



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월13일
(11) 등록번호 10-1201166
(24) 등록일자 2012년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/05 (2010.01) H01M 10/04 (2006.01)
H01M 10/0561 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2010-7004852
(22) 출원일자(국제) 2009년02월09일
심사청구일자 2010년03월04일
(85) 번역문제출일자 2010년03월04일
(65) 공개번호 10-2010-0113474
(43) 공개일자 2010년10월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/052159
(87) 국제공개번호 WO 2010/089891
국제공개일자 2010년08월12일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020030063402 A
KR1020050007311 A*
KR1020080041627 A*
인터넷 공지논문 “Solid [litiyprovodyashchie] electrolytes on the basis of system sulfide of lithium - golden antimony sulfide(2003)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도요타지도샤가부시키가이샤
일본 아이치켄 도요타시 도요타초 1
(72) 발명자
나카모토 히로후미
일본 4718571 아이찌켄 도요타시 도요타쵸 1반지
도요타지도샤가부시키가이샤 내
우에노 유끼요시
일본 4718571 아이찌켄 도요타시 도요타쵸 1반지
도요타지도샤가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김명곤

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 조준배

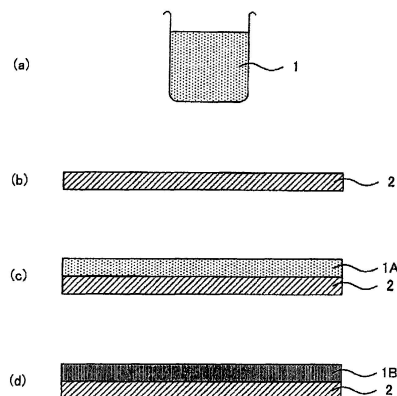
(54) 발명의 명칭 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 양호한 강도를 갖는 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법을 제공하는 것을 주목적으로 한다.

본 발명은 황화물 고체 전해질 재료와, 이중결합을 갖는 모노머 또는 올리고머 및 라디칼 중합 개시제를 갖는 결합재 조성물을 함유하는 원료 조성물을 조제하는 조제 공정과, 상기 원료 조성물을 도포하여 시트 형상 조성물을 형성하는 도포 공정과, 상기 시트 형상 조성물에 대해 라디칼 중합 처리를 행하는 중합 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법을 제공함으로써 상기 과제를 해결한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

하마 시게노리

일본 4718571 아이찌켄 도요타시 도요따쵸 1반지
도요타지도샤가부시키키가이샤 내

쥬쥬다 야스시

일본 4718571 아이찌켄 도요타시 도요따쵸 1반지
도요타지도샤가부시키키가이샤 내

나가세 히로시

일본 4718571 아이찌켄 도요타시 도요따쵸 1반지
도요타지도샤가부시키키가이샤 내

가미야 마사토

일본 4718571 아이찌켄 도요타시 도요따쵸 1반지
도요타지도샤가부시키키가이샤 내

와카스기 사토시

일본 4718571 아이찌켄 도요타시 도요따쵸 1반지
도요타지도샤가부시키키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

황화물 고체 전해질 재료와, 이중결합을 갖는 모노머 또는 올리고머 및 라디칼 중합 개시제를 갖는 결합제 조성물을 함유하는 원료 조성물을 조제하는 조제 공정과,

상기 원료 조성물을 도포하여 시트 형상 조성물을 형성하는 도포 공정과,

상기 시트 형상 조성물에 대해 라디칼 중합 처리를 행하는 중합 공정을 갖는 것을 특징으로 하는, 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이중결합이 $\text{Si}=\text{O}$ 결합 또는 $\text{C}=\text{C}$ 결합인 것을 특징으로 하는, 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 황화물 고체 전해질 재료가 글래스계 황화물 고체 전해질 재료 또는 결정계 황화물 고체 전해질 재료인 것을 특징으로 하는, 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 글래스계 황화물 고체 전해질 재료가 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 재료, $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 재료, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 재료, $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 재료 또는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 재료인 것을 특징으로 하는, 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 결정계 황화물 고체 전해질 재료가 티오리시콘 재료인 것을 특징으로 하는, 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 라디칼 중합 개시제가 열라디칼 중합 개시제 또는 광라디칼 중합 개시제인 것을 특징으로 하는, 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 고체 전해질 재료 함유 시트가 고체 전해질층 형성용 시트인 것을 특징으로 하는, 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 원료 조성물이 전극 활물질을 더 함유하고, 상기 고체 전해질 재료 함유 시트가 전극층 형성용 시트인 것을 특징으로 하는, 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 기재된 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법에 의해 얻어진 고체 전해질 재료 함유 시트를 사용하는 것을 특징으로 하는, 고체 전지의 제조 방법.

명세서

기술 분야

본 발명은, 예를 들어 고체 전지에 사용되는 고체 전해질 재료 함유 시트(고체 전해질층 형성용 시트, 정극층 형성용 시트, 부극층 형성용 시트)의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 양호한 강도를 갖는 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 최근에 있어서의 퍼스널 컴퓨터, 비디오 카메라 및 휴대 전화 등의 정보 관련 기기나 통신 기기 등의 급속한 보급에 수반하여, 그 전원으로서 우수한 전지(예를 들어, 리튬 전지)의 개발이 중요시되고 있다. 또한, 정보 관련 기기나 통신 관련 기기 이외의 분야에서는, 예를 들어 자동차 산업계에 있어서, 전기 자동차나 하이브리드 자동차에 사용되는 리튬 전지 등의 개발이 진행되고 있다.
- [0003] 여기서, 종래 시판되고 있는 리튬 전지에는 가연성의 유기 용매를 사용한 유기 전해액이 사용되고 있으므로, 단락 시의 온도 상승을 억제하는 안전 장치의 설치나 단락 방지를 위한 구조·재료면에서의 개선이 필요해진다. 이에 대해, 액체 전해질을 고체 전해질로 변경한 고체 전지는 전지 내에 가연성의 유기 용매를 사용하지 않으므로, 안전 장치의 간소화가 도모되어, 제조 비용이나 생산성이 우수하다고 생각된다.
- [0004] 이와 같은 고체 전지의 분야에 있어서, 종래부터 분말의 황화물 고체 전해질 재료가 알려져 있다. 이와 같은 황화물 고체 전해질 재료는 양호한 이온 전도성을 가지므로, 정극층 및 부극층 사이에 형성되는 고체 전해질 층의 재료로서 사용되거나, 정극층 및 부극층에 첨가되어 이온 전도성을 향상시키는 재료로서 사용되고 있다. 여기서, 황화물 고체 전해질 재료는, 분말의 상태에서는 가공성이나 성형성이 나쁘다고 하는 문제가 있었다.
- [0005] 이와 같은 문제에 대해, 종래부터, 황화물 고체 전해질 재료에 결합제 조성물을 첨가하여, 시트 형상의 고체 전해질로 하는 시도가 있다. 예를 들어, 특허 문헌 1에 있어서는, 황화물 고체 전해질 재료의 결합제 조성물로서, 부가 반응(열부가 중합)에 의해 경화되는 2액 타입의 결합제 조성물을 사용한 고체 전해질 시트가 개시되어 있다(특허 문헌 1의 제4 실시예 참조). 이 결합제 조성물은 실리콘 모노머를 열부가 중합함으로써, 결합제를 발휘하는 것이다. 또한, 비특허 문헌 1에 있어서는, 가교성의 액상 실리콘을 열부가 중합에 의해 가교시킨 실리콘 고무, 황화물 고체 전해질 재료의 결합제로서 사용하는 것이 개시되어 있다. 이들 열부가 중합은 하이드로 시릴화 반응을 이용한 중합으로, 일반적으로 하이드로 시릴화 촉매(예를 들어, Pt 촉매)를 사용한 열부가 중합이다.
- [0006] 또한, 특허 문헌 2에 있어서는, 하이드로 시릴화 촉매가 균일하게 분산되어, 불포화 이중결합을 갖는 액상 고무를, 하이드로 시릴기를 갖는 실리콘 화합물에서 선택적으로 가교시키는 것이 개시되어 있다. 또한, 특허 문헌 3에 있어서는, 부타디엔 고무를, 황화물 고체 전해질 재료의 결합제로서 사용하는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 특허문헌1:일본특허출원공개제2008-021416호공보
(특허문헌 0002) 특허문헌2:일본특허출원공개평09-227604호공보
(특허문헌 0003) 특허문헌3:일본특허출원공개평11-086899호공보

