(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0122549
(43) 공개일자 2024년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7024365
(22) 출원일자(국제) 2023년03월15일
심사청구일자 2024년07월19일
(85) 번역문제출일자 2024년07월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/010142
(87) 국제공개번호 WO 2023/182109
국제공개일자 2023년09월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-048325 2022년03월24일 일본(JP)

(71) 출원인
후지필름 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고
(72) 발명자
야스다 고지
일본 가나가와켕 아시가라카미군 가이세이마치 우시지마 577반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

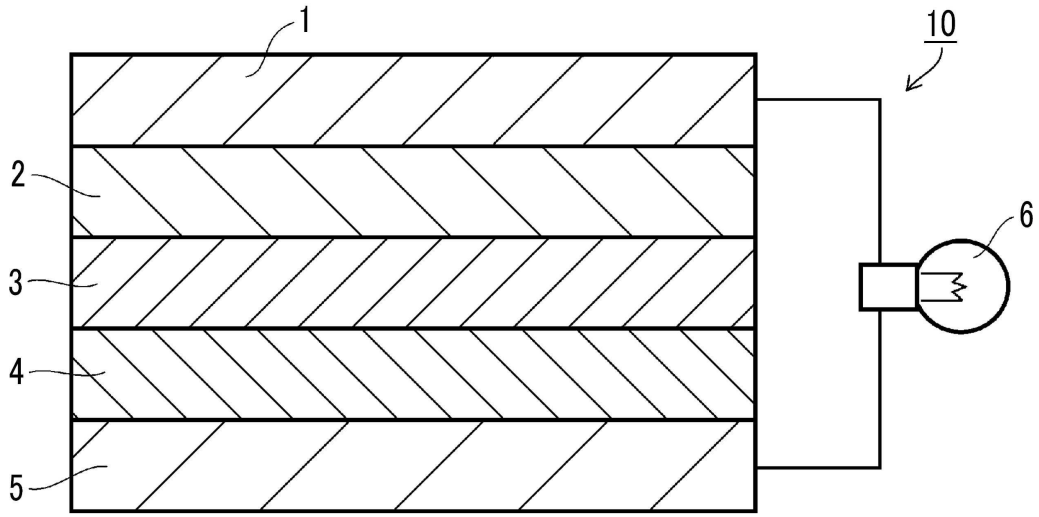
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **이차 전지용 바인더 조성물, 비수 이차 전지용 조성물, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지, 및, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지의 제조 방법**

(57) 요 약

유기 용매와, 이 유기 용매에 용해되어 있는 폴리머 바인더를 함유하는 이차 전지용 바인더 조성물로서, 바인더 조성물 중에 비점 120℃ 미만의 저비점 유기 용매 (A)를 3~1.0×10^5ppm 함유하는, 이차 전지용 바인더 조성물, 이 이차 전지용 바인더 조성물을 함유하는 비수 이차 전지용 조성물, 또한 이 비수 이차 전지용 조성물을 이용한, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지와 이들의 제조 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

유기 용매와, 상기 유기 용매에 용해되어 있는 폴리머 바인더를 함유하는 이차 전지용 바인더 조성물로서,

상기 바인더 조성물 중에 비점 120℃ 미만의 저비점 유기 용매 (A)를 3~1.0×10^5ppm 함유하는, 이차 전지용 바인더 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 유기 용매가, 상기 저비점 유기 용매 (A)와, 비점 120℃ 이상의 고비점 유기 용매 (B)를 포함하는, 이차 전지용 바인더 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 폴리머 바인더를 구성하는 폴리머가, 하기 관능기군 (I)로부터 선택되는 관능기를 적어도 하나 포함하는 구성 성분을 갖는, 이차 전지용 바인더 조성물.

<관능기군 (I)>

에스터기, 카복시기, 다이카복실산기, 카보네이트기, 싸이오에스터기, 싸이오카보네이트기, 아마이드기, 유레테인기, 유레아, 이미드기

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 바인더를 구성하는 폴리머가, (메트)아크릴산 에스터 화합물에서 유래하는 구성 성분을 포함하는, 이차 전지용 바인더 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저비점 유기 용매 (A)의 LogP값이 2.0 이하인, 이차 전지용 바인더 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저비점 유기 용매 (A)의 비점이 90℃ 이하인, 이차 전지용 바인더 조성물.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이차 전지용 바인더 조성물 중에 있어서의 상기 저비점 유기 용매 (A)의 함유율이 3~3.0×10^3ppm인, 이차 전지용 바인더 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 이차 전지용 바인더 조성물을 함유하는 비수 이차 전지용 조성물.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 무기 고체 전해질을 함유하는 비수 이차 전지용 조성물.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 무기 고체 전해질이 황화물계 무기 고체 전해질인, 비수 이차 전지용 조성물.

청구항 11

청구항 8 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서,

활물질을 함유하는, 비수 이차 전지용 조성물.

