, (iii) O로 이루어지는 원소를 포함하고, 상기 도전 조제가 섬유상 탄소를 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0009] 형태 2의 이차전지용 전극 합제는, 형태 1에 있어서, 상기 도전 조제가 섬유상 탄소만으로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0010] 형태 3의 이차전지용 전극 합제는, 형태 1 또는 형태 2에 있어서, 상기 섬유상 탄소가 카본 나노튜브를 포함하는 것이 바람직하다.

[0011] 형태 4의 이차전지용 전극 합제는, 형태 1~형태 3 중 어느 하나의 형태에 있어서, 상기 섬유상 탄소가 카본 나노튜브만으로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0012] 형태 5의 이차전지용 전극 합제는, 형태 1~형태 4 중 어느 하나의 형태에 있어서, 고체 전해질을 추가로 포함하는 것이 바람직하다.

[0013] 형태 6의 이차전지용 전극 합제는, 형태 1~형태 5 중 어느 하나의 형태에 있어서, 상기 정극 활물질이 일반식 $A_xMC_yO_z$ (A는 Li 및 Na로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며, M은 Cr, Fe, Mn, Co 및 Ni로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며, C는 P, Si, 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며, $0.2 \leq x \leq 4.2$ 이며, $0.65 \leq y \leq 6.5$ 이며, $2.5 \leq z \leq 20$ 임)로 나타내어지는 결정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0014] 형태 7의 이차전지용 전극 합제는, 형태 1~형태 6 중 어느 하나의 형태에 있어서, 상기 정극 활물질이 Na를 추가로 포함하는 것이 바람직하다.

[0015] 형태 8의 이차전지용 전극 합제는, 형태 5~형태 7 중 어느 하나의 형태에 있어서, 상기 고체 전해질이 β -알루미나, β'' -알루미나, 또는 NASICON형 결정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0016] 형태 9의 이차전지용 전극 합제는, 형태 1~형태 8 중 어느 하나의 형태에 있어서, 상기 이차전지용 전극 합제가 질량%로, 상기 정극 활물질 30%~98%, 고체 전해질 0.1%~65%, 및 상기 도전 조제 0.1%~3%를 함유하는 것이 바람직하다.

[0017] 형태 10의 이차전지용 전극 합제는, 형태 1~형태 9 중 어느 하나의 형태에 있어서, 상기 정극 활물질에 대한 상기 도전 조제의 함유량의 비(도전 조제/정극 활물질)가 질량비로, 0.001 이상, 0.05 이하인 것이 바람직하다.

[0018] 형태 11의 이차전지용 전극 합제는, 형태 1~형태 10 중 어느 하나의 형태에 있어서, 상기 정극 활물질에 대한 상기 도전 조제의 표면적의 비(도전 조제/정극 활물질)가 0.01 이상, 0.5 이하인 것이 바람직하다.

[0019] 형태 12의 이차전지용 전극 합제는, 형태 1~형태 11 중 어느 하나의 형태에 있어서, 상기 이차전지용 전극 합제가 나트륨 이온 이차전지용인 것이 바람직하다.

- [0020] 형태 13의 이차전지용 전극 합재는, 형태 1~형태 12 중 어느 하나의 형태에 있어서, 상기 이차전지용 전극 합재가 전고체 나트륨 이온 이차전지용인 것이 바람직하다.
- [0021] 본 발명의 형태 14에 의한 전고체 이차전지용 전극은, 형태 1~형태 13 중 어느 하나의 형태의 이차전지용 전극 합재를 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0022] 본 발명의 형태 15에 의한 전고체 이차전지는, 형태 14의 전고체 이차전지용 전극을 정극으로서 구비하는 것을 특징으로 하고 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 의하면, 전자 전도성 및 이온 전도성을 높은 레벨로 양립할 수 있고, 전지 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있는, 이차전지용 전극 합재, 상기 이차전지용 전극 합재를 사용한 전고체 이차전지용 전극, 및 상기 전고체 이차전지용 전극을 사용한 전고체 이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 의한, 고체 전해질층과 그 상에 형성된 전극층을 나타내는 모식적인 단면도이다.
 도 2는 본 발명의 일 실시형태에 의한 전고체 이차전지를 나타내는 모식적인 단면도이다.
 도 3은 종래 기술에 의한, 고체 전해질층과 그 상에 형성된 전극층을 나타내는 모식적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 바람직한 실시형태에 대해서 설명한다. 단, 이하의 실시형태는 단순한 예시이며, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 또한, 각 도면에 있어서, 실질적으로 동일한 기능을 갖는 부재는 동일한 부호로 참조하는 경우가 있다.
- [0026] [이차전지용 전극 합재]
- [0027] 본 발명의 이차전지용 전극 합재는 정극 활물질과, 도전 조제를 포함한다. 본 발명의 이차전지용 전극 합재는, 고체 전해질을 추가로 포함하고 있어도 좋다. 상기 정극 활물질은 (i) Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Ti, 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 전이 금속 원소와, (ii) P, Si, 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소와, (iii) O로 이루어지는 원소를 포함한다. 도전 조제는 섬유상 탄소를 포함한다.
- [0028] 본 발명의 이차전지용 전극 합재는, 상기의 구성을 구비하므로, 전자 전도성이 매우 낮은 정극 활물질을 이차전지의 전극으로서 사용한 경우에도, 전자 전도성 및 이온 전도성을 높은 레벨로 양립할 수 있고, 전지 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 이 점에 대해서는, 도 1 및 도 3을 참조하여 이하와 같이 설명할 수 있다.
- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 의한, 고체 전해질층(2)과 그 상에 형성된 전극층(1)을 나타내는 모식적인 단면도이다. 전극층(1)은 정극 활물질(3)과, 고체 전해질(4)과, 도전 조제(5)를 포함하는 이차전지용 전극 합재로 이루어진다. 도전 조제(5)는 섬유상 탄소를 포함한다. 도전 조제(5)는 섬유상 탄소만으로 이루어지는 것이 바람직하다. 고체 전해질층(2)은 주로 고체 전해질을 포함한다.
- [0030] 도 3은 종래 기술에 의한, 고체 전해질층과 그 상에 형성된 전극층을 나타내는 모식적인 단면도이다. 전극층(101)은 정극 활물질(103)과, 고체 전해질(104)과, 아세틸렌 블랙으로 이루어지는 도전 조제(105)를 포함하는 이차전지용 전극 합재로 이루어진다.
- [0031] 그런데, 전고체 이차전지의 전극에 사용되는 활물질은, 일반적으로 전자 전도성 및 이온 전도성이 충분하지 않다. 그 때문에, 전고체 이차전지의 전극에는 활물질에 추가해서, 고체 전해질 및 도전 조제가 사용된다. 그러나, 전자 전도성을 높이기 위해서, 도전 조제의 첨가량을 많이 하면, 그 도전 조제가 이온 전도를 저해하여, 이온 전도성이 저하되는 경우가 있다. 그 때문에, 종래의 전고체 이차전지에서는, 전자 전도성 및 이온 전도성을 높은 레벨로 양립하는 것이 어렵다는 문제가 있었다.
- [0032] 또한, 본 발명과 같은 정극 활물질을 사용한 경우, 도전 조제의 함유량을 많이 하면, 정극 활물질 전구체 분말의 소결 시에 정극 활물질 전구체 분체의 표면이 도전 조제에 덮여, 그 결과 소결성이 저하된다. 특히, 전극층의 두께를 크게 한 경우, 소결성이 저하되기 쉽기 때문에, 전극층의 후막화도 곤란해진다는 문제가 있었다.

