(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0010688
(43) 공개일자 2025년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7041623
(22) 출원일자(국제) 2023년06월16일
심사청구일자 2024년12월16일
(85) 번역문제출일자 2024년12월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/022418
(87) 국제공개번호 WO 2023/243714
국제공개일자 2023년12월21일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-098309 2022년06월17일 일본(JP)

(71) 출원인
도요타 지도샤 (주)
일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지
다이낑 고오교 가부시키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
(72) 발명자
노모토 가즈시게
일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지 도요타지도샤 (주) 나이
니시무라 히데아키
일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지 도요타지도샤 (주) 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **이차 전지**

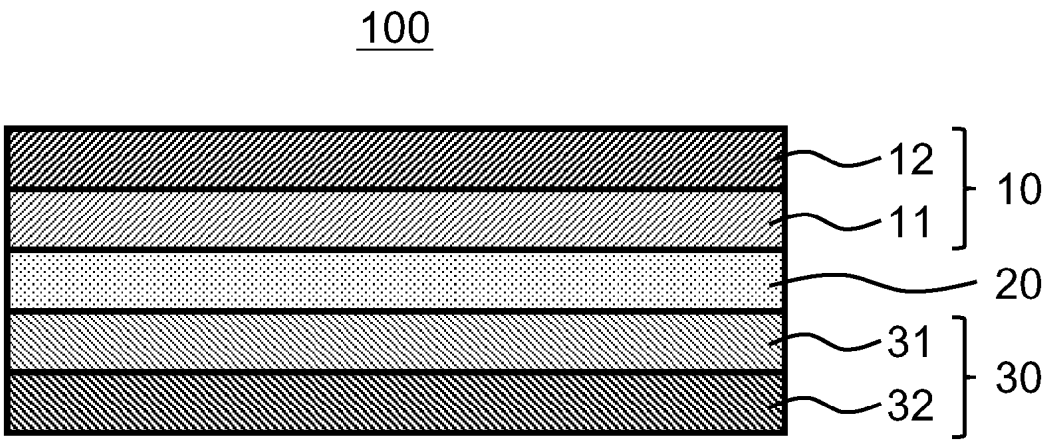
(57) 요 약

황화물 고체 전해질을 갖는 이차 전지의 저항을 저감하기 위한 새로운 기술을 개시한다.

본 개시의 이차 전지는, 제 1 전극, 전해질층 및 제 2 전극을 갖고, 제 1 전극 및 전해질층 중 적어도 일방이 황화물 고체 전해질을 포함하고, 제 1 전극이 하기 (1) 식에 나타내는 퍼플루오로폴리에테르를 포함한다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



E_1-Rf_1-R^F-O-Rf_2-E_2(1)

[식 (1) 중, Rf_1 및 Rf_2 는, 각각 독립적으로, 1 개 또는 그 이상의 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 C1-16 의 2 가의 알킬렌기이고,

E_1 및 E_2 는, 각각 독립적으로, 불소기, 수소기, 수산기, 알데히드기, 카르복실산기, C1-10 의 알킬에스테르기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미드기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 가의 기이고,

R^F 는, 2 가의 플루오로폴리에테르기이다.]

(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자
미즈노 후미노리
일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지 도요타 지도샤 (주) 나이
히라가 겐타로
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 1 3방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이낑 고오교 가부시키가이샤 나이
야마다 다카야
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 1 3방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이낑 고오교 가부시키가이샤 나이
스기야마 아키나리
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 1 3방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이낑 고오교 가부시키가이샤 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

이차 전지로서, 제 1 전극, 전해질층 및 제 2 전극을 갖고,

상기 제 1 전극 및 상기 전해질층 중 적어도 일방이 황화물 고체 전해질을 포함하고,

상기 제 1 전극이, 하기 식 (1) 에 나타내는 퍼플루오로폴리에테르를 포함하는, 이차 전지.

E_1-Rf_1-R^F-O-Rf_2-E_2(1)

[식 (1) 중, Rf_1 및 Rf_2 는, 각각 독립적으로, 1 개 또는 그 이상의 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 C1-16 의 2 가의 알킬렌기이고,

E_1 및 E_2 는, 각각 독립적으로, 불소기, 수소기, 수산기, 알데히드기, 카르복실산기, C1-10 의 알킬에스테르기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미드기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 가의 기이고,

R^F 는, 2 가의 플루오로폴리에테르기이다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 R^F 는, 식 (2) :

$-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3R^{Fa}{}_6)_d-(OC_2F_4)_e-(CF_2)_f-$ (2)

[식 (2) 중, R^{Fa} 는, 각 출현에 있어서 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 염소 원자이고,

a, b, c, d, e 및 f 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 200 의 정수이고,

a, b, c, d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,

a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이며,

단, 모든 R^{Fa} 가 수소 원자 또는 염소 원자인 경우, a, b, c, e 및 f 중 적어도 하나는 1 이상이다.]

로 나타내는 기인, 이차 전지.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 R^{Fa} 는 불소 원자인, 이차 전지.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 R^F 는, 각 출현에 있어서 각각 독립적으로, 하기 식 (2-1), (2-2), (2-3), (2-4) 또는 (2-5) :

$-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-$ (2-1)

[식 (2-1) 중, d 는 1 ~ 200 의 정수이고, e 는 0 또는 1 이다.],

$-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$ (2-2)

[식 (2-2) 중, c 및 d 는, 각각 독립적으로 0 ~ 30 의 정수이고,

e 및 f 는, 각각 독립적으로 1 ~ 200 의 정수이고,

c, d, e 및 f 의 합은, 10 ~ 200 의 정수이고,

첨자 c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는, 식 중에 있어서 임의이다.],

$-(R^6-R^7)_g-$ (2-3)

[식 (2-3) 중, R^6 은, OCF_2 또는 OC_2F_4 이고 ;

R^7 은, OC_2F_4, OC_3F_6, OC_4F_8, OC_5F_{10} 및 OC_6F_{12} 에서 선택되는 기이거나, 혹은, 이들 기에서 선택되는 2 개 또는 3 개의 기의 조합이고,

g 는, 2 ~ 100 의 정수이다.],

$-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$ (2-4)

[식 (2-4) 중, e 는 1 이상 200 이하의 정수이고,

a, b, c, d 및 f 는, 각각 독립적으로 0 이상 200 이하의 정수이고,

a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]

$-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$ (2-5)

[식 (2-5) 중, f 는, 1 이상 200 이하의 정수이고,

a, b, c, d 및 e 는, 각각 독립적으로 0 이상 200 이하의 정수이고,

a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]

로 나타내는 기인, 이차 전지.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 R^F 는, 하기 식 (2-6) :

$-(OCF_2CF_2CF_2)_a-(OCF(CF_3)CF_2)_b-(OCF_2CF(CF_3))_c-(OCF_2CF_2)_d-(OCF(CF_3))_e-(OCF_2)_f-$ (2-6)

[식 (2-6) 중, a, b, c, d, e 및 f 는, 각각 독립적으로 0 ~ 200 의 정수이고,

a, b, c, d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,

a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]

로 나타내는 기인, 이차 전지.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 R^F 는, 하기 식 (2-7) :

$-(OCF_2CF_2)_d-(OCF(CF_3))_e-(OCF_2)_f-$ (2-7)

[식 (2-7) 중, d, e 및 f 는, 각각 독립적으로 0 ~ 200 의 정수이고,

d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,

d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]

로 나타내는 기인, 이차 전지.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 E_1-Rf_1 및 상기 E_2-Rf_2 는, 각각 독립적으로, $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, 및 $-CF_2CF_2CF_3$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 기인, 이차 전지.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 전극이 제 1 활물질층을 갖고,

상기 제 1 활물질층이, 상기 퍼플루오로폴리에테르를 1 체적% 이상 25 체적% 이하 포함하는, 이차 전지.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 전극이 정극인, 이차 전지.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 전극이, 상기 황화물 고체 전해질과, 상기 퍼플루오로폴리에테르를 포함하는, 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 이차 전지를 개시한다.

배 경 기 술

[0002] 특허문헌 1 에는, 이차 전지를 제조할 때, 전극이나 전해질층을 200 MPa 이상 1000 MPa 이하로 프레스하는 것이 개시되어 있다. 특허문헌 2 에는, 고압 프레스시의 전해질층의 균열을 억제하기 위하여, 전극의 주연 부분에 절연층을 배치하는 것이 개시되어 있다. 특허문헌 3 에는, 비수 전해액의 첨가 성분으로서의 퍼플루오로폴리에테르가 개시되어 있다. 특허문헌 4 에는, 전극의 보존성을 높이기 위해서, 전극의 표면에 퍼플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 존재시키는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2014/010042호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2019/103008호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2018-200866호

(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2018-147887호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 이차 전지를 제조할 때, 전극 등을 고압으로 프레스함으로써, 전극 등의 저항이 저감되는 것으로 생각된다. 특히, 황화물 고체 전해질을 갖는 이차 전지를 제조하는 경우에, 고압 프레스에 의한 저항 저감 효과가 현저해지는 것으로 생각된다. 한편, 이차 전지의 제조 공정의 간소화나 제조 비용의 저감을 위해서는, 전극 등을 저압으로 프레스하는 것이 요구된다. 그러나, 황화물 고체 전해질을 갖는 이차 전지를 제조하는 경우에 저압 프레스를 채용하면, 상기 서술한 저항 저감 효과를 얻기 어렵다. 이러한 점에서, 황화물 고체 전해질을 갖는 이차 전지의 저항을 저감하기 위한 새로운 기술이 필요하다.