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) 비특허 문헌 1 : Taro Inada et al., "Fabrications and properties of composite solid-state electrolytes", Solid State Ionics 158(2003)275-280

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 상기와 같이, 황화물 고체 전해질 재료와, 실리콘 모노머를 갖는 결합제 조성물을 혼합하여, 하이드로 시릴화 반응을 이용하여, 시트 형상의 고체 전해질을 얻는 것이 알려져 있다. 그러나, 얻어진 시트 형상의 고체 전해질은 시트로서 취약하다고 하는 문제가 있다.
- [0010] 본 발명은 상기 실정에 비추어 이루어진 것으로, 양호한 강도를 갖는 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법을 제공하는 것을 주목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명자들이 예의 연구를 거듭한 결과, 종래의 하이드로 시틸화 반응을 이용하여 얻어진 고체 전해질 재료 함유 시트가 취약한 원인은, 황화물 고체 전해질 재료에 포함되는 유황 원자가, 하이드로 시틸화 촉매(예를 들어, Pt 촉매)를 피독함으로써, 충분히 중합 반응이 진행되지 않기(충분한 경화가 발생하지 않기) 때문이라는 지식을 얻었다. 따라서, 열부가 중합이 아니라, 하이드로 시틸화 촉매를 필요로 하지 않는 라디칼 중합을 채용한 바, 양호한 강도를 갖는 고체 전해질 재료 함유 시트가 얻어진다고 하는 지식을 얻었다. 본 발명은 이와 같은 지식에 기초하여 이루어진 것이다.
- [0012] 즉, 본 발명에 있어서는, 황화물 고체 전해질 재료와, 이중결합을 갖는 모노머 또는 올리고머 및 라디칼 중합 개시제를 갖는 결합재 조성물을 함유하는 원료 조성물을 조제하는 조제 공정과, 상기 원료 조성물을 도포하여 시트 형상 조성물을 형성하는 도포 공정과, 상기 시트 형상 조성물에 대해 라디칼 중합 처리를 행하는 중합 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명에 따르면, 라디칼 중합을 이용함으로써, 양호한 강도를 갖는 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻을 수 있다.
- [0014] 상기 발명에 있어서는, 상기 이중결합이, Si=O 결합 또는 C=C 결합인 것이 바람직하다. 이온 전도성이 높은 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻을 수 있기 때문이다.
- [0015] 상기 발명에 있어서는, 상기 황화물 고체 전해질 재료가, 글래스계 황화물 고체 전해질 재료 또는 결정계 황화물 고체 전해질 재료인 것이 바람직하다. 또한, 상기 글래스계 황화물 고체 전해질 재료는, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 재료, $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 재료, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 재료, $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 재료 또는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 재료인 것이 바람직하다. 또한, 상기 결정계 황화물 고체 전해질 재료는 티오리시온 재료인 것이 바람직하다. 이온 전도성이 높은 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻을 수 있기 때문이다.
- [0016] 상기 발명에 있어서는, 상기 라디칼 중합 개시제가, 열라디칼 중합 개시제 또는 광라디칼 중합 개시제인 것이 바람직하다. 양호한 강도를 갖는 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻을 수 있기 때문이다.
- [0017] 상기 발명에 있어서는, 상기 고체 전해질 재료 함유 시트가 고체 전해질층 형성용 시트인 것이 바람직하다. 예를 들어 고체 전지에 유용한 고체 전해질층 형성용 시트를 얻을 수 있기 때문이다.
- [0018] 상기 발명에 있어서는, 상기 원료 조성물이 2전극 활물질을 더 함유하고, 상기 고체 전해질 재료 함유 시트가 전극층 형성용 시트인 것이 바람직하다. 예를 들어, 고체 전지에 유용한 전극층 형성용 시트를 얻을 수 있기 때문이다.
- [0019] 또한, 본 발명에 있어서는, 상술한 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법에 의해 얻어진 고체 전해질 재료 함유 시트를 사용하는 것을 특징으로 하는 고체 전지의 제조 방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명에 따르면, 상술한 고체 전해질 재료 함유 시트를 사용함으로써, 고체 전지의 제조 효율이 향상된다고 하는 이점을 갖는다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 있어서는, 양호한 강도를 갖는 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻을 수 있다고 하는 효과를 발휘한다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법의 일례를 도시하는 개략 단면도.
 도 2는 본 발명에 의해 얻어지는 고체 전지의 발전 요소의 일례를 도시하는 개략 단면도.
 도 3은 박리 강도 측정의 결과를 나타내는 그래프.
 도 4는 이온 전도도 측정의 결과를 나타내는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명의 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법 및 고체 전지의 제조 방법에 대해 상세하게 설명한

다.

[0024] A. 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법

[0025] 우선, 본 발명의 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법에 대해 설명한다. 본 발명의 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법은 황화물 고체 전해질 재료와, 이중결합을 갖는 모노머 또는 올리고머 및 라디칼 중합 개시제를 갖는 결합제 조성물을 함유하는 원료 조성물을 조제하는 조제 공정과, 상기 원료 조성물을 도포하여 시트 형상 조성물을 형성하는 도포 공정과, 상기 시트 형상 조성물에 대해 라디칼 중합 처리를 행하는 중합 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0026] 도 1은 본 발명의 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법의 일례를 도시하는 개략 단면도이다. 도 1에 있어서는, 우선 분말 형상의 황화물 고체 전해질 재료($70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$)와, 이중결합을 갖는 모노머(실리콘 모노머) 및 라디칼 중합 개시제[디(4-메틸벤조일)퍼옥사이드]를 갖는 결합제 조성물과, 용매(헥산)를 함유하는 원료 조성물(1)을 준비한다[도 1의 (a)]. 다음에, 기판(2)을 준비하여[도 1의 (b)], 그 기판(2) 상에, 닥터 블레이드법에 의해 원료 조성물(1)을 도포하여 건조함으로써, 시트 형상 조성물(1A)을 형성한다[도 1의 (c)]. 마지막으로, 시트 형상 조성물(1A)을 가열함으로써, 라디칼 중합을 행하여 고체 전해질 재료 함유 시트(1B)를 얻는다[도 1의 (d)]. 또한, 얻어진 고체 전해질 재료 함유 시트(1B)는, 후술하는 바와 같이 기판(2)으로부터 박리해도 좋고, 박리하지 않아도 좋다.

[0027] 이와 같이, 본 발명에 따르면, 라디칼 중합을 이용함으로써, 양호한 강도를 갖는 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻을 수 있다. 상술한 바와 같이, 종래의 하이드로 시릴화 촉매(예를 들어, Pt 촉매)를 사용한 열부가 중합에서는, 하이드로 시릴화 촉매가, 황화물 고체 전해질 재료의 유황 원자에 의해 피독되어, 충분히 중합 반응이 진행되지 않는다고 하는 문제가 있다. 이에 대해, 본 발명에 따르면, 하이드로 시릴화 촉매를 필요로 하지 않는 라디칼 중합을 채용함으로써, 충분히 중합 반응을 진행시킬 수 있어, 양호한 강도를 갖는 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻을 수 있다.

