(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월11일
(11) 등록번호 10-2817646
(24) 등록일자 2025년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 27/18 (2006.01) *C08F 214/22* (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01) *C08F 214/28* (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01) *C08L 27/16* (2006.01)
H01G 11/56 (2013.01) *H01G 9/20* (2006.01)
H01M 10/0565 (2010.01) *H01M 6/18* (2006.01)
H01M 8/10 (2016.01)
(52) CPC특허분류
C08L 27/18 (2013.01)
C08F 214/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7038752
(22) 출원일자(국제) 2021년04월28일
심사청구일자 2022년11월04일
(85) 번역문제출일자 2022년11월04일
(65) 공개번호 10-2022-0165270
(43) 공개일자 2022년12월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/017013
(87) 국제공개번호 WO 2021/221112
국제공개일자 2021년11월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-081426 2020년05월01일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP10284127 A*
JP2001266942 A*
JP2010142108 A*
KR1020170092327 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다이킨 고교 가부시키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
(72) 발명자
다니 아키노리
일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키-니시 2-초메 4-12 우메다 센터 빌딩 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
데라다 준페이
일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키-니시 2-초메 4-12 우메다 센터 빌딩 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이재훈, 최인호, 성재동

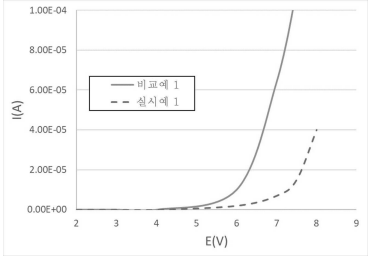
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **복합체, 폴리머 전해질, 전기 화학 디바이스, 폴리머계 고체 전지 및 액추에이터**

(57) 요 약

내산화성, 난연성이 우수하고, 폴리머계 고체 전지의 전해질로서 적합하게 사용할 수 있는 복합체 및 상기 복합체를 사용한 각종 전기 화학 디바이스를 제공한다. 테트라플루오로에틸렌(TFE) 단위 및 비닐리덴플루오라이드(VdF) 단위를 갖는 불소 함유 공중합체, 그리고, 알칼리 금속염을 포함하는 복합체이며, 상기 불소 함유 공중합체에 있어서의, 상기 TFE 단위와 상기 VdF 단위의 합계 함유율이 1 내지 99몰%이고, 휘발 성분량이 복합체 전체에 대하여 0.1질량% 이하인 것을 특징으로 하는 복합체.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C08F 214/26 (2013.01)
C08F 214/28 (2013.01)
C08K 3/16 (2013.01)
C08L 27/16 (2013.01)
H01G 11/56 (2023.08)
H01G 9/20 (2013.01)
H01M 10/0565 (2013.01)
H01M 6/18 (2013.01)
H01M 8/10 (2013.01)
(72) 발명자
야마다 다카야
일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키-니시 2-초메 4-12 우메다 센터 빌딩 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
후지와라 가에
일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키-니시 2-초메 4-12 우메다 센터 빌딩 다이킨 고교 가부시키가이샤 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

테트라플루오로에틸렌(TFE) 단위 및 비닐리덴플루오라이드(VdF) 단위를 갖는 불소 함유 공중합체, 그리고, 알칼리 금속염을 포함하는 복합체로 이루어진 폴리머 전해질이며,

상기 불소 함유 공중합체의 VdF 단위의 함유량은, 전체 단량체 단위에 대하여, 60.0몰% 이상 95.0몰% 이하이고, TFE 단위의 함유량은, 전체 단량체 단위에 대하여, 5.0몰% 이상 40.0몰% 이하이고,

휘발 성분량이 복합체 전체에 대하여 0.1질량% 이하인 것을 특징으로 하는 복합체로 이루어진 것을 특징으로 하는 폴리머 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

불소 함유 공중합체는, 또한 헥사플루오로프로필렌(HFP) 단위를 0.1 내지 10몰% 함유하는, 폴리머 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

불소 함유 공중합체는, TFE 단위 및 VdF 단위만으로 이루어진, 폴리머 전해질.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

알칼리 금속염은, $LiPF_6$, $LiBF_4$, LiTFSI, LiFSI, $LiPO_2F_2$ 및 LiBOB로부터 선택되는 적어도 1종의 리튬염이며,

상기 알칼리 금속염의 함유량은, 불소 함유 공중합체에 대하여 0.1 내지 90질량%인, 폴리머 전해질.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

또한, 유기 양이온으로서 1-부틸－3-메틸이미다졸륨(BMI) 양이온, 또는, N-메틸－N-부틸-피롤리듐(Pyr14) 양이온,

음이온으로서 BF_4 음이온, 또는, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(TFSI) 음이온을 조합한 것으로부터 선택되는 적어도 1종의 이온 액체를 포함하고,

상기 이온 액체의 함유량은, 불소 함유 공중합체에 대하여 1.0 내지 500질량%인, 폴리머 전해질.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 폴리머 전해질을 구비하는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 폴리머 전해질을 구비하는 것을 특징으로 하는 폴리머계 고체 전지.

청구항 8

제7항에 있어서,

리튬 이온 이차 전지인, 폴리머계 고체 전지.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 폴리머 전해질을 구비하는 것을 특징으로 하는 액추에이터.

청구항 10

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 복합체, 폴리머 전해질, 전기 화학 디바이스, 폴리머계 고체 전지 및 액추에이터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근년, 비수 전해액에 필적하는 높은 이온 전도성을 나타내는 고체 전해질이 개발되어, 전고체 전지의 실용화를 위한 개발이 가속되고 있다.

[0003] 특허문헌 1에는, 비닐리덴플루오라이드로부터 유도되는 반복 단위 35 내지 99몰%, 테트라플루오로에틸렌으로부터 유도되는 반복 단위 1 내지 50몰%, 이들과 공중합할 수 있는 단량체 0 내지 20몰%로 이루어지고, 융점이 80℃ 이상, 결정화도가 20 내지 80%인 비닐리덴계 공중합체에 비수전해질을 함침시킨 폴리머 전해질이 개시되어 있다.

[0004] 특허문헌 2에는, 테트라플루오로에틸렌을 1 내지 15질량% 공중합시킨 불화비닐리덴-테트라플루오로에틸렌 공중합체 및 리튬염을 용해할 수 있는 유기 용매를 함유하여 이루어지는 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제1999/028916호

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2001-35534호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 개시는, 내산화성, 난연성이 우수하고, 전해질로서 적합하게 사용할 수 있는 복합체 및 상기 복합체를 사용한 각종 전기 화학 디바이스를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 개시는, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 단위 및 비닐리덴플루오라이드(VdF) 단위를 갖는 불소 함유 공중합체, 그리고, 알칼리 금속염을 포함하는 복합체로 이루어진 폴리머 전해질이며,

[0008] 상기 불소 함유 공중합체의 VdF 단위의 함유량은, 전체 단량체 단위에 대하여, 60.0몰% 이상 95.0몰% 이하이고, TFE 단위의 함유량은, 전체 단량체 단위에 대하여, 5.0몰% 이상 40.0몰% 이하이고,

[0009] 휘발 성분량이 복합체 전체에 대하여 0.1질량% 이하인 것을 특징으로 하는 복합체로 이루어진 것을 특징으로 하는 폴리머 전해질에 관한 것이다.

[0010] 상기 불소 함유 공중합체는, 또한 헥사플루오로프로필렌(HFP) 단위를 0.1 내지 10몰% 함유하는 것이 바람직하다.

[0011] 상기 알칼리 금속염은, $LiPF_6$, $LiBF_4$, LiTFSI, LiFSI, $LiPO_2F_2$ 및 LiBOB로부터 선택되는 적어도 1종의 리튬염이며,

[0012] 상기 알칼리 금속염의 함유량은, 불소 함유 공중합체에 대하여 0.1 내지 90질량%인 것이 바람직하다.

