



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년04월14일

(11) 등록번호 10-2522317

(24) 등록일자 2023년04월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0585 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7023586
- (22) 출원일자(국제) 2018년01월23일
 심사청구일자 2020년11월24일
- (85) 번역문제출일자 2019년08월12일
- (65) 공개번호 10-2019-0111996
- (43) 공개일자 2019년10월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/002028
- (87) 국제공개번호 WO 2018/143022
 국제공개일자 2018년08월09일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2017-016139 2017년01월31일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2013020837 A*
 JP2012146395 A
 KR1020100098543 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 히다치 조센 가부시카이가이사
 일본 오사카 559-8559 오사카시 스미노에쿠 난코키타 1초메 7-89
- (72) 발명자
 오카모토 히데타케
 일본국 오사카후 오사카시 스미노에쿠 난코키타 1-7-89 히다치 조센 가부시카이가이사 내
 기노시타 순지
 일본국 오사카후 오사카시 스미노에쿠 난코키타 1-7-89 히다치 조센 가부시카이가이사 내
 나가이 리사
 일본국 오사카후 오사카시 스미노에쿠 난코키타 1-7-89 히다치 조센 가부시카이가이사 내
- (74) 대리인
 박종화, 김태영

전체 청구항 수 : 총 6 항

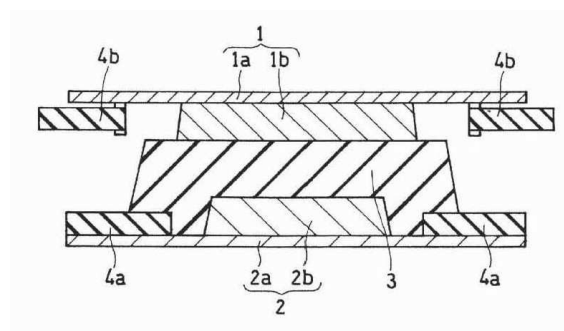
심사관 : 김윤희

(54) 발명의 명칭 전고체 전지 및 그 제조방법

(57) 요약

전고체 전지는, 정극과, 부극과, 상기 정극 및 상기 부극의 사이에 끼워지는 이온전도성의 고체 전해질층을 포함하는 단셀을 적어도 포함한다. 상기 고체 전해질층은, 무기 고체 전해질을 포함하고, 상기 단셀의 두께방향으로 가해지는 압력이 100kPa일 때의 상기 단셀의 저항 R1이 $90\Omega\text{cm}^2$ 이하이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0585 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

정극(正極)과, 부극(負極)과, 상기 정극 및 상기 부극의 사이에 끼워지는 이온전도성의 고체 전해질층을 포함하는 단셀(single cell)을 적어도 포함하는 전고체 전지로서,

상기 정극 및 상기 부극의 적어도 어느 일방(一方)은, 제1무기 고체 전해질을 포함하고,

상기 고체 전해질층은, 제2무기 고체 전해질을 포함하고,

상기 제1무기 고체 전해질은, 황화물계 고체 전해질 및 수소화물계 고체 전해질로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

상기 제2무기 고체 전해질은, 황화물계 고체 전해질 및 수소화물계 고체 전해질로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

상기 고체 전해질층의 충전율은, 90체적% 이상이고,

상기 단셀의 두께방향으로 가해지는 압력이 100kPa일 때의 상기 단셀의 저항 R_1 이 $90\Omega\text{cm}^2$ 이하이고,

상기 전고체 전지 내에 있어서, 상기 고체 전해질층에 가해지는 압력이 500kPa 이하인 전고체 전지(全固體 電池).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 저항 R_1 은 $15\Omega\text{cm}^2$ 이하인 전고체 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단셀의 두께방향으로 가해지는 압력이 60MPa일 때의 상기 단셀의 저항 R_2 에 대한 상기 저항 R_1 의 증가율 : $(R_1 - R_2)/R_2 \times 100$ 이, 10% 이하인 전고체 전지.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 정극 및 상기 부극의 각각은, 상기 제1무기 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지.

청구항 6

정극과, 부극과, 상기 정극 및 상기 부극의 사이에 끼워지는 이온전도성의 고체 전해질층을 포함하는 단셀을 적어도 포함하는 전고체 전지의 제조방법으로서,

상기 정극 및 상기 부극의 적어도 어느 일방은, 제1무기 고체 전해질을 포함하고,

상기 고체 전해질층은, 제2무기 고체 전해질을 포함하고,

상기 제1무기 고체 전해질은, 황화물계 고체 전해질 및 수소화물계 고체 전해질로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

상기 제2무기 고체 전해질은, 황화물계 고체 전해질 및 수소화물계 고체 전해질로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

상기 전고체 전지의 제조방법은,

상기 단셀을 적어도 포함하는 전극군(電極群)을 형성하는 공정과,

상기 전극군을 800MPa~1500MPa의 압력으로 가압하여 상기 제1무기 고체 전해질 및 상기 제2무기 고체 전해질을 소성변형시키는 공정을

구비하고,

상기 전극군을 형성하는 공정에 있어서, 상기 고체 전해질층은, 상기 제2무기 고체 전해질을 건식 성막함으로써 형성되고,

상기 고체 전해질층의 충전율은, 90체적% 이상이고,

상기 단셀의 두께방향으로 가해지는 압력이 100kPa일 때의 상기 단셀의 저항 R_1 이 $90\Omega\text{cm}^2$ 이하이고,

상기 전고체 전지 내에 있어서, 상기 고체 전해질층에 가해지는 압력이 500kPa 이하인 전고체 전지의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 고체 전해질층은, 바인더를 사용하지 않고 형성되는 전고체 전지의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 고체 전해질층을 구비하는 전고체 전지(全固體 電池)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다양한 2차전지가 개발되고 있는 중에 높은 에너지 밀도가 얻어지기 쉬운 리튬이온 2차전지(LIB)가 가장 유망시되고 있다. 한편 전지의 용도 확대에 따라 자동차용 전지나 거치형 전지 등의 대형전지가 주목받고 있다. 대형전지에서는, 소형전지에 비하여 안전성의 확보가 더 중요하게 된다. 무기계의 고체 전해질을 사용하는 전고체 전지는, 전해액을 사용하는 LIB에 비하여, 대형화를 하더라도 안전성을 확보하기 쉬워서, 고용량화하기 쉽다고 기대되고 있다.

[0003] 전고체 전지는, 일반적으로 정극(正極), 부극(負極) 및 이들 사이에 끼워지는 고체 전해질층을 구비하는 전극군(電極群)을 포함한다. 고체 전해질층에는 고체 전해질이 포함되고, 정극 및 부극에는 각각

활물질(活物質) 및 고체 전해질이 포함된다. 이러한 전고체 전지에서는, 계면반응이, 고체 전해질과 활물질의 계면, 고체 전해질과 고체 전해질의 계면 등 모두 고체와 고체의 계면에서 발생한다. 그 때문에 전고체 전지에서는 전해액을 사용하는 전지와는 달리, 고체와 고체의 계면에 있어서의 접촉저항이 전지의 성능을 크게 좌우한다.