[0028] 또한, 종래부터, 황화물 고체 전해질 재료를 함유하고, 또한 폴리머 결합제를 용매에 용해시킨 조성물을 도포함으로써, 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻는 방법이 알려져 있다. 여기서, 황화물 고체 전해질 재료는 반응성이 높기 때문에, 일반적으로는, 극성 용매는 사용할 수 없다고 하는 것이 실정이다. 또한, 폴리머 결합제를 사용하는 경우에는, 폴리머 결합제의 용해성을 고려하여 용매를 선택할 필요가 있어, 용매 선택의 폭이 작다고 하는 문제가 있다. 이에 대해, 본 발명에 있어서는, 모노머 또는 올리고머를 함유하는 결합제 조성물을 사용하므로, 폴리머 결합제를 사용하는 경우와 비교하여, 사용 가능한 용매의 종류가 많아, 프로세스의 자유도가 향상된다고 하는 이점을 갖는다.

[0029] 또한, 본 발명에 의해 얻어지는 고체 전해질 재료 함유 시트는 양호한 강도나 가요성을 갖는 시트이므로, 이하와 같은 이점을 갖는다. 즉, 본체의 고체 전해질 재료나 취약한 고체 전해질 재료 함유 시트와 비교하여, 벨트 컨베이어 등의 진동에 대한 형상 안정성이 높기 때문에, 소위 Roll to Roll 공법에 의한 전지의 연속 제작이 가능해진다고 하는 이점을 갖는다. 또한, 본체의 고체 전해질 재료를 평판 프레스할 때에는 프레스의 풍압에 의해 형상이 변화되어 버린다고 하는 문제가 있지만, 본 발명에 의해 얻어지는 고체 전해질 재료 함유 시트는 양호한 강도를 가지므로, 프레스의 풍압의 문제가 발생하지 않는다고 하는 이점을 갖는다. 또한, 본체의 고체 전해질 재료나 취약한 고체 전해질 재료 함유 시트에서는, 원하는 형상으로 절단할 때에, 단부의 절결이 발생하기 쉽다고 하는 문제가 있지만, 본 발명에 의해 얻어지는 고체 전해질 재료 함유 시트는 양호한 강도를 가지므로, 단부의 절결이 발생하기 어려워, 고품질의 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻을 수 있다고 하는 이점을 갖는다.

[0030] 이하, 본 발명의 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법에 대해, 공정마다 설명한다.

[0031] 1. 조제 공정

[0032] 우선, 본 발명에 있어서는 조제 공정에 대해 설명한다. 본 발명에 있어서는 조제 공정은 황화물 고체 전해질 재료와, 이중결합을 갖는 모노머 또는 올리고머 및 라디칼 중합 개시제를 갖는 결합제 조성물을 함유하는 원료 조성물을 조제하는 공정이다.

[0033] 여기서, 본 발명에 의해 얻어지는 고체 전해질 재료 함유 시트는 정극층 및 부극층 사이에 형성되는 고체 전해질층을 형성하기 위한 고체 전해질층 형성용 시트인 경우와, 정극층 또는 부극층을 형성하기 위한 전극층 형성용 시트인 경우로 크게 구별할 수 있다. 전자의 경우와 후자의 경우에는, 사용되는 원료 조성물의 조성

이 다르므로, 이하, 각각에 대해 설명한다.

[0034] (1) 고체 전해질 재료 함유 시트가 고체 전해질층 형성용 시트인 경우

[0035] 이 경우, 원료 조성물은, 통상, 황화물 고체 전해질 재료, 결합제 조성물 및 용매를 함유하고, 후술하는 전극 활물질 등은 함유하지 않는다.

[0036] (i) 황화물 고체 전해질 재료

[0037] 본 발명에 있어서의 황화물 고체 전해질 재료는 유황 원자를 함유하고, 이온 전도성을 갖는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 황화물 고체 전해질 재료로서는, 예를 들어 글래스계 황화물 고체 전해질 재료 및 결정계 황화물 고체 전해질 재료를 들 수 있다. 글래스계 황화물 고체 전해질 재료로서는, 예를 들어 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 재료, $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 재료, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 재료, $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 재료 및 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 재료 등을 들 수 있다. 또한, 글래스계 황화물 고체 전해질 재료는 가교 유황을 갖는 것이 바람직하다. 이온 전도성이 우수하기 때문이다. 글래스계 황화물 고체 전해질 재료의 제작 방법으로서, 예를 들어 불밀법 등의 메커니컬 밀링법 및 용융 급냉법 등을 들 수 있다. 또한, 가교 유황을 갖는 글래스계 황화물 고체 전해질 재료는 원료의 조성을 적절하게 조정함으로써 얻을 수 있다.

[0038] 한편, 결정계 황화물 고체 전해질 재료로서는, 예를 들어 티오리시콘 재료, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 등을 들 수 있다. 또한, 티오리시콘 재료로서는, 예를 들어 $\text{Li}-\text{Ge}-\text{P}-\text{S}$ 재료, $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 재료, $\text{Li}-\text{Si}-\text{P}-\text{S}$ 재료 등을 들 수 있다. 티오리시콘 재료의 제작 방법으로서, 예를 들어 고상법 등을 들 수 있다.

[0039] 본 발명에 있어서, 황화물 고체 전해질 재료는 분말 형상인 것이 바람직하다. 분산성이 우수하기 때문이다. 이 경우, 황화물 고체 전해질 재료의 평균 입경은 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 의 범위 내인 것이 바람직하고, $0.1\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 평균 입경이 지나치게 크면, 원하는 밀도를 갖는 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻는 것이 곤란해질 가능성이 있고, 평균 입경이 지나치게 작으면, 황화물 고체 전해질 재료의 조제가 곤란해질 가능성이 있기 때문이다.

[0040] (ii) 결합제 조성물

[0041] 다음에, 본 발명에 있어서의 결합제 조성물에 대해 설명한다. 본 발명에 있어서의 결합제 조성물은 이중결합을 갖는 모노머 또는 올리고머와, 라디칼 중합 개시제를 갖는 것이다. 이 결합제 조성물은 후술하는 중합 공정에서 라디칼 중합을 일으켜, 황화물 고체 전해질 재료를 결합하는 결합제로 된다. 본 발명에 있어서의 「올리고머」라 함은, 소수의 모노머가 중합한 중합체를 말한다. 또한, 상기 올리고머는 중합한 모노머 수가 20 이하인 것이 바람직하고, 2 내지 10의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서는, 모노머 및 올리고머의 양쪽을 사용해도 좋다.

[0042] 본 발명에 사용되는 모노머 또는 올리고머는 황화물 고체 전해질 재료의 반응성이 작은 것이 바람직하다. 중합 전에 모노머 또는 올리고머와, 황화물 고체 전해질 재료가 반응해 버리면, 원하는 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻을 수 없을 가능성이 있기 때문이다. 여기서, 모노머 또는 올리고머가 갖는 이중결합은 상기와 마찬가지로, 황화물 고체 전해질 재료와의 반응성이 작은 것이 바람직하다. 이와 같은 이중결합으로서, 예를 들어 $\text{Si}=\text{O}$ 결합, $\text{C}=\text{C}$ 결합 등이 바람직하다. 황화물 고체 전해질 재료의 반응성이 보다 작기 때문이다. 특히, $\text{C}=\text{C}$ 결합은 $\text{Si}=\text{O}$ 결합보다도 상대적으로 극성이 작기 때문에, 황화물 고체 전해질 재료와의 반응성이 작다고 생각된다. 또한, $\text{Si}=\text{O}$ 결합을 갖는 모노머 또는 올리고머를 사용함으로써, 후술하는 실시예에 기재한 바와 같이, 양호한 이온 전도성을 갖는 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻을 수 있다.