과제의 해결 수단

[0005] 본원은 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 이하의 복수의 양태를 개시한다.

[0006] <양태 1>

[0007] 이차 전지로서, 제 1 전극, 전해질층 및 제 2 전극을 갖고,

[0008] 상기 제 1 전극 및 상기 전해질층 중 적어도 일방이 황화물 고체 전해질을 포함하고,

[0009] 상기 제 1 전극이, 하기 식 (1) 에 나타내는 퍼플루오로폴리에테르를 포함하는, 이차 전지.

[0010] E_1-Rf_1-R^F-O-Rf_2-E_2(1)

[0011] [식 (1) 중, Rf_1 및 Rf_2 는, 각각 독립적으로, 1 개 또는 그 이상의 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 C1-16 의 2 가의 알킬렌기이고,

[0012] E_1 및 E_2 는, 각각 독립적으로, 불소기, 수소기, 수산기, 알데히드기, 카르복실산기, C1-10 의 알킬에스테르기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미드기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 가의 기이고,

[0013] R^F 는, 2 가의 플루오로폴리에테르기이다.]

[0014] <양태 2>

[0015] 상기 R^F 는, 식 (2) :

[0016] $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3R^{Fa}{}_6)_d-(OC_2F_4)_e-(CF_2)_f-$ (2)

[0017] [식 (2) 중, R^{Fa} 는, 각 출현에 있어서 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 염소 원자이고,

[0018] a, b, c, d, e 및 f 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 200 의 정수이고,

[0019] a, b, c, d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,

[0020] a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이며,

[0021] 단, 모든 R^{Fa} 가 수소 원자 또는 염소 원자인 경우, a, b, c, e 및 f 중 적어도 하나는 1 이상이다.]

[0022] 로 나타내는 기인, 양태 1 의 이차 전지.

[0023] <양태 3>

[0024] 상기 R^{Fa} 는 불소 원자인, 양태 2 의 이차 전지.

[0025] <양태 4>

[0026] 상기 R^F 는, 각 출현에 있어서 각각 독립적으로, 하기 식 (2-1), (2-2), (2-3), (2-4) 또는 (2-5) :

[0027] $-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-$ (2-1)

[0028] [식 (2-1) 중, d 는 1 ~ 200 의 정수이고, e 는 0 또는 1 이다.],

[0029] $-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$ (2-2)

[0030] [식 (2-2) 중, c 및 d 는, 각각 독립적으로 0 ~ 30 의 정수이고,

[0031] e 및 f 는, 각각 독립적으로 1 ~ 200 의 정수이고,

[0032] c, d, e 및 f 의 합은, 10 ~ 200 의 정수이고,

[0033] 첨자 c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는, 식 중에 있어서 임의이다.],

[0034] $-(R^6-R^7)_g-$ (2-3)

[0035] [식 (2-3) 중, R^6 은, OCF_2 또는 OC_2F_4 이고 ;

[0036] R^7 은, OC_2F_4, OC_3F_6, OC_4F_8, OC_5F_{10} 및 OC_6F_{12} 에서 선택되는 기이거나, 혹은, 이들 기에서 선택되는 2 개 또는 3 개의 기의 조합이고,

[0037] g 는, 2 ~ 100 의 정수이다.],

[0038] $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$ (2-4)

[0039] [식 (2-4) 중, e 는, 1 이상 200 이하의 정수이고,

[0040] a, b, c, d 및 f 는, 각각 독립적으로 0 이상 200 이하의 정수이고,

[0041] a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]

[0042] $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$ (2-5)

[0043] [식 (2-5) 중, f 는, 1 이상 200 이하의 정수이고,

[0044] a, b, c, d 및 e 는, 각각 독립적으로 0 이상 200 이하의 정수이고,

[0045] a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]

[0046] 로 나타내는 기인, 양태 3 의 이차 전지.

[0047] <양태 5>

[0048] 상기 R^F 는, 하기 식 (2-6) :

[0049] $-(OCF_2CF_2CF_2)_a-(OCF(CF_3)CF_2)_b-(OCF_2CF(CF_3))_c-(OCF_2CF_2)_d-(OCF(CF_3))_e-(OCF_2)_f-$ (2-6)

[0050] [식 (2-6) 중, a, b, c, d, e 및 f 는, 각각 독립적으로 0 ~ 200 의 정수이고,

[0051] a, b, c, d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,

[0052] a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]

[0053] 으로 나타내는 기인, 양태 4 의 이차 전지.

[0054] <양태 6>

[0055] 상기 R^F 는, 하기 식 (2-7) :

[0056] $-(OCF_2CF_2)_d-(OCF(CF_3))_e-(OCF_2)_f-$ (2-7)

[0057] [식 (2-7) 중, d, e 및 f 는, 각각 독립적으로 0 ~ 200 의 정수이고,

[0058] d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,

[0059] d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]

[0060] 로 나타내는 기인, 양태 4 의 이차 전지.

[0061] <양태 7>

[0062] 상기 E_1-Rf_1 및 상기 E_2-Rf_2 는, 각각 독립적으로, $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, 및 $-CF_2CF_2CF_3$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 기인, 양태 1 ~ 6 중 어느 하나의 이차 전지.

[0063] <양태 8>

[0064] 상기 제 1 전극이 제 1 활물질층을 갖고,

[0065] 상기 제 1 활물질층이, 상기 퍼플루오로폴리에테르를 1 체적% 이상 25 체적% 이하 포함하는, 양태 1 ~ 7 중 어느 하나의 이차 전지.

[0066] <양태 9>

[0067] 상기 제 1 전극이 정극인, 양태 1 ~ 8 중 어느 하나의 이차 전지.

[0068] <양태 10>

[0069] 상기 제 1 전극이, 상기 황화물 고체 전해질과, 상기 퍼플루오로폴리에테르를 포함하는, 양태 1 ~ 9 중 어느 하나의 이차 전지.

발명의 효과

[0070] 본 개시의 이차 전지는, 낮은 저항을 갖는 것이 되기 쉽다.

도면의 간단한 설명

[0071] 도 1 은, 이차 전지의 구성의 일례를 개략적으로 나타내고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0072] 1. 이차 전지

[0073] 이하, 본 개시의 기술의 실시형태에 대해 설명하지만, 본 개시의 기술은 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 도 1 에 나타내는 바와 같이, 일 실시형태에 관련된 이차 전지 (100) 는, 제 1 전극 (10), 전해질층 (20) 및 제 2 전극 (30) 을 갖는다. 여기서, 제 1 전극 (10) 및 전해질층 (20) 중 적어도 일방이, 황화물 고체 전해질을 포함한다. 또한, 제 1 전극 (10) 이, 하기 식 (1) 에 나타내는 퍼플루오로폴리에테르를 포함한다.

[0074] 1.1 제 1 전극

[0075] 제 1 전극 (10) 은, 정극이어도 되고 부극이어도 된다. 제 1 전극 (10) 이 정극인 경우, 제 2 전극 (30) 은 부극이다. 제 1 전극 (10) 은, 소정의 퍼플루오로폴리에테르를 포함함과 함께, 이차 전지의 정극 또는 부극으로서 적절하게 기능할 수 있는 것이면 되고, 다양한 구성을 채용할 수 있다. 예를 들면, 제 1 전극 (10) 이, 황화물 고체 전해질과 소정의 퍼플루오로폴리에테르를 포함하는 경우 (예를 들어, 제 1 활물질층 (11) 이, 황화물 고체 전해질과 소정의 퍼플루오로폴리에테르를 포함하는 경우) 에, 더욱 높은 효과를 얻기 쉽다.

[0076] 1.1.1 퍼플루오로폴리에테르 (PFPE)

[0077] 제 1 전극 (10) 에는, 하기 식 (1) 에 나타내는 퍼플루오로폴리에테르 (PFPE) 가 포함된다.

[0078] 본 발명자의 새로운 지견에 의하면, 전극이나 전해질층에 포함될 수 있는 황화물 고체 전해질은, 높은 화학 반응성을 갖기 때문에, 다른 재료와 반응하여 변질·열화되는 경우가 있다. 이 경우, 전극이나 전해질층의 이온 전도성이 저하되기 쉽다. 이에 대해, 제 1 전극 (10) 에 포함되는 소정의 PFPE 는, 각종 전지 재료에 윤활성을 부여하는 것이 가능함과 함께, 황화물 고체 전해질과의 반응성이 낮다. 즉, 제 1 전극 (10) 에 소정의 PFPE 를 포함시킨 경우, 제 1 전극 (10) 을 저압으로 프레스한 경우라도, PFPE 에 의한 윤활 효과에 의해, 제 1 전극 (10) 에 있어서의 재료의 밀도를 높일 수 있다. 즉, 제 1 전극 (10) 에 있어서의 재료의 충전율이 높아져서, 제 1 전극 (10) 의 저항이 저감되기 쉬워진다.