[0013] 상기 복합체는, 또한, 유기 양이온으로서 1-부틸-3-메틸이미다졸륨(BMI) 양이온, 또는, N-메틸-N-부틸-피롤리

듐(Pyr14) 양이온,

[0014] 음이온으로서 BF_4 음이온, 또는, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(TFSI) 음이온을 조합한 것으로부터 선택되는 적어도 1종의 이온 액체를 포함하고,

[0015] 상기 이온 액체의 함유량은, 불소 함유 공중합체에 대하여 1.0 내지 500질량%인 것이 바람직하다.

[0016] 본 개시는, 상술한 복합체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리머 전해질이기도 하다.

[0017] 본 개시는, 상술한 폴리머 전해질을 구비하는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스이기도 하다.

[0018] 본 개시는, 상술한 폴리머 전해질을 구비하는 것을 특징으로 하는 폴리머계 고체 전지이기도 하다.

[0019] 상기 폴리머계 고체 전지는, 리튬 이온 이차 전지인 것이 바람직하다.

[0020] 본 개시는, 상술한 폴리머 전해질을 구비하는 것을 특징으로 하는 액추에이터이기도 하다.

발명의 효과

[0021] 본 개시의 복합체는, 내산화성, 난연성 등이 우수한 공중합체 조성물이기 때문에, 고체 이차 전지 등의 전기 화학 디바이스에 있어서의 전해질로서 적합하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1의 내산화성 시험의 데이터.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 개시를 상세하게 설명한다.

[0024] 근년, 고체 전지의 일종으로서 폴리머계 고체 전지의 개발이 행해져 왔다. 상기 폴리머계 고체 전지는, 통상, 폴리머, 전해질, 첨가제, 가소제, 전해액 등으로 이루어지는 폴리머 전해질을 구비한 것이며, 누액의 위험성이 없기 때문에 높은 안전성을 갖는다는 장점이 있다.

[0025] 상기 폴리머 전해질에 사용되는 폴리머로서, 불소 함유 폴리머의 개발도 행해져 왔다. 불소 함유 폴리머는, 내산화성, 난연성 등이 우수한 성분이기 때문에, 발화되기 어렵고, 롤 투 롤 방식을 적용할 수 있는 등의 이점을 갖는다. 본 개시는, 불소 함유 폴리머로서의 성능을 갖고, 또한, 안전성이 우수한 복합체를 개발하는 것을 목적으로 한 것이다.

[0026] 본 개시의 복합체는, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 단위 및 비닐리덴플루오라이드(VdF) 단위를 합계로 1 내지 99몰% 함유하는 불소 함유 공중합체를 함유하고, 휘발 성분량을 0.1질량% 이하로 함으로써, 우수한 내산화성, 난연성을 겸비하는 것이다. 특허문헌 2에 기재가 있는 지금까지의 폴리머계 고체 전지의 전해질은, 휘발성이 있는 유기 용매를 팽윤시키기 때문에, 많은 휘발 성분을 포함하여, 안전성에 문제가 있었다.

[0027] 이하, 본 개시의 복합체에 대하여, 상세하게 설명한다.

[0028] 본 개시의 복합체는, 불소 함유 공중합체 및 알칼리 금속염을 포함하는 복합체이다.

[0029] 상기 불소 함유 공중합체는, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 단위 및 비닐리덴플루오라이드(VdF) 단위를 함유하고, 상기 TFE 단위와 상기 VdF 단위의 합계 함유량이 1 내지 99몰%이다. 상기 합계 함유량은, 10몰% 이상인 것이 바람직하고, 20몰% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0030] 불소 함유 공중합체의 VdF 단위의 함유량은, 전체 단량체 단위에 대하여, 바람직하게는 60.0몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 65.0몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 70.0몰% 이상이고, 특히 바람직하게는 75.0몰% 이상이며, 바람직하게는 95.0몰% 이하이고, 가장 바람직하게는 90.0몰% 이하이다.

[0031] 불소 함유 공중합체의 TFE 단위의 함유량은, 전체 단량체 단위에 대하여, 바람직하게는 5.0몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 8.0몰% 이상이며, 특히 바람직하게는 10.0몰% 이상이고, 바람직하게는 40.0몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 38.0몰% 이하이고, 특히 바람직하게는 35.0몰% 이하이다.

[0032] 본 개시에 있어서, 불소 함유 공중합체의 조성은, 예를 들어 ^{19}F-NMR 측정에 의해 측정할 수 있다.

[0033] 상기 불소 함유 공중합체에 있어서, VdF 단위와 TFE 단위의 몰비(VdF 단위/TFE 단위)가 60/40 내지 90/10인 것이 바람직하다. 몰비를 상기 범위 내로 함으로써, 성막 가공이 용이한 불소 함유 공중합체로 할 수 있다.

[0034] 상기 불소 함유 공중합체는, 다른 불소화 단량체 단위를 더 함유해도 된다. 불소화 단량체(단, 상술한 TFE, VdF를 제외함)로서는, 불화비닐, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 플루오로알킬비닐에테르, 헥사플루오로프로필렌(HFP), (퍼플루오로알킬)에틸렌, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, CTFE 및 HFP로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하고, HFP가 특히 바람직하다.

[0035] 이들 불소화 단량체 단위는, 극성기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 된다.

[0036] 또한, 상기 불소 함유 공중합체는, 비불소화 단량체 단위를 더 함유해도 된다.

[0037] 불소 함유 공중합체에 있어서의 VdF 단위와 TFE 단위의 몰비(VdF 단위/TFE 단위)는, 60/40 내지 95/5인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60/40 내지 90/10이며, 더욱 바람직하게는 63/37 내지 88/12이고, 특히 바람직하게는 70/30 내지 88/12이며, 가장 바람직하게는 75/25 내지 88/12이다.

[0038] 불소 함유 공중합체의 질량 평균 분자량(폴리스티렌 환산)은, 바람직하게는 10000 내지 7200000이고, 보다 바람직하게는 20000 내지 6600000이다. 상기 질량 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 용매로서 디메틸포름아미드를 사용하여 50℃에서 측정할 수 있다.

[0039] 불소 함유 공중합체의 수 평균 분자량(폴리스티렌 환산)은, 바람직하게는 10000 내지 1200000이며, 보다 바람직하게는 40000 내지 1100000이다. 상기 수 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 용매로서 디메틸포름아미드를 사용하여 50℃에서 측정할 수 있다.

[0040] 불소 함유 공중합체의 융점은, 바람직하게는 100 내지 240℃이다. 상기 융점은, 시차 주사 열량 측정(DSC) 장치를 사용하여, 10℃/분의 속도로 승온하였을 때의 융해열 곡선에 있어서의 극댓값에 대한 온도로서 구할 수 있다.

[0041] 상기 불소 함유 공중합체로서는, 1종을 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다. 특히, 분자 구조가 다른 2종류의 공중합체를 병용하는 형태여도 된다. 상기 분자 구조가 다른 2종류의 공중합체를 병용하는 형태로서는, 분자 구조가 다른 공중합체(I)를 2종류 사용하는 형태, 분자 구조가 다른 공중합체(II)를 2종류 사용하는 형태, 1종류의 공중합체(I)와 1종류의 공중합체(II)를 병용하는 형태 등을 들 수 있다.

[0042] (알칼리 금속염)

[0043] 본 개시의 복합체는, 알칼리 금속염을 함유하는 것이다.

[0044] 알칼리 금속염은 MX로 나타낼 수 있고, M은 알칼리 금속, X는 쌍의 음이온이 되는 물질이다. 상기 알칼리 금속염은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합물의 형태로 사용해도 된다.

[0045] 상기 알칼리 금속염으로서는, 리튬염(즉, LiX로 표시되는 화합물)인 것이 특히 바람직하다.