[0043] 여기서, $\text{Si}=\text{O}$ 결합을 갖는 모노머 또는 올리고머는, 통상, 실리콘 모노머 또는 실리콘 올리고머이다. 실리콘 모노머의 구체예로서는, 일반식 $\text{O} = \text{SiR}_1\text{R}_2$ (R_1 및 R_2 는 서로 독립된 비극성기이다.)로 나타내는 화합물을 들 수 있다. R_1 및 R_2 로서는, 포화탄화수소계 또는 불포화탄화수소계의 관능기를 들 수 있고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기 및 프로필기 등의 알킬기 ; 비닐기 및 알릴기 등의 알케닐기 ; 페닐기 등의 아릴기를 들 수 있다. 또한, 본 발명에 사용되는 실리콘 모노머는 관능기가 비극성인 것이 바람직하다.

[0044] 한편, $\text{C}=\text{C}$ 결합을 갖는 모노머로서는, 구체적으로는 프로필렌 및 부틸렌 등의 탄화수소 화합물 및 S 또는 P를 골격에 포함하는 화합물 등을 들 수 있고, 그 중에서도 탄화수소 화합물이 바람직하다.

[0045] 다음에, 본 발명에 있어서의 라디칼 중합 개시제에 대해 설명한다. 본 발명에 있어서의 라디칼 중합 개시제는 라디칼 중합을 개시시키는 프리라디칼을 발생할 수 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 라디칼 중

합 개시제로서는, 구체적으로는 가열에 의해 프리라디칼이 발생하는 열라디칼 중합 개시제 및 광조사에 의해 프리라디칼이 발생하는 광라디칼 중합 개시제를 들 수 있다. 그 중에서도, 본 발명에 있어서는, 라디칼 중합 개시제가 열라디칼 중합 개시제인 것이 바람직하다. 후술하는 시트 형상 조성물(고체 전해질 재료 함유 시트)의 내부까지 확실하게 중합을 행할 수 있기 때문이다.

[0046] 열라디칼 중합 개시제의 구체예로서는, 4-(2-히드록시에톡시)페닐(2-히드록시-2-프로필)케톤, α -히드록시- α - α' -디메틸아세토페논, 메톡시아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논 등의 아세토페논 유도체 ; 벤조인 에틸에테르, 벤조인프로필에테르 등의 벤조인에테르 화합물 ; 벤질디메틸케탈 등의 케탈 유도체 ; 할로겐화케톤, 아실포스핀옥시드, 아실포스포나토, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-N,N-디메틸아민-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부탄, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥시드비스-(2,6-디메톡시벤조일)2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥시드, 비스(η 5-시클로펜타디에닐)-비스(펜타플루오로페닐)-티타늄, 비스(η 5-시클로펜타디에닐)-비스[2,6-디플루오로-3-(1H-피리-1-일)페닐]-티타늄, 안트라센, 페릴렌, 코로넬, 테트라센, 벤즈안트라센, 페노티아진, 프라빈, 아크리딘, 케토쿠마린, 티옥산톤 유도체, 벤조페논, 아세토페논, 2-클로로티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2,4-디이소프로필티옥산톤, 이소프로필티옥산톤, 디(4-메틸벤조일)퍼옥사이드 등을 들 수 있다.

[0047] 한편, 광라디칼 중합 개시제의 구체예로서는, 디메톡시아세토페논, 디에톡시페닐케톤, 1-히드록시헥실페닐케톤, 아세토페논, 프로피오페논, 벤조페논, 크산톨, 플루올레인, 벤즈알데히드, 안트라퀴논, 트리페닐아민, 카르바줄, 3-메틸아세토페논, 4-메틸아세토페논, 3-펜틸아세토페논, 4-메톡시아세토페논, 3-브로모아세토페논, p-디아세틸벤젠, 3-메톡시벤조페논, 4-아틸아세토페논, 4-메틸벤조페논, 4-클로로-4-벤질벤조페논, 3-클로로크산톤, 3,9-디클로로크산톤, 3-클로로-8-노닐크산톤, 벤조일, 벤조인메틸에테르, 벤조인부틸에테르, 비스(4-디메틸아미노페닐)케톤, 벤질메톡시케탈, 2-클로로티옥산톤 등을 들 수 있다.

[0048] 본 발명에 있어서는, 라디칼 중합 개시제가, 과산화물의 라디칼 중합 개시제 또는 히드로펠옥시드의 라디칼 중합 개시제인 것이 바람직하다. 또한, 라디칼 중합 개시제로서, AIBN(아조비스이소부티로니트릴)을 사용할 수도 있다. 또한, 결합제 조성물에 있어서의 모노머 또는 올리고머와, 라디칼 중합 개시제의 비율은 라디칼 중합 반응이 충분히 진행될 정도의 비율이면 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0049] (iii) 원료 조성물의 용매

[0050] 원료 조성물의 용매는 황화물 고체 전해질 재료와의 반응성이 작은 용매인 것이 바람직하고, 특히 비극성 용매인 것이 바람직하다. 또한, 원료 조성물의 용매는 상술한 모노머 또는 올리고머에 대한 용해성이 높은 것이 바람직하다. 이와 같은 용매로서는, 예를 들어 헥산, 헵탄 등의 알칸, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 화합물을 들 수 있다. 또한, 용매로서, 불소 화합물을 사용해도 좋다.

[0051] (iv) 원료 조성물의 조성

[0052] 고체 전해질 재료 함유 시트가 고체 전해질층 형성용 시트인 경우, 원료 조성물은, 통상, 황화물 고체 전해질 재료, 결합제 조성물 및 용매를 함유하는 것이고, 실질적으로는 황화물 고체 전해질 재료 및 결합제 조성물이 원료 조성물의 고형분으로 된다.

[0053] 원료 조성물의 고형분에 있어서의 결합제 조성물의 비율은 원하는 고체 전해질층 형성용 시트를 얻을 수 있는 비율이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 그 중에서도 결합제 조성물의 비율은 0.5wt% 이상인 것이 바람직하고, 3wt% 이상인 것이 보다 바람직하고, 5wt% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 결합제 조성물의 비율은 30wt% 이하인 것이 바람직하고, 20wt% 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위 내이면, 시트로서의 강도와 이온 전도성의 밸런스가 양호한 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻을 수 있기 때문이다.

[0054] 또한, 결합제 조성물의 첨가량이 증가할수록, 고체 전해질층 형성용 시트의 이온 전도성은 저하되는 경향이 있다. 그로 인해, 본 발명에 있어서는, 고체 전해질층 형성용 시트의 이온 전도도가, 예를 들어 0.1mS/cm 이상으로 되도록 결합제 조성물을 첨가하는 것이 바람직하다. 보다 실용적인 고체 전해질층 형성용 시트를 얻을 수 있기 때문이다. 또한, 원료 조성물에 있어서의 용매의 함유량은 도포 방법에 따라서 적절하게 선택하는 것이 바람직하다.

[0055] (2) 고체 전해질 재료 함유 시트가 전극층 형성용 시트인 경우

[0056] 이 경우, 원료 조성물은, 통상, 황화물 고체 전해질 재료, 결합제 조성물 및 용매에 추가하여, 적어도 전극 활물질을 함유한다. 또한, 필요에 따라서, 원료 조성물은 도전화제를 함유하고 있어도 좋다. 또한, 전극층 형성용 시트라 함은, 구체적으로는 정극층을 형성하기 위한 정극층 형성용 시트 및 부극층을 형성하기 위한

부극층 형성용 시트를 의미한다.

[0057] 또한, 이 경우의 원료 조성물에 사용되는 황화물 고체 전해질 재료 및 결합재 조성물에 대해서는, 상술한 내용과 마찬가지로, 여기서의 기재는 생략한다.