[0079] 또한, 본 발명자의 새로운 지견에 의하면, PFPE 는 에테르 결합을 갖기 때문에, 각종 전지 재료의 표면에 대한 친화성이 높은 것으로 생각되며, 예를 들어, 활물질 재료 사이의 공극이나 황화물 고체 전해질 재료 사이의 공

극에 적절히 존재할 수 있는 것으로 생각된다. 이로써, 제 1 전극 (10) 에 있어서의 윤활 효과가 한층 더 높아져, 제 1 전극 (10) 을 저압으로 프레스한 경우라도, 제 1 전극 (10) 에 있어서의 재료의 밀도를 한층 더 높이기 쉬워져서, 제 1 전극 (10) 의 저항이 한층 더 저감되기 쉬워진다.

[0080] 퍼플루오로폴리에테르는, 하기 식 (1) 로 나타내는 것이다.

[0081] E_1-Rf_1-R^F-O-Rf_2-E_2(1)

[0082] [식 (1) 중, Rf_1 및 Rf_2 는, 각각 독립적으로, 1 개 또는 그 이상의 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 C1-16 의 2 가의 알킬렌기이고,

[0083] E_1 및 E_2 는, 각각 독립적으로, 불소기, 수소기, 수산기, 알데히드기, 카르복실산기, C1-10 의 알킬에스테르기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미드기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 가의 기이고,

[0084] R^F 는, 2 가의 플루오로폴리에테르기이다.]

[0085] 상기 식 (1) 에 있어서, Rf_1 및 Rf_2 는, 각각 독립적으로, 1 개 또는 그 이상의 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 C1-16 의 2 가의 알킬렌기이다.

[0086] 일 양태에 있어서, 상기 1 개 또는 그 이상의 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 C1-16 의 2 가의 알킬렌기에 있어서의 「C1-16 의 2 가의 알킬렌기」는, 직사슬이어도 분지 사슬이어도 되고, 바람직하게는 직사슬 또는 분지 사슬의 C1-6 알킬알킬렌기, 특히 C1-3 알킬렌기여도 되며, 보다 바람직하게는 직사슬의 C1-6 알킬렌기, 특히 C1-3 알킬렌기여도 된다.

[0087] 일 양태에 있어서, 상기 1 개 또는 그 이상의 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 C1-16 의 2 가의 알킬렌기에 있어서의 「C1-16 의 2 가의 알킬렌기」는, 직사슬이어도 분지 사슬이어도 되고, 바람직하게는 직사슬 또는 분지 사슬의 C1-6 플루오로알킬렌기, 특히 C1-3 플루오로알킬렌기이고, 구체적으로는 $-CF_2CH_2-$, 및 $-CF_2CF_2CH_2-$ 여도 되며, 또한, 보다 바람직하게는 직사슬의 C1-6 퍼플루오로알킬렌기, 특히 C1-3 퍼플루오로알킬렌기이고, 구체적으로는, $-CF_2-$, $-CF_2CF_2-$, 및 $-CF_2CF_2CF_2-$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 기여도 된다.

[0088] 상기 식 (1) 에 있어서, E_1 및 E_2 는, 각각 독립적으로, 불소기, 수소기, 수산기, 알데히드기, 카르복실산기, C1-10 의 알킬에스테르기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미드기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 가의 기이다.

[0089] 상기의 PFPE 는 황화물 고체 전해질에 대한 반응성이 낮다. 그 때문에, PFPE 와 황화물 고체 전해질이 접촉한 경우라도, 황화물 고체 전해질의 변질이나 열화에 의한 이온 전도성의 저하가 발생하기 어렵다. 특히, 제 1 전극이, 말단기로서의 비극성기를 가지는 PFPE 를 포함하는 경우에, 한층 높은 효과를 기대할 수 있다. 이 점에서, 상기 E_1 및 E_2 는 각각 독립적으로, 바람직하게는 불소기이다. 일 양태에 있어서, E_1-Rf_1 및 E_2-Rf_2 는, 각각 독립적으로, $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, 및 $-CF_2CF_2CF_3$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 기여도 된다.

[0090] 상기 식 (1) 에 있어서, R^F 는, 각 출현에 있어서 각각 독립적으로, 2 가의 플루오로폴리에테르기이다.

[0091] R^F 는, 바람직하게는 식 (2) :

[0092] $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3R^{Fa}_6)_d-(OC_2F_4)_e-(CF_2)_f-$ (2)

[0093] [식 (2) 중, R^{Fa} 는, 각 출현에 있어서 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 염소 원자이고,

[0094] a, b, c, d, e 및 f 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 200 의 정수이고,

[0095] a, b, c, d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,

[0096] a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이며,

[0097] 단, 모든 R^{Fa} 가 수소 원자 또는 염소 원자인 경우, a, b, c, e 및 f 중 적어도 하나는 1 이상이다.]

[0098] 로 나타내는 기이다.

[0099] R^{Fa} 는, 바람직하게는 수소 원자 또는 불소 원자이고, 보다 바람직하게는 불소 원자이다.

[0100] a, b, c, d, e 및 f 는, 바람직하게는 각각 독립적으로 0 ~ 100 의 정수여도 된다.

[0101] a, b, c, d, e 및 f 의 합은, 바람직하게는 5 이상이고, 보다 바람직하게는 10 이상이고, 예를 들어 15 이상 또는 20 이상이어도 된다. a, b, c, d, e 및 f 의 합은, 바람직하게는 200 이하, 보다 바람직하게는 100 이하, 더욱 바람직하게는 60 이하이고, 예를 들어 50 이하 또는 30 이하여도 된다.

[0102] 이들 반복 단위는 직사슬형이어도, 분지 사슬형이어도 된다. 예를 들어,

[0103] $-(OC_6F_{12})-$ 는, $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)-$, $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2CF_2CF_2)-$, $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2CF_2CF_2)-$, $-(OCF_2CF_2CF(CF_3)CF_2CF_2)-$, $-(OCF_2CF_2CF_2CF(CF_3)CF_2)-$, 및, $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF(CF_3))-$ 중 어느 것이어도 된다.

[0104] $-(OC_5F_{10})-$ 은, $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)-$, $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2CF_2)-$, $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2CF_2)-$, $-(OCF_2CF_2CF(CF_3)CF_2)-$, 및, $-(OCF_2CF_2CF_2CF(CF_3))-$ 중 어느 것이어도 된다.

[0105] $-(OC_4F_8)-$ 은, $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$, $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)-$, $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)-$, $-(OCF_2CF_2CF(CF_3))-$, $-(OC(CF_3)_2CF_2)-$, $-(OCF_2C(CF_3)_2)-$, $-(OCF(CF_3)CF(CF_3))-$, $-(OCF(C_2F_5)CF_2)-$, 및, $-(OCF_2CF(C_2F_5))-$ 중 어느 것이어도 된다.

[0106] $-(OC_3F_6)-$ (즉, 상기 식 (2) 중, R^{Fa} 가 불소 원자인 경우) 는, $-(OCF_2CF_2CF_2)-$, $-(OCF(CF_3)CF_2)-$, 및, $-(OCF_2CF(CF_3))-$ 중 어느 것이어도 된다.

[0107] $-(OC_2F_4)-$ 는, $-(OCF_2CF_2)-$, 및 $-(OCF(CF_3))-$ 중 어느 것이어도 된다.

[0108] 일 양태에 있어서, R^F 는, 각 출현에 있어서 각각 독립적으로, 하기 식 (2-1) ~ (2-5) 중 어느 것으로 나타내는 기여도 된다.

[0109] $-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-$ (2-1)

[0110] [식 (2-1) 중, d 는 1 ~ 200 의 정수이고, e 는 0 또는 1 이다.]

[0111] $-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$ (2-2)

[0112] [식 (2-2) 중, c 및 d 는, 각각 독립적으로 0 이상 30 이하의 정수이고,

[0113] e 및 f 는, 각각 독립적으로 1 이상 200 이하의 정수이고,

[0114] c, d, e 및 f 의 합은 2 이상이고,

[0115] 첨자 c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는, 식 중에 있어서 임의이다.],

[0116] $-(R^6-R^7)_g-$ (2-3)

[0117] [식 (2-3) 중, R^6 은, OCF_2 또는 OC_2F_4 이고,

[0118] R^7 은, OC_2F_4, OC_3F_6, OC_4F_8, OC_5F_{10} 및 OC_6F_{12} 에서 선택되는 기이거나, 혹은, 이들 기에서 선택되는 2 개 또는 3 개의 기의 조합이고,

[0119] g 는 2 ~ 100 의 정수이다.] ;

[0120] $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$ (2-4)

[0121] [식 (2-4) 중, e 는 1 이상 200 이하의 정수이고,

[0122] a, b, c, d 및 f 는, 각각 독립적으로 0 이상 200 이하의 정수이고,

[0123] a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]

[0124] $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$ (2-5)

[0125] [식 (2-5) 중, f 는, 1 이상 200 이하의 정수이고,

[0126] a, b, c, d 및 e 는, 각각 독립적으로 0 이상 200 이하의 정수이고,

[0127] a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]

[0128] 상기 식 (2-1) 에 있어서, d 는, 바람직하게는 5 ~ 200, 보다 바람직하게는 10 ~ 100, 더욱 바람직하게는 15 ~ 50, 예를 들어 25 ~ 35 의 정수이다. 상기 식 (2-1) 은, 바람직하게는 $-(OCF_2CF_2CF_2)_d-$, 또는, $-(OCF(CF_3)CF_2)_d-$ 로 나타내는 기이고, 보다 바람직하게는 $-(OCF_2CF_2CF_2)_d-$ 로 나타내는 기이다. 일 양태에 있어서, e 는 0 이다. 다른 양태에 있어서, e 는 1 이다.