청구항 12

청구항 8 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 기재된 비수 이차 전지용 조성물로 구성한 층을 갖는 전고체 이차 전지용 시트.

청구항 13

정극 활물질층과 고체 전해질층과 부극 활물질층을 이 순서로 구비하는 전고체 이차 전지로서,

상기 정극 활물질층, 상기 고체 전해질층 및 상기 부극 활물질층 중 적어도 하나의 층이, 청구항 8 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 기재된 비수 이차 전지용 조성물로 구성한 층인, 전고체 이차 전지.

청구항 14

청구항 8 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 기재된 비수 이차 전지용 조성물을 제막하는, 전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법.

청구항 15

청구항 14에 기재된 제조 방법을 거쳐 전고체 이차 전지를 제조하는, 전고체 이차 전지의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 이차 전지용 바인더 조성물, 비수 이차 전지용 조성물, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지, 및, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 비수 전해질 이차 전지(비수 이차 전지라고도 한다.)는, 부극(負極)과, 정극(正極)과, 부극 및 정극의 사이에 비수 용액계 전해질을 갖고, 양극 간에 리튬 이온 등의 특정 금속 이온을 왕복 이동시킴으로써 충방전을 가능하게 한 축전지이다. 이와 같은 비수 이차 전지로서, 유기 전해액을 이용한 비수 전해액 이차 전지와 전고체 이차 전지가 폭넓은 용도로 이용되고 있다. 특히 전고체 이차 전지는, 부극, 전해질, 정극 모두가 고체로 이루어져, 비수 전해액 이차 전지의 과제가 되는 안전성 및 신뢰성을 크게 개선할 수 있다. 또 장수명화도 가능해지게 된다. 또한, 전고체 이차 전지는, 전극과 고체 전해질을 직접 나열하여 직렬로 배치한 구조로 할 수 있다. 그 때문에, 전고체 이차 전지는, 비수 전해액 이차 전지에 비하여 고에너지 밀도화가 가능해져, 전기 자동차 또는 대형 축전지 등으로의 응용이 기대되고 있다.

[0003] 비수 전해액 이차 전지에 있어서의 전극층(부극 활물질층, 정극 활물질층) 및 전고체 이차 전지에 있어서의 구성층(고체 전해질층, 부극 활물질층, 정극 활물질층 등)은, 생산성의 향상 등을 고려하여, 통상, 활물질, 무기 고체 전해질 등의 각층을 구성하는 원료 화합물, 또한 원료 화합물을 결착시키는 폴리머 바인더 등을 함유하는

조성물(구성층 형성 재료)을 이용하여 형성된다. 예를 들면, 특허문헌 1에는, "주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 무기 고체 전해질 (A)와, LogP값이 1.2 이하인 분산 매체 (B)와 LogP값이 2 이상인 분산 매체 (C)를 포함하고, 상기 분산 매체 (B)에 대한 상기 분산 매체 (C)의 질량비 (C)/(B)가 100000 ≥(C)/(B)≥10인 고체 전해질 조성물"이 기재되어 있다. 또, 특허문헌 2에는, 전극 활물질과, "방향족 바이닐 단량체 단위로 이루어지는 블록 영역을 갖는 중합체로 이루어지는 입자상 중합체와, 물을 포함하고, 상기 입자상 중합체의 체적 평균 입자경이, 0.08㎛ 이상 0.6㎛ 미만인, 비수 이차 전지 전극용 바인더 조성물"을 포함하는, 비수 이차 전지 전극 슬러리 조성물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 공개공보 제2017/209233호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제 공개공보 제2020/158626호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 비수 전해액 이차 전지의 전극층 및 전고체 이차 전지의 구성층은 고체 입자(활물질, 도전 조제(助劑), 무기 고체 전해질 등)로 형성되기 때문에, 고체 입자끼리의 계면 접촉 상태, 나아가서는 고체 입자와 집전체의 계면 접촉 상태가 제약되어, 그 결과, 계면 저항이 상승하기 쉽고, 또, 고체 입자끼리를 강고한 밀착력(결착력)으로 밀착시킬 수도 없다. 이 계면 저항의 상승은, 전고체 이차 전지의 전지 저항의 상승(이온 전도도의 저하)뿐만 아니라, 사이클 특성의 저하도 일으킨다. 또한, 고체 입자끼리의 밀착력도 충분하지 않기 때문에, 사이클 특성의 가일층의 저하를 초래하게 된다.

[0006] 전지 특성 저하의 요인이 되는 저항의 상승은, 고체 입자의 계면 접촉 상태뿐만 아니라, 구성층 중에 고체 입자가 불균일하게 존재(배치)하고 있는 것, 나아가서는 구성층의 표면 평탄성도 요인이 된다. 그 때문에, 구성층을 구성층 형성 재료로 형성하는 경우, 구성층 형성 재료에는, 조제 직후의 고체 입자의 우수한 분산성(초기 분산성)을 안정적으로 유지하는 특성(분산 안정성)과, 적절한 점도를 갖고 유동성이 높으며 양호한 도막을 형성할 수 있는 특성(핸들링성)이 요구된다.