- [0033] 이에 대하여, 도 1에 나타내는 바와 같이 본 발명의 이차전지용 전극 합제에 의해 구성되는 전극층(1)은, 섬유상 탄소를 포함하는 도전 조제(5)를 갖고 있다. 그 때문에, 본 발명의 이차전지용 전극 합제에 의해 구성되는 전극층(1)은, 도 3에 나타내는 대략 구 형상의 아세틸렌 블랙을 사용한 전극층(101)에 비해서, 전자 전도 경로를 확보하기 쉽다. 따라서, 본 발명의 이차전지용 전극 합제에 의해 구성되는 전극층(1)은, 도전 조제(5)의 첨가량을 적게 해도, 높은 전자 전도성을 발현할 수 있다. 따라서, 이차전지용 전극 합제에 의해 구성되는 전극층(1)은, 도전 조제(5)의 첨가량을 적게 할 수 있기 때문에, 도전 조제에 의한 이온 전도의 저해가 발생하기 어려워져, 높은 전자 전도성을 확보하면서 이온 전도성을 높일 수 있다. 특히, 도전 조제가 섬유상 탄소만으로 이루어지면 상기 효과가 보다 높아진다.
- [0034] 또한, 본 발명의 이차전지용 전극 합제는, 도전 조제(5)의 첨가량을 적게 할 수 있으므로, 본 발명의 정극 활물질을 사용한 경우에 있어서도, 그 정극 활물질 전구체의 소결 시에 소결성이 저하되기 어렵고, 전지 특성의 열화가 생기기 어렵다. 게다가, 정극 활물질 전구체의 소결 시에 소결성이 저하되기 어렵기 때문에, 전극층(1)의 후막화를 도모할 수 있고, 얻어지는 이차전지의 충방전 용량을 크게 할 수 있다.
- [0035] 따라서, 본 발명의 이차전지용 전극 합제에 의하면, 전자 전도성 및 이온 전도성을 높은 레벨로 양립할 수 있고, 전지 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- [0036] 본 발명의 이차전지용 전극 합제는, 질량%로, 정극 활물질 30%~98%, 고체 전해질 0.1%~65%, 및 도전 조제 0.1%~3%를 함유하는 것이 바람직하다. 이 경우, 전자 전도성 및 이온 전도성을 보다 높은 레벨로 양립할 수 있고, 전지 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 이차전지용 전극 합제 중의 정극 활물질의 함유량은, 질량%로, 바람직하게는 30% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상, 더욱 바람직하게는 70% 이상이며, 바람직하게는 98% 이하, 보다 바람직하게는 95% 이하이다. 이차전지용 전극 합제 중의 정극 활물질의 함유량이 상기 범위 내에 있는 경우, 이차전지의 충방전 용량 등의 전지 특성을 보다 한층 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- [0038] 본 발명에 있어서, 이차전지용 전극 합제 중의 고체 전해질의 함유량은, 질량%로, 바람직하게는 0.1% 이상, 보다 바람직하게는 5% 이상, 더욱 바람직하게는 8% 이상이며, 바람직하게는 65% 이하, 보다 바람직하게는 40% 이하, 더욱 바람직하게는 30% 이하, 특히 바람직하게는 20% 이하이다. 이차전지용 전극 합제 중의 고체 전해질의 함유량이 상기 범위 내에 있는 경우, 이온 전도성을 보다 한층 향상시킬 수 있고, 전지 특성을 보다 한층 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- [0039] 본 발명에 있어서, 이차전지용 전극 합제 중의 도전 조제의 함유량은, 질량%로, 바람직하게는 0.1% 이상, 보다 바람직하게는 0.2% 이상, 더욱 바람직하게는 0.3% 이상, 특히 바람직하게는 0.4% 이상, 가장 바람직하게는 0.5% 이상, 바람직하게는 3% 이하, 보다 바람직하게는 2% 이하, 더욱 바람직하게는 1% 이하, 한층 바람직하게는 0.9% 이하, 특히 바람직하게는 0.8% 이하, 가장 바람직하게는 0.7% 이하이다. 이차전지용 전극 합제 중의 도전 조제가 섬유상 탄소를 포함하고, 도전 조제의 함유량이 상기 범위 내에 있는 경우, 높은 전자 전도성을 확보하면서, 이온 전도성을 보다 한층 향상시킬 수 있고, 전지 특성을 보다 한층 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- [0040] 본 발명에 있어서, 정극 활물질에 대한 도전 조제의 함유량의 비(도전 조제/정극 활물질)는, 질량비로, 바람직하게는 0.001 이상, 보다 바람직하게는 0.002 이상, 더욱 바람직하게는 0.003 이상, 특히 바람직하게는 0.004 이상, 가장 바람직하게는 0.005 이상, 바람직하게는 0.05 이하, 보다 바람직하게는 0.03 이하, 더욱 바람직하게는 0.02 이하, 더욱 보다 바람직하게는 0.01이하, 특히 바람직하게는 0.009 이하, 가장 바람직하게는 0.007 이하이다. 이차전지용 전극 합제 중의 도전 조제가 섬유상 탄소를 포함하고, 상기 함유량의 비(도전 조제/정극 활물질)가 상기 범위 내에 있는 경우, 높은 전자 전도성을 확보하면서, 이온 전도성을 보다 한층 향상시킬 수 있고, 전지 특성을 보다 한층 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 함유량의 비(도전 조제/정극 활물질)는 이차전지용 전극 합제 중의 도전 조제의 함유량(질량%)을 이차전지용 전극 합제 중의 정극 활물질의 함유량(질량%)으로 나눔으로써 구할 수 있다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 정극 활물질에 대한 도전 조제의 표면적비(도전 조제/정극 활물질)는, 바람직하게는 0.01 이상, 보다 바람직하게는 0.02 이상, 더욱 바람직하게는 0.03 이상, 특히 바람직하게는 0.04 이상, 가장 바람직하게는 0.05 이상, 바람직하게는 0.5 이하, 보다 바람직하게는 0.3 이하, 더욱 바람직하게는 0.2 이하, 더욱 보다 바람직하게는 0.1 이하, 특히 바람직하게는 0.09 이하, 가장 바람직하게는 0.07 이하이다. 이차전지용 전극 합제 중의 도전 조제가 섬유상 탄소를 포함하고, 상기 표면적비(도전 조제/정극 활물질)가 상기 범위 내에 있는 경우, 높은 전자 전도성을 확보하면서, 이온 전도성을 보다 한층 향상시킬 수 있고, 전지 특성을 보다 한층 효과적으로 향상시킬 수 있다.