[0046] 상기 리튬염으로서 임의의 것을 사용할 수 있고, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다. 예를 들어, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAlF_4$, $LiSbF_6$, $LiTaF_6$, $LiWF_7$, $LiAsF_6$, $LiAlCl_4$, LiI, LiBr, LiCl, $LiB_{10}Cl_{10}$, Li_2SiF_6, Li_2PFO_3, $LiPO_2F_2$ 등의 무기 리튬염;

[0047] $LiWOF_5$ 등의 텅스텐산리튬류;

[0048] HCO_2Li, CH_3CO_2Li, CH_2FCO_2Li, CHF_2CO_2Li, CF_3CO_2Li, $CF_3CH_2CO_2Li$, $CF_3CF_2CO_2Li$, $CF_3CF_2CF_2CO_2Li$, $CF_3CF_2CF_2CF_2CO_2Li$ 등의 카르복실산리튬염류;

[0049] FSO_3Li, CH_3SO_3Li, CH_2FSO_3Li, CHF_2SO_3Li, CF_3SO_3Li, $CF_3CF_2SO_3Li$, $CF_3CF_2CF_2SO_3Li$, $CF_3CF_2CF_2CF_2SO_3Li$, 리튬메틸술페이트, 리튬에틸술페이트($C_2H_5OSO_3Li$), 리튬2,2,2-트리플루오로에틸술페이트 등의 S=O기를 갖는 리튬염류;

[0050] LiTFSI, LiFSI, $LiN(FCO)_2$, $LiN(FCO)(FSO_2)$, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(FSO_2)(CF_3SO_2)$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, 리튬 비스퍼플루오로에탄술포닐이미드, 리튬 환상1,2-퍼플루오로에탄디술포닐이미드, 리튬 환상1,3-퍼플루오로프로판디술포닐이미드, 리튬 환상1,2-에탄디술포닐이미드, 리튬 환상1,3-프로판디술포닐이미드, 리튬 환상1,4-퍼플루

오로부탄디술포닐이미드, $LiN(CF_3SO_2)(FSO_2)$, $LiN(CF_3SO_2)(C_3F_7SO_2)$, $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$, $LiN(POF_2)_2$ 등의 리튬이미드염류;

[0051] $LiC(FSO_2)_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ 등의 리튬메티드염류;

[0052] 기타, 식: $LiPF_a(C_nF_{2n+1})_{6-a}$(식 중, a는 0 내지 5의 정수이며, n은 1 내지 6의 정수임)로 표시되는 염(예를 들어 $LiPF_3(C_2F_5)_3$, $LiPF_3(CF_3)_3$, $LiPF_3(iso\text{-}C_3F_7)_3$, $LiPF_5(iso\text{-}C_3F_7)$, $LiPF_4(CF_3)_2$, $LiPF_4(C_2F_5)_2$), $LiPF_4(CF_3SO_2)_2$, $LiPF_4(C_2F_5SO_2)_2$, $LiBF_3CF_3$, $LiBF_3C_2F_5$, $LiBF_3C_3F_7$, $LiBF_2(CF_3)_2$, $LiBF_2(C_2F_5)_2$, $LiBF_2(CF_3SO_2)_2$, $LiBF_2(C_2F_5SO_2)_2$ 등의 불소 함유 유기 리튬염류, LiBOB, LiTDI, LiSCN, $LiB(CN)_4$, $LiB(C_6H_5)_4$, $Li_2(C_2O_4)$, $LiP(C_2O_4)_3$, $Li_2B_{12}F_bH_{12-b}$(b는 0 내지 3의 정수) 등을 들 수 있다.

[0053] 그 중에서도, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiTaF_6$, $LiPO_2F_2$, FSO_3Li, CF_3SO_3Li, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(FSO_2)(CF_3SO_2)$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, 리튬 환상1,2-퍼플루오로에탄디술포닐이미드, 리튬 환상1,3-퍼플루오로프로판디술포닐이미드, $LiC(FSO_2)_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiC(C_2F_5SO_2)_3$, $LiBF_3CF_3$, $LiBF_3C_2F_5$, $LiPF_3(CF_3)_3$, $LiPF_3(C_2F_5)_3$, LiTFSI, LiFSI, LiBOB, LiTDI 등이 출력 특성이나 하이 레이트 충방전 특성, 고온 보존 특성, 사이클 특성 등을 향상시키는 효과가 있는 점에서 특히 바람직하고, $LiPF_6$, $LiBF_4$, LiTFSI, LiFSI, $LiPO_2F_2$ 및 LiBOB로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 리튬염이 가장 바람직하다.

[0054] 이들 전해질염은 단독으로 사용해도, 2종 이상을 병용해도 된다. 2종 이상을 병용하는 경우의 바람직한 일례는, $LiPF_6$와 $LiBF_4$의 병용이며, 고온 보존 특성, 부하 특성이나 사이클 특성을 향상시키는 효과가 있다.

[0055] 본 개시의 복합체에 있어서, 상기 알칼리 금속염의 배합량은, 불소 함유 공중합체에 대하여 0.1질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0질량% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 90질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80질량% 이하, 더욱 바람직하게는 70질량% 이하이다.

[0056] 또한, 다른 일례는, 무기 리튬염과 유기 리튬염의 병용이며, 이 양자의 병용은, 고온 보존에 의한 열화를 억제하는 효과가 있다. 유기 리튬염으로서는, CF_3SO_3Li, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(FSO_2)(CF_3SO_2)$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, 리튬 환상1,2-퍼플루오로에탄디술포닐이미드, 리튬 환상1,3-퍼플루오로프로판디술포닐이미드, $LiC(FSO_2)_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiC(C_2F_5SO_2)_3$, $LiBF_3CF_3$, $LiBF_3C_2F_5$, $LiPF_3(CF_3)_3$, $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 등인 것이 바람직하다. 이 경우에는, 복합체 전체 100질량%에 대한 유기 리튬염의 비율은, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 특히 바람직하게는 0.5질량% 이상이고, 또한, 바람직하게는 30질량% 이하, 특히 바람직하게는 20질량% 이하이다.

[0057] 복합체 중의 이들 알칼리 금속염의 농도는, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 한 특별히 제한되지는 않는다. 복합체의 전기 전도율을 양호한 범위로 하여, 양호한 전지 성능을 확보하는 점에서, 복합체 중의 리튬의 총 몰농도는, 바람직하게는 0.3mol/L 이상, 보다 바람직하게는 0.4mol/L 이상, 더욱 바람직하게는 0.5mol/L 이상이며, 또한 바람직하게는 5.0mol/L 이하, 보다 바람직하게는 4.5mol/L 이하, 더욱 바람직하게는 4.0mol/L 이하이다.

[0058] 리튬의 총 몰농도가 너무 낮으면, 복합체의 전기 전도율이 불충분한 경우가 있고, 한편, 농도가 너무 높으면, 점도 상승 때문에 전기 전도도가 저하되는 경우가 있어, 전지 성능이 저하되는 경우가 있다.

[0059] (이온 액체)

[0060] 본 개시의 복합체는, 또한 이온 액체를 포함하는 것이어도 된다.

[0061] 상기 「이온 액체」란, 유기 양이온과 음이온을 조합한 이온으로 이루어지는 액체이다. 이온 액체를 포함함으로써, 이온 전도도를 높일 수 있다. 또한, 증기압이 거의 없고, 불연성인 것도 바람직한 특징이다.

[0062] 유기 양이온으로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 디알킬이미다졸륨 양이온, 트리알킬이미다졸륨 양이온 등의 이미다졸륨 이온; 테트라알킬암모늄 이온; 알킬피리디늄 이온; 디알킬피리디늄 이온; 및 디알킬피페리디늄 이온을 들 수 있다.

[0063] 이들 유기 양이온의 카운터가 되는 음이온으로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 PF_6 음이온, $PF_3(C_2F_5)_3$ 음이온, $PF_3(CF_3)_3$ 음이온, BF_4 음이온, $BF_2(CF_3)_2$ 음이온, $BF_3(CF_3)$ 음이온, 비스옥살라토붕산 음이온,

$P(C_2O_4)F_2$ 음이온, Tf(트리플루오로메탄술포닐) 음이온, Nf(노나플루오로부탄술포닐) 음이온, 비스(플루오로술포닐)이미드 음이온, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(TFSI) 음이온, 비스(펜타플루오로에탄술포닐)이미드 음이온, 디시아노아민 음이온, 할로겐화물 음이온을 사용할 수 있다.

[0064] 상기 이온 액체로서는, 유기 양이온으로서 1-부틸-3-메틸이미다졸륨(BMI) 양이온, 또는, N-메틸-N-부틸-피롤리듐(Pyr14) 양이온, 음이온으로서 BF_4 음이온, 비스(플루오로술포닐)이미드(FSI) 음이온, 또는, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(TFSI) 음이온을 조합한 것으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0065] 그 중에서도, TFSI가 특히 바람직하다.