[0129] 상기 식 (2-2) 에 있어서, e 및 f 는, 각각 독립적으로, 바람직하게는 5 ~ 200, 보다 바람직하게는 10 ~ 200 의 정수이다. 또, c, d, e 및 f 의 합은, 바람직하게는 5 이상이고, 보다 바람직하게는 10 이상이고, 예를 들어 15 이상 또는 20 이상이어도 된다. 일 양태에 있어서, 상기 식 (2-2) 는, 바람직하게는 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_c-(OCF_2CF_2CF_2)_d-(OCF_2CF_2)_e-(OCF_2)_f-$ 로 나타내는 기이다. 다른 양태에 있어서, 식 (2-2) 는, $-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$ 로 나타내는 기여도 된다.

[0130] 상기 식 (2-3) 에 있어서, R^6 은, 바람직하게는 OC_2F_4 이다. 상기 (2-3) 에 있어서, R^7 은, 바람직하게는 OC_2F_4, OC_3F_6 및 OC_4F_8 에서 선택되는 기이거나, 혹은 이들 기에서 독립적으로 선택되는 2 또는 3 개의 기의 조합이고, 보다 바람직하게는 OC_3F_6 및 OC_4F_8 에서 선택되는 기이다. OC_2F_4, OC_3F_6 및 OC_4F_8 에서 독립적으로 선택되는 2 또는 3 개의 기의 조합으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 $-OC_2F_4OC_3F_6-$, $-OC_2F_4OC_4F_8-$, $-OC_3F_6OC_2F_4-$, $-OC_3F_6OC_3F_6-$, $-OC_3F_6OC_4F_8-$, $-OC_4F_8OC_4F_8-$, $-OC_4F_8OC_3F_6-$, $-OC_4F_8OC_2F_4-$, $-OC_2F_4OC_2F_4OC_3F_6-$, $-OC_2F_4OC_2F_4OC_4F_8-$, $-OC_2F_4OC_3F_6OC_2F_4-$, $-OC_2F_4OC_3F_6OC_3F_6-$, $-OC_2F_4OC_4F_8OC_2F_4-$, $-OC_3F_6OC_2F_4OC_2F_4-$, $-OC_3F_6OC_2F_4OC_3F_6-$, $-OC_3F_6OC_3F_6OC_2F_4-$, 및 $-OC_4F_8OC_2F_4OC_2F_4-$ 등을 들 수 있다. 상기 식 (2-3) 에 있어서, g 는, 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 5 이상의 정수이다. 상기 g 는, 바람직하게는 50 이하의 정수이다. 상기 식 (2-3) 에 있어서, OC_2F_4, OC_3F_6, OC_4F_8, OC_5F_{10}, 및 OC_6F_{12} 는, 직사슬 또는 분지 사슬 중 어느 것이어도 되고, 바람직하게는 직사슬이다. 이 양태에 있어서, 상기 식 (2-3) 은, 바람직하게는 $-(OC_2F_4-OC_3F_6)_g-$, 또는 $-(OC_2F_4-OC_4F_8)_g-$ 이다.

[0131] 상기 식 (2-4) 에 있어서, e 는, 바람직하게는 1 이상 100 이하, 보다 바람직하게는 5 이상 100 이하의 정수이다. a, b, c, d, e 및 f 의 합은, 바람직하게는 5 이상이고, 보다 바람직하게는 10 이상, 예를 들어 10 이상 100 이하이다.

[0132] 상기 식 (2-5) 에 있어서, f 는, 바람직하게는 1 이상 100 이하, 보다 바람직하게는 5 이상 100 이하의 정수이다. a, b, c, d, e 및 f 의 합은, 바람직하게는 5 이상이고, 보다 바람직하게는 10 이상, 예를 들어 10 이상 100 이하이다.

[0133] 일 양태에 있어서, 상기 R^F 는, 상기 식 (2-1) 로 나타내는 기이다.

[0134] 일 양태에 있어서, 상기 R^F 는, 상기 식 (2-2) 로 나타내는 기이다.

[0135] 일 양태에 있어서, 상기 R^F 는, 상기 식 (2-3) 으로 나타내는 기이다.

[0136] 일 양태에 있어서, 상기 R^F 는, 상기 식 (2-4) 로 나타내는 기이다.

[0137] 일 양태에 있어서, 상기 R^F 는, 상기 식 (2-5) 로 나타내는 기이다.

[0138] R^F 에 있어서, f 에 대한 e 의 비 (이하, 「e/f 비」라고 한다) 는, 0.5 ~ 4 여도 되고, 바람직하게는 0.6 ~ 3 이고, 보다 바람직하게는 0.7 ~ 2 이고, 보다 더 바람직하게는 0.8 ~ 1.4 이다. e/f 비를 4 이하로 함으로써, 윤활성, 화학적 안정성이 보다 향상된다. e/f 비가 보다 작을수록, 윤활성은 보다 향상된다. 한편, e/f 비를 0.5 이상으로 함으로써, 화합물의 안정성을 보다 높일 수 있다. e/f 비가 보다 클수록, 플루오로폴리에테르 구조의 안정성은 보다 향상된다. 이 경우, f 의 값은 0.8 이상인 것이 바람직하다.

[0139] 일 양태에 있어서, 상기 R^F 는, 하기 식 (2-6) :

[0140] $-(OCF_2CF_2CF_2)_a-(OCF(CF_3)CF_2)_b-(OCF_2CF(CF_3))_c-(OCF_2CF_2)_d-(OCF(CF_3))_e-(OCF_2)_f-$ (2-6)

[0141] [식 (2-6) 중, a, b, c, d, e 및 f 는, 각각 독립적으로 0 ~ 200 의 정수이고,

[0142] a, b, c, d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,

[0143] a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]

[0144] 로 나타내는 기여도 된다.

[0145] 일 양태에 있어서, 상기 R^F 는, 하기 식 (2-7) :

[0146] $-(OCF_2CF_2)_d-(OCF(CF_3))_e-(OCF_2)_f-$ (2-7)

[0147] [식 (2-7) 중, d, e 및 f 는, 각각 독립적으로 0 ~ 200 의 정수이고,

[0148] d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,

[0149] d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]

[0150] 로 나타내는 기여도 된다.

[0151] R^F 에 있어서, f 에 대한 d 의 비 (이하, 「d/f 비」라고 한다) 는, 0.5 ~ 4 여도 되고, 바람직하게는 0.6 ~ 3 이고, 보다 바람직하게는 0.7 ~ 2 이고, 보다 더 바람직하게는 0.8 ~ 1.4 이다. d/f 비를 4 이하로 함으로써, 윤활성, 화학적 안정성이 보다 향상된다. d/f 비가 보다 작을수록, 윤활성은 보다 향상된다. 한편, d/f 비를 0.5 이상으로 함으로써, 화합물의 안정성을 보다 높일 수 있다. d/f 비가 보다 클수록, 플루오로폴리에테르 구조의 안정성은 보다 향상된다. 이 경우, f 의 값은 0.8 이상인 것이 바람직하다.

[0152] 상기 플루오로폴리에테르기 함유 화합물에 있어서, R^F 부분의 수 평균 분자량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 500 ~ 30,000, 바람직하게는 1,500 ~ 30,000, 보다 바람직하게는 2,000 ~ 10,000 이다. 본 명세서에 있어서, R^F 의 수 평균 분자량은, ^{19}F-NMR 에 의해 측정되는 값으로 한다.

[0153] 제 1 전극 (10) 에 있어서의 PFPE 의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 목적으로 하는 성능에 따라서 적절히 선택될 수 있다. 특히, 제 1 전극 (10) 이 후술하는 제 1 활물질층 (11) 을 갖는 경우에는, 제 1 활물질층 (11) 이 상기의 PFPE 를 1 체적% 이상 25 체적% 이하 포함하는 경우에, 한층 높은 효과가 얻어지기 쉽다. 제 1 활물질층 (11) 은, 상기의 PFPE 를, 예를 들면 1 체적% 이상, 3 체적% 이상, 5 체적% 이상, 7 체적% 이상, 8 체적% 이상, 9 체적% 이상, 10 체적% 이상, 11 체적% 이상 또는 12 체적% 이상, 또한, 25 체적% 이하, 24 체적% 이하, 22 체적% 이하, 20 체적% 이하, 18 체적% 이하, 16 체적% 이하, 14 체적% 이하 또는 12 체적% 이하 포함하고 있어도 된다.

[0154] 또한, 제 1 활물질층 (11) 에 있어서의 PFPE 의 체적률은, 이하와 같이 하여 측정한다. 즉, 사전에 제 1 활물질층 (11) 의 체적을 광학 현미경이나 SEM 을 사용하여 측정한다. PFPE 의 함유 체적은, 제 1 활물질층 (11) 을 용매 (PFPE 를 용해 가능하고 또한 다른 전극 재료를 용해하지 않는 것) 로 세정하고, 흡인 여과 등에 의해 PFPE 의 용해된 여과액을 회수하고, 회수한 용매를 GC-MS 로 분석함으로써 특정해도 되고, PFPE 와의 비점이 크게 상이한 용매였던 경우에는 증류에 의해 추출하여 PFPE 의 체적을 직접 측정해도 된다. 이로써, 사전에 측정한 제 1 활물질층 (11) 전체의 체적에서 차지하는 PFPE 의 체적 비율이 산출된다.