과적으로 향상시킬 수 있다.

- [0043] 또한, 상기 표면적비(도전 조제/정극 활물질)는 하기 식(1)에 의해 구해진다.
- [0044] 표면적비=(A1×A2)/(B1×B2)···식(1)
- [0045] 식(1) 중, A1은 이차전지용 전극 합제 중의 도전 조제의 함유량(질량%)이다. A2는 상기 도전 조제의 BET 비표면적(m²/g)이다. B1은 이차전지용 전극 합제 중의 정극 활물질의 함유량(질량%)이다. B2는 상기 정극 활물질의 BET 비표면적(m²/g)이다. 또한, 도전 조제 및 정극 활물질의 BET 비표면적은, 흡착질로서 질소를 사용한 BET 다점법에 의해 측정할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 이차전지용 전극 합제는, 나트륨 이온 이차전지에 사용되는 것이 바람직하고, 전고체 나트륨 이온 이차전지에 사용되는 것이 보다 바람직하다.
- [0047] 이하, 본 발명의 이차전지용 전극 합제를 구성하는 각 재료의 구체예에 대해서 설명한다.
- [0048] (정극 활물질)
- [0049] 정극 활물질은 (i) Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Ti, 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 전이 금속 원소와, (ii) P, Si, 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소와, (iii) O로 이루어지는 원소를 포함하고 있다.
- [0050] 본 발명에 있어서는, 정극 활물질이 일반식 A_xMC_yO_z(A는 Li 및 Na로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며, M은 Cr, Fe, Mn, Co 및 Ni로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며, C는 P, Si, 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며, 0.2≤x≤4.2이며, 0.65≤y≤6.5이며, 2.5≤z≤20임)로 나타내어지는 결정을 포함하는 것이 바람직하고, 일반식 A_xMC_yO_z(A는 Li 및 Na로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며, M은 Cr, Fe, Mn, 및 CO로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며, C는 P, Si, 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며, 0.2≤x≤4.2이며, 0.65≤y≤6.5이며, 2.5≤z≤20임)로 나타내어지는 결정을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0051] 또한, 정극 활물질은 일반식 Na_xM_yP_zO₇(1≤x≤2.8, 0.95≤y≤1.6, 6.5≤z≤8, M은 Cr, Fe, Mn, Co 및 Ni로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종)로 나타내어지는 결정을 포함하는 결정화 유리로 이루어지는 정극 활물질인 것이 바람직하다. 특히, 일반식 Na_xMP₂O₇(1≤x≤2, M은 Cr, Fe, Mn, Co 및 Ni로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종)로 나타내어지는 결정을 포함하는 결정화 유리로 이루어지는 정극 활물질인 것이 보다 바람직하다.
- [0052] 정극 활물질에 포함되는 상기 결정으로서, 예를 들면 Na₂FeP₂O₇, Na₂CoP₂O₇, Na₂NiP₂O₇ 등을 사용할 수 있다.
- [0053] 또한, 본 개시에 있어서, 결정화 유리란, 비정질상을 함유하는 전구체 유리를 가열(소성)하고, 결정을 석출(결정화)시킨 것을 의미한다. 비정질상의 전부가 결정상으로 전이되어 있어도 좋고, 비정질상이 잔존하고 있어도 좋다. 또한, 1종류의 결정을 석출시켜도 좋고, 2종류 이상의 결정을 석출해도 좋다. 예를 들면, 결정화 유리는 분말 X선 회절(XRD)에 의해 나타내어지는 피크 각도 및 피크 강도로 결정화 유리인지의 여부를 판별하는 것이 가능하다.
- [0054] (고체 전해질)
- [0055] 고체 전해질은, 전고체 이차전지에 있어서, 전극층에 있어서의 이온 전도를 담당하는 성분이다. 고체 전해질을 함유시킴으로써, 전해액이 없어도 이차전지용 전극 합제의 이온 전도성을 높일 수 있다.
- [0056] 고체 전해질로서는, 예를 들면 나트륨 이온 전도성이 우수한 베타알루미나 또는 NASICON형 결정을 들 수 있다. 베타알루미나는 β-알루미나(이론 조성식: Na₂O · 11Al₂O₃)와 β"-알루미나(이론 조성식: Na₂O · 5.3Al₂O₃)의 2종류의 결정형이 존재한다. β"-알루미나는, 통상 Li₂O나 MgO가 안정화제로서 첨가된 준안정 물질이다. β"-알루미나는 β-알루미나보다 나트륨 이온 전도도가 높기 때문에, β"-알루미나 단독, 또는 β"-알루미나와 β-알루미나의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하고, Li₂O 안정화 β"-알루미나(Na_{1.7}Li_{0.3}Al_{10.7}O₁₇) 또는 MgO 안정화 β"-알루미나((Al_{10.32}Mg_{0.68}O₁₆)(Na_{1.68}O))를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0057] NASICON형 결정으로서 Na₃Zr₂Si₂PO₁₂, Na_{3.2}Zr_{1.3}Si_{2.2}P_{0.7}O_{10.5}, Na₃Zr_{1.6}Ti_{0.4}Si₂PO₁₂, Na₃Hf₂Si₂PO₁₂,

$\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{0.9}\text{Hf}_{1.4}\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{1.2}\text{P}_{1.8}\text{O}_{12}$, $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Nb}_{0.24}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, $\text{Na}_{3.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Y}_{0.7}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$, $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.88}\text{Y}_{0.12}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, $\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_{1.88}\text{Y}_{0.12}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, $\text{Na}_{3.6}\text{Zr}_{0.13}\text{Yb}_{1.67}\text{Si}_{0.11}\text{P}_{2.9}\text{O}_{12}$ 등을 들 수 있다. NASICON형 결정으로서는, 특히 $\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_{1.88}\text{Y}_{0.12}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 가 나트륨 이온 전도성에 우수하기 때문에 바람직하다.