[0066] 상기 이온 액체의 함유량은, 불소 함유 공중합체에 대하여, 1.0 내지 500질량%인 것이 바람직하다. 상기 하한은, 10질량%가 보다 바람직하고, 상기 상한은, 300질량%가 보다 바람직하다.

[0067] (그 밖의 첨가제)

[0068] 그 밖의 첨가제로서, 도전성의 향상을 위해 TiO_2, Al_2O_3 등의 금속 필러를 첨가해도 된다. 상기 첨가제의 함유량은, 불소 함유 공중합체에 대하여, 0.1 내지 10질량%인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 0.2 내지 5질량%이다.

[0069] 본 개시의 복합체는, 휘발 성분이 복합체 전체에 대하여 0.1질량% 이하이다. 이와 같은 매우 휘발 성분이 적은 것으로 함으로써, 장기 신뢰성이라는 이점을 갖는 것이다

[0070] 본 개시의 복합체는, 난연성의 것인 것이 바람직하다. 난연성임으로써, 각종 전기 화학 디바이스에 있어서 안전하게 사용할 수 있는 점에서 특히 바람직하다.

[0071] 또한, 「난연성이다」란, 이하에서 상세하게 설명하는 실시예에 있어서의 난연성의 평가에 있어서, 나화(裸火)로부터의 불의 옮겨붙음이 없었다라는 평가 결과가 얻어지는 것을 의미한다.

[0072] 휘발 성분량을 0.1질량% 이하로 함으로써, 높은 이온 전도성과, 우수한 내산화성, 난연성, 내열성, 성막성을 겸비하는 것이다. 지금까지의 폴리머계 고체 전지의 전해질로서 사용되어 온 폴리머 조성물은, 휘발 성분량이 10질량% 정도로 본 개시의 복합체보다도 많은 휘발 성분을 포함하는 것이었다. 이 때문에, 사용 온도 범위가 한정되고, 장기 신뢰성이 떨어지는 등의 단점을 갖는다.

[0073] 상기 복합체의 휘발 성분량을 해당 범위 내로 조절하는 방법으로서는 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어, 박막상으로 얻어진 복합체 필름을 가열 감압하고, 건조시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0074] 또한, 본 개시에 있어서의 휘발 성분량은, 실시예에 있어서 후술하는 방법에 의해 구한 값이다.

[0075] (제조 방법)

[0076] 상기 복합체의 제조 방법으로서는 특별히 한정되지는 않고, 임의의 방법으로 조제할 수 있다. 예를 들어, 상기 불소 함유 공중합체, 알칼리 금속염, 이온 액체, 필요에 따라서 첨가제 등을 용매로 분산하고, 얻어진 분산액을 박막상으로 도포하는 공정에 의해 얻을 수 있다.

[0077] 이와 같은 분산액을 형성하기 위한 용매로서는, 상술한 각 성분을 용해 또는 분산하는 것이 가능한 용매이면, 그 종류에 특별히 제한은 없고, 수계 용매와 유기계 용매 중 어느 쪽을 사용해도 된다. 수계 용매로서는, 예를 들어 물, 알코올과 물의 혼합매 등을 들 수 있다. 유기계 용매로서는, 예를 들어 헥산 등의 지방족 탄화수소류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메틸나프탈렌 등의 방향족 탄화수소류; 퀴놀린, 피리딘 등의 복소환 화합물; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 아세트산메틸, 아크릴산메틸 등의 에스테르류; 디에틸렌트리아민, N,N-디메틸아미노프로필아민 등의 아민류; 디에틸에테르, 프로필렌옥시드, 테트라히드로푸란(THF) 등의 에테르류; N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 헥사메틸포스팔아미드, 디메틸술폭시드 등의 비프로톤성 극성 용매 등을 들 수 있다.

[0078] 또한, 용매를 사용하지 않고 불소 함유 공중합체, 알칼리 금속염, 이온 액체, 필요에 따라서 첨가제 등을 혼련한 후에, 성형함으로써도 제조할 수 있다.

[0079] (전기 화학 디바이스)

[0080] 본 개시의 복합체는, 각종 전기 화학 디바이스의 전해질로서 적합하게 사용할 수 있다. 해당 복합체로 이루어지는 폴리머 전해질을 구비한 전기 화학 디바이스도 본 개시의 하나이다.

[0081] 상기 전기 화학 디바이스로서는 특별히 한정되지는 않고, 종래 공지의 전기 화학 디바이스에 적용할 수 있다. 구체적으로는, 리튬 이온 전지 등의 이차 전지, 리튬 전지 등의 일차 전지, 나트륨 이온 전지, 마그네슘 이온 전지, 라디칼 전지, 태양 전지(특히 색소 증감형 태양 전지), 연료 전지;

[0082] 리튬 이온 캐패시터, 하이브리드 캐패시터, 전기 화학 캐패시터, 전기 이중층 캐패시터 등의 캐패시터; 실린더, 요동 모터, 모터 등의 액추에이터;

[0083] 알루미늄 전해 콘덴서, 탄탈 전해 콘덴서 등의 각종 콘덴서;

[0084] 일렉트로믹 소자, 전기 화학 스위칭 소자, 각종 전기 화학 센서 등을 들 수 있다.

[0085] 그 중에서도, 고용량이며 출력이 크기 때문에, 다량의 금속 이온의 이동에 의한 체적 변화가 큰 것이 되는 이차 전지에도 적합하게 사용할 수 있다.

[0086] (2차 고체 전지)

[0087] 본 개시는, 상술한 본 개시의 복합체를 폴리머 전해질로서 구비하는 2차 고체 전지이기도 하다.

[0088] 본 개시의 2차 고체 전지는, 정극 또는 부극 활물질, 결착제 및 집전체로 이루어지는 정극 및 부극, 그리고, 당해 정극 및 당해 부극 사이에 개재되는 상기 복합체로 이루어지는 폴리머 전해질층을 구비하는 폴리머계 고체 전지이다. 이와 같은 2차 고체 전지로서는 리튬 이온 전지인 것이 바람직하다.

[0089] 상기 정극 활물질 및 부극 활물질로서는 특별히 한정되지는 않고, 납 전지, 니켈 카드뮴 전지, 니켈 수소 전지, 리튬 이온 전지, 알칼리 금속 황 전지 등의 이차 전지, 전기 이중층 캐패시터 등의 공지의 전기 화학 디바이스에 사용되고 있는 것을 들 수 있다.

[0090] (정극)

[0091] 상기 정극 활물질로서는 특별히 한정되지는 않고, 공지의 전기 화학 디바이스에 사용되는 것을 들 수 있다. 리튬 이온 이차 전지의 정극 활물질에 대하여 구체적으로 설명하면, 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 것이면 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 리튬 함유 전이 금속 복합 산화물, 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물, 황계 재료, 도전성 고분자 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 정극 활물질로서는, 리튬 함유 전이 금속 복합 산화물, 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물이 바람직하고, 특히 고전압을 만들어 내는 리튬 함유 전이 금속 복합 산화물이 바람직하다.

[0092] 리튬 함유 전이 금속 복합 산화물의 전이 금속으로서는 V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등이 바람직하고, 리튬 전이 금속 복합 산화물의 구체예로서는, $LiCoO_2$ 등의 리튬·코발트 복합 산화물, $LiNiO_2$ 등의 리튬·니켈 복합 산화물, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, Li_2MnO_3 등의 리튬·망간 복합 산화물, 이들 리튬 전이 금속 복합 산화물의 주체가 되는 전이 금속 원자의 일부를 Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Si 등의 다른 금속으로 치환한 것 등을 들 수 있다. 상기 치환한 것으로서는, 리튬·니켈·망간 복합 산화물, 리튬·니켈·코발트·알루미늄 복합 산화물, 리튬·니켈·코발트·망간 복합 산화물, 리튬·망간·알루미늄 복합 산화물, 리튬·티타늄 복합 산화물 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$, $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$, $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$, $LiMn_{1.8}Al_{0.2}O_4$, $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$, $Li_4Ti_5O_{12}$, $LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$ 등을 들 수 있다.