[0058] (i) 전극 활물질

[0059] 본 발명에 있어서의 전극 활물질은 정극 활물질 및 부극 활물질로 크게 구별할 수 있다. 정극 활물질의 종류는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 일반적인 정극 활물질을 사용할 수 있다. 정극 활물질의 구체예로서는, LiCoO_2 , LiMnO_2 , $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$, LiVO_2 , LiCrO_2 , LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 등을 들 수 있다. 마찬가지로, 부극 활물질의 종류도 특별히 한정되는 것은 아니고, 일반적인 부극 활물질을 사용할 수 있다. 부극 활물질의 구체예로서는, 금속 활물질 및 카본 활물질을 들 수 있다. 또한, 금속 활물질로서는, 예를 들어 In, Al, Si 및 Sn 등을 들 수 있다. 한편, 카본 활물질로서는, 예를 들어 메소카본마이크로비즈(MCMB), 고배향성 그래파이트(HOPG), 하드 카본, 소프트 카본 등을 들 수 있다.

[0060] (ii) 도전화재

[0061] 본 발명에 있어서의 원료 조성물은, 또한 도전화재를 함유하고 있어도 좋다. 도전화재의 첨가에 의해, 전극층 형성용 시트의 도전성을 향상시킬 수 있다. 도전화재로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 카본 파이버 등을 들 수 있다.

[0062] (iii) 원료 조성물의 조성

[0063] 고체 전해질 재료 함유 시트가 전극층 형성용 시트인 경우, 원료 조성물은, 통상, 황화물 고체 전해질 재료, 결합재 조성물, 전극 활물질 및 용매를 함유하는 것이고, 또한 필요에 따라서 도전화재를 함유하고 있어도 좋다. 이 경우, 실질적으로는 용매를 제외한 각 성분이, 원료 조성물의 고형분으로 된다.

[0064] 원료 조성물의 고형분에 있어서의 황화물 고체 전해질 재료의 비율은 원하는 전극층 형성용 시트를 얻을 수 있는 비율이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 그 중에서도 황화물 고체 전해질 재료의 비율은, 예를 들어 20vol% 내지 80vol%의 범위 내인 것이 바람직하다. 상기 범위 내이면, 이온 전도성이 양호한 전극층 형성용 시트를 얻을 수 있기 때문이다.

[0065] 또한, 원료 조성물의 고형분에 있어서의 전극 활물질의 비율은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 20vol% 내지 80vol%의 범위 내인 것이 바람직하다. 상기 범위 내이면, 양호한 용량을 갖는 전극층 형성용 시트를 얻을 수 있기 때문이다. 또한, 원료 조성물의 고형분에 있어서의 도전화재의 비율은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 10vol% 이하인 것이 바람직하다. 상기 범위이면, 양호한 도전성을 갖는 전극층 형성용 시트를 얻을 수 있기 때문이다.

[0066] 또한, 원료 조성물의 고형분에 있어서의 결합재 조성물의 비율은 상술한 내용과 마찬가지로, 여기서의 기재는 생략한다.

[0067] 2. 도포 공정

[0068] 다음에, 본 발명에 있어서의 도포 공정에 대해 설명한다. 본 발명에 있어서의 도포 공정은 원료 조성물을 도포하여 시트 형상 조성물을 형성하는 공정이다[도 1의 (b), (c) 참조]. 원료 조성물을 도포하는 방법으로서, 원하는 시트 형상 조성물을 형성할 수 있는 방법이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 일반적인 도포 방법을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 닥터 블레이드법 등을 들 수 있다.

[0069] 또한, 원료 조성물을 도포하는 기관은 시트 형상 조성물을 형성 가능한 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 기관의 재료로서는, 예를 들어 수지, 금속, 글래스 등을 들 수 있다. 또한, 특히 고체 전해질 재료 함유 시트로서 전극층 형성용 시트를 제작하는 경우에는, 기관이 전극 집전체라도 좋다. 박리할 필요가 없고, 밀착성이 좋은 전극을 간편하게 얻을 수 있기 때문이다. 정극 집전체의 재료로서는, 예를 들어 SUS, 알루미늄, 니켈, 철, 티탄 및 카본 등을 들 수 있다. 한편, 부극 집전체의 재료로서는, 예를 들어 SUS, 구리, 니켈 및 카본 등을 들 수 있다.

[0070] 또한, 본 발명에 있어서, 기관 상에 도포한 원료 조성물을 건조시킴으로써, 시트 형상 조성물을 형성한다. 건조 조건은 원료 조성물의 용매를 적절하게 제거할 수 있는 조건이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 또한, 후술하는 중합 공정에 있어서, 열라디칼 중합을 행하는 경우에는 원료 조성물의 건조와 열라디칼 중합을 연속적으로 행해도 좋다.

- [0071] 본 발명에 있어서의 시트 형상 조성물의 두께는 고체 전해질 재료 함유 시트의 종류에 따라서 다른 것이다. 예를 들어, 고체 전해질 재료 함유 시트가 고체 전해질층 형성용 시트인 경우, 시트 형상 조성물의 두께는, 통상 10 μ m 내지 300 μ m의 범위 내이고, 그 중에서도 30 μ m 내지 120 μ m의 범위 내인 것이 바람직하다. 또한, 고체 전해질 재료 함유 시트가 전극층 형성용 시트인 경우, 시트 형상 조성물의 두께는, 통상 10 μ m 내지 300 μ m의 범위 내이고, 그 중에서도 50 μ m 내지 150 μ m의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0072] 3. 중합 공정
- [0073] 다음에, 본 발명에 있어서의 중합 공정에 대해 설명한다. 본 발명에 있어서의 중합 공정은 시트 형상 조성물에 대해 라디칼 중합 처리를 행하는 공정이다[도 1의 (d) 참조]. 라디칼 중합을 개시시키는 방법으로서, 라디칼 중합 개시제의 종류에 따라서 다른 것이지만, 예를 들어 가열하는 방법 및 광조사하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0074] 가열 온도는, 열에 의해 라디칼 중합이 개시되는 온도이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 0℃ 내지 300℃의 범위 내, 그 중에서도 60℃ 내지 250℃의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 또한, 가열 시간은 원하는 중합 반응이 진행되는 시간이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 1분 내지 24시간의 범위 내, 그 중에서도 10분 내지 2시간의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0075] 또한, 광조사에 사용되는 광으로서, 예를 들어 자외선 및 전자선 등을 들 수 있다. 또한, 광조사의 각종 조건은 광라디칼 중합 개시제의 종류에 따라서 적절하게 선택하는 것이 바람직하다.
- [0076] 또한, 본 발명에 있어서는, 미반응의 모노머 또는 올리고머가 잔류하지 않을 정도로 충분히 중합을 행하는 것이 바람직하다. 미반응의 모노머 또는 올리고머가 잔류하면, 시트로서의 강도가 낮아질 가능성이나, 전지를 제조했을 때 불필요한 부반응이 발생할 가능성이 있기 때문이다. 또한, 미반응의 모노머 등 또는 올리고머의 존재는, 예를 들어 TG-DTA(Thermo Gravimetry-Differential Thermal Analysis)에서 해당하는 발열 피크를 측정함으로써 확인할 수 있다.
- [0077] 4. 기타
- [0078] 본 발명에 있어서는, 상술한 공정 외에, 고체 전해질 재료 함유 시트를 프레스하는 프레스 공정을 행해도 좋다. 이에 의해, 고체 전해질 재료 함유 시트의 밀도를 증가시킬 수 있어, 이온 전도성의 향상을 도모할 수 있다. 또한, 필요에 따라서, 고체 전해질 재료 함유 시트를 세정하는 세정 공정을 행해도 좋다. 또한, 본 발명에 의해 얻어지는 고체 전해질 재료 함유 시트의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 10 μ m 내지 300 μ m의 범위 내, 그 중에서도 30 μ m 내지 150 μ m의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0079] 본 발명에 의해 얻어지는 고체 전해질 재료 함유 시트의 용도로서는, 예를 들어 전지 용도를 들 수 있다. 그 중에서도, 고체 전해질 재료 함유 시트로서 고체 전해질층 형성용 시트를 제작하는 경우, 그 고체 전해질층 형성용 시트는, 예를 들어 고체 전지에 사용할 수 있다. 고체 전지의 종류로서는, 예를 들어 고체 리튬 전지, 고체 나트륨 전지, 고체 마그네슘 전지 및 고체 칼슘 전지 등을 들 수 있고, 그 중에서도 고체 리튬 전지가 바람직하다. 한편, 고체 전해질 재료 함유 시트로서 전극층 형성용 시트를 제작하는 경우, 그 전극층 형성용 시트는, 예를 들어 고체 전지 또는 전해액을 구비하는 전지에 사용할 수 있다. 고체 전지의 종류는 상기와 마찬가지로이다. 전해액을 구비하는 전지의 종류로서는, 예를 들어 리튬 이온 전지, 나트륨 이온 전지, 마그네슘 이온 전지 및 칼슘 이온 전지 등을 들 수 있고, 그 중에서도 리튬 이온 전지가 바람직하다.
- [0080] B. 고체 전지의 제조 방법
- [0081] 다음에, 본 발명의 고체 전지의 제조 방법에 대해 설명한다. 본 발명의 고체 전지의 제조 방법은, 상술한 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법에 의해 얻어진 고체 전해질 재료 함유 시트를 사용하는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0082] 본 발명에 따르면, 상술한 고체 전해질 재료 함유 시트를 사용함으로써, 고체 전지의 제조 효율이 향상된다고 하는 이점을 갖는다. 또한, 고품질의 고체 전지를 얻을 수 있다.
- [0083] 도 2는 본 발명에 의해 얻어지는 고체 전지의 발전 요소의 일례를 도시하는 개략 단면도이다. 도 2에 도시되는 발전 요소(20)는 정극 활물질을 함유하는 정극층(11)과, 부극 활물질을 함유하는 부극층(12)과, 정극층(11) 및 부극층(12) 사이에 형성된 고체 전해질층(13)을 갖는 것이다. 또한, 도시하지 않지만, 본 발명에 의해 얻어지는 고체 전지는 상기한 발전 요소에 추가하여, 통상, 정극의 집전을 행하는 정극 집전체, 부극의 집전을 행하는 부극 집전체 및 전지 케이스를 갖는 것이다.