[0058] (도전 조제)

[0059] 도전 조제는 전극층 중에 있어서 도전 패스를 형성하는 성분이다. 본 발명에 있어서는, 도전 조제가 섬유상 탄소층을 포함한다. 이것에 의해, 도전 조제가 소량이어도, 이차전지용 전극 합제로서 높은 전자 전도성과 이온 전도성을 양립시킬 수 있기 쉽다. 도전 조제는 섬유상 탄소만으로 이루어지는 것이 바람직하다. 섬유상 탄소로서는, 예를 들면 카본 나노튜브, 카본 나노파이버 또는 탄소 섬유를 들 수 있다. 그 중에서도, 섬유상 탄소가 카본 나노튜브를 포함하는 것이 바람직하고, 카본 나노튜브만으로 이루어지는 것이 보다 바람직하다. 도전 조제가 카본 나노튜브만으로 이루어지는 것이 더욱 바람직하다.

[0060] 카본 나노튜브의 BET 비표면적은, 바람직하게는 $50\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 보다 바람직하게는 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $150\text{m}^2/\text{g}$ 이상이다. 카본 나노튜브의 BET 비표면적의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 보다 바람직하게는 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 이하이다. 카본 나노튜브의 BET 비표면적이 상기 범위 내에 있는 경우, 보다 소량의 첨가량으로, 이차전지용 전극 합제의 전자 전도성을 보다 한층 높일 수 있다. 또한, 카본 나노튜브의 BET 비표면적은 흡착질로서 질소를 사용한 BET 다점법에 의해 측정할 수 있다.

[0061] 카본 나노튜브의 길이는, 바람직하게는 $0.5\mu\text{m}$ 이상, 보다 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $3\mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $50\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $40\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $30\mu\text{m}$ 이하이다. 또한, 카본 나노튜브의 직경은, 바람직하게는 1nm 이상, 보다 바람직하게는 3nm 이상, 바람직하게는 30nm 이하, 보다 바람직하게는 20nm 이하이다. 카본 나노튜브의 길이 및 직경이 상기 범위 내에 있는 경우, 보다 소량의 첨가량으로, 이차전지용 전극 합제의 전자 전도성을 보다 한층 높일 수 있다.

[0062] 또한, 카본 나노튜브의 길이 및 직경은, 예를 들면 200개의 카본 나노튜브의 길이 및 직경을 각각 주사형 전자현미경 등에 의해 측정하고, 그 평균값으로부터 구할 수 있다.

[0063] [전고체 이차전지용 전극 및 전고체 이차전지]

[0064] 도 2는 본 발명의 실시형태에 의한 전고체 이차전지를 나타내는 모식적인 단면도이다. 도 2에 나타내는 바와 같이, 전고체 이차전지(21)는 고체 전해질층(22)과, 정극층(전극층)(23)과, 부극층(24)과, 제 1 집전체층(25)과, 제 2 집전체층(26)을 구비한다. 또한, 본 실시형태에 있어서, 전고체 이차전지는 전고체 나트륨 이온 이차전지이다.

[0065] 고체 전해질층(22)은 대향하고 있는 제 1 주면(22a) 및 제 2 주면(22b)을 갖는다. 고체 전해질층(22)의 제 1 주면(22a) 상에, 정극층(23)이 형성되어 있다. 정극층(23)의 고체 전해질층(22)과는 반대측의 주면 상에 제 1 집전체층(25)이 형성되어 있다. 또한, 고체 전해질층(22)의 제 2 주면(22b) 상에, 부극층(24)이 형성되어 있다. 부극층(24)의 고체 전해질층(22)과는 반대측의 주면 상에 제 2 집전체층(26)이 형성되어 있다. 또한, 제 1 집전체층(25) 및 제 2 집전체층(26)은 형성되어 있지 않아도 좋다. 본 발명의 전고체 이차전지용 전극은, 예를 들면 정극층(23)을 가리킨다.

[0066] 이하, 본 발명의 전고체 이차전지에 있어서의 각 층의 상세에 대해서 설명한다.

[0067] (정극층)

[0068] 정극층은 상술한 본 발명의 이차전지용 전극 합제에 의해 구성되어 있다. 이차전지용 전극 합제는, 예를 들면 고체 전해질층의 주면에, 정극 활물질 전구체 및 도전 조제와 필요에 따라서 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 분말을 포함한 전극 재료층을 형성하고, 상기 전극 재료층을 소성함으로써 형성할 수 있다. 전극 재료층은, 예를 들면 정극 활물질 전구체 및 도전 조제에 필요에 따라서 고체 전해질 분말을 포함한 페이스트를 도포하고, 건조함으로써 얻을 수 있다. 또한, 페이스트에는 필요에 따라서 바인더, 가소제, 또는 용제 등이 포함되어 있어도 좋다. 또한, 전극 재료층은 압분체이어도 좋다.

[0069] 페이스트의 건조 온도로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 30°C , 150°C 이하로 할 수 있다. 또한, 페이스트의 건조 시간으로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 5분 이상, 600분 이하로 할 수 있다.

[0070] 또한, 소성 시의 분위기는 불활성 분위기 또는 환원 분위기인 것이 바람직하다. 소성 온도(최고 온도)는, 예를

들면 400℃~800℃로 할 수 있고, 그 온도에서의 보관 유지 시간은, 예를 들면 5분~3시간 미만으로 할 수 있다.