[0155] 1.1.2 제 1 활물질층

[0156] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 제 1 전극 (10) 은, 제 1 활물질층 (11) 과 제 1 집전체 (12) 를 구비하는 것이어

도 된다. 이 경우, 제 1 활물질층 (11) 이, 상기의 PFPE 를 포함할 수 있다. 제 1 활물질층 (11) 은, 정극 활물질층이어도 되고 부극 활물질층이어도 된다. 제 1 활물질층 (11) 이 정극 활물질층인 경우, 제 2 활물질층 (31) 은 부극 활물질층이다.

[0157] 정극 활물질층은, 상기의 PFPE 에 추가하여, 적어도 정극 활물질을 포함한다. 또한, 정극 활물질층은, 임의로, 전해질, 도전 보조제 및 바인더 등을 포함하고 있어도 된다. 또한, 정극 활물질층은, 그 밖에 각종 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 정극 활물질층에 있어서의 각 성분의 함유량은, 목적으로 하는 전지 성능에 따라서 적절히 결정되면 된다. 예를 들어, 정극 활물질층의 고형분 전체를 100 질량% 로 하여, 정극 활물질의 함유량이 40 질량% 이상, 50 질량% 이상, 60 질량% 이상 또는 70 질량% 이상이어도 되고, 100 질량% 이하, 95 질량% 이하 또는 90 질량% 이하여도 된다. 혹은, 정극 활물질층 전체를 100 체적% 로 하여, PFPE 와, 정극 활물질과, 임의로 전해질, 도전 보조제 및 바인더가 합계로 85 체적% 이상, 90 체적% 이상 또는 95 체적% 이상 포함되어 있어도 되고, 잔부는 공극이거나 그 밖의 성분이어도 된다. 정극 활물질층의 형상은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, 대략 평면을 갖는 시트 형상의 정극 활물질층이어도 된다.
정극 활물질층의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, 0.1 ㎛ 이상, 1 ㎛ 이상 또는 10 ㎛ 이상이어도 되고, 2 ㎜ 이하, 1 ㎜ 이하 또는 500 ㎛ 이하여도 된다.

[0158] 정극 활물질로는, 이차 전지의 정극 활물질로서 공지된 것을 사용하면 된다. 공지된 활물질 중, 소정의 캐리어 이온 (예를 들어, 리튬 이온) 을 흡장 방출하는 전위 (충방전 전위) 가 상대적으로 귀 (貴) 인 물질을 정극 활물질로 하고, 상대적으로 비 (卑) 인 물질을 후술하는 부극 활물질로서 사용할 수 있다. 정극 활물질은, 예를 들어, 각종 리튬 함유 화합물, 단체 (單體) 황 및 황 화합물 등에서 선택되는 적어도 1 종이어도 된다. 정극 활물질로서의 리튬 함유 화합물은, 코발트산리튬, 니켈산리튬, $Li_{1\pm\alpha}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_{2\pm\delta}$, 망간산리튬, 스피넬계 리튬 화합물 ($Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_4$ (M 은 Al, Mg, Co, Fe, Ni 및 Zn 에서 선택되는 1 종 이상) 로 나타내는 조성의 이종 원소 치환 Li-Mn 스피넬 등), 티탄산리튬, 인산 금속 리튬 ($LiMPO_4$ 등, M 은 Fe, Mn, Co 및 Ni 에서 선택되는 1 종 이상) 등의 각종 리튬 함유 산화물이어도 된다. 특히, 정극 활물질이 구성 원소로서, 적어도, Li 와, Ni, Co 및 Mn 중 적어도 1 개와, O 를 포함하는 리튬 함유 산화물을 포함하는 경우에, 한층 높은 효과를 기대할 수 있다. 정극 활물질은 1 종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 조합되어 사용되어도 된다.

[0159] 정극 활물질의 형상은, 전지의 정극 활물질로서 일반적인 형상이면 된다. 정극 활물질은, 예를 들어, 입자상이어도 된다. 정극 활물질은, 중공의 것이어도 되고, 공극을 갖는 것이어도 되며, 다공질이어도 된다.
정극 활물질은, 1 차 입자여도 되고, 복수의 1 차 입자가 응집된 2 차 입자여도 된다. 정극 활물질의 평균 입자경 D50 은, 예를 들어, 1 ㎚ 이상, 5 ㎚ 이상 또는 10 ㎚ 이상이어도 되고, 또 500 ㎛ 이하, 100 ㎛ 이하, 50 ㎛ 이하 또는 30 ㎛ 이하여도 된다. 또한, 본원에서 말하는 평균 입자경 D50 이란, 레이저 회절·산란법에 의해 구한 체적 기준의 입도 분포에 있어서의 적산값 50 % 에서의 입자경 (메디안 직경) 이다.

[0160] 정극 활물질의 표면에는, 이온 전도성 산화물을 함유하는 보호층이 형성되어 있어도 된다. 이로써, 정극 활물질과 황화물 (예를 들어, 후술하는 황화물 고체 전해질) 의 반응 등이 억제되기 쉬워진다. 이온 전도성 산화물로는, 예를 들어, Li_3BO_3, $LiBO_2$, Li_2CO_3, $LiAlO_2$, Li_4SiO_4, Li_2SiO_3, Li_3PO_4, Li_2SO_4, Li_2TiO_3, $Li_4Ti_5O_{12}$, $Li_2Ti_2O_5$, Li_2ZrO_3, $LiNbO_3$, Li_2MoO_4, Li_2WO_4 등을 들 수 있다. 이온 전도성 산화물은, P 나 B 등의 도프 원소에 의해 일부의 원소가 치환된 것이어도 된다. 정극 활물질의 표면에 대한 보호층의 피복률 (면적률) 은, 예를 들어, 70 % 이상이어도 되고, 80 % 이상이어도 되고, 90 % 이상이어도 된다. 보호층의 두께는, 예를 들어, 0.1 ㎚ 이상 또는 1 ㎚ 이상이어도 되고, 100 ㎚ 이하 또는 20 ㎚ 이하여도 된다.

[0161] 정극 활물질층에 포함될 수 있는 전해질은, 고체 전해질이어도 되고, 액체 전해질 (전해액) 이어도 되며, 이것들의 조합이어도 된다. 특히, 정극 활물질층이 전해질로서 적어도 고체 전해질을 포함하는 경우, 그 중에서도 정극 활물질층이 상기의 PFPE 이외에 액체를 포함하지 않는 경우에, 한층 높은 효과가 얻어지기 쉽다. 또한, 정극이, 황화물 고체 전해질과 상기의 PFPE 를 포함하는 경우 (예를 들면, 정극 활물질층이, 황화물 고체 전해질과 상기의 PFPE 를 포함하는 경우) 에, 더욱 높은 효과가 얻어지기 쉽다.

[0162] 고체 전해질은, 이차 전지의 고체 전해질로서 공지된 것을 사용하면 된다. 고체 전해질은 무기 고체 전해질이어도 되고, 유기 폴리머 전해질이어도 된다. 특히, 무기 고체 전해질은, 이온 전도성 및 내열성이 우수하다. 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, 란탄지르콘산리튬, LiPON, $Li_{1+X}Al_XGe_{2-X}(PO_4)_3$, Li-SiO 계 유리, Li-

Al-S-O 계 유리 등의 산화물 고체 전해질 ; Li_2S-P_2S_5, Li_2S-SiS_2, LiI-Li_2S-SiS_2, LiI-Si_2S-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr, LiI-Li_2S-P_2S_5, LiI-Li_2S-P_2O_5, LiI-Li_3PO_4-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5-GeS_2 등의 황화물 고체 전해질을 예시할 수 있다. 특히, 황화물 고체 전해질, 그 중에서도 구성 원소로서 적어도 Li, S 및 P 를 포함하는 황화물 고체 전해질의 성능이 높다. 고체 전해질은, 비정질이어도 되고, 결정이어도 된다. 고체 전해질은 예를 들면 입자상이어도 된다. 고체 전해질은 1 종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 조합되어 사용되어도 된다.

[0163] 전해액은, 소정의 캐리어 이온 (예를 들어, 리튬 이온) 을 포함할 수 있다. 전해액은, 예를 들어, 비수계 전해액이어도 된다. 전해액의 조성은 이차 전지의 전해액의 조성으로서 공지된 것과 동일하게 하면 된다.

예를 들어, 전해액으로서, 카보네이트계 용매에 리튬염을 소정 농도로 용해시킨 것을 사용할 수 있다. 카보네이트계 용매로는, 예를 들어, 플루오로에틸렌카보네이트 (FEC), 에틸렌카보네이트 (EC), 디메틸카보네이트 (DMC) 등을 들 수 있다. 리튬염으로는, 예를 들어, $LiPF_6$ 등을 들 수 있다.

[0164] 정극 활물질층에 포함될 수 있는 도전 보조제로는, 예를 들어, 기상법 탄소 섬유 (VGCF) 나 아세틸렌 블랙 (AB) 이나 케첸 블랙 (KB) 이나 카본 나노 튜브 (CNT) 나 카본 나노파이버 (CNF) 등의 탄소 재료 ; 니켈, 알루미늄, 스테인리스강 등의 금속 재료를 들 수 있다. 도전 보조제는, 예를 들어, 입자상 또는 섬유상이어도 되고, 그 크기는 특별히 한정되는 것은 아니다. 도전 보조제는 1 종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 조합되어 사용되어도 된다.