[0093] 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물의 전이 금속으로서는, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등이 바람직하고, 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물의 구체예로서는, 예를 들어 $LiFePO_4$, $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, $LiFeP_2O_7$ 등의 인산철류, $LiCoPO_4$ 등의 인산코발트류, 이들 리튬 전이 금속 인산 화합물의 주체가 되는 전이 금속 원자의 일부를 Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Nb, Si 등의 다른 금속으로 치환한 것 등을 들 수 있다.

[0094] 특히, 고전압, 고에너지 밀도, 혹은, 충방전 사이클 특성 등의 관점에서, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$, $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$, $LiFePO_4$가 바람직하다.

[0095] 상기 황계 재료로서는, 황 원자를 포함하는 재료를 예시할 수 있고, 단체 황, 금속 황화물 및 유기 황 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 단체 황이 보다 바람직하다. 상기 금속 황화물은 금속

다황화물이어도 된다. 상기 유기 황 화합물은, 유기 다황화물이어도 된다.

[0096] 상기 금속 황화물로서는, LiS_x(0<x≤8)로 표시되는 화합물; Li_2S_x(0<x≤8)로 표시되는 화합물; TiS_2나 MoS_2 등의 이차원 층상 구조를 갖는 화합물; 일반식 $Me_xMo_6S_8$(Me는 Pb, Ag, Cu를 비롯한 각종 전이 금속)로 표시되는 강고한 삼차원 골격 구조를 갖는 쉐브렐 화합물 등을 들 수 있다.

[0097] 상기 유기 황 화합물로서는, 카본술피드 화합물 등을 들 수 있다.

[0098] 상기 유기 황 화합물은, 카본 등의 세공을 갖는 재료에 탄지시켜, 탄소 복합 재료로서 사용하는 경우가 있다. 탄소 복합 재료 중에 포함되는 황의 함유량으로서는, 사이클 성능이 한층 더 우수하고, 과전압이 더욱 저하되는 점에서, 상기 탄소 복합 재료에 대하여, 10 내지 99질량%가 바람직하고, 20질량% 이상이 보다 바람직하고, 30질량% 이상이 더욱 바람직하고, 40질량% 이상이 특히 바람직하고, 또한, 85질량% 이하가 바람직하다.

[0099] 상기 정극 활물질이 상기 황 단체인 경우, 상기 정극 활물질에 포함되는 황의 함유량은, 상기 황 단체의 함유량과 동등하다.

[0100] 도전성 고분자로서는, p-도핑형 도전성 고분자나 n-도핑형 도전성 고분자를 들 수 있다. 도전성 고분자로서는, 폴리아세틸렌계, 폴리페닐렌계, 복소환 폴리머, 이온성 폴리머, 래더 및 네트워크상 폴리머 등을 들 수 있다.

[0101] 또한, 본 개시에 있어서, 정극 활물질은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 다른 조성 또는 다른 분체 물성의 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0102] 상기 정극은, 또한, 결착제, 증점제, 도전 보조제 등을 포함하는 것이 바람직하다.

[0103] 상기 결착제로서는, 전극 제조 시에 사용하는 용매나 전해액에 대하여 안전한 재료이면, 임의의 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, SBR(스티렌·부타디엔 고무), 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리이미드, 방향족 폴리아미드, 셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, NBR(아크릴로니트릴-부타디엔 고무), 불소 고무, 에틸렌-프로필렌고무, 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물, EPDM(에틸렌·프로필렌·디엔 3원 공중합체), 스티렌·에틸렌·부타디엔·에틸렌 공중합체, 스티렌·이소프렌·스티렌 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물, 신디오택틱-1,2-폴리부타디엔, 폴리아세트산비닐, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 프로필렌·α-올레핀 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드, 비닐리덴플루오라이드·테트라플루오로에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체, 알칼리 금속 이온(특히 리튬 이온)의 이온 전도성을 갖는 고분자 조성물 등을 들 수 있다. 또한, 이들 물질은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0104] 상기 결착제의 함유량은, 정극 활물질층 중의 결착제의 비율로서, 통상 0.1질량% 이상, 바람직하게는 1질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.5질량% 이상이며, 또한, 통상 80질량% 이하, 바람직하게는 60질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40질량% 이하, 가장 바람직하게는 10질량% 이하이다. 결착제의 비율이 너무 낮으면, 정극 활물질을 충분히 유지할 수 없어 정극의 기계적 강도가 부족하고, 사이클 특성 등의 전지 성능을 악화시켜 버리는 경우가 있다. 한편, 너무 높으면, 전지 용량이나 도전성의 저하로 이어지는 경우가 있다.

[0105] 상기 증점제로서는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시메틸 셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화 스타치, 인산화 스타치, 카제인 및 이들의 염 등을 들 수 있다. 1종을 단독으로 사용해도, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0106] 정극 활물질에 대한 증점제의 비율은, 통상 0.1질량% 이상, 바람직하게는 0.2질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3질량% 이상이며, 또한, 통상 5질량% 이하, 바람직하게는 3질량% 이하, 보다 바람직하게는 2질량% 이하의 범위이다. 이 범위를 하회하면, 현저하게 도포성이 저하되는 경우가 있다. 상회하면, 정극 활물질층에 차지하는 활물질의 비율이 저하되어, 전지의 용량이 저하되는 문제나 정극 활물질간의 저항이 증대되는 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0107] 도전 보조제로서는, 전해질의 도전성을 향상시킬 수 있으면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등의 카본 블랙; 다층 카본 나노튜브, 단층 카본 나노튜브, 카본 나노파이버, 그래핀 및 기상 성장 탄소 섬유(VGCF) 등의 탄소 섬유; SUS 분말, 알루미늄 분말 등의 금속 분말; 등을 들 수 있다.

[0108] (부극)

[0109] 부극은, 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층과, 집전체로 구성된다. 상기 부극 활물질로서는 특별히 한정되지는 않고, 공지의 전기 화학 디바이스에 사용되는 것을 들 수 있다. 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질에 대하여 구체적으로 설명하면, 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 것이면, 특별히 제한은 없다. 구체예로서는, 탄소질 재료, 합금계 재료, 리튬 함유 금속 복합 산화물 재료, 도전성 고분자 등을 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 임의로 조합하여 병용해도 된다.

[0110] 리튬을 흡장·방출 가능한 탄소질 재료로서는, 다양한 원료로부터 얻은 이흑연성 피치의 고온 처리에 의해 제조된 인조 흑연 혹은 정제 천연 흑연, 또는, 이들 흑연에 피치 그 밖의 유기물로 표면 처리를 실시한 후 탄화하여 얻어지는 것이 바람직하고, 천연 흑연, 인조 흑연, 인조 탄소질 물질 그리고 인조 흑연질 물질을 400 내지 3200℃의 범위에서 1회 이상 열처리한 탄소질 재료, 부극 활물질층이 적어도 2종류 이상의 다른 결정성을 갖는 탄소질로 이루어지고, 또한/또는 그 다른 결정성의 탄소질이 접하는 계면을 갖고 있는 탄소질 재료, 부극 활물질층이 적어도 2종 이상의 다른 배향성의 탄소질이 접하는 계면을 갖고 있는 탄소질 재료로부터 선택되는 것이, 초기 불가역 용량, 고전류 밀도 충방전 특성의 밸런스가 좋아 보다 바람직하다. 또한, 이들 탄소 재료는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0111] 상기 인조 탄소질 물질 그리고 인조 흑연질 물질을 400 내지 3200℃의 범위에서 1회 이상 열처리한 탄소질 재료로서는, 카본 나노튜브, 그래핀, 석탄계 코크스, 석유계 코크스, 석탄계 피치, 석유계 피치 및 이들 피치를 산화 처리한 것, 니들 코크스, 피치 코크스 및 이들을 일부 흑연화한 탄소제, 퍼니스 블랙, 아세틸렌 블랙, 피치계 탄소 섬유 등의 유기물의 열 분해물, 탄화 가능한 유기물 및 이들의 탄화물, 또는 탄화 가능한 유기물을 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 퀴놀린, n-헥산 등의 저분자 유기 용제에 용해시킨 용액 및 이들의 탄화물 등을 들 수 있다.