- [0071] 정극 활물질 전구체;
- [0072] 정극 활물질 전구체(정극 활물질 전구체 분말)는 소성에 의해 활물질 결정을 생성하는 비정질 산화물 재료로 이루어지는 것이 바람직하다. 정극 활물질 전구체 분말이 비정질 산화물 재료로 이루어지는 경우, 소성 시에 활물질 결정이 생성됨과 아울러, 연화 유통하여 치밀한 정극층을 형성하는 것이 가능해진다. 또한, 정극 활물질과 고체 전해질의 일체화도 도모할 수 있다. 혹은, 정극층이 고체 전해질층과 접촉하는 경우, 양자의 일체화를 도모할 수 있다. 그 결과, 이온 전도 패스가 보다 양호하게 형성되기 때문에 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서, 「비정질 산화물 재료」는 완전히 비정질의 산화물 재료에 한정되지 않고, 일부 결정을 함유하고 있는 것(예를 들면, 결정화도 10% 이하)도 포함하는 것으로 한다.
- [0073] 정극 활물질 전구체 분말은, 하기 산화물 환산의 mol%로, Na₂O 10%~55%, Fe₂O₃+Cr₂O₃+MnO+CoO+NiO 10%~50%, 및 P₂O₅ 15%~70%를 함유하는 것이 바람직하다. 조성을 이와 같이 한정된 이유를 이하에 설명한다. 또한, 이하의 각 성분의 함유량에 관한 설명에 있어서, 특별히 기재하지 않는 한 「%」는 「mol%」를 의미한다.
- [0074] Na₂O는 일반식 Na_xM_yP_zO₂(M은 Cr, Fe, Mn, Co 및 Ni로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 전이 금속 원소, 1≤x≤2.8, 0.95≤y≤1.6, 6.5≤z≤8)로 나타내어지는 활물질 결정의 주성분이다. Na₂O의 함유량은 10%~55%인 것이 바람직하고, 15%~50%인 것이 보다 바람직하고, 30%~50%인 것이 더욱 바람직하다. Na₂O의 함유량이 상기 범위 내에 있는 경우, 충방전 용량을 보다 한층 크게 할 수 있다.
- [0075] Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnO, CoO 및 NiO도, 일반식 Na_xM_yP_zO₂로 나타내어지는 활물질 결정의 주성분이다. Fe₂O₃+Cr₂O₃+MnO+CoO+NiO의 함유량은 10%~50%인 것이 바람직하고, 15%~30%인 것이 보다 바람직하고, 15%~25%인 것이 더욱 바람직하다. Fe₂O₃+Cr₂O₃+MnO+CoO+NiO의 함유량이 상기 하한값 이상인 경우, 충방전 용량을 보다 한층 크게 할 수 있다. 한편, Fe₂O₃+Cr₂O₃+MnO+CoO+NiO의 함유량이 상기 상한값 이하인 경우, 원하지 않는 Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnO, CoO 또는 NiO 등의 결정을 석출하기 어렵게 할 수 있다. 또한, 사이클 특성을 보다 향상시키기 위해서는 Fe₂O₃을 적극적으로 함유시키는 것이 바람직하다. Fe₂O₃의 함유량은 1%~50%인 것이 바람직하고, 5%~40%인 것이 보다 바람직하고, 10%~30%인 것이 더욱 바람직하고, 15%~25%인 것이 특히 바람직하다. Cr₂O₃, MnO, CoO 및 NiO의 각 성분의 함유량은, 각각 0%~30%인 것이 바람직하고, 10%~30%인 것이 보다 바람직하고, 15%~25%인 것이 더욱 바람직하다. 또한, Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnO, CoO 및 NiO로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 2종 이상의 성분을 함유시키는 경우, 그 함량은 10%~50%인 것이 바람직하고, 10%~30%인 것이 보다 바람직하고, 15%~25%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0076] P₂O₅도 일반식 Na_xM_yP_zO₂로 나타내어지는 활물질 결정의 주성분이다. P₂O₅의 함유량은 15%~70%인 것이 바람직하고, 25%~55%인 것이 보다 바람직하고, 30%~50%인 것이 더욱 바람직하다. P₂O₅의 함유량이 상기 범위 내에 있는 경우, 충방전 용량을 보다 한층 크게 할 수 있다.
- [0077] 정극 활물질 전구체 분말은 상기 성분 이외에도, V₂O₅, Nb₂O₅, MgO, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, 또는 Sc₂O₃을 함유시켜도 좋다. 이들의 성분은 도전성(전자 전도성)을 높이는 효과가 있고, 고속 충방전 특성이 향상되기 쉬워진다. 상기 성분의 함유량은 함량으로, 0%~25%인 것이 바람직하고, 0.2%~10%인 것이 보다 바람직하다. 상기 성분의 함유량이 상기 상한값 이하인 경우, 전지 특성에 기여하지 않는 이종 결정이 생기기 어렵고, 충방전 용량을 보다 한층 크게 할 수 있다.
- [0078] 또한, 정극 활물질 전구체 분말은 상기 성분 이외에도, SiO₂, B₂O₃, GeO₂, Ga₂O₃, Sb₂O₃, 또는 Bi₂O₃을 함유하고 있어도 좋다. 이들 성분을 함유시킴으로써, 유리 형성능이 보다 향상되고, 보다 균질한 정극 활물질 전구체 분말을 얻기 쉬워진다. 상기 성분의 함유량은 함량으로, 0%~37%인 것이 바람직하고, 0.2%~25%인 것이 보다 바람직하다. 이들의 성분은 전지 특성에 기여하지 않기 때문에, 그 함유량이 너무 많으면, 충방전 용량이 저하되는 경향이 있다.
- [0079] 정극 활물질 전구체 분말은 원료 배치를 용융, 성형함으로써 제작하는 것이 바람직하다. 상기 방법에 의하면,

균질성이 우수한 비정질의 정극 활물질 전구체 분말을 얻기 쉬워지기 때문에 바람직하다. 구체적으로는, 정극 활물질 전구체 분말은 이하와 같이 하여 제조할 수 있다.