[0165] 정극 활물질층에 포함될 수 있는 바인더로는, 예를 들어, 부타디엔 고무 (BR) 계 바인더, 부틸렌 고무 (IIR) 계 바인더, 아크릴레이트부타디엔 고무 (ABR) 계 바인더, 스티렌부타디엔 고무 (SBR) 계 바인더, 폴리불화비닐리덴 (PVdF) 계 바인더, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 계 바인더, 폴리이미드 (PI) 계 바인더 등을 들 수 있다.

바인더는 1 종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 조합되어 사용되어도 된다.

[0166] 1.1.3 제 1 집전체

[0167] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 제 1 전극 (10) 은, 상기의 제 1 활물질층 (11) 과 접촉하는 제 1 집전체 (12) 를 구비하고 있어도 된다. 제 1 집전체 (12) 는, 정극 집전체여도 되고 부극 집전체여도 된다. 제 1 집전체 (12)가 정극 집전체인 경우, 제 2 집전체 (32) 는 부극 집전체이다.

[0168] 정극 집전체는, 전지의 정극 집전체로서 일반적인 것을 모두 채용 가능하다. 또, 정극 집전체는, 박상, 판상, 메시상, 펀칭 메탈상, 및 발포체 등이어도 된다. 정극 집전체는, 금속박 또는 금속 메시에 의해 구성되어 있어도 된다. 특히, 금속박이 취급성 등이 우수하다. 정극 집전체는, 복수 장의 박으로 이루어져 있어도 된다. 정극 집전체를 구성하는 금속으로는, Cu, Ni, Cr, Au, Pt, Ag, Al, Fe, Ti, Zn, Co, 스테인리스강 등을 들 수 있다. 특히, 산화 내성을 확보하는 관점 등에서, 정극 집전체가 Al 을 포함하는 것이어도 된다. 정극 집전체는, 그 표면에, 저항을 조정하는 것 등을 목적으로 하여, 어떠한 코트층을 가지고 있어도 된다. 또, 정극 집전체는, 금속박이나 기재에 상기 금속이 도금 또는 증착된 것이어도 된다. 또, 정극 집전체가 복수 장의 금속박으로 이루어지는 경우, 당해 복수 장의 금속박 사이에 어떠한 층을 가지고 있어도 된다. 정극 집전체의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 0.1 ㎛ 이상 또는 1 ㎛ 이상이어도 되고, 1 ㎜ 이하 또는 100 ㎛ 이하여도 된다.

[0169] 1.2 전해질층

[0170] 전해질층 (20) 은, 제 1 전극 (10) 과 제 2 전극 (30) 사이에 배치되고, 세퍼레이터로서 기능할 수 있다. 전해질층 (20) 은, 적어도 전해질을 포함하고, 추가로 임의로 바인더 등을 포함하고 있어도 된다. 전해질층 (20) 은, 추가로, 분산제나 상기의 PFPE 등의 그 밖의 성분을 포함하고 있어도 된다. 전해질층 (20) 에 있어서의 각 성분의 함유량은 특별히 한정되지 않고, 목적으로 하는 전지 성능에 따라서 적절히 결정되면 된다.

전해질층 (20) 의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, 대략 평면을 갖는 시트 형상이어도 된다. 전해질층 (20) 의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 0.1 ㎛ 이상 또는 1 ㎛ 이상이어도 되고, 2 ㎜ 이하 또는 1 ㎜ 이하여도 된다.

[0171] 1.2.1 전해질

[0172] 전해질층 (20) 에 포함되는 전해질로는, 상기 서술한 정극 활물질층에 포함될 수 있는 전해질로서 예시된 것 중에서 적절히 선택되면 된다. 특히, 고체 전해질, 그 중에서도 황화물 고체 전해질, 나아가 그 중에서도 구성 원소로서 적어도 Li, S 및 P 를 포함하는 황화물 고체 전해질을 포함하는 전해질층 (20) 의 성능이 높다.

전해질이 고체 전해질인 경우, 당해 고체 전해질은 비정질이어도 되고, 결정이어도 된다. 전해질이 고체 전해질인 경우, 당해 고체 전해질은 예를 들어 입자상이어도 된다. 전해질은 1 종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 조합되어 사용되어도 된다.

[0173] 이차 전지 (100) 에 있어서는, 상기 서술한 황화물 고체 전해질이, 제 1 전극 (10) 및 전해질층 (20) 중 적어도 일방에 포함된다. 즉, 제 1 전극 (10) 에 포함되는 PFPE 는, 제 1 전극 (10) 에 포함되는 황화물 고체 전해질, 및 전해질층 (20) 에 포함되는 황화물 고체 전해질 중 적어도 일방과 접촉할 수 있다. 여기서, 이차 전지 (100) 에 있어서는, 상기 소정의 PFPE 와 황화물 고체 전해질이 접촉했다고 해도, 황화물 고체 전해질의 변질이나 열화가 발생하기 어려워, 황화물 고체 전해질의 높은 이온 전도성이 유지되기 쉽다.

[0174] 1.2.2 바인더

[0175] 전해질층 (20) 에 포함될 수 있는 바인더는, 예를 들어, 상기 서술한 정극 활물질층에 포함될 수 있는 바인더로서 예시한 것 중에서 적절히 선택되면 된다.

[0176] 1.3 제 2 전극

[0177] 제 2 전극 (30) 은, 정극이어도 되고 부극이어도 된다. 제 1 전극 (10) 이 정극인 경우, 제 2 전극 (30) 은 부극이다. 제 2 전극 (30) 은, 이차 전지의 정극 또는 부극으로서 적절하게 기능할 수 있는 것이면 되며, 그 구성은 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0178] 1.3.1 제 2 활물질층

[0179] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 제 2 전극 (30) 은, 제 2 활물질층 (31) 과 제 2 집전체 (32) 를 구비하는 것이어도 된다. 제 2 활물질층 (31) 은, 상기 소정의 PFPE 를 포함하고 있어도 되고, 포함하고 있지 않아도 된다. 제 2 활물질층 (31) 이 소정의 PFPE 를 포함하는 경우, 그 구체적인 구성은 제 1 활물질층 (11) 에 있어서의 구성에 준할 수 있다. 제 2 활물질층 (31) 은, 정극 활물질층이어도 되고 부극 활물질층이어도 된다. 제 1 활물질층 (11) 이 정극 활물질층인 경우, 제 2 활물질층 (31) 은 부극 활물질층이다.

[0180] 부극 활물질층은, 적어도 부극 활물질을 포함하고, 추가로 임의로 전해질, 도전 보조제 및 바인더 등을 포함하고 있어도 된다. 부극 활물질층은 그 밖에 각종 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 상기 PFPE 등을 포함하고 있어도 된다. 부극 활물질층에 있어서의 각 성분의 함유량은, 목적으로 하는 전지 성능에 따라서 적절히 결정되면 된다. 예를 들어, 부극 활물질층의 고형분 전체를 100 질량% 로 하여, 부극 활물질의 함유량이 40 질량% 이상, 50 질량% 이상, 60 질량% 이상 또는 70 질량% 이상이어도 되고, 100 질량% 이하, 95 질량% 이하 또는 90 질량% 이하여도 된다. 혹은, 부극 활물질층 전체를 100 체적% 로 하여, 부극 활물질과, 임의로 전해질, 도전 보조제, 바인더 및 PFPE 가 합계로 85 체적% 이상, 90 체적% 이상 또는 95 체적% 이상 포함되어 있어도 되고, 잔부는 공극이어도 되며 그 밖의 성분이어도 된다. 부극 활물질층의 형상은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 대략 평면을 갖는 시트 형상의 부극 활물질층이어도 된다. 부극 활물질층의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, 0.1 ㎛ 이상, 1 ㎛ 이상 또는 10 ㎛ 이상이어도 되고, 2 ㎜ 이하, 1 ㎜ 이하 또는 500 ㎛ 이하여도 된다.

[0181] 부극 활물질로는, 소정의 캐리어 이온 (예를 들어, 리튬 이온) 을 흡장 방출하는 전위 (충방전 전위) 가 상기 정극 활물질과 비교하여 비의 전위인 다양한 물질이 채용될 수 있다. 예를 들어, 부극 활물질은, Si 나 Si 합금이나 산화규소 등의 실리콘계 활물질 ; 그래파이트나 하드 카본 등의 탄소계 활물질 ; 티타늄산리튬 등의 각종 산화물계 활물질 ; 금속 리튬이나 리튬 합금 등에서 선택되는 적어도 1 종이어도 된다. 부극 활물질은, 1 종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 조합되어 사용되어도 된다.

[0182] 부극 활물질의 형상은, 전지의 부극 활물질로서 일반적인 형상이면 된다. 부극 활물질은, 예를 들어, 입자상이어도 된다. 부극 활물질은, 중공의 것이어도 되고, 공극을 갖는 것이어도 되며, 다공질이어도 된다. 부극 활물질은, 1 차 입자여도 되고, 복수의 1 차 입자가 응집된 2 차 입자여도 된다. 부극 활물질의 평균 입자경 D50 은, 예를 들어, 1 ㎚ 이상, 5 ㎚ 이상 또는 10 ㎚ 이상이어도 되고, 또 500 ㎛ 이하, 100 ㎛ 이하, 50 ㎛ 이하 또는 30 ㎛ 이하여도 된다. 또는, 부극 활물질은 리튬박 등의 시트 형상 (박상, 막상) 이어도 된다. 즉, 부극 활물질층이 부극 활물질의 시트로 이루어지는 것이어도 된다.