- [0084] 여기서, 본 발명의 고체 전지의 제조 방법은 상기 「A. 고체 전해질 재료 함유 시트의 제조 방법」에 기재한 방법에 의해 얻어진 고체 전해질 재료 함유 시트를 사용하는 것을 특징으로 한다. 또한, 상술한 바와 같이 고체 전해질 재료 함유 시트는 고체 전해질층 형성용 시트, 정극층 형성용 시트 및 부극층 형성용 시트로 크게 구별할 수 있다. 즉, 본 발명에 있어서는, 고체 전해질층, 정극층 및 부극층 중 적어도 하나에, 상술한 고체 전해질 재료 함유 시트를 사용하면 좋다. 그 중에서도 본 발명에 있어서는, 고체 전해질층, 정극층 및 부극층 모두에, 상술한 고체 전해질 재료 함유 시트를 사용하는 것이 바람직하다. 이온 전도성이 우수한 고체 전지를 얻을 수 있기 때문이다.
- [0085] 본 발명의 고체 전지의 제조 방법은, 상술한 고체 전해질 재료 함유 시트를 사용하는 방법이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 일반적인 방법을 사용할 수 있다. 본 발명의 고체 전지의 제조 방법의 일례로서는, 우선 고체 전해질층 형성용 시트, 정극층 형성용 시트 및 부극층 형성용 시트를, 각각 소정의 형상으로 절단하고, 다음에 이들의 부재를, 전지 케이스의 내부에, 고체 전해질층이 정극층 및 부극층 사이에 위치하도록 배치하고, 다음에 그 상태로 프레스를 행하고, 마지막으로 전지 케이스를 밀봉하는 방법을 들 수 있다.
- [0086] 또한, 본 발명에 있어서의 전지 케이스에는 일반적인 고체 전지의 전지 케이스를 사용할 수 있다. 전지 케이스로서는, 예를 들어 SUS제 전지 케이스 등을 들 수 있다. 또한, 상기한 발진 요소는 절연 링의 내부에 형성한 것이라도 좋다. 또한, 본 발명에 의해 얻어지는 고체 전지의 형상으로서, 예를 들어 코인형, 라미네이트형, 원통형 및 각형 등을 들 수 있다. 또한, 본 발명에 의해 얻어지는 고체 전지의 종류로서는, 예를 들어 고체 리튬 전지, 고체 나트륨 전지, 고체 마그네슘 전지 및 고체 칼슘 전지 등을 들 수 있고, 그 중에서도 고체 리튬 전지가 바람직하다. 또한, 본 발명에 의해 얻어지는 고체 전지는 1차 전지라도 좋고, 2차 전지라도 좋지만, 그 중에서도 2차 전지인 것이 바람직하다. 반복해서 충방전할 수 있어, 예를 들어 차량 탑재용 전지로서 유용하기 때문이다.
- [0087] 또한, 본 발명은 상기 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는 예시이고, 본 발명의 특허청구의 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 동일한 작용 효과를 발휘하는 것은, 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- [0088] (실시예)
- [0089] 이하에 실시예를 나타내어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 특별한 언급이 없는 한, 각 작업은 아르곤 가스 충전 글로브 박스 내 또는 아르곤 가스 분위기 하에서 실시하였다.
- [0090] [제1-1 실시예]
- [0091] (황화물 고체 전해질 재료의 제작)
- [0092] 황화리튬(Li_2S) 7.0몰부, 5황화2린(P_2S_5) 3.0몰부를 마노 유발에서 프레믹싱하였다. 다음에, 얻어진 혼합물을, 건식 메커니컬 밀링으로 300rpm, 20시간의 조건에 있어서 균일하게 혼합하였다. 그 후, 얻어진 혼합물을, 290°C , 2시간의 조건으로 열처리를 행하여, 분말의 글래스계 황화물 고체 전해질 재료($70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$)를 얻었다.
- [0093] (고체 전해질 재료 함유 시트의 제작)
- [0094] 다음에, 얻어진 글래스계 황화물 고체 전해질 재료와, 라디칼 중합을 이용하는 결착제 조성물{조성은, 실리콘 모노머[$\text{O}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$] : 디(4-메틸벤조일)페옥사이드 = 50 : 1(중량비)이다.}과, 헵탄을 준비하였다. 그 후, 헵탄 4.1g에, 결착제 조성물을 소정량(얻어지는 고체 전해질 재료 함유 시트의 전체 중량에 대해 0.5wt%로 되는 양) 혼합 용해시키고, 또한 글래스계 황화물 고체 전해질 재료를 첨가하여, 총 중량 8.6g의 원료 조성물을 얻었다. 다음에, 원료 조성물의 분산 상태가 안정되어 있는 동안에, 원료 조성물을 SUS 상에 닥터 블레이드에서 캐스트하였다. 그 후, 120°C , 1.5시간의 조건으로 건조하였다. 계속해서, 200°C , 15분간의 조건으로 가열을 행함으로써 라디칼 중합을 행하였다. 이에 의해, 두께 $150\mu\text{m}$ 의 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻었다. 또한, 얻어진 고체 전해질 재료 함유 시트에 대해, TG-DTA 측정을 행한 결과, 실리콘 모노머의 중합 발열 피크는 검출되지 않고, 중합이 완전히 진행되어 있는 것이 확인되었다.
- [0095] [제1-2 실시예 내지 제1-5 실시예]
- [0096] 결착제 조성물의 첨가량을, 얻어지는 고체 전해질 재료 함유 시트의 전체 중량에 대해, 각각 5wt%, 10wt%, 20wt%, 30wt%로 되도록 변경한 것 이외는 제1-1 실시예와 마찬가지로 하여, 고체 전해질 재료 함유 시트를

얻었다. 또한, 얻어진 고체 전해질 재료 함유 시트에 대해, TG-DTA 측정을 행한 결과, 모두 실리콘 모노머의 중합 발열 피크는 검출되지 않고, 중합이 완전히 진행되어 있는 것이 확인되었다.