- [0080] 우선, 원하는 조성이 되도록 원료를 조제하여 원료 배치를 얻는다. 이어서, 얻어진 원료 배치를 용융한다. 용융 온도는 원료 배치가 균질하게 용융되도록 적당히 조정하면 좋다. 예를 들면, 용융 온도는 800℃ 이상인 것이 바람직하고, 900℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 용융 온도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 용융 온도가 너무 높으면 에너지ロス나, 나트륨 성분 등의 증발로 이어지므로, 1500℃ 이하인 것이 바람직하고, 1400℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0081] 이어서, 얻어진 용융물을 성형한다. 성형 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 용융물을 한 쌍의 냉각 롤 사이에 흘려넣고, 급랭하면서 필름상으로 성형해도 좋고, 또는 용융물을 주형에 흘려보내 잉곳상으로 성형해도 좋다.
- [0082] 계속해서, 얻어진 성형체를 분쇄함으로써 정극 활물질 전구체 분말을 얻는다. 정극 활물질 전구체 분말의 평균 입자직경은 0.01 μm 이상, 5 μm 미만인 것이 바람직하고, 0.03 μm 이상, 3 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.03 μm 이상, 2 μm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.03 μm 이상, 1 μm 이하인 것이 특히 바람직하고, 0.03 μm 이상, 0.7 μm 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0083] 또한, 본 발명에 있어서, 평균 입자직경은 D50(체적 기준의 평균 입자직경)을 의미하고, 레이저 회절 산란법에 의해 측정된 값을 가리키는 것으로 한다.
- [0084] 고체 전해질 분말;
- [0085] 상기의 고체 전해질을, 예를 들면 분쇄함으로써 고체 전해질 분말을 얻는다. 고체 전해질 분말의 평균 입자직경은 0.01 μm 이상, 3 μm 이하인 것이 바람직하고, 0.03 μm 이상, 1.8 μm 미만인 것이 보다 바람직하고, 0.03 μm 이상, 1.5 μm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.03 μm 이상, 1.2 μm 이하인 것이 특히 바람직하고, 0.03 μm 이상, 0.7 μm 이하인 것이 가장 바람직하다. 고체 전해질 분말의 평균 입자직경이 너무 작으면, 활물질 전구체 분말과 함께 균일하게 혼합하는 것이 곤란해질뿐만 아니라, 흡습이나 탄산염화함으로써 이온 전도성이 저하되거나, 활물질 전구체 분말과의 과잉 반응을 조장할 우려가 있다. 그 결과, 전극 재료층의 내부 저항이 높아져, 전압 특성 및 충방전 용량이 저하되는 경향이 있다. 한편, 고체 전해질 분말의 평균 입자직경이 너무 크면, 활물질 전구체 분말의 연화 유동을 현저하게 저해시키기 때문에, 얻어지는 전극층의 평활성이 떨어져 기계적 강도가 저하되거나, 내부 저항이 커지는 경향이 있다.
- [0086] 바인더;
- [0087] 바인더는 원료(원료 분말)끼리를 일체화시키기 위한 재료이다. 바인더로서는 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체 또는 폴리비닐알코올 등의 수용성 고분자; 열경화성 폴리이미드, 페놀 수지, 에폭시 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 등의 열경화성 수지; 폴리프로필렌카보네이트 등의 폴리카보네이트계 수지; 폴리불화비닐리덴 등을 들 수 있다.
- [0088] 또한, 정극층의 두께는 10 μm 이상인 것이 바람직하고, 30 μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 50 μm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 70 μm 이상인 것이 특히 바람직하고, 100 μm 이상인 것이 가장 바람직하다. 이 경우, 전고체 이차전지의 충방전 용량을 보다 한층 높일 수 있다. 한편, 정극층의 두께가 너무 두꺼우면, 전자 전도에 대한 저항이 커져 방전 용량 및 작동 전압이 저하되는 경우가 있는 것 이외에, 소성 시의 수축에 의한 응력이 커져 박리로 이어지는 경우가 있기 때문에, 1000 μm 이하인 것이 바람직하다.
- [0089] 또한, 정극층에 포함되는 정극 활물질의 담지량은, 바람직하게는 1mg/cm² 이상, 보다 바람직하게는 3mg/cm² 이상, 더욱 바람직하게는 5mg/cm² 이상, 특히 바람직하게는 7mg/cm² 이상, 가장 바람직하게는 10mg/cm² 이상이다. 이 경우, 전고체 이차전지의 충방전 용량을 보다 한층 높일 수 있다. 또한, 정극 활물질의 담지량의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 500mg/cm²로 할 수 있다.
- [0090] (고체 전해질층)
- [0091] 고체 전해질층은 원료 분말(고체 전해질 분말)을 혼합하고, 혼합한 원료 분말(고체 전해질 분말)을 성형한 후, 소성함으로써 제조할 수 있다. 예를 들면, 원료 분말(고체 전해질 분말)을 슬러리화하여 그린 시트를 제작한 후, 그린 시트를 소성함으로써 제조할 수 있다. 또한, 졸겔법에 의해 제조해도 좋다.

- [0092] 고체 전해질 분말의 평균 입자직경은 0.01 μm 이상, 3 μm 이하인 것이 바람직하고, 0.03 μm 이상, 1.8 μm 미만인 것이 보다 바람직하고, 0.03 μm 이상, 1.5 μm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.03 μm 이상, 1.2 μm 이하인 것이 특히 바람직하고, 0.03 μm 이상, 0.7 μm 이하인 것이 가장 바람직하다. 고체 전해질 분말의 평균 입자직경이 너무 작으면, 흡습이나 탄산염화합으로써 이온 전도성이 저하될 우려가 있다. 그 결과, 전극 재료층의 내부 저항이 높아져, 전압 특성 및 충방전 용량이 저하되는 경향이 있다. 한편, 고체 전해질 분말의 평균 입자직경이 너무 크면, 내부 저항이 커지는 경향이 있다.
- [0093] 고체 전해질층의 두께는 5 μm ~1000 μm 의 범위인 것이 바람직하고, 10 μm ~200 μm 의 범위인 것이 보다 바람직하다. 고체 전해질층의 두께가 너무 얇으면, 기계적 강도가 저하되어 파손하기 쉬워지기 때문에, 내부 단락이 일어나기 쉬워진다. 고체 전해질층의 두께가 너무 두꺼우면, 충방전에 수반하는 나트륨 이온 전도거리가 길어지기 때문에 내부 저항이 높아져, 방전 용량 및 작동 전압이 저하되기 쉬워진다. 또한, 전고체 이차전지의 단위체적당 에너지 밀도도 저하되기 쉬워진다.
- [0094] (부극층)
- [0095] 부극층에 포함되는 부극 활물질로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 하드 카본이나 소프트 카본 등의 탄소 전극 재료를 사용할 수 있다. 탄소 전극 재료는 하드 카본인 것이 바람직하다. 무엇보다도, 부극 활물질은 주석이나 비스무트, 납, 인 등의 나트륨을 흡장할 수 있는 합금계 부극 활물질이나 금속 나트륨을 포함하고 있어도 좋다. 또한, 부극층은 금속 나트륨 단상으로 이루어지는 부극층이 아닌 것이 바람직하다.
- [0096] 부극층은, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질이나 도전 조제를 추가로 포함하고 있어도 좋다. 부극층에 있어서의 각 재료의 비율은, 예를 들면 질량%로, 부극 활물질 60%~95%, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 5%~35%, 및 도전 조제 0%~5%로 할 수 있다. 또한, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질은, 예를 들면 고체 전해질층의 란에서 설명한 것을 사용할 수 있다. 도전 조제는, 예를 들면 정극층의 란에서 설명한 것을 사용할 수 있다.
- [0097] 부극층의 두께는 0.3 μm ~500 μm 의 범위인 것이 바람직하고, 3 μm ~300 μm 의 범위인 것이 보다 바람직하다. 부극층의 두께가 너무 얇으면, 부극의 절대 용량(mAh/g)이 저하되는 경향이 있다. 부극층의 두께가 너무 두꺼우면, 저항이 커지기 때문에 용량(mAh/g)이 저하되는 경향이 있다.
- [0098] 부극층은, 예를 들면 부극 활물질 전구체 분말에, 필요에 따라서 고체 전해질 분말 및/또는 도전 조제를 포함하는 슬러리를 사용하여 제작할 수 있다. 슬러리에는, 필요에 따라서 바인더, 가소제, 용제 등이 첨가된다. 슬러리를 고체 전해질층의 주면 상에 도포한 후, 건조하고, 이것을 소성함으로써, 부극층을 제작할 수 있다. 또한, 슬러리를 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 등의 기재 상에 도포한 후 건조하여 그린 시트를 제작하고, 이 그린 시트를 소성함으로써 제작해도 좋다. 혹은, 부극층은 금속으로 이루어지는 것이어도 좋고, 이 경우에는 스퍼터 법이나 증착법 등에 의해 부극층을 형성할 수 있다.
- [0099] (제 1 집전체층 및 제 2 집전체층)
- [0100] 제 1 집전체층 및 제 2 집전체층의 재료로서는 특별히 한정되지 않지만, 각각 알루미늄, 티타늄, 은, 구리, 스테인레스강 또는 이들 합금 등의 금속 재료를 사용할 수 있다. 상기 금속 재료는 단독으로 사용되어도 좋고, 복수를 병용해도 좋다. 또한, 이들의 합금이란, 적어도 1종의 상기 금속을 포함하는 합금이다. 제 1 집전체층 및 제 2 집전체층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 각각 0.01 μm ~1000 μm 의 범위로 할 수 있다.
- [0101] 제 1 집전체층 및 제 2 집전체층의 형성 방법으로서 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 증착 또는 스퍼터링 등의 물리적 기상법이나, 열 CVD, MOCVD, 플라즈마 CVD 등의 화학적 기상법을 들 수 있다. 제 1 집전체층 및 제 2 집전체층의 다른 형성 방법으로서 도금, 졸겔법, 스펀코트에 의한 액상 성막법을 들 수 있다. 무엇보다도, 제 1 집전체층 및 제 2 집전체층은, 각각 정극층 및 부극층 상에 스퍼터링법에 의해 형성되는 것이, 밀착성이 우수하기 때문에 바람직하다.
- [0102] 또한, 상기 실시형태에서는 나트륨 이온 전도성을 갖는 재료를 사용한 전고체 나트륨 이온 이차전지에 대해서 설명했지만, 리튬 이온 전도성을 갖는 재료를 사용한 전고체 리튬 이온 이차전지 등 다른 전고체 이차전지에 본 발명의 이차전지용 전극 합재를 사용해도 좋다.
- [0103] 이하, 본 발명에 대해서, 구체적인 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명은 이하의 실시예에 하등 한정되는 것은 아니고, 그 요지를 변경하지 않는 범위에 있어서 적당히 변경하여 실시하는 것이 가능하다.
- [0104] (실시예 1)