[0183] 부극 활물질층에 포함될 수 있는 전해질은, 고체 전해질이어도 되고, 액체 전해질 (전해액) 이어도 되며, 이것들의 조합이어도 된다. 특히, 부극 활물질층이 전해질로서 적어도 고체 전해질을 포함하는 경우에, 한층 높은 효과가 얻어지기 쉽다. 부극 활물질층은, 고체 전해질, 그 중에서도 황화물 고체 전해질, 나아가 그 중

에서도 구성 원소로서 Li, S 및 P 를 포함하는 황화물 고체 전해질을 포함하는 것이어도 된다. 부극 활물질층에 포함될 수 있는 도전 보조제로는 상기 서술한 탄소 재료나 상기 서술한 금속 재료 등을 들 수 있다. 부극 활물질층에 포함될 수 있는 바인더는, 예를 들어, 상기 서술한 정극 활물질층에 포함될 수 있는 바인더로서 예시한 것 중에서 적절히 선택되면 된다.

[0184] 1.3.2 제 2 집전체

[0185] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 제 2 전극 (30) 은, 상기의 제 2 활물질층 (31) 과 접촉하는 제 2 집전체 (32) 를 구비하고 있어도 된다. 제 2 집전체 (32) 는, 정극 집전체여도 되고 부극 집전체여도 된다. 제 1 집전체 (12) 가 정극 집전체인 경우, 제 2 집전체 (32) 는 부극 집전체이다.

[0186] 부극 집전체는, 전지의 부극 집전체로서 일반적인 것을 모두 채용 가능하다. 또, 부극 집전체는, 박상, 판상, 메시상, 펀칭 메탈상, 및 발포체 등이어도 된다. 부극 집전체는, 금속박 또는 금속 메시여도 되고, 혹은 카본 시트여도 된다. 특히, 금속박이 취급성 등이 우수하다. 부극 집전체는, 복수 장의 박이나 시트로 이루어져 있어도 된다. 부극 집전체를 구성하는 금속으로는, Cu, Ni, Cr, Au, Pt, Ag, Al, Fe, Ti, Zn, Co, 스테인리스강 등을 들 수 있다. 특히, 환원 내성을 확보하는 관점 및 리튬과 합금화하기 어려운 관점에서, 부극 집전체가 Cu, Ni 및 스테인리스강에서 선택되는 적어도 1 종의 금속을 포함하는 것이어도 된다. 부극 집전체는, 그 표면에, 저항을 조정하는 것 등을 목적으로 하여, 어떠한 코트층을 가지고 있어도 된다. 또, 부극 집전체는, 금속박이나 기재에 상기 금속이 도금 또는 증착된 것이어도 된다. 또, 부극 집전체가 복수 장의 금속박으로 이루어지는 경우, 당해 복수 장의 금속박 사이에 어떠한 층을 가지고 있어도 된다. 부극 집전체의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 0.1 ㎛ 이상 또는 1 ㎛ 이상이어도 되고, 1 ㎜ 이하 또는 100 ㎛ 이하여도 된다.

[0187] 1.4 그 밖의 구성

[0188] 이차 전지 (100) 는, 상기의 각 구성이 외장체의 내부에 수용된 것이어도 된다. 외장체는, 전지의 외장체로서 공지된 것을 어느 것이나 채용 가능하다. 또, 복수의 이차 전지 (100) 가, 임의로 전기적으로 접속되고, 또, 임의로 중첩되어, 조전지 (組電池) 로 되어 있어도 된다. 이 경우, 공지된 전지 케이스의 내부에 당해 조전지가 수용되어도 된다. 이차 전지 (100) 는, 이 밖에 필요한 단자 등의 자명한 구성을 구비하고 있어도 된다. 이차 전지 (100) 의 형상으로는, 예를 들어, 코인형, 라미네이트형, 원통형, 및 각형 등을 들 수 있다.

[0189] 2. 이차 전지의 제조 방법

[0190] 이차 전지 (100) 는, 공지된 방법을 응용함으로써 제조할 수 있다. 예를 들어 이하와 같이 하여 제조할 수 있다. 단, 이차 전지 (100) 의 제조 방법은, 이하의 방법에 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, 건식 성형 등에 의해 각 층이 형성되어도 된다.

[0191] (1) 부극 활물질층을 구성하는 부극 활물질 등을 용매에 분산시켜 부극 슬러리를 얻는다. 이 경우에 사용되는 용매로는, 특별히 한정되는 것은 아니며, 물이나 각종 유기 용매를 사용할 수 있고, N-메틸피롤리돈 (NMP) 이어도 된다. 그 후, 닥터 블레이드 등을 사용하여, 부극 슬러리를 부극 집전체 혹은 후술하는 전해질층의 표면에 도공하고, 그 후 건조시킴으로써, 부극 집전체 혹은 전해질층의 표면에 부극 활물질층을 형성하여, 부극으로 한다. 여기서, 부극 활물질층이 프레스 성형되어도 된다.

[0192] (2) 정극 활물질층을 구성하는 정극 활물질 등을 용매에 분산시켜 정극 슬러리를 얻는다. 이 경우에 사용되는 용매로는, 특별히 한정되는 것은 아니며, 물이나 각종 유기 용매를 사용할 수 있고, N-메틸피롤리돈 (NMP) 이어도 된다. 그 후, 닥터 블레이드 등을 사용하여, 정극 슬러리를 정극 집전체 혹은 후술하는 전해질층의 표면에 도공하고, 그 후 건조시킴으로써, 정극 집전체 혹은 전해질층의 표면에 정극 활물질층을 형성하여, 정극으로 한다. 여기서, 정극 활물질층은 프레스 성형되어도 된다.

[0193] (3) 부극과 정극으로 전해질층을 사이에 끼워 넣도록 각 층을 적층하여, 부극 집전체, 부극 활물질층, 전해질층, 정극 활물질층 및 정극 집전체를 이 순서로 갖는 적층체를 얻는다. 전해질층은, 예를 들어, 전해질과 바인더를 포함하는 전해질 합제를 성형하여 얻어진 것이어도 되고, 프레스 성형되어 얻어진 것이어도 된다. 여기서, 추가로 적층체가 프레스 성형되어도 된다. 적층체에는 필요에 따라서 단자 등의 그 밖의 부재가 장착된다.

[0194] (4) 적층체를 전지 케이스에 수용하여 밀봉함으로써, 이차 전지가 얻어진다.

[0195] 여기서, 상기 (1) 및 (2) 중 적어도 일방의 공정에 있어서, 활물질층에 상기의 PFPE 를 포함시킴으로써, 활물질층을 저압으로 프레스 성형한 경우라도 활물질층의 충전율을 높일 수 있고, 결과적으로, 낮은 저항을 갖는 이차 전지를 얻기 쉽다.

[0196] 또한, 본 개시의 기술은, 이하와 같은 이차 전지의 제조 방법으로서의 측면도 갖는다. 즉, 일 실시형태에 있어서, 본 개시의 이차 전지 (100) 의 제조 방법은,

[0197] 제 1 전극 합재를 성형하여 제 1 전극 (10) 을 얻는 것,

[0198] 전해질 합재를 성형하여 전해질층 (20) 을 얻는 것, 및

[0199] 제 2 전극 합재를 성형하여 제 2 전극 (30) 을 얻는 것, 을 포함하고,

[0200] 상기 제 1 전극 합재 및 상기 전해질 합재 중 적어도 일방이, 황화물 고체 전해질을 포함하고,

[0201] 상기 제 1 전극 합재가, 상기 식 (1) 에 나타내는 퍼플루오로폴리에테르를 포함하고,

[0202] 상기 제 1 전극 합재를 성형할 때, 상기 제 1 전극 합재에 대하여 압력이 가해지는 것을 특징으로 한다.

[0203] 제 1 전극 합재나 제 2 전극 합재는, 상기 서술한 정극 활물질층 또는 부극 활물질층을 구성하는 재료를 포함하는 것이어도 되고, 또한 전해질 합재는, 상기 서술한 전해질층을 구성하는 재료를 포함하는 것이어도 된다. 본 개시의 제조 방법에 있어서, 제 1 전극 합재를 성형할 때의 압력은 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 제 1 전극 합재를 성형할 때, 제 1 전극 합재에 대하여, 0 kN/cm 초과, 또한 75 kN/cm 이하, 50 kN/cm 이하, 25 kN/cm 이하 또는 15 kN/cm 이하의 압력이 가해져도 된다. 제 1 전극 합재에 대하여 압력을 가하는 수단이나 방법도 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 롤 프레스나 CIP 등의 다양한 가압 수단이나 가압 방법이 채용될 수 있다.

[0204] 또한, 상기에 있어서는, 제 1 전극 합재에 대하여 가해지는 압력의 단위를 「kN/cm」로서 설명하였지만, 이것은 단순한 예시이다. 즉, 제 1 전극 합재에 가해지는 압력은, 선압에 한정되는 것은 아니고, 면압이어도 된다. 제 1 전극 합재에 가해지는 압력이 면압인 경우에도, 당해 면압을 선압으로 환산할 수 있다. 구체적인 환산 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 다양한 실험에 의해 면압과 선압의 관계를 실험적·통계적으로 특정함으로써, 면압을 선압으로 환산해도 되고, 혹은 계산에 의해 이론적으로 면압을 선압으로 환산해도 된다. 본 발명자가 확인한 바로는, 예를 들어, 면압이 37.5 kN/cm 정도인 경우, 선압이 75 kN/cm 정도가 되고, 면압이 7.5 kN/cm 정도인 경우, 선압이 15 kN/cm 정도가 된다.