[0004] 여기에서 종래에 있어서의 전고체 전지에서는, 수MPa~수십MPa의 압력에 의하여 전극군이나 전지를 구속함으로써, 고체와 고체의 낮은 계면저항을 확보하고 있다(특허문헌1, 특허문헌2 등).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) : 일본국 공개특허 특개2012-48853호 공보
(특허문헌 0002) : 국제공개 제2014/016907호 팸플릿

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 수MPa~수십MPa의 압력으로 전극군이나 전지를 구속하는 데에는, 상당한 무게나 용적의 가압구속치구가 필요하게 된다. 한편 전극군이나 전지를 구속하지 않는 경우에는, 고체와 고체의 계면에 있어서의 저항이 커지게 되어 전지반응을 할 수 없다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 하나의 국면은, 정극과, 부극과, 상기 정극 및 상기 부극의 사이에 끼워지는 이온전도성의 고체 전해질층을 포함하는 단셀을 적어도 포함하고,
[0008] 상기 고체 전해질층은, 무기 고체 전해질을 포함하고,
[0009] 상기 단셀의 두께방향으로 가해지는 압력이 100kPa일 때의 상기 단셀의 저항 R1이 $90\Omega\text{cm}^2$ 이하인 전고체 전지에 관한 것이다.
[0010] 본 발명의 다른 하나의 국면은, 정극과, 부극과, 상기 정극 및 상기 부극의 사이에 끼워지고 또한 이온전도성의 무기 고체 전해질을 포함하는 고체 전해질층을 포함하는 단셀을 적어도 포함하는 전극군을 형성하는 공정과,
[0011] 상기 전극군을 가압하여 상기 무기 고체 전해질을 소성변형시키는 공정을
[0012] 구비하고,
[0013] 상기 전극군을 형성하는 공정에 있어서, 상기 고체 전해질층은, 상기 무기 고체 전해질을 건식 성막함으로써 형성되고,
[0014] 상기 단셀의 두께방향으로 가해지는 압력이 100kPa일 때의 상기 단셀의 저항 R1이 $90\Omega\text{cm}^2$ 이하인 전고체 전지의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0015] 전고체 전지에 있어서, 전극군이나 전지를 구속하지 않는 경우 혹은 전극군이나 전지를 구속하는 압력이 작은 경우에도, 고체와 고체의 계면저항을 저감시킬 수 있다. 따라서 높은 용량을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도1은, 본 발명의 하나의 실시형태에 관한 전고체 전지에 포함되는 전극군을 개략적으로 나타내는 종단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명의 신규의 특징을 첨부된 특허청구범위에 기재하지만, 본 발명은, 구성 및 내용의 모두에 관하여 본 발명의 다른 목적 및 특징과 합하고, 도면을 대조한 이하의 상세한 설명에 의하여 더 잘 이해될 것이다.
- [0018] 본 발명의 하나의 실시형태에 관한 전고체 전지(全固體 電池)는, 정극(正極)과, 부극(負極)과, 정극 및 부극의 사이에 끼워지는 이온전도성의 고체 전해질층을 포함하는 단셀(single cell)을 적어도 포함한다. 고체 전해질층은, 무기 고체 전해질을 포함하고, 단셀의 두께방향으로 가해지는 압력이 100kPa일 때의 단셀의 저항 R_1 은 $90\Omega\text{cm}^2$ 이하이다.
- [0019] 본 발명의 실시형태에는, 정극과, 부극과, 정극 및 부극의 사이에 끼워지고 또한 이온전도성의 무기 고체 전해질을 포함하는 고체 전해질층을 포함하는 단셀을 적어도 포함하는 전극군(電極群)을 형성하는 공정과, 전극군을 가압하여 무기 고체 전해질을 소성변형(燒成變形)시키는 공정을 구비하는 전고체 전지의 제조방법도 포함된다. 전극군을 형성하는 공정에 있어서, 고체 전해질층은, 무기 고체 전해질을 건식 성막(乾式 成膜)함으로써 형성된다. 전고체 전지에 있어서, 단셀의 두께방향으로 가해지는 압력이 100kPa일 때의 단셀의 저항 R_1 은, $90\Omega\text{cm}^2$ 이하이다.
- [0020] 본 실시형태에서는 무기 고체 전해질을 사용하여 건식 성막에 의하여 고체 전해질층을 형성한다. 그 때문에 전극군이나 전지를 가압할 때에 고체 전해질층에서는, 고체 전해질의 입자가 소성변형되어 조밀하게 충전됨으로써 입자 사이의 간극을 저감시킬 수 있다. 구속치구(拘束治具)에 의하여 전극군이나 전지에 압력을 가하지 않더라도, 대기압하에서 무기 고체 전해질의 입자 상호간의 계면이나, 전극과 무기 고체 전해질의 입자(또는 고체 전해질층)와의 계면의 밀착성을 높일 수 있다. 따라서 이들의 고체와 고체의 계면에 있어서의 저항을 저감시킬 수 있다. 구속치구를 사용하지 않는 상태의 전지에서는, 단셀의 두께방향으로 가해지는 압력은 100kPa 정도이다. 본 실시형태에 관한 전고체 전지에서는, 이와 같이 압력이 매우 작은 경우에도 단셀의 저항 R_1 이 작기(즉 고체 전해질층의 벌크저항 및 전극의 반응저항이 작기) 때문에, 구속치구를 사용하지 않더라도 전지반응을 실시할 수 있다. 또한 구속치구를 사용할 필요가 없기 때문에, 전극 등이 차지하는 용적을 크게 할 수 있어, 전지의 에너지 밀도를 높일 수 있다.
- [0021] 본 실시형태에서는, 전극군이나 전지를 제조할 때에 가압에 의하여 고체 전해질 입자 상호간을 밀착시킬 수 있기 때문에, 전지가 완성된 후에는, 단셀의 두께방향으로 가해지는 압력의 대소에 의하여 단셀의 저항(고체 전해질층의 벌크저항 및 전극의 반응저항)은 그다지 크게 변하지 않는다. 예를 들면 구속치구에 의하여 전지를 구속하는 경우에는, 단셀에는 60MPa 정도의 압력이 가해지지만, 이때의 단셀의 저항과, 구속하지 않는 경우의 단셀의 저항과의 차이가 작다. 단셀의 두께방향으로 가해지는 압력이 60MPa일 때의 단셀의 저항 R_2 에 대한 단셀의 두께방향으로 가해지는 압력이 100kPa일 때의 단셀의 저항 R_1 의 증가율($= (R_1 - R_2) / R_2 \times 100$)은, 예를 들면 10% 이하이고, 바람직하게는 5% 이하이고, 2% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0022] 또 단셀의 저항 R_1 은, 전고체 전지로부터 꺼낸 단셀의 두께방향으로 100kPa의 압력을 가한 상태에서, 교류 임피던스법에 의하여 측정된 저항을 정극의 면적(구체적으로는 두께방향의 투영면적)으로 표준화함으로써 구해진다. 예를 들면 우선 단셀을 25℃의 온도환경 하에서, 0.1C에서 충전 상한전압까지 충전하고, 30분의 휴지 시 간격을 둔 후에, 주파수 응답 애널라이저를 사용하여, 10Hz 이상 1.0MHz 이하의 주파수 범위에 대하여 10mV의 인가전압이고 100kPa의 압력을 가한 상태에서 단셀의 교류 임피던스를 25℃의 온도환경 하에서 측정한다. 그리고 콜-콜 플롯(cole-cole plot)의 고주파측의 실축(즉 가로축)과의 교점으로부터 고체 전해질층의 벌크저항 및 반원의 크기로부터 전극의 반응저항을 각각 어렵하여, 각 저항의 합을 정극의 면적으로 표준화함으로써 R_1 을 구할 수 있다. 저항 R_2 에 대해서는, 단셀의 두께방향으로 60MPa의 압력을 가한 상태에서 측정하는 것 이외에는, R_1 의 경우에 준하여 측정할 수 있다.
- [0023] 또 본 명세서에서는, 고체 전해질층의 벌크저항 및 전극의 반응저항을 간접적으로 평가하는 목적으로 단셀의 저항을 참조하고 있다. 단셀이라는 것은, 1개의 정극과 1개의 부극과 이들 사이에 끼워지는 고체 전해질층을 구비하는 1조의 전지(셀)를 의미한다. 전고체 전지가, 복수의 정극 및/또는 복수의 부극을 구비하고, 정극과 부극이 고체 전해질층을 사이에 두고 적층된 적층 셀을 포함하는 경우에는,