- [0105] (a) 고체 전해질층의 제작
- [0106] 고체 전해질의 β "-알루미나의 조성이 되도록 원료를 혼합하고, 1250℃에서 가소하여 분쇄했다. 가소 후의 원료, 바인더, 가소제, 분산제, 용제 등을 혼합하여 페이스트를 제작했다. 이 페이스트로부터 그린 시트를 형성하고, 1550℃에서 30분 소성을 행하여, 36mm□, 두께 450 μ m의 고체 전해질층을 형성했다.
- [0107] (b) 정극 페이스트의 제작
- [0108] 유리 조성으로서, 몰비로, 40Na₂O-20Fe₂O₃-40P₂O₅가 되도록 조합한 원료를, 1250℃에서 45분간 대기 중에서 용융하고, 냉각한 트윈 롤러로 성형함으로써 유리 필름을 제작했다. 얻어진 유리 필름에 대하여, 볼밀 및 유성 볼밀로 분쇄를 행함으로써, 평균 입자직경 D50이 0.2 μ m, BET 비표면적이 30m²/g인 정극 활물질 전구체 분말(유리 분말)을 얻었다.
- [0109] 얻어진 유리 분말 86.5질량%와, 고체 전해질로서의 β "-알루미나(비표면적은 45m²/g) 12.9질량%와, 도전 조제로서의 카본 나노튜브(C-nano제, 품번 「LB116」, BET 비표면적: 300m²/g, 직경: 10nm, 길이: 20 μ m) 0.6질량%를 혼합하여, 정극 합제 분말을 제작했다. 얻어진 정극 합제 분말 100질량%에 대하여, 바인더로서의 폴리프로필렌 카보네이트(PPC) 20질량%를 첨가하고, 정극 합제 분말의 농도가 50질량%가 되도록, 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈을 첨가했다. 이것을 자공전 믹서로 혼합함으로써, 정극 페이스트를 제작했다.
- [0110] (c) 부극 페이스트의 제작
- [0111] 탄소 전극 재료 전구체인, 하드 카본원의 수크로오스(자당)와, β 알루미나 분말을, 중량비로 4:1이 되도록, 스테러 중에서 1시간 혼합함으로써 혼합물을 얻었다. 이어서, 상기 혼합물을, 60℃의 항온조에 있어서 12시간 건조시키고, 그 후에, 100℃에 있어서 6시간 진공 건조시킴으로써, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체 및 탄소 전극 재료 전구체의 혼합물의 분말을 얻었다. 이어서, 상기 혼합물의 분말을 마노 유발로 분쇄하여 분말상으로 했다.
- [0112] 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체 및 탄소 전극 재료 전구체의 혼합물의 분말과 하드 카본 분말(평균 입경 D₅₀=1 μ m)과 도전 조제(아세틸렌 블랙)를, 중량비로 57:40:3이 되도록 칭량하고, 혼합하여 혼합 분말을 얻었다. 또한, 부극 합제 분말 100질량%에 대하여, 바인더로서의 폴리프로필렌카보네이트(PPC)를 15질량% 첨가하고, 부극 합제 분말의 농도가 50질량%이 되도록, 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈을 첨가했다. 이것을 자공전 믹서로 혼합함으로써 부극 페이스트를 제작했다.
- [0113] (d) 부극의 형성
- [0114] 36mm□, 두께 450 μ m의 고체 전해질층의 일방 주면 중앙에, 두께가 70 μ m, 33mm□가 되도록 부극 페이스트를 도포했다. 80℃의 항온조에서 1시간 건조를 행했다. 그 후에, N₂(99.99%) 분위기 중에 있어서, 800℃, 2시간의 조건으로 소성을 행하여 부극을 형성했다. 부극의 담지 중량은 (부극 형성 후의 적층체의 중량)-(고체 전해질층의 중량)으로부터 구했다. 구한 담지 중량에, 이 중의 활물질의 비율 0.8을 곱하여 하드 카본 활물질 중량을 산출했다. 또한, 하드 카본의 용량을 g당 300mAh/g로서, 부극의 용량을 산출했다. 그 결과, 부극의 용량은 4.4mAh이었다.
- [0115] (e) 정극의 형성
- [0116] 고체 전해질층의 부극과는 반대측의 주면 중앙에, 두께가 300 μ m, 33mm□가 되도록 정극 페이스트를 도포했다. 80℃의 항온조에서 2시간 건조 후, N₂/H₂(96/4체적%) 분위기 중에 있어서, 500℃, 30분간 유지의 조건으로 소성을 행하여 이차전지용 전극 합제(정극)를 형성했다. 정극의 담지 중량은 (정극 형성 후의 적층체의 중량)-(정극 형성 전의 적층체의 중량)으로부터 구했다. 구한 담지 중량에, 이 중의 활물질(상기에서 얻어진 Na₂FeP₂O₇ 활물질)의 비율 0.865를 곱하여 Na₂FeP₂O₇ 활물질의 중량을 산출했다. Na₂FeP₂O₇ 결정화 유리(Na₂FeP₂O₇ 활물질)의 용량을 g당 이론용량의 97mAh/g로서, 정극의 용량을 산출했다. 그 결과, 정극의 용량은 11mAh이었다. 또한, 부극의 용량을 정극의 용량으로 나누고, N/P비(부극 용량/정극 용량)를 구한 바, N/P비는 0.4이었다.
- [0117] (f) 집전체의 형성과 코인셀 조립
- [0118] 정극 또는 부극의 전면에 집전체로서 두께 100nm의 알루미늄 증착막을 형성했다. 그 후에, 아르곤 글로브 박스 중에서 CR2032의 코인셀에 봉입하여, 전고체전지를 제작했다.