[0097] [제1-1 비교예]

[0098] 제1-1 실시예에서 얻어진 글래스계 황화물 고체 전해질 재료와, 부가 중합을 이용한다. 2액 타입의 결착재 조성물[조성은, 실리콘 모노머 : 경화제(Pt 촉매) = 10 : 1(중량비)]이다. CY52, 도레이 다우코닝사제]과, 헵탄을 준비하였다. 다음에, 헵탄 5.7g에, 결착재 조성물을 소정량(최종 고형분비가 5wt%로 되는 양) 혼합 용해시켰다. 그 후, 얻어진 용액 200mg과, 글래스계 황화물 고체 전해질 재료 200mg을 혼합하여 원료 조성물을 얻었다. 다음에, 원료 조성물의 분산 상태가 안정되어 있는 동안에, 원료 조성물을 SUS 상에 닥터 블레이드로 캐스트하였다. 그 후, 120℃, 1시간의 조건으로 건조하였다. 계속해서, 170℃, 10분간의 조건으로 가열을 행함으로써 부가 중합을 행하였다. 이에 의해, 두께 150 μ m의 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻었다.

[0099] [제1-2 비교예]

[0100] 결착재 조성물의 첨가량을, 최종 고형분비가 10wt%로 되도록 변경한 것 이외에는 제1-1 비교예와 마찬가지로 하여, 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻었다.

[0101] [평가 1]

[0102] (1) 박리 강도 측정

[0103] 제1-1 실시예 내지 제1-5 실시예, 제1-1 비교예, 제1-2 비교예에서 얻어진 고체 전해질 재료 함유 시트에 대해, 박리 강도 측정을 행하여 시트로서의 강도를 평가하였다. 박리 강도 측정에 있어서는, 점착 테이프(초강력 양면 점착 테이프, HJ-9210, 니토 덴코사제) 및 박리 시험기(푸시풀 타입, MODEL-2257, 아이코엔지니어링사제)를 사용하여, 박리를 개시하는 설정 압력을 50N으로 하였다. 이에 의해, 고체 전해질 재료 함유 시트가 SUS로부터 박리될 때의 힘을 측정하였다. 그 결과를 도 3에 나타낸다.

[0104] 도 3에 나타낸 바와 같이, 제1-1 실시예 내지 제1-5 실시예에서는 모두 양호한 강도를 갖는 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻을 수 있었다. 또한, 결착재 조성물의 첨가량이 증가하는 것에 따라서, 박리 강도가 향상되는 것이 확인되었다. 한편, 제1-1 비교예(결착재 조성물의 첨가량이 5wt%) 및 제1-2 비교예(결착재 조성물의 첨가량이 10wt%)에서는, 결착재의 첨가량에 의존성은 없고, 모두 0[N]이었다. 이것으로부터, 중합이 거의 진행되지 않아, 시트로서의 강도가 낮은 것이 확인되었다.

[0105] (2) 이온 전도도 측정

[0106] 제1-1 실시예 내지 제1-5 실시예에서 얻어진 고체 전해질 재료 함유 시트에 대해, 이온 전도도 측정을 행하였다. 이온 전도도 측정은 이하의 조건으로 행하였다. 우선, 고체 전해질 재료 함유 시트를, 4ton/cm²의 압력으로 프레스하였다. 다음에, 그 고체 전해질 재료 함유 시트에 대해, 임피던스 측정(전압 진폭 10mV, 측정 주파수 1MHz 내지 0.1Hz, 25℃)에 의해 저항을 산출하였다. 그 저항 및 프레스 후의 고체 전해질 재료 함유 시트의 두께로부터 이온 전도도를 산출하였다. 그 결과를 도 4에 나타낸다.

[0107] 도 4에 나타낸 바와 같이, 결착재 조성물의 첨가량이 증가하는 것에 따라서, 박리 강도는 향상되지만, 이온 전도도가 낮아지는 경향이 확인되었다. 박리 강도 및 이온 전도도의 밸런스의 관점에서는, 결착재 조성물의 첨가량은 5wt% 내지 20wt%의 범위 내에 있는 것이 바람직한 것이 확인되었다. 그 중에서도, 결착재 조성물의 첨가량이 5wt% 내지 10wt%의 범위 내에 있는 경우, 이온 전도도가 특히 우수한 것이 확인되었다.

[0108] [제2 실시예]

[0109] 헵탄 2.4g에, 제1-1 실시예에서 사용한 결착재 조성물 0.4g을 혼합 용해시키고, 또한 제1-1 실시예에서 사용한 글래스계 황화물 고체 전해질 재료 1.3g과, LiCoO₂(정극 활물질) 3.0g을 첨가하여, 원료 조성물을 얻었다. 이 원료 조성물을 사용한 것 이외에는 제1-1 실시예와 마찬가지로 하여, 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻었다. 얻어진 고체 전해질 재료 함유 시트에 대해, 상술한 박리 강도 측정을 행한 결과, 도 3에 나타내는 박리 강도 및 결착재 조성물의 첨가량의 관계로부터 도출되는 박리 강도와 동일한 정도의 박리 강도(약 0.3N)를 나타내는 것이 확인되었다.

[0110] [제3 실시예]

[0111] 헵탄 2.4g에, 제1-1 실시예에서 사용한 결착재 조성물 0.4g을 혼합 용해시키고, 또한 제1-1 실시예에서 사용한 글래스계 유황물 고체 전해질 재료 2.1g과, 그라파이트(부극 활물질) 2.1g을 첨가하여, 원료 조성물을 얻

었다. 이 원료 조성물을 사용한 것 이외에는 제1-1 실시예와 마찬가지로 하여, 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻었다. 얻어진 고체 전해질 재료 함유 시트에 대해, 상술한 박리 강도 측정을 행한 결과, 도 3에 나타내는 박리 강도 및 결합재 조성물의 첨가량의 관계로부터 도출되는 박리 강도와 동일한 정도의 박리 강도(약 0.2N)를 나타내는 것이 확인되었다.

[제4 실시예]

황화리튬(Li_2S) 75몰부, 3황화2안티몬(Sb_2S_3) 25몰부를 사용하여, 제1-1 실시예와 동일한 방법에 의해, 분말의 글래스계 황화물 고체 전해질 재료($75\text{Li}_2\text{S}-25\text{Sb}_2\text{S}_3$)를 얻었다. 다음에, 헵탄 4.1g에, 제1-1 실시예에서 사용한 결합재 조성물을 소정량(얻어지는 고체 전해질 재료 함유 시트의 전체 중량에 대해 10wt%로 되는 양) 혼합 용해시키고, 또한 상기한 글래스계 황화물 고체 전해질 재료를 첨가하여, 총 중량 8.6g의 원료 조성물을 얻었다. 이 원료 조성물을 사용한 것 이외에는 제1-1 실시예와 마찬가지로 하여, 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻었다.