[0112] 상기 부극 활물질로서 사용되는 금속 재료(단, 리튬티타늄 복합 산화물을 제외함)로서는, 리튬을 흡장·방출 가능하면, 리튬 단체, 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 합금, 또는 그것들의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 황화물 혹은 인화물 등의 화합물 중 어느 것이어도 되고, 특별히 제한되지는 않는다. 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 합금으로서는, 13족 및 14족의 금속·반금속 원소를 포함하는 재료인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 알루미늄, 규소 및 주석(이하, 「특정 금속 원소」로 약기)의 단체 금속 및 이들 원자를 포함하는 합금 또는 화합물이다. 이들은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0113] 특정 금속 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 원자를 갖는 부극 활물질로서는, 어느 1종의 특정 금속 원소의 금속 단체, 2종 이상의 특정 금속 원소로 이루어지는 합금, 1종 또는 2종 이상의 특정 금속 원소와 그 밖의 1종 또는 2종 이상의 금속 원소로 이루어지는 합금, 그리고, 1종 또는 2종 이상의 특정 금속 원소를 함유하는 화합물 및 그 화합물의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 황화물 혹은 인 화물 등의 복합 화합물을 들 수 있다. 부극 활물질로서 이들 금속 단체, 합금 또는 금속 화합물을 사용함으로써 전지의 고용량화가 가능하다.

[0114] Li와 합금화 가능한 금속 입자는, 종래 공지의 어느 것도 사용 가능하지만, 용량과 사이클 수명의 점에서, 금속 입자는, 예를 들어 Fe, Co, Sb, Bi, Pb, Ni, Ag, Si, Sn, Al, Zr, Cr, P, S, V, Mn, Nb, Mo, Cu, Zn, Ge, In, Ti 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 또는 그 화합물인 것이 바람직하다. 또한, 2종 이상의 금속으로 이루어지는 합금을 사용해도 되고, 금속 입자가, 2종 이상의 금속 원소에 의해 형성된 합금 입자여도 된다. 이들 중에서도, Si, Sn, As, Sb, Al, Zn 및 W 로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 또는 그 금속 화합물이 바람직하다.

[0115] 금속 화합물로서, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물 등을 들 수 있다. 또한, 2종 이상의 금속으로 이루어지는 합금을 사용해도 된다.

[0116] 또한, 이들 복합 화합물이, 금속 단체, 합금 또는 비금속 원소 등의 수종의 원소와 복잡하게 결합한 화합물도 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 규소나 주석에서는, 이들 원소와 부극으로서 작동하지 않는 금속의 합금을 사용할 수 있다. 예를 들어, 주석의 경우, 주석과 규소 이외이며 부극으로서 작용하는 금속과, 또한 부극으로서 동작하지 않는 금속과, 비금속 원소의 조합으로 5 내지 6종의 원소를 포함하는 복잡한 화합물도 사용할 수 있다.

[0117] Li와 합금 가능한 금속 입자 중에서도, Si 또는 Si 금속 화합물이 바람직하다. Si 금속 화합물은, Si 금속 산화물인 것이 바람직하다. Si 또는 Si 금속 화합물은, 고용량화의 점에서, 바람직하다. 본 명세서에서는, Si 또는 Si 금속 화합물을 총칭하여 Si 화합물이라 칭한다. Si 화합물로서는, 구체적으로는, SiOx, SiNx, SiCx, SiZxOy(Z=C, N) 등을 들 수 있다. Si 화합물은, 바람직하게는 Si 금속 산화물이며, Si 금속 산화물은, 일반식

으로 나타내면 SiOx이다. 이 일반식 SiOx는, 이산화 Si(SiO_2)와 금속 Si(Si)를 원료로 하여 얻어지지만, 그 x의 값은 통상 0≤x<2이다. SiOx는, 흑연과 비교하여 이론 용량이 크고, 또한 비정질 Si 혹은 나노 사이즈의 Si 결정은, 리튬 이온 등의 알칼리 이온의 출입이 쉬워, 고용량을 얻는 것이 가능해진다.

[0118] Si 금속 산화물은, 구체적으로는, SiOx로 표시되는 것이며, x는 0≤x<2이고, 보다 바람직하게는, 0.2 이상, 1.8 이하, 더욱 바람직하게는, 0.4 이상, 1.6 이하, 특히 바람직하게는, 0.6 이상, 1, 4 이하이고, X=0이 특히 바람직하다. 이 범위이면, 고용량임과 동시에, Li와 산소의 결합에 의한 불가역 용량을 저감시키는 것이 가능해진다.

[0119] 또한, Si 또는 Sn을 제1 구성 원소로 하고, 그것에 더하여 제2, 제3 구성 원소를 포함하는 복합 재료를 들 수 있다. 제2 구성 원소는, 예를 들어 코발트, 철, 마그네슘, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 니켈, 구리, 아연, 갈륨 및 지르코늄 중 적어도 1종이다. 제3 구성 원소는, 예를 들어 붕소, 탄소, 알루미늄 및 인 중 적어도 1종이다.

[0120] 부극 활물질로서 사용되는 리튬 함유 금속 복합 산화물 재료로서는, 리튬을 흡장·방출 가능하면, 특별히 제한되지는 않지만, 고전류 밀도 충방전 특성의 점에서 티타늄 및 리튬을 함유하는 재료가 바람직하고, 보다 바람직하게는 티타늄을 포함하는 리튬 함유 복합 금속 산화물 재료가 바람직하고, 또한 리튬과 티타늄의 복합 산화물(이하, 「리튬티타늄 복합 산화물」로 약기)이 바람직하다. 즉, 스피넬 구조를 갖는 리튬티타늄 복합 산화물을, 전지용 부극 활물질에 함유시켜 사용하면, 출력 저항이 크게 저감되므로 특히 바람직하다.

[0121] 상기 리튬티타늄 복합 산화물로서는, 일반식:

[0122] $Li_xTi_yM_zO_4$

[0123] [식 중, M은, Na, K, Co, Al, Fe, Ti, Mg, Cr, Ga, Cu, Zn 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타냄]

[0124] 로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0125] 상기 조성 중에서도,

[0126] (i) 1.2≤x≤1.4, 1.5≤y≤1.7, z=0

[0127] (ii) 0.9≤x≤1.1, 1.9≤y≤2.1, z=0

[0128] (iii) 0.7≤x≤0.9, 2.1≤y≤2.3, z=0

[0129] 의 구조가, 전지 성능의 밸런스가 양호하기 때문에 특히 바람직하다.

[0130] 상기 화합물의 특히 바람직한 대표적인 조성은, (i)에서는 $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$, (ii)에서는 $Li_1Ti_2O_4$, (iii)에서는 $Li_{4/5}Ti_{11/5}O_4$이다. 또한, Z≠0의 구조에 대해서는, 예를 들어 $Li_{4/3}Ti_{4/3}Al_{1/3}O_4$를 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0131] 상기 부극은, 또한, 결착제, 증점제, 도전 보조제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0132] 상기 결착제로서는, 상술한, 정극에 사용할 수 있는 결착제와 마찬가지의 것을 들 수 있다. 부극 활물질에 대한 결착제의 비율은, 0.1질량% 이상이 바람직하고, 0.5질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.6질량% 이상이 특히 바람직하고, 또한, 20질량% 이하가 바람직하고, 15질량% 이하가 보다 바람직하고, 10질량% 이하가 더욱 바람직하고, 8질량% 이하가 특히 바람직하다. 부극 활물질에 대한 결착제의 비율이, 상기 범위를 상회하면, 결착제량이 전지 용량에 기여하지 않는 결착제 비율이 증가되어, 전지 용량의 저하를 초래하는 경우가 있다. 또한, 상기 범위를 하회하면, 부극 전극의 강도 저하를 초래하는 경우가 있다.