[0119] (실시예 2~실시예 9 및 비교예 1~2)

[0120] 이차전지용 전극 합제 조성이 하기의 표 1의 조성이 되도록 조정된 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전고체 이차전지를 제작했다. 또한, 비교예 1 및 비교예 2에서는, 도전 조제로서 아세틸렌 블랙(Timcal제, 품번「SUPER P」, BET 비표면적: 62m²/g)을 사용했다.

[0121] [평가]

[0122] 제작한 전지는 60℃ 및 0.02C의 조건으로 충방전하고, 첫회 방전 용량(이하, 방전 용량) 및 첫회 충방전 효율(이하, 충방전 효율)을 구함으로써, 전지 특성을 측정했다. 결과를 하기의 표 1에 나타낸다.

표 1

전극합제 조성 (정극) [질량%]	정극활물질		도전조제 : 카본 나노튜브	도전조제 : 아세틸렌 블랙	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 1	비교예 2
	고체 전해질	정극활물질													
함유량의 비 (도전조제/정극활물질)															
표면적비 (도전조제/정극활물질)															
셀두께 [μm]					86.5	86.8	86.7	86.6	86.4	86.3	86.2	85.9	85.7	83.4	86.5
방전용량 [mAh/g]					12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.8	12.8	12.8	12.8	12.4	12.9
첫회충방전효율 [%]					0.6	0.3	0.4	0.5	0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	-	-
전극 (정극) 합제 중량 [mg/cm ²]					-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.2	0.6
에너지 밀도 [mAh/cm ³]					1.62	1.43	1.51	1.57	1.57	1.52	1.48	1.44	1.43	1.27	0.21

[0123]

[0124] 이와 같이, 카본 나노튜브의 함유량이 0.3질량%~1.5질량%의 범위(실시예 1~9)에서는, 방전 용량은 71.2mAh/g 이상, 첫회 충방전 효율은 77.2% 이상으로 높고, 특히 0.4질량%~0.9질량%의 범위(실시예 1, 3~6)에서는, 방전

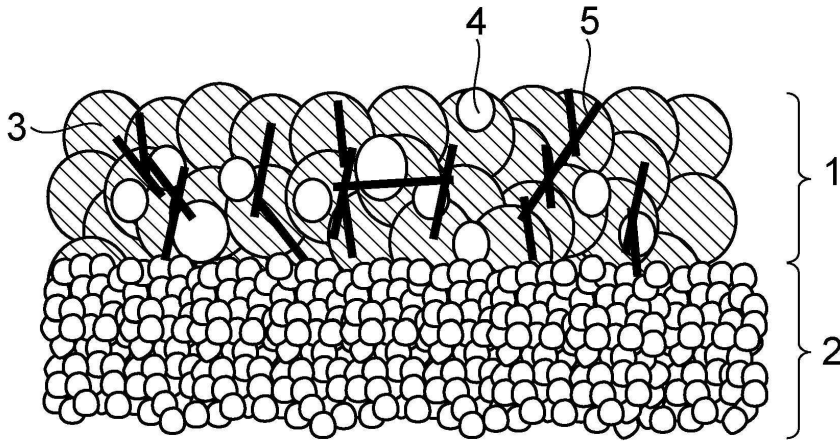
용량은 75.4mAh/g 이상, 첫회 충방전 효율은 79.1% 이상으로 보다 높아졌다. 한편, 도전 조제에 아세틸렌 블랙을 사용한 비교예 1에서는, 방전 용량은 66.2mAh/g, 첫회 충방전 효율은 76.8%이며, 비교예 2에서는, 방전 용량은 10.3mAh/g, 첫회 충방전 효율은 68.4%이었다.

부호의 설명

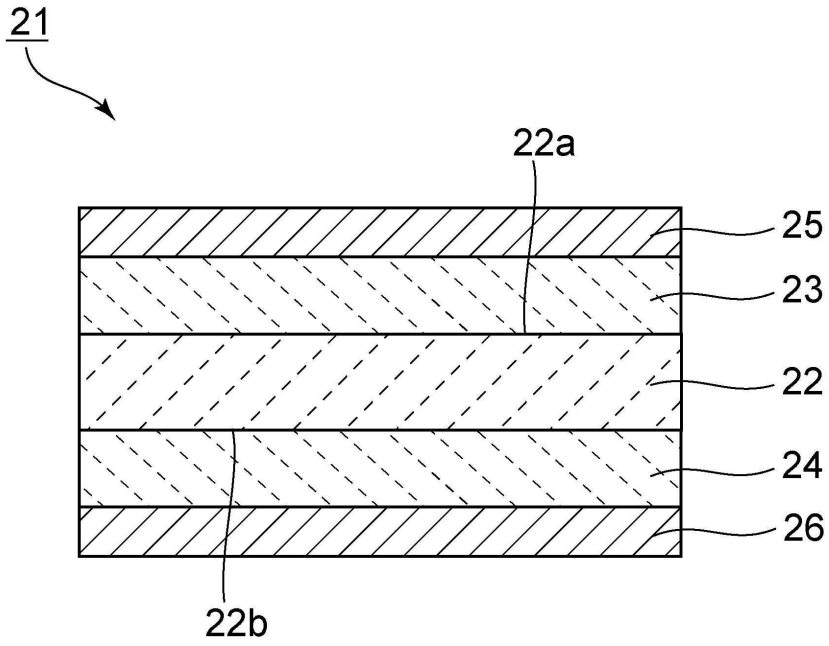
- 1...전극층 2...고체 전해질층
- 3...정극 활물질 4...고체 전해질
- 5...도전 조제 21...전고체 이차전지
- 22...고체 전해질층 22a, 22b... 제 1, 제 2 주면
- 23...정극층 24...부극층
- 25, 26... 제 1, 제 2 집전체층

도면

도면1



도면2



도면3