적층 셀에 대하여 저항을 측정하고 고체 전해질층의 개수로 나눔으로써 단셀의 저항을 산출하여도 좋다. 또 적층 셀에는, 1개의 정극과 2개의 부극을 포함하는 셀이나 2개의 정극과 1개의 부극을 포함하는 셀도 포함된다. 이들의 셀은, 고체 전해질층을 2개 포함하기 때문에, 셀 전체의 저항을 산출하고 2로 나눔으로써 단셀의 저항을 산출하면 좋다.

[0024] 본 실시형태에 관한 전고체 전지 내에 있어서, 고체 전해질층에 가해지는 압력은, 예를 들면 500kPa 이하로 종래의 구속치구를 사용하는 경우에 비하여 현저하게 작다. 그러나 고체와 고체의 계면저항이 작기 때문에, 전지반응을 원활하게 실시할 수 있다. 전고체 전지 내에 있어서 고체 전해질층에 가해지는 압력은, 200kPa 이하인 것이 바람직하고, 구속치구를 사용하지 않는(실질적으로 무가압의) 상태, 구체적으로는 100kPa 이하인 것이 바람직하다.

[0025] 일반적으로 고체 전해질층은, 고체 전해질과, 바인더와, 분산매를 포함하는 슬러리를 사용하여 성막하고, 소성에 의하여 바인더 및 분산매를 제거함으로써 제작된다. 이러한 방법으로 제작된 고체 전해질층에서는, 고체 전해질 입자 상호간의 밀착성이 낮아서, 소성에 의하여 바인더나 분산매 등의 유기성분이 제거된 부분에 공극이 생성된다. 그 때문에 고체 전해질층에 있어서의 저항이 높아지게 되어, 구속치구에 의한 구속이 없는 경우에는 전지반응을 진행시키는 것이 어렵다. 이러한 고체 전해질층에는, 소성 후에도 유기성분의 잔사가 잔존한다. 본 실시형태에 관한 전고체 전지에서는, 고체 전해질층을 형성하는 공정에 있어서, 바인더를 사용하지 않고(또는 바인더를 사용하는 경우에도 매우 약간의 양으로), 건식 성막에 의하여 고체 전해질층을 형성할 수 있다. 또한 전극군이나 전지의 가압에 의하여, 고체 전해질 입자 상호간이나 고체 전해질층과 전극의 계면에 있어서 전극 활물질 입자와 고체 전해질 입자를 밀착시킬 수 있다. 따라서 단셀의 저항을 낮게 억제할 수 있다.

[0026] 바람직한 실시형태에서는, 정극 및 부극 중 적어도 어느 일방은 무기 고체 전해질을 사용하여 형성된다. 정극 및/또는 부극이 무기 고체 전해질을 포함함으로써, 전극군이나 전지를 가압할 때에 활물질 입자와 고체 전해질 입자의 밀착성, 정극 및/또는 부극과 고체 전해질층의 밀착성을 더 높일 수 있다. 따라서 전극군에 있어서의 고체와 고체의 계면저항을 더 저감시킬 수 있다.

[0027] 본 실시형태에 관한 전고체 전지 및 그 제조방법에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

[0028] (고체 전해질층)

[0029] 정극과 부극의 사이에 끼워지는 고체 전해질층은, 이온전도성의 무기 고체 전해질을 포함한다. 전극군이나 전지를 가압할 때에, 고체 전해질 입자가 소성변형되어 고체 전해질 입자 상호간을 밀착시킬 수 있다. 또한 고체 전해질층의 표면 근방에 존재하는 고체 전해질 입자가 소성변형됨으로써, 고체 전해질층과 정극 및/또는 부극의 밀착성을 높일 수도 있다.

[0030] 상기의 무기 고체 전해질로서는, 소성변형되기 쉬운 관점으로부터 황화물(황화물계 고체 전해질이라고도 말한다), 수소화물(수소화물계 고체 전해질이라고도 말한다)이 바람직하다. 수소화물에는, 일반적으로 착체 수소화물이라고 불리는 고체 전해질도 포함된다. 고체 전해질의 결정상태는, 특별하게 제한되지 않으며, 결정질 및 비결정질 중 어느 것이더라도 좋다. 또 소성변형되기 쉽다는 것은, 고체 전해질 입자에 압력을 가하였을 때에 고체 전해질 입자의 소성변형이 시작될 때의 압력(소성변형압력)이 비교적 작은(예를 들면 500MPa 이하이다) 것을 의미한다.

[0031] 황화물로서는, 예를 들면 Li 및 P를 포함하는 황화물이 보다 바람직하다. 황화물로서는, 예를 들면 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 등을 들 수 있다. X는 I, Br 또는 Cl이다.

[0032] 수소화물로서는, 예를 들면 수소화 붕소 리튬의 착체 수소화물 등을 들 수 있다. 착체 수소화물로서는, 예를 들면 LiBH_4-LiI 계 착체 수소화물 및 $\text{LiBH}_4-\text{LiNH}_2$ 계 착체 수소화물 등을 들 수 있다.

[0033] 무기 고체 전해질은, 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 필요에 따라 2종 이상을 병용하여도 좋다. 고체 전해질 입자 상호간이 밀착되기 쉬워서 이온전도성이 우수한 관점으로부터, 황화물계 고체 전해질, 이 중에서도 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 등이 바람직하다.