[제5 실시예]

황화리튬(Li_2S) 66.6몰부, 2황화규소(SiS_2) 33.3몰부를 사용하여, 제1-1 실시예와 동일한 방법에 의해, 분말의 글래스계 황화물 고체 전해질 재료($66.6\text{Li}_2\text{S}-33.3\text{SiS}_2$)를 얻었다. 다음에, 헵탄 4.1g에, 제1-1 실시예에서 사용한 결합재 조성물을 소정량(얻어지는 고체 전해질 재료 함유 시트의 전체 중량에 대해 10wt%로 되는 양) 혼합 용해시키고, 또한 상기한 글래스계 황화물 고체 전해질 재료를 첨가하여, 총 중량 8.6g의 원료 조성물을 얻었다. 이 원료 조성물을 사용한 것 이외에는 제1-1 실시예와 마찬가지로 하여, 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻었다.

[제6 실시예]

황화리튬(Li_2S) 66.6몰부, 2황화게르마늄(GeS_2) 33.3몰부를 사용하여, 제1-1 실시예와 동일한 방법에 의해, 분말의 글래스계 황화물 고체 전해질 재료($66.6\text{Li}_2\text{S}-33.3\text{GeS}_2$)를 얻었다. 다음에, 헵탄 4.1g에, 제1-1 실시예에서 사용한 결합재 조성물을 소정량(얻어지는 고체 전해질 재료 함유 시트의 전체 중량에 대해 10wt%로 되는 양) 혼합 용해시키고, 또한 상기한 글래스계 황화물 고체 전해질 재료를 첨가하여, 총 중량 8.6g의 원료 조성물을 얻었다. 이 원료 조성물을 사용한 것 이외에는 제1-1 실시예와 마찬가지로 하여, 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻었다.

[제7 실시예]

Ryoji Kanno et al., "Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON", Journal of Electrochemical Society, 148(7)A742-A746(2001) 및 일본 특허 출원 공개 평11-176236호 공보에 기초하여, 분말의 결정계 황화물 고체 전해질 재료(티오리시콘, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$)를 합성하였다. 다음에, 헵탄 4.1g에, 제1-1 실시예에서 사용한 결합재 조성물을 소정량(얻어지는 고체 전해질 재료 함유 시트의 전체 중량에 대해 10wt%로 되는 양) 혼합 용해시키고, 또한 상기한 결정계 황화물 고체 전해질 재료를 첨가하여, 총 중량 8.6g의 원료 조성물을 얻었다. 이 원료 조성물을 사용한 것 이외에는 제1-1 실시예와 마찬가지로 하여, 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻었다.

[제2 비교예]

헵탄 5.7g에, 제1-1 비교예에서 사용한 결합재 조성물을 소정량(최종 고형분비가 10wt%로 되는 양) 혼합 용해시켰다. 그 후, 얻어진 용액 50mg과, 제4 실시예에서 사용한 글래스계 황화물 고체 전해질 재료($75\text{Li}_2\text{S}-25\text{Sb}_2\text{S}_3$) 50mg을 혼합하여, 원료 조성물을 얻었다. 이 원료 조성물을 사용한 것 이외에는 제1-1 비교예와 마찬가지로 하여, 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻었다.

[제3 비교예]

헵탄 5.7g에, 제1-1 비교예에서 사용한 결합재 조성물을 소정량(최종 고형분비가 10wt%로 되는 양) 혼합 용해시켰다. 그 후, 얻어진 용액 50mg과, 제5 실시예에서 사용한 글래스계 황화물 고체 전해질 재료($66.6\text{Li}_2\text{S}-33.3\text{SiS}_2$) 50mg을 혼합하여, 원료 조성물을 얻었다. 이 원료 조성물을 사용한 것 이외에는 제1-1 비교예와 마찬가지로 하여, 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻었다.

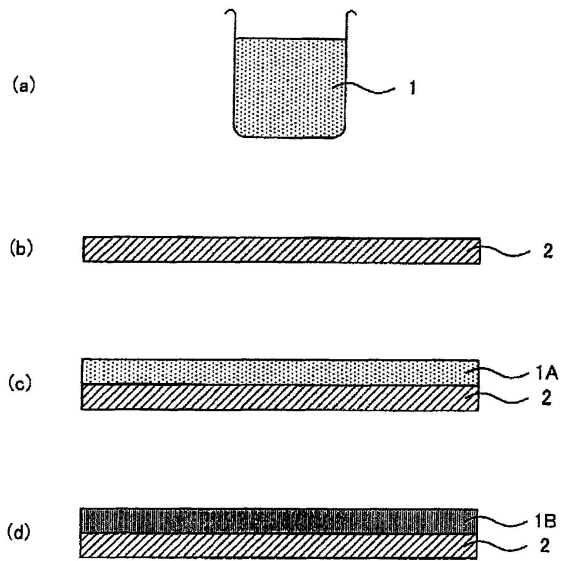
- [0124] [제4 비교예]
- [0125] 헵탄 5.7g에, 제1-1 비교예에서 사용한 결착재 조성물을 소정량(최종 고형분비가 10wt%로 되는 양) 혼합 용해시켰다. 그 후, 얻어진 용액 50mg과, 제6 실시예에서 사용한 글래스계 황화물 고체 전해질 재료($66.6\text{Li}_2\text{S}-33.3\text{GeS}_2$) 50mg을 혼합하여, 원료 조성물을 얻었다. 이 원료 조성물을 사용한 것 이외에는 제1-1 비교예와 마찬가지로 하여, 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻었다.
- [0126] [제5 비교예]
- [0127] 헵탄 5.7g에, 제1-1 비교예에서 사용한 결착재 조성물을 소정량(최종 고형분비가 10wt%로 되는 양) 혼합 용해시켰다. 그 후, 얻어진 용액 50mg과, 제7 실시예에서 사용한 결정계 황화물 고체 전해질 재료($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$) 50mg을 혼합하여, 원료 조성물을 얻었다. 이 원료 조성물을 사용한 것 이외에는 제1-1 비교예와 마찬가지로 하여, 고체 전해질 재료 함유 시트를 얻었다.
- [0128] [평가 2]
- [0129] 제4 내지 제7 실시예, 제2 내지 제5 비교예에서 얻어진 고체 전해질 재료 함유 시트에 대해, 상술한 박리 강도 측정을 행하였다. 그 결과, 제4 내지 제7 실시예에서는, 도 3에 나타내는 박리 강도 및 결착재 조성물의 첨가량의 관계로부터 도출되는 박리 강도와 동일한 정도의 박리 강도를 나타내는 것이 확인되었다. 이와 같이, 본 발명은 폭넓은 종류의 황화물 고체 전해질 재료에 대해, 유용한 것이 확인되었다. 한편, 제2 내지 제5 비교예에서는, 모두 박리 강도가 0[N]이었다. 이것으로부터, 중합이 거의 진행되지 않아, 시트로서의 강도가 낮은 것이 확인되었다.

부호의 설명

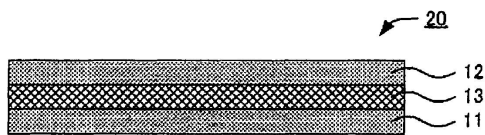
- [0130] 1 : 원료 조성물
- 1A : 시트 형상 조성물
- 1B : 고체 전해질 재료 함유 시트
- 2 : 기관
- 11 : 정극층
- 12 : 부극층
- 13 : 고체 전해질층
- 20 : 발전 요소

도면

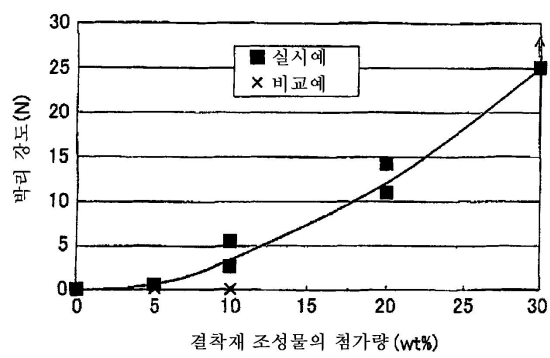
도면1



도면2



도면3



도면4