[0205] 3. 보충

[0206] 본 개시의 기술은, 리튬 이온 이차 전지뿐만 아니라, 리튬 이온 이차 전지 이외의 이차 전지 (예를 들면, 나트륨 이온 이차 전지) 등에도 적용될 수 있다. 단, 본 개시의 기술은, 리튬 이온 이차 전지에 적용된 경우에, 한층 높은 효과가 발휘되기 쉽다.

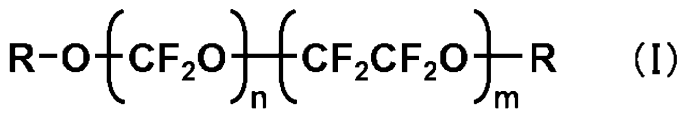
[0207] **실시예**

[0208] 이하, 실시예를 나타내면서, 본 개시의 기술에 대해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 개시의 기술은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0209] 1. 프레스용 정극의 제작

[0210] 유기 용매 중에 바인더 (PVdF) 와, 도전 보조제 (VGCF) 와, 황화물 고체 전해질 (LiI-$LiBr$-Li_2S-P_2S_5) 과, 정극 활물질 ($LiNi_{0.80}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$) 과, 임의로 퍼플루오로폴리에테르 (PFPE) 를 첨가하고, 초음파 호모게나이저를 사용하여 혼련함으로써, 정극 합재 슬러리를 얻었다. 얻어진 정극 합재 슬러리를 Al 박 상에 도공하고, 건조함으로써, 프레스용의 정극을 얻었다. 여기서, PFPE 의 첨가량을 변화시킴으로써, 합재에서 차지하는 PFPE 의 체적률이 상이한 복수의 프레스용의 정극을 얻었다. 각각의 프레스용 정극에 있어서의 PFPE 의 체적률은, 하기 표 1 에 나타내는 바와 같다. 또한, PFPE 는 하기 식 (I) (m/n 은 1.2, 수 평균 분자량은 5120, 말단 R 은 CF_3 과 CF_2CF_3 이 평균하여 1 : 0.17 의 비율로 존재한다) 로 나타내는 화학 구조를 갖는 액체상인 것이다.

[0211] [화학식 1]



[0212]

[0213] 2. 프레스용 부극의 제작

[0214] 유기 용매 중에 바인더 (PVdF) 와, 도전 보조제 (VGCF) 와, 황화물 고체 전해질 (LiI-$LiBr$-Li_2S-P_2S_5) 과, 부극 활물질 (Si) 을 첨가하고, 초음파 호모게나이저를 사용하여 혼련함으로써, 부극 합재 슬러리를 얻었다. 얻어진 부극 합재 슬러리를 Cu 박 상에 도공하고, 건조함으로써, 프레스용의 부극을 얻었다.

[0215] 3. 프레스용 전해질층의 제작

[0216] 유기 용매 중에 바인더 (PVdF) 와, 황화물 고체 전해질 (LiI-$LiBr$-Li_2S-P_2S_5) 을 첨가하고, 초음파 호모게나이저를 사용하여 혼련함으로써, 전해질 합재 슬러리를 얻었다. 얻어진 전해질 합재 슬러리를 Al 박 상에 도공하고, 건조함으로써, 프레스용의 전해질층을 얻었다.

[0217] 4. 전지의 제작

[0218] 프레스용의 정극, 부극 및 전해질층을 각각 직사각형상으로 성형하고, 프레스용 정극의 합재면과 프레스용 전해질층의 합재면을 중첩한 후에, 165 ℃ 에서, 하기 표 1 에 나타내는 압력으로 롤 프레스하고, 프레스용 전해질층의 Al 박을 박리함으로써, Al 박과 정극 활물질층과 전해질층의 적층체 (A) 를 얻었다. 한편, 프레스용 부극의 합재면과 프레스용 전해질층의 합재면을 중첩한 다음에, 25 ℃ 에서, 30 kN/cm 의 압력으로 롤 프레스하고, 프레스용 전해질층의 Al 박을 박리함으로써, Cu 박과 부극 활물질층과 전해질층의 적층체 (B) 를 얻었다.

적층체 (A) 를 ϕ11.28 ㎜ 로 펀칭하고, 적층체 (B) 를 ϕ13.00 ㎜ 로 펀칭하였다. 적층체 (B) 에 대해, 1 축 프레스기를 사용하여, 추가로 전해질층을 전사한 후에, 적층체 (A) 와 적층체 (B) 를 중첩함으로써, Al 박/정극 활물질층/전해질층/부극 활물질층/Cu 박의 구성을 갖는 전극체를 얻었다. 전극체의 Al 박 및 Cu 박에, 각각, 전류 취출 탭을 장착하고, 진공 라미 실러를 사용하여 라미네이트 팩 내에 봉입함으로써, 평가용의 전지를 제작하였다.

[0219] 5. 전지 저항의 평가

[0220] 상기와 같이 하여 제작한 평가용의 전지의 저항을 측정하였다. 구체적으로는, 교류 임피던스법에 의해 얻어진 나이퀴스트 플롯에 의해, 원호 성분의 저주파수측의 실축 절편의 저항값을 읽어내고, 이것을 전지의 저항으로서 특정하였다.

[0221] 6. 평가 결과

[0222] 결과를 하기 표 1 에 나타낸다. 또한, 전해질층 및 부극의 구성이나 제작 조건에 대해서는 실시예와 비교예에서 공통되기 때문에, 표 1 에서는 생략하고 있다. 또한, 전지 저항의 평가 결과에 대해서는, 비교예 1 에 있어서의 저항값을 기준 (100.0) 으로서 상대화하여 나타내고 있다.

표 1

[0223]

	PFPE 체적 비율 (체적%)	프레스압 (kN/cm)	전지 저항	
			-	저항 저감 효과
비교예 1	0	75	100.0	-
비교예 2	0	50	103.7	3.7
비교예 3	0	38	127.1	27.1
비교예 4	0	25	141.1	41.1
비교예 5	0	13	207.5	107.5
실시예 1	8	75	99.1	-0.9
실시예 2	8	50	98.1	-5.6
실시예 3	8	38	98.1	-29.0
실시예 4	8	25	100.9	-40.2
실시예 5	8	13	129.0	-78.5
실시예 6	25	25	126.2	-14.9
실시예 7	12	25	106.5	-34.6
실시예 8	3	25	131.8	-9.3
실시예 9	1	25	138.3	-2.8

[0224] 표 1 에 나타내는 결과로부터 이하와 같이 말할 수 있다.

[0225] (1) 비교예 1 ~ 5 에 나타내는 바와 같이, 정극을 성형할 때의 압력이 낮아질수록, 전지의 저항이 커졌다. 성형시의 압력이 낮아지면, 합재의 충전율이 저하되어, 간극이 많은 활물질층이 되는 결과, 전지의 저항이 커진 것으로 생각된다.

[0226] (2) 비교예 1 ~ 5 및 실시예 1 ~ 5 에 나타내는 바와 같이, 정극을 성형할 때의 압력이 동일한 경우, 합재 중에 PFPE 가 포함되지 않는 경우 (비교예 1 ~ 5) 보다, PFPE 가 포함되는 경우 (실시예 1 ~ 5) 쪽이, 전지의 저항이 작아졌다. 실시예 1 ~ 5 에 있어서는, PFPE 에 의한 윤활 효과에 의해, 정극을 성형할 때의 합재의 유동성이 증가하여, 충전율이 높은 활물질층이 얻어진 결과, 전지의 저항이 작아진 것이라고 생각된다.

[0227] (3) 실시예 6 ~ 9 에 나타내는 바와 같이, 합재 중의 PFPE 의 첨가량 (체적 비율) 에 상관없이, 전지의 저항이 작아졌다.

[0228] 또한, 상기 실시예에서는, 특정한 화학 구조를 갖는 PFPE 를 예시했지만, PFPE 의 화학 구조는 이것에 한정되지 않는다. 또한, 상기의 실시예에서는, PFPE 를 정극측에 포함시킨 경우를 예시했지만, PFPE 를 부극측에 포함시킨 경우에 있어서도 동일한 효과를 기대할 수 있다. 또한, 정극, 전해질층 및 부극의 합재 조성은, 상기한 것에 한정되지 않는다.

[0229] 이상과 같이, 이하의 구성을 구비하는 이차 전지는, 낮은 저항을 갖는 것이 되기 쉽다.

[0230] (1) 제 1 전극, 전해질층 및 제 2 전극을 갖는 것.

[0231] (2) 상기 제 1 전극 및 상기 전해질층 중 적어도 일방이 황화물 고체 전해질을 포함하는 것.

[0232] (3) 상기 제 1 전극이, 소정의 퍼플루오로폴리에테르를 포함하는 것.

부호의 설명

[0233] 10 : 제 1 전극

11 : 제 1 활물질층

12 : 제 1 집전체

20 : 전해질층

30 : 제 2 전극

31 : 제 2 활물질층

32 : 제 2 집전체

100 : 이차 전지

도면

도면1