- [0034] 상기와 같은 무기 고체 전해질은, 고체 전해질 입자 상호간의 밀착성이 높기 때문에, 구속치구에 의하여 전극군이나 전지를 구속하지 않더라도(즉 고체 전해질층이나 전극에 가해지는 압력이 작은 조건에서도), 전고체 전지에 있어서의 단셀의 저항을 작게 할 수 있다. 전고체 전지에 있어서, 단셀의 두께방향으로 가해지는 압력이 100kPa일 때의 단셀의 저항 R1은, $90\Omega\text{cm}^2$ 이하이고, $80\Omega\text{cm}^2$ 이하 또는 $75\Omega\text{cm}^2$ 이하인 것이 바람직하고, $15\Omega\text{cm}^2$ 이하 또는 $5\Omega\text{cm}^2$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이와 같이 낮은 압력에서도 단셀의 저항이 작기 때문에, 구속치구에 의하여 전극군이나 전지를 구속하지 않더라도, 전지반응을 원활하게 실시할 수 있다.
- [0035] 본 실시형태에 관한 전고체 전지에서는, 바인더나 분산매 등의 유기성분을 사용하지 않고(바인더나 분산매 등의 유기성분을 사용하는 경우에도 매우 약간의 양으로) 고체 전해질층을 형성하기 때문에, 종래에 있어서 바인더 등의 유기성분의 제거에 의하여 형성되는 공극이 형성되지 않는다. 따라서 고체 전해질층의 충전율을 높일 수 있으며, 충전율을 예를 들면 90체적% 이상으로 할 수도 있다. 충전율이 이와 같이 높음으로써 고체 전해질층의 저항을 더 저감시키기 쉽게 된다.
- [0036] 고체 전해질층의 충전율은, 예를 들면 다음과 같이 하여 구할 수 있다. 전고체 전지로부터 꺼낸 고체 전해질층의 단면의 전자 현미경 사진에 있어서, 공극과 공극 이외의 부분을 2값화 처리한다. 그리고 단면 사진의 소정 면적(예를 들면 세로 $100\mu\text{m}\times$ 가로 $100\mu\text{m}$)의 영역에 있어서, 공극 이외의 부분이 차지하는 면적비율(면적%)을 구하고, 이 면적비율을 고체 전해질층의 체적기준의 충전율(체적%)로 간주하는 것으로 한다.
- [0037] 고체 전해질층은, 필요에 따라 전고체 전지의 고체 전해질층에 사용되는 공지의 첨가제를 포함할 수 있다. 고체 전해질층을 형성할 때에는, 수지 등의 종래의 바인더(유기 바인더)를 사용하여도 좋지만, 무기 고체 전해질이 바인더로서의 역할을 갖아서, 고체 전해질 입자 사이의 높은 밀착성이 얻어지기 때문에, 수지 등의 유기 바인더를 사용할 필요가 없다. 또한 고체 전해질층의 충전율을 상술한 바와 같이 높일 수 있다. 고체 전해질층의 두께는, 예를 들면 $10\mu\text{m}$ 이상 $200\mu\text{m}$ 이하이고, $20\mu\text{m}$ 이상 $200\mu\text{m}$ 이하이어도 좋다.
- [0038] (정극)
- [0039] 정극은, 정극 활물질을 포함하고 있으면 좋으며, 정극 활물질에 더하여 전고체 전지에서 정극에 사용되는 공지의 성분을 포함하여도 좋다. 정극에 있어서의 이온전도성을 높임과 아울러, 정극과 고체 전해질층의 계면에 있어서의 저항을 작게 하는 관점으로부터, 정극은 정극 활물질과 함께 이온전도성을 나타내는 무기 고체 전해질을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0040] 정극 활물질로서는, 전고체 전지에 있어서, 정극 활물질로서 사용되는 것을 특별하게 제한없이 사용할 수 있다. 전고체 LIB에서 사용되는 정극 활물질을 예로 들면, 코발트, 니켈 및/또는 망간 등을 포함하는 리튬 함유 산화물[예를 들면 코발트산 리튬(LiCoO_2), 니켈산 리튬(LiNiO_2), 망간산 리튬(스피넬형 망간산 리튬(LiMn_2O_4 등), 니켈 코발트 망간산 리튬($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$) 등), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 등], Li과잉의 복합 산화물($\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--LiMO}_2$) 등의 산화물 외에, 산화물 이외의 화합물도 들 수 있다. 산화물 이외의 화합물로서는, 예를 들면 올리빈계 화합물(LiMPO_4), 유황 함유 화합물(Li_2S 등) 등을 들 수 있다. 또 상기 식에서 M은 전이금속을 나타낸다. 정극 활물질은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다. 고용량이 얻어지기 쉬운 관점으로부터는, Co, Ni 및 Mn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 리튬 함유 산화물이 바람직하다. 리튬 함유 산화물은, Al 등의 전형 금속원소를 더 포함하여도 좋다. Al을 포함하는 리튬 함유 산화물로서는, 예를 들면 알루미늄 함유 니켈 코발트산 리튬 등을 들 수 있다.
- [0041] 정극의 도전성을 높이는 관점으로부터는, 10^{-3}S/cm 이상의 도전율을 갖는 정극 활물질을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 정극 활물질 중에서 전고체 LIB에 사용되는 것으로서는, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.102}$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.202}$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.302}$ 등을 들 수 있다. 정극의 도전성을 높임으로써, 구속치구를 사용하지 않고 대기압 하에서 작동시키는 경우에도 양호한 충방전특성이 얻어진다.
- [0042] 정극 활물질은, 이들의 재료로 형성된 입자가 금속산화물로 피복된 피복입자이어도 좋다. 금속산화물

은, 정극 활물질 입자와 고체 전해질 입자의 계면에 있어서 원소의 확산을 억제하는 작용을 갖는 것이면 좋으며, 복합산화물이어도 좋다. 금속산화물로서는, Li 전도성의 복합산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiNbO_3 , Li_2ZrO_3 등) 외에, Al_2O_3 , ZrO_2 등의 산화물도 사용할 수 있다.

[0043] 정극 활물질의 평균입자지름은, 예를 들면 $3\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하이고, $5\mu\text{m}$ 이상 $17\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 또 본 명세서에 있어서 평균입자지름은, 레이저 회절식 입도분포 측정장치를 사용하여 측정되는 체적기준의 입도분포에 있어서의 메디안 지름(D50)이다.

[0044] 고체 전해질로서는, 전고체 전지에 따른 이온전도성을 나타내는 한 특별하게 제한되지 않으며, 전고체 전지에서 고체 전해질층에 사용되는 것과 같은 고체 전해질을 사용할 수 있다. 고체 전해질층의 경우와 마찬가지로 소성변형되기 쉬운 것이 바람직하고, 고체 전해질층에 대하여 예시한 무기 고체 전해질, 이 중에서도 황화물 및/또는 수소화물을 사용하는 것이 바람직하다. 정극이 소성변형되기 쉬운 고체 전해질을 포함하는 경우에는, 전극군이나 전지를 가압할 때에 고체 전해질 입자가 소성변형되어 정극 활물질 입자와 고체 전해질 입자의 계면의 밀착성을 높일 수 있기 때문에, 정극에 있어서의 반응저항을 더 저감시킬 수 있다.