[0133] 특히, SBR로 대표되는 고무상 고분자를 주요 성분에 함유하는 경우에는, 부극 활물질에 대한 결착제의 비율은, 통상 0.1질량% 이상이며, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 0.6질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또한, 통상 5질량% 이하이며, 3질량% 이하가 바람직하고, 2질량% 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 폴리비닐리덴플루오라이드로 대표되는 불소계 고분자를 주요 성분에 함유하는 경우에는 부극 활물질에 대한 비율은, 통상 1질량% 이상이며, 2질량% 이상이 바람직하고, 3질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또한, 통상 15질량% 이하이며, 10질량% 이하가 바람직하고, 8질량% 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 폴리아크릴산으로 대표되는 비불소계 고분자를 주요 성분에 함유하는 경우에는 부극 활물질에 대한 비율은, 통상 0.1질량% 이상이며, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 0.6질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또한, 통상 5질량% 이하이며, 3질량% 이하가 바람직하고, 2

질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0134] 상기 증점제로서는, 상술한, 정극에 사용할 수 있는 증점제와 마찬가지의 것을 들 수 있다. 부극 활물질에 대한 증점제의 비율은, 통상 0.1질량% 이상이며, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 0.6질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또한, 통상 5질량% 이하이며, 3질량% 이하가 바람직하고, 2질량% 이하가 더욱 바람직하다. 부극 활물질에 대한 증점제의 비율이, 상기 범위를 하회하면, 현저하게 도포성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 상기 범위를 상회하면, 부극 활물질층에 차지하는 부극 활물질의 비율이 저하되어, 전지의 용량이 저하되는 문제나 부극 활물질간의 저항이 증대되는 경우가 있다.

[0135] 도전 보조제로서는, 전해질의 도전성을 향상시킬 수 있으면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 상술한, 정극에 사용할 수 있는 증점제와 마찬가지의 것을 들 수 있다.

[0136] 상기 집전체(정극 집전체 및 부극 집전체)로서는, 예를 들어 철, 스테인리스강, 구리, 알루미늄, 니켈, 티타늄 등의 금속박 혹은 금속망 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 정극 집전체로서는, 알루미늄박 등이 바람직하고, 부극 집전체로서는 구리박 등이 바람직하다.

[0137] (2차 고체 전지의 제조 방법)

[0138] 본 개시의 2차 고체 전지의 제조 방법으로서는 특별히 한정되지는 않고, 종래 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 전극의 제조 방법으로서는, 예를 들어, 결착제를 분산매에 용해 또는 분산시킨 용액 또는 분산액에 상기 전극 활물질을 분산, 혼합시켜 전극 합제를 조제한다. 얻어진 전극 합제를, 금속박 또는 금속망 등의 집전체에 균일하게 도포, 건조, 필요에 따라서 프레스하여 집전체 상에 얇은 전극 합제층을 형성하여 박막상 전극으로 한다.

[0139] 그 밖에, 예를 들어 결착제와 전극 활물질을 먼저 혼합한 후, 상기 분산매를 첨가하여 합제를 제작해도 된다. 또한, 결착제와 전극 활물질을 가열 용융하고, 압출기로 압출하여 박막의 합제를 제작해 두고, 도전성 접착제나 범용성 유기 용제를 도포한 집전체 상에 접합하여 전극 시트를 제작할 수도 있다. 또한, 미리 예비 성형한 전극 활물질에 결착제의 용액 또는 분산액을 도포해도 된다.

[0140] **실시예**

[0141] 이하, 본 개시를 실시예에 기초하여 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 있어서는 특별히 언급하지 않는 경우에는, 「부」 「%」는 각각 「질량부」 「질량%」를 나타낸다.

[0142] 조제예 1

[0143] 내용적 4L의 교반기 구비 SUS제 중합조에, 유화제 F(CF2)5COONH4가 1질량%로 조제된 순수 1352g을 넣어 밀폐하였다. 진공 질소 치환 후, 조 내를 진공화하고, 연쇄 이동제로서의 에탄을 시린지로 400cc 상당량을 진공 흡인하면서 투입하였다. 그 후, 70℃, 450rpm으로 교반하면서, 조 내에 VDF/TFE/HFP 조성비가 50/38/12몰%인 혼합 가스 모노머를, 0.9MPaG까지 투입하였다. 그 후, APS(과황산암모늄) 137.2mg을 10g의 물에 녹인 수용액을 질소로 압입함으로써 반응을 개시하였다. 반응관의 도중에 액이 남지 않도록, 물 10g을 다시 질소로 반응 개시하였다. 조 내 압력을 유지하도록, VDF/TFE/HFP 조성비가 60/35/5몰%인 혼합 모노머를 추가로 투입하였다. 추가 모노머가 73g으로 된 시점에서 교반을 저속으로 하고, 조 내 가스를 블로우하여, 반응을 종료하였다. 조 내를 냉각하여, 내용물을 용기에 회수하였다. 반응 생성물을 수세, 건조시켜, 불소 함유 공중합체2의 백색 분말 72g을 얻었다.

[0144] 얻어진 불소 함유 공중합체1은 이하의 조성 및 물성을 갖고 있었다.

[0145] VdF/TFE/HFP=60.1/34.8/5.1(몰%)

[0146] 수 평균 분자량: 82300

[0147] 질량 평균 분자량: 165000

[0148] 조제예 2

[0149] 내용적 4L의 오토클레이브에 순수 1.3kg를 투입하고, 충분히 질소 치환을 행한 후, 옥타플루오르시클로부탄 1.3kg을 투입하고, 계 내를 37℃, 교반 속도 580rpm으로 유지하였다. 그 후, TFE/VdF=6/94몰%의 혼합 가스 200g, 아세트산에틸 0.4g을 투입하고, 그 후에 디-n-프로필퍼옥시디카르보네이트의 50질량% 메탄올 용액을 1g 첨가하여 중합을 개시하였다. 중합의 진행과 함께 계 내 압력이 저하되므로, TFE/VdF=19/81몰%의 혼합 가스를 연속

하여 공급하여, 계 내 압력을 1.3MPaG로 유지하였다. 11시간, 교반을 계속하였다. 그리고, 방압하여 대기압으로 되돌린 후, 반응 생성물을 수세, 건조시켜, 불소 함유 공중합체2의 백색 분말 130g을 얻었다.

[0150] 얻어진 불소 함유 중합체2는 이하의 조성 및 물성을 갖고 있었다.

[0151] VdF/TFE=80.0/20.0(몰%)

[0152] 수 평균 분자량: 283000

[0153] 질량 평균 분자량: 795000

[0154] 조제예 3

[0155] 내용적 6L의 오토클레이브에 순수 1.9kg을 투입하고, 충분히 질소 치환을 행한 후, 옥타플루오르시클로부탄 1.8kg을 투입하고, 계 내를 37℃, 교반 속도 580rpm으로 유지하였다. 그 후, TFE/VdF=5/95몰%의 혼합 가스 260g, 아세트산에틸 0.6g를 투입하고, 그 후에 디-n-프로필퍼옥시디카르보네이트의 50질량% 메탄올 용액을 2.8g 첨가하여 중합을 개시하였다. 중합의 진행과 함께 계 내 압력이 저하되므로, TFE/VdF=5/85몰%의 혼합 가스를 연속하여 공급하여, 계 내 압력을 1.3MPaG로 유지하였다. 32시간, 교반을 계속하였다. 그리고, 방압하여 대기압으로 되돌린 후, 반응 생성물을 수세, 건조시켜, 불소 함유 공중합체3의 백색 분말 900g을 얻었다.

[0156] 얻어진 불소 함유 공중합체3은 이하의 조성 및 물성을 갖고 있었다.

[0157] VdF/TFE=83.0/17.0(몰%)

[0158] 수 평균 분자량: 270000

[0159] 질량 평균 분자량: 870000

[0160] 조제예 4

[0161] 조제예 2를 참고로 불소 함유 공중합체4를 조정하였다. 얻어진 불소 함유 공중합체4는 이하의 조성 및 물성을 갖고 있었다.

[0162] VdF/TFE=95.0/5.0(몰%)

[0163] 수 평균 분자량: 272000

[0164] 질량 평균 분자량: 880000

[0165] 조제예 5

[0166] 조제예 2를 참고로 불소 함유 공중합체5를 조정하였다. 얻어진 불소 함유 공중합체5는 이하의 조성 및 물성을 갖고 있었다.