[0045] 정극 활물질과 고체 전해질의 총량에서 차지하는 고체 전해질의 비율은, 특별하게 제한되지 않지만, 정극의 높은 이온전도성을 확보하기 쉬운 관점으로부터는, 예를 들면 5질량% 이상 40질량% 이하이고, 10질량% 이상 30질량% 이하가 바람직하다.

[0046] 정극은, 정극 집전체(正極 集電體)와, 정극 집전체에 담지된 정극 활물질 또는 정극 합제(正極 合劑)를 포함하여도 좋다. 정극 합제라는 것은, 정극 활물질 및 고체 전해질을 포함하는 혼합물이다.

[0047] 정극 집전체로서는, 전고체 전지의 정극 집전체로서 사용되는 것이면 특별하게 제한없이 사용할 수 있다. 이러한 정극 집전체의 형태로서는, 예를 들면 금속박, 판상체, 분체의 집합체 등을 들 수 있고, 정극 집전체의 재질을 성막한 것을 사용하여도 좋다. 금속박은 전해박, 에치드박 등이어도 좋다.

[0048] 정극 집전체는, 정극 활물질층을 형성할 때에 구부러지거나 찢어지거나 하지 않는 강도를 갖는 것이 바람직하다.

[0049] 정극 집전체의 재질로서는, 정극의 산화환원전위에 있어서 안정한 재질, 예를 들면 알루미늄, 마그네슘, 스테인레스강, 티탄, 철, 코발트, 아연, 주석 또는 이들의 합금 등이 예시된다. 예를 들면 전고체 LIB에서는, 리튬과 합금화되지 않는 재질이 정극 집전체에 이용된다.

[0050] 정극 집전체의 두께는, 예를 들면 $4\mu\text{m}$ 이상이고, $5\mu\text{m}$ 이상이어도 좋다. 정극 집전체의 두께는, 예를 들면 $50\mu\text{m}$ 이하이고, $30\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $20\mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하다. 이들의 하한값과 상한값은 임의로 조합시킬 수 있다.

[0051] 정극의 두께는, 예를 들면 $50\mu\text{m}$ 이상 $200\mu\text{m}$ 이하이다.

[0052] (부극)

[0053] 부극은 부극 활물질을 포함한다. 부극 활물질로서는, 전고체 전지의 종류에 따라 전하의 캐리어가 되는 이온을 삽입 및 이탈시킬 수 있는 한 특별하게 제한되지 않으며, 전고체 전지에서 사용되는 공지의 부극 활물질을 이용할 수 있다. 전고체 LIB를 예로 들면, 부극 활물질로서는, 예를 들면 리튬 이온을 삽입 및 이탈시킬 수 있는 탄소질 재료 외에, 리튬이온을 삽입 및 이탈시킬 수 있는 금속이나 반금속의 단체, 합금 또는 화합물 등을 들 수 있다. 탄소질 재료로서는, 흑연(천연흑연, 인조흑연 등), 하드 카본, 비정질탄소 등을 예시할 수 있다. 금속이나 반금속의 단체, 합금으로서는, 리튬금속이나 합금, Si 단체 등을 들 수 있다. 화합물로서는, 예를 들면 산화물, 황화물, 질화물, 수소화물, 실리사이드(리튬 실리사이드 등) 등을 들 수 있다. 산화물로서는, 티탄산화물, 리튬티탄산화물, 규소산화물 등을 들 수 있다. 부극 활물질은, 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합시켜서 사용하여도 좋다. 예를 들면 규소산화물과 탄소질 재료를 병용하여도 좋다.

[0054] 전고체 LIB에서는, 부극 활물질 중에서 흑연이 바람직하고, 흑연입자와 흑연입자를 피복하는 비정질탄소를 포함하는 피복입자가 더욱 바람직하다. 결정배향성이 작은 흑연을 사용함으로써 팽창수축이 다 방향으로 평균화되어 발생하기 때문에, 반복 충방전을 실시하였을 경우의 용량저하를 저감시킬 수 있

다. 또한 피복입자를 사용하면, 입자의 표면 전체에 걸쳐서 리튬이온의 삽입 및 이탈이 이루어져서, 계면반응을 원활하게 실시할 수 있다. 따라서 대기압 하에서, 구속치구를 사용하지 않는 경우에도 충방전용량의 저하를 억제할 수 있다.

[0055] 부극은, 부극 활물질에 더하여 전고체 전지에서 부극에 사용되는 공지의 성분을 포함하여도 좋다. 정극의 경우와 마찬가지로 부극에 있어서의 이온전도성을 높임과 아울러, 부극과 고체 전해질층의 계면에 있어서의 저항을 작게 하는 관점으로부터는, 부극은 부극 활물질과 함께 이온전도성을 나타내는 무기 고체 전해질을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 무기 고체 전해질로서는, 고체 전해질층에 대하여 예시한 것으로부터 적절하게 선택할 수 있다. 부극이 소성변형되기 쉬운 고체 전해질을 포함하는 경우에는, 전극군이나 전지를 가압할 때에 고체 전해질 입자가 소성변형되어, 부극 활물질 입자와 고체 전해질 입자의 계면의 밀착성을 높일 수 있기 때문에, 부극에 있어서의 반응저항을 더 저감시킬 수 있다.

[0056] 고체 전해질층과 전극의 계면저항을 저감시키거나 전극에 있어서의 반응저항을 저감하는 관점으로부터는, 정극 및 부극 중 적어도 어느 일방(바람직하게는 쌍방)이, 소성변형되기 쉬운 황화물이나 수산화물 등의 무기 고체 전해질을 포함하는 것이 바람직하다.

[0057] 부극 활물질 및 고체 전해질의 총량에서 차지하는 고체 전해질의 비율은, 정극 활물질 및 고체 전해질의 총량에서 차지하는 고체 전해질의 비율로서 기재한 범위로부터 적절하게 선택할 수 있다.

[0058] 부극은, 부극 집전체와, 부극 집전체에 담지된 부극 활물질 또는 부극 합제를 포함하여도 좋다. 부극 합제라는 것은, 부극 활물질 및 고체 전해질을 포함하는 혼합물이다. 부극 집전체의 형태로서는, 정극 집전체에 대하여 기재한 것을 들 수 있다.

[0059] 부극 집전체의 재료로서는, 부극의 산화환원전위에 있어서 안정한 재질, 예를 들면 구리, 니켈, 스테인레스강, 티탄, 이들의 합금 등을 들 수 있다. 예를 들면 전고체 LIB에서는, 리튬과 합금화되지 않는 재질이 부극 집전체에 이용된다.

[0060] 부극 집전체의 두께는, 예를 들면 $4\mu\text{m}$ 이상이고, $5\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다. 부극 집전체의 두께는, 예를 들면 $50\mu\text{m}$ 이하이고, $30\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $20\mu\text{m}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이들의 하한값과 상한값은 임의로 조합시킬 수 있다.

[0061] 부극의 두께는, 예를 들면 $50\mu\text{m}$ 이상 $200\mu\text{m}$ 이하이다.

[0062] 도1은, 본 실시형태에 관한 전고체 전지에 포함되는 전극군(電極群)을 개략적으로 나타내는 종단면도이다. 전고체 전지에 포함되는 전극군은, 정극(2)과, 부극(1)과, 이들 사이에 끼워지는 고체 전해질층(3)을 구비하는 단셀을 포함한다. 정극(2)은, 정극 집전체(2a)와 이것에 담지된 정극 활물질층(정극층)(2b)을 구비한다. 부극(1)은, 부극 집전체(1a)와 이것에 담지된 부극 활물질층(1b)을 구비한다. 정극(2)과 부극(1)은, 정극 활물질층(2b)과 부극 활물질층(1b)이 대향하도록 배치된다. 정극 활물질층(2b)과 부극 활물질층(1b)의 사이에 고체 전해질층(3)이 배치되어 있다. 고체 전해질층(3)은, 상기에서 설명한 고체 전해질을 포함하고, 단셀의 두께방향으로 가해지는 압력이 100kPa 일 때의 단셀의 저항 R_1 은 $90\Omega\text{cm}^2$ 이하이다.

[0063] 도면에 나타나 있는 예에서는, 정극 활물질층(2b) 및 부극 활물질층(1b)은 모두 소정의 두께를 갖는 정사각형이다. 정극 활물질층(2b)의 주위를 둘러싸도록, 정극 집전체(2a) 위에는 환상의 절연층(4a)이 배치되어 있다. 또한 부극 활물질층(1b)의 주위를 둘러싸도록, 부극 집전체(1a) 위에는 직사각형의 개구부를 갖는 프레임 모양의 절연층(4b)이 배치되어 있다. 절연층(4a 및 4b)에 의하여 정극 집전체(2a)와 부극 집전체(1a)의 단락이 방지된다. 정극 집전체(2a)는, 정극 활물질층(2b)보다 사이즈가 큰 정사각형의 금속박이다. 그리고 부극 집전체(1a)는, 부극 활물질층(1b)보다 사이즈가 큰 정사각형의 금속박이다. 고체 전해질층(3)은, 정극 활물질층(2b)의 상면 및 측면과, 절연층(4a)의 내주측의 상면 및 측면을 덮도록 형성되어 있다.

[0064] 전고체 전지는, 전극군을 전지 케이스에 수용함으로써 제작할 수 있다. 전극군의 정극 및 부극에는, 각각 리드의 일단부(一端部)가 접속된다. 리드의 타단부(他端部)는 전지 케이스의 외부로 노출된 외부단자와 전기적으로 접속된다.

[0065] 전고체 전지의 형상은, 도1에 나타내는 예에 한정되지 않으며, 둥근 모양, 원통형, 사각형, 박층 플

랫형 등의 다양한 타입이어도 좋다. 전극군은, 복수의 정극 및/또는 복수의 부극을 포함하여도 좋다. 도1에는, 정극 활물질층이나 부극 활물질층이 정사각형인 경우를 나타내었지만, 이 경우에 한정되지 않으며, 전고체 전지의 구성부재의 형상은 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 직사각형, 마름모형, 원형, 타원형 등이어도 좋다.

[0066] 본 실시형태에 관한 전고체 전지로서는, 전고체 LIB, 전고체 나트륨 이온전지 등의 전고체 알칼리 금속 이온전지 ; 전고체 알칼리 토류 금속전지 등의 전고체 다가 이온전지 등을 들 수 있다.

[0067] 본 실시형태에 관한 전고체 전지는, 전극군을 형성하는 공정과, 전극군을 가압하는 공정을 구비하는 제조방법에 의하여 형성할 수 있다. 이하에 각 공정에 대하여 설명한다.

[0068] (전극군을 형성하는 공정)

[0069] 전극군을 형성하는 공정에 있어서 고체 전해질층은, 이온전도성의 무기 고체 전해질을 건식 성막함으로써 형성된다. 고체 전해질층을 형성할 때에는, 가능한 한 균일하게 성막하는 것이 바람직하다.

[0070] 전극군을 형성하는 공정은, 예를 들면 건식 성막에 의하여 고체 전해질층을 형성하는 공정과, 정극 및 부극을 각각 준비(또는 형성)하는 공정을 구비하고 있어도 좋다. 각 공정의 순서는 특별하게 한정되지 않는다. 예를 들면 정극 및 부극 중 일방의 전극(제1전극)을 형성하고, 제1전극의 주면(主面)에 고체 전해질층을 형성하고, 고체 전해질층의 제1전극과는 반대측의 주면에 타방의 전극(제2전극)을 형성하여도 좋다. 또한 고체 전해질층을 형성하고, 고체 전해질층의 일방의 주면에 제1전극을 형성하고, 타방의 주면에 제2전극을 형성함으로써, 전극군을 형성하여도 좋다. 고체 전해질층과 전극을 적층할 때에는, 필요에 따라 가압하여 고체 전해질층과 전극을 복합화시켜도 좋다. 특히 고체 전해질층을 먼저 형성하는 경우에는, 고체 전해질층 위에 제1전극을 적층하고, 적층물을 두께방향으로 가압하여 복합화시키는 것이 바람직하다. 그리고 고체 전해질층과 제1전극을 복합화시킨 후에, 적층물을 반전시키고, 제1전극과는 반대측에 있어서 고체 전해질층 위에 제2전극을 형성하는 것이 바람직하다.

[0071] 바람직한 실시형태에서는, 우선 정극 및 부극 중 어느 일방의 전극의 주면에, 이온전도성의 무기 고체 전해질을 건식 성막함으로써 고체 전해질층을 형성한다. 그리고 형성된 고체 전해질층의 주면(일방의 전극과는 반대측의 주면)에 타방의 전극을 형성한다. 이와 같이 하여 전극군을 형성한다. 본 실시형태에서는, 전극군의 형성에 앞서 일방의 전극이 형성된다.

[0072] 정극은, 예를 들면 정극 활물질 또는 정극 합제를 성막하여 압축성형함으로써 얻을 수 있다. 정극 집전체의 표면에, 정극 활물질이나 정극 합제의 층을 형성함으로써 정극을 형성하여도 좋다. 부극은, 부극 활물질 또는 부극 합제와, 필요에 따라 부극 집전체를 사용하여, 정극의 경우에 준하여 제작할 수 있다. 압축성형할 때의 압력은, 예를 들면 1MPa 이상 4MPa 이하이다.

[0073] 고체 전해질층은, 일방의 전극 중 적어도 일방의 주면에 있어서, 상기의 고체 전해질 또는 상기의 고체 전해질을 포함하는 혼합물(예를 들면 고체 전해질과 첨가제 등을 포함하는 혼합물)을 건식으로 성막하고, 압축성형함으로써 형성할 수 있다. 압축성형할 때의 압력은, 예를 들면 1MPa 이상 4MPa 이하이다. 상기에서 설명한 바와 같이 고체 전해질층을 형성하는 공정에 있어서는, 수지 등의 유기 바인더나 분산매 등의 유기성분(특히 바인더)을 사용하지 않는 것이 바람직하다. 전극 및 고체 전해질층의 각각을 형성할 때에는, 필요에 따라 원하는 형상의 개구부를 갖는 마스크 등을 이용하여 성막하여도 좋다.