[0167] VdF/TFE=70.0/30.0(몰%)

[0168] 수 평균 분자량: 288000

[0169] 질량 평균 분자량: 830000

[0170] 비교예로서, 와코준야쿠제 폴리에틸렌옥시드를 사용하였다.

[0171] 실시예 1 내지 5, 비교예 1 복합체의 제조

[0172] 얻어진 불소 함유 공중합체1 내지 5 및 비교예 1로서 폴리에틸렌옥시드를 사용하였다. 각각에 대하여, 알칼리 금속염으로서 LiTFSI를 20질량%, 이온 액체로서 BMI-TFSI를 60질량%를 디메틸포름아미드(DMF)에 용해하여 폴리머 전해질 용액1 내지 6을 조제하였다. 애플리케이터를 사용하여 폴리머 전해질 용액을 구리박에 캐스트하고, 건조 후 60㎛ 정도의 두께로 되도록 조정하였다. 캐스트한 폴리머 전해질 용액을, 100℃에서 24시간 감압 건조함으로써, 복합체 필름1 내지 6을 제작하였다.

[0173] (휘발 성분량의 측정)

[0174] 상술한 바와 같이 제작한 복합체 필름을, 또한 100℃에서 48시간 가열 감압하고, 건조 전후의 질량 변화로부터 휘발 성분량을 산출하였다.

[0175] (연소성 시험)

[0176] 제작한 복합체 필름을 라이터의 나화에 3초 노출시키고, 눈으로 보아 불꽃의 옮겨 붙기 쉬움과 연소성을 관찰하였다.

[0177] 불의 옮겨 붙기가 없었던 경우, 난연성이라고 판단하였다.

[0178] (이온 전도도의 측정)

[0179] 본 측정용 샘플로서, 실시예 1 및 2와 마찬가지의 복합체를 사용하였다. 복합체 필름을 Φ13㎜의 사이즈로 펀칭하고, 스테인레스 스틸을 작용 전극 및 상대 전극으로 하여, 2극식 셀을 제작하였다. 제작한 전지는 60℃로 설정한 항온조 내에서 복소 교류 임피던스 측정 장치에 동선을 사용하여 접속하고, 전해질과 전극을 충분히 융합시키기 위해 3시간 방치한 후, 측정하고, 하기 식으로부터 이온 전도도를 산출하였다.

[0180] $\sigma = C/R$ ($C = l/S$)

[0181] 여기에서 l은 시료의 두께, S는 그 면적, R은 저항을 나타낸다.

[0182] 표 3의 결과로부터, 실시예 1 내지 5의 복합체 필름은, 폴리머계 고체 전지의 전해질로서 충분한 이온 전도도를 나타내는 것을 알 수 있었다.

[0183] (내산화성의 평가)

[0184] LSV(Linear Sweep Voltammetry)법에 의해 복합체 필름의 내산화성을 평가하였다. LSV 측정은 프로필렌카르보네이트를 용매로 하여, 3질량%의 LiTFSI를 넣은 용매를 사용하였다. 이 용액에 상기 폴리머(실시예 1 또는 비교예 1)를 1질량% 첨가한 것의 2종의 조정을 행하였다. 측정 용기에 미리 조정한 각 측정 용액을 넣고, 작용극에 백금 전극을, 대향 전극 및 참조극에 리튬 금속을 침지한 것을 LSV 측정용 셀로 하고, OCV(open circuit voltage)로부터 소인 속도 5mV/s로 산화측에 8V(vs. Li^+/Li)까지 전위를 소인시켜 측정하였다. 결과를 도 1에 도시한다. 실시예 1은, 높은 내산화성을 갖는 것이 나타났다.

표 1

[0185]

	조성비
불소 함유 공중합체 1	VDF : TFE : HFP = 60:35:5
불소 함유 공중합체 2	VDF : TFE : HFP = 80:20:0
불소 함유 공중합체 3	VDF : TFE : HFP = 83:17:0
불소 함유 공중합체 4	VDF : TFE : HFP = 95:05:0
불소 함유 공중합체 5	VDF : TFE : HFP = 70:30:0
비교예	폴리에틸렌옥시드

표 2

[0186]

	고체 전해질	난연성	휘발 분량 (질량%)
실시예 1	복합체 필름 1	○	<0.01
실시예 2	복합체 필름 2	○	<0.01
실시예 3	복합체 필름 3	○	<0.01
실시예 4	복합체 필름 4	○	<0.01
실시예 5	복합체 필름 5	○	<0.01
비교예 1	복합체 필름 6	×	<0.01

표 3

[0187]

	고체 전해질	이온 전도도 (S/cm)
실시예 1	복합체 필름 1	3.7×10^{-7}
실시예 2	복합체 필름 2	6.0×10^{-8}
실시예 3	복합체 필름 3	6.4×10^{-8}
실시예 4	복합체 필름 4	9.0×10^{-8}
실시예 5	복합체 필름 5	3.0×10^{-8}

[0188] (리튬 이온 이차 전지의 제작)

[0189] [정극의 제작]

[0190] 정극 활물질로서의 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(NMC) 95질량%와, 도전재로서의 아세틸렌 블랙 3질량%와, 결착제로서의 폴리불화비닐리덴(PVdF) 2질량%를, N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여, 슬러리화하였다. 얻어진 슬러리를, 미리 도전 보조제를 도포한 두께 15㎛의 알루미늄박의 편면에 도포하여, 건조시키고, 프레스기로 롤 프레스한 것을, 잘라내어 정극1로 하였다. 정극 활물질로서 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$(LNMO)를 사용하는 것 이외는 상기와 마찬가지로 하여, 정극2를 제작하였다.

[0191] [부극의 제작]

[0192] 탄소질 재료(그래파이트) 98질량부에, 증점제 및 바인더로서, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 수성 디스퍼전(카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 농도 1질량%) 1질량부 및 스티렌-부타디엔 고무의 수성 디스퍼전(스티렌-부타디엔 고무의 농도 50질량%) 1질량부를 첨가하고, 디스퍼저로 혼합하여 슬러리화하였다. 얻어진 슬러리를 두께 10㎛의 구리박에 도포하여 건조시키고, 프레스기로 압연한 것을, 잘라내어 부극으로 하였다.

[0193] [알루미늄 라미네이트 셀의 제작]

[0194] 상기 정극, 복합체 필름1, 부극을 대향시켜, 롤 프레스기로 압연을 행하여, 밀착성을 높였다.

[0195] 그 후, 펀칭하고, 전극 탭을 설치하고, 밀봉하고 예비 충전 후에 에이징을 행하여, 설계 용량이 1Ah인 리튬 이온 이차 전지1을 제작하였다. 정극2를 사용하는 것 이외는 상기와 마찬가지로 하여, 리튬 이온 이차 전지2를 제작하였다

[0196] [초기 방전 용량의 평가]

[0197] 상기에서 제조한 이차 전지1을, 판 사이에 끼워 가압한 상태에서, 25℃에서, 0.1C에 상당하는 전류로 전지는 4.2V까지 정전류-정전압 충전하였다. 상기에서 제조한 이차 전지2를, 판 사이에 끼워 가압한 상태에서, 25℃에서, 0.1C에 상당하는 전류로 전지는 4.8V까지 정전류-정전압 충전하였다.

[0198] (못 관통 시험)

[0199] 제작한 리튬 이온 이차 전지1 및 2를 25℃ 분위기 중의 수평대에 고정하고, 전지의 중앙부를 향하여 전지 상방으로부터, 직경 3㎜φ의 세라믹못을 80㎜/s의 못 관통 속도로 못 관통 시험을 행하고, 모습의 관찰과 온도 측정을 행하였다.

[0200] 복합체 필름1을 사용하여 제작한 전지에서는 발연, 파열 및 발화의 모습은 관찰되지 않고, 전지 표면의 온도 변화는 5℃ 이내였다.

[0201] 이상으로부터, 안전성이 높은 전지가 되었음을 확인하였다.

산업상 이용가능성

[0202] 본 개시의 복합체는, 폴리머계 고체 전지의 전해질로서 적합하게 사용할 수 있다. 얻어진 폴리머계 고체 전지는, 우수한 내산화성, 난연성을 겸비한다.

도면

도면1