[0074] 전극군이 복수의 정극 및/또는 부극과, 복수의 고체 전해질층을 갖는 경우에는, 정극 및 부극의 사이에 고체 전해질층이 끼우도록 전극 및 고체 전해질층을 적층하면 좋다.

[0075] (전극군을 가압하는 공정)

[0076] 형성된 전극군에는, 전고체 LIB에 있어서 단셀의 두께방향으로 가해지는 압력이 100kPa일 때의 단셀의 저항 R1이 상기에서 설명한 범위가 되도록 압력을 가한다. 전극군은 전지 케이스에 수용되지만, 전극군에 대한 가압은 전지 케이스에 수용하기 전에 하여도 좋고, 전지 케이스에 수용한 후에 하여도 좋다. 예를 들면 전지 케이스가 라미네이트 필름 등인 경우에는, 전극군을 전지 케이스에 수용한 후에 전지 케이스(즉 전지)마다 전극군을 가압하면 좋다.

[0077] 전극군을 가압할 때의 압력은, 고체 전해질층에 사용된 상기의 고체 전해질이 소성변형되는 압력보다

높은 압력이면 좋지만, 500MPa를 넘는 압력(예를 들면 500MPa를 넘고 1500MPa 이하)인 것이 바람직하고, 800MPa 이상 1500MPa 이하 또는 800MPa 이상 1200MPa 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 압력을 전극군(또는 전지)에 가함으로써, 고체 전해질층에 포함되는 고체 전해질 입자가 소성변형되어 입자 상호간이 밀착되어, 계면저항을 저감시킬 수 있다. 또한 고체 전해질 입자가 소성변형됨으로써, 고체 전해질층과 정극 및/또는 부극의 밀착성을 높일 수 있다. 따라서 종래와 같이 구속치구를 사용하지 않더라도, 전극군에 있어서의 계면저항을 작게 할 수 있어, 전고체 전지의 충방전을 할 수 있다.

[0078] [실시예]

[0079] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의거하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0080] 실시예1

[0081] (1)전고체 전지의 제작

[0082] 하기의 순서로 도1에 나타내는 것과 같은 전고체 전지(전고체 LIB)를 제작하였다. 또 평균입자지름 D50이라는 것은, 레이저 회절식 입도분포 측정장치를 사용하여 측정되는 체적기준의 입도분포에 있어서의 메디안 지름이다.

[0083] (a)정극(2)의 제작

[0084] 정극 활물질인 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (평균입자지름 D50 : $6\mu\text{m}$)와, 리튬이온전도성의 고체 전해질인 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 를 7 : 3의 질량비로 혼합함으로써 혼합물을 얻었다. 또 상기 고체 전해질의 소성변형압력은 200MPa이다.

[0085] 정극 집전체(2a)로서의 세로 $40\text{mm} \times$ 가로 $40\text{mm} \times$ 두께 $15\mu\text{m}$ 의 알루미늄박의 편면(片面)에, 세로 $20\text{mm} \times$ 가로 20mm 의 개구부를 갖는 마스크를 배치하였다. 건식 성막에 의하여 정극 활물질층(2b)을 형성하였다. 구체적으로는 마스크의 개구부를 덮도록 상기의 혼합물을 소정 양 퇴적시키고, 단동식 프레스에 의하여 두께방향으로 2MPa의 압력으로 가압함으로써 정극 활물질층(2b)을 형성하였다. 정극 활물질층(2b)의 두께는 $150\mu\text{m}$ 이었다. 또 혼합물의 퇴적량은, 전지의 용량이 $2\text{mAh}/\text{cm}^2$ 이 되도록 조절하였다.

[0086] (b)고체 전해질층(3)의 제작

[0087] 정극 활물질층(2b)의 상면 및 절연층(4a)의 내주측의 상면이 노출되는 세로 $22\text{mm} \times$ 가로 22mm 사이즈의 개구부를 갖는 마스크를 정극(2)의 정극 활물질층(2b)측에 배치하고, 건식 성막에 의하여 고체 전해질층(3)을 형성하였다. 구체적으로는 마스크의 개구부를 덮도록 리튬이온전도성의 고체 전해질인 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 를 소정 양 퇴적시키고, 단동식 프레스에 의하여 두께방향으로 2MPa의 압력으로 가압함으로써 고체 전해질층(3)을 형성하였다. 이때에 고체 전해질층(3)은, 정극 활물질층(2b)의 상면과 측면 및 절연층(4a)의 내주측의 상면과 측면을 덮도록 형성하였다. 고체 전해질층(3)의 두께는 $360\mu\text{m}$ 이었다. 또 상기 고체 전해질의 소성변형압력은, 200MPa이다.

[0088] (c)부극(1)의 제작

[0089] 부극 활물질과, 리튬이온전도성의 고체 전해질인 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 를 6 : 4의 질량비로 혼합함으로써 혼합물을 얻었다. 부극 활물질로서는, 비정질탄소의 층에서 천연흑연입자(평균입자지름 D50 : 약 $15\mu\text{m}$)를 피복한 피복입자를 사용하였다. 또 상기 고체 전해질의 소성변형압력은 200MPa이다.

[0090] 고체 전해질층(3)의 중앙부분이 노출되는 세로 $20\text{mm} \times$ 가로 20mm 사이즈의 개구부를 갖는 마스크를 고체 전해질층(3) 위에 배치하고, 건식 성막에 의하여 부극 활물질층(1b)을 형성하였다. 구체적으로는 마스크의 개구부를 덮도록 상기의 혼합물을 소정 양 퇴적시키고, 단동식 프레스에 의하여 두께방향으로 2MPa의 압력으로 가압함으로써 부극 활물질층(1b)을 형성하였다. 부극 활물질층(1b)의 두께는 $200\mu\text{m}$ 이었다. 또 혼합물의 퇴적량은, 전지의 정극의 용량에 대한 부극의 용량의 비(A/C비)가 1.2가 되도록 조절하였다.

[0091] 부극 활물질층(1b) 위에, 부극 집전체(1a)로서의 세로 $40\text{mm} \times$ 가로 $40\text{mm} \times$ 두께 $15\mu\text{m}$ 의 Cu박을 적층하였다. 부극 집전체(1a)의 편면의 둘레 가장자리에는, 환상의 절연층(4b)을 절연층(4a)과 대향하도록 배치하였

다. 절연층(4b)의 개구부는 세로 32mm×가로 32mm의 정사각형이었다. 그리고 절연층(4a)과 절연층(4b)을 접착테이프에 의하여 결합시켜서 전극군을 형성하였다.

[0092] (d)전지의 조립

[0093] 상기 (c)에서 얻어진 전극군을, 부극 리드 및 정극 리드를 갖는 라미네이트 필름으로 형성된 전지 케이스에 삽입하고, 전지 케이스 내의 가스를 진공펌프로 흡인하면서, 전지 케이스를 열융착시킴으로써 밀봉하였다. 이때에 정극 리드가 정극 집전체(2a)에, 부극 리드가 부극 집전체(1a)에 각각 전기적으로 접속되도록 하였다. 그 후에 전극군에 전지 케이스마다, 전극군의 두께방향으로 980MPa의 압력을 가하여 전고체 LIB(단층 셀)를 제작하였다.

[0094] (2)평가

[0095] (a)단셀의 저항

[0096] 상기 (1)에서 얻어진 전고체 LIB에 대하여, 상기한 바와 같은 순서로 단셀의 저항 R1 및 R2를 구하였다. 주파수 응답 애널라이저로서는, 솔라 트롬사의 SI1260형의 애널라이저를 사용하였다.

[0097] (b)전고체 LIB의 방전용량 및 사이클 충방전 후의 용량유지율

[0098] 상기 (1)에서 얻어진 전고체 LIB를 사용하여, 다음과 같이 하여 가압 시 및 무가압 시의 방전용량 및 100사이클 충방전 후의 용량유지율을 측정하였다.

[0099] 전고체 LIB를 25℃의 항온조 내에 배치하고, 온도를 유지하면서, 대기압(0.1MPa) 하에서, 전류밀도 0.1C에서 4.0V의 충전 종지전압까지 정전류 충전하고, 전류밀도 0.1에서 2.7V의 방전 종지전압까지 정전류 방전하고, 이때의 방전용량(초기방전용량)을 구하였다. 초기방전용량은, 전극군을 60MPa의 압력으로 단셀의 두께방향으로 가압한 상태(가압 시)와, 가압하지 않은 상태(무가압 시)의 쌍방에 대하여 구하였다. 또한 단셀을 가압하지 않은 상태에서, 상기의 충전과 방전의 사이클을 100사이클 반복한 후의 방전용량을 구하고, 무가압 시의 초기방전용량을 100%라고 하였을 때의 비율(%)을 용량유지율로서 산출하였다.

[0100] 실시예2

[0101] 정극 활물질로서, LiCoO_2 입자(평균입자지름 D50 : 12.4 μm)를 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 피복한 입자를 사용하였다. 이 이외에는 실시예1과 동일하게 하여, 전고체 LIB를 제작하여 평가를 하였다.

[0102] 실시예3

[0103] 정극 활물질로서, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ 입자(평균입자지름 D50 : 7.2 μm)를 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 피복한 입자를 사용하였다. 이 이외에는 실시예1과 동일하게 하여, 전고체 LIB를 제작하여 평가를 하였다.

[0104] 실시예4

[0105] 부극 활물질로서, 20nm의 두께의 비정질탄소의 층에서 천연흑연입자(평균입자지름 D50 : 약 15 μm)를 피복한 피복입자를 사용하였다. 이 이외에는 실시예1과 동일하게 하여, 전고체 LIB를 제작하여 평가를 하였다.

[0106] 실시예5

[0107] 고체 전해질로서, $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5(\text{X}=\text{Br})$ 를 사용하였다. 이 이외에는 실시예1과 동일하게 하여, 전고체 LIB를 제작하여 평가를 하였다.

[0108] 실시예6

[0109] 고체 전해질로서, $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5(\text{X}=\text{Cl})$ 를 사용하였다. 이 이외에는 실시예1과 동일하게 하여, 전고체 LIB를 제작하여 평가를 하였다.

[0110] 비교예1

[0111] 고체 전해질층, 정극 활물질층 및 부극 활물질층에 사용된 고체 전해질로서, 500MPa로 탄성변형되는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 계 고체 전해질을 사용하였다. 이 이외에는 실시예1과 동일하게 하여, 전고체 LIB를 제작하여

평가를 하였다.

[0112] 실시예1~6 및 비교예1의 결과를 표1에 나타낸다. 실시예1~6은 A1~A6이고, 비교예1는 B1이다.

표 1

	가압 시		무가압 시			
	저항 R2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	정전용량 (mAh)	저항 R1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R1 증가율 (%)	방전용량 (mAh)	용량유지율 (%)
A1	66.7	9.7	68.1	2.0	9.5	95.8
A2	61.2	8.3	66.4	8.5	8.0	91.5
A3	64.0	8.1	70.1	9.6	7.6	90.3
A4	67.9	9.3	74.0	3.3	9.0	95.5
A5	9.1	9.0	9.2	1.2	8.8	91.4
A6	2.8	8.6	3.0	5.3	8.6	98.3
B1	115.2	7.4	129.0	13.9	6.9	41.8

[0113]

[0114] 실시예에서는, 무가압 시에도 가압 시와 동일한 정도의 높은 방전용량이 얻어져서 용량유지율도 높았다. 이것은, 실시예에서는 전극군을 가압할 때의 압력보다 작은 압력에 의하여 소성변형되는 고체 전해질을 사용하였기 때문에, 고체 전해질이 바인더로서 작용하여, 고체 전해질 입자 사이의 계면저항, 정극 및 부극과 고체 전해질의 계면저항이 저하된 것에 의한 것이라고 생각할 수 있다. 한편 비교예1에서는, 가압 시에는 비교적 높은 방전용량이 얻어지지만, 무가압 시에는 가압 시에 비하여 방전용량이 현저하게 낮아지게 되었다. 이것은, 비교예1에서는 전극군을 가압할 때의 압력에 의해서는 탄성변형되는(소성변형되지 않는) 고체 전해질을 사용하였기 때문에, 가압 시에는 계면저항이 어느 정도 낮아지게 되지만, 측정 시에는 고체 전해질 입자가 일부 스프링 백(spring back)을 발생시켜서, 밀착성이 저하되어 계면저항이 커지게 된 것이라고 생각할 수 있다.

[0115] 본 발명을 현재 시점에서의 바람직한 실시태양에 관하여 설명하였지만, 그러한 개시를 한정적으로 해석하여서는 안 된다. 다양한 변형 및 개변은, 상기 개시의 내용을 읽음으로써 본 발명에 속하는 기술분야에 있어서의 당업자에게는 틀림 없이 분명하게 될 것이다. 따라서 첨부된 특허청구범위는, 본 발명의 참된 정신 및 범위로부터 이탈하지 않으며, 모든 변형 및 개변을 포함하는 것으로 해석되어야 할 것이다.

산업상 이용가능성

[0116] 본 발명에 관한 전고체 전지는, 에너지 밀도를 높일 수 있기 때문에, 고에너지 밀도가 구해지는 다양한 용도에 유용하다.

부호의 설명

[0117]

- 1 : 부극
- 2 : 정극
- 1a : 부극 집전체
- 1b : 부극 활물질층
- 2a : 정극 집전체
- 2b : 정극 활물질층
- 3 : 고체 전해질층
- 4a, 4b : 절연층

도면

도면1