[0007] 그런데, 구성층 형성 재료에 이용하는 폴리머 바인더는, 폴리머를 합성한 후에 고화, 건조한 고체상물로서 이용할 수도 있지만, 작업성의 개선, 환경 부하의 저감, 비용 절감 등의 공업적 제조의 관점에서, 폴리머액(용액 또는 분산액)으로서 이용하는 것이 유리하다.

[0008] 따라서, 폴리머액에 대하여 검토를 진행한 결과, 조제 직후의 폴리머 용액이더라도, 초기 분산성 및 분산 안정성(아울러 분산 특성이라고 하는 경우가 있다.)과 핸들링성이 우수한 비수 이차 전지용 조성물을 조제할 수 없는 경우가 있는 것을 알 수 있었다. 또한, 조제 후로부터 시간이 경과한 폴리머 용액은, 비수 이차 전지의 전지 특성, 예를 들면 이온 전도도를 대폭으로 저하시키는(보존 안정성이 뒤떨어지는) 것도 알 수 있었다. 이와 같은 문제는, 무기 고체 전해질, 활물질 등에 흡착되기 쉬운 관능기, 부분 구조 등을 갖는 폴리머를 함유하고 있으면 현저해지는 것도 판명되었다.

[0009] 그러나, 특허문헌 1에 있어서도, 또 이차 전지용 바인더 조성물에 관한 특허문헌 2에 있어서도, 이 관점에서의 검토는 이루어져 있지 않다.

[0010] 본 발명은, 우수한 보존 안정성을 발현하는 이차 전지용 바인더 조성물로서, 우수한 분산 특성 및 핸들링성을 나타내는 비수 이차 전지용 조성물을 조제 가능한 이차 전지용 바인더 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다. 또, 본 발명은, 우수한 분산 특성 및 핸들링성을 나타내는 비수 이차 전지용 조성물로서, 저저항이며 사이클 특성도 우수한 비수 이차 전지의 실현을 가능하게 하는 비수 이차 전지용 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다. 또한, 본 발명은, 이 비수 이차 전지용 조성물을 이용한, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지, 및, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자는, 폴리머 바인더를 형성하는 폴리머를 포함하는 이차 전지용 바인더 조성물(이하, 간단히 바인더 조성물이라고 하는 경우가 있다.)에 대하여 다양한 검토를 거듭한 결과, 폴리머를 유기 용매에 용해하는 특성을 부여하여 유기 용매에 용해시킨 폴리머 용액(조성물)에, 비점이 120℃ 미만인 유기 용매를 3~1.0×10^{5}ppm의 질량 비율로 공존시킴으로써, 폴리머 용액의 경시(經時)에 의한 보존 안정성을 실현 가능하게 하면서도, 분산 특성 및 핸들링성이 우수한 비수 이차 전지용 조성물을 조제할 수 있는 것을 알아냈다. 또한, 이 폴리머 용액을 이용하여 조제한 무기 고체 전해질 조성물이, 우수한 분산 특성 및 핸들링성을 발현하여, 고체 입자를 강고하게 밀착(결착)시킨 저저항의 전극층 또는 구성층을 형성할 수 있고, 나아가서는 저저항이며 사이클 특성도 우수한 비수 이차 전지를 실현할 수 있는 것을 알아냈다.

[0012] 본 발명은 이들 지견(知見)에 근거하여 검토를 더 거듭하여, 완성되기에 이른 것이다.

[0013] 즉, 상기의 과제는 이하의 수단에 의하여 해결되었다.

[0014] <1> 유기 용매와, 이 유기 용매에 용해되어 있는 폴리머 바인더를 함유하는 이차 전지용 바인더 조성물로서,

[0015] 바인더 조성물 중에 비점 120℃ 미만의 저비점 유기 용매 (A)를 3~1.0×10^{5}ppm 함유하는, 이차 전지용 바인더 조성물.

[0016] <2> 유기 용매가, 저비점 유기 용매 (A)와, 비점 120℃ 이상의 고비점 유기 용매 (B)를 포함하는, <1>에 기재된 이차 전지용 바인더 조성물.

[0017] <3> 폴리머 바인더를 구성하는 폴리머가, 하기 관능기군 (I)로부터 선택되는 관능기를 적어도 하나 포함하는 구성 성분을 갖는, <1> 또는 <2>에 기재된 이차 전지용 바인더 조성물.

[0018] (관능기군 (I))

[0019] 에스터기, 카복시기, 다이카복실산기, 카보네이트기, 싸이오에스터기, 싸이오카보네이트기, 아마이드기, 유레테인기, 유레아, 이미드기

[0020] <4> 폴리머 바인더를 구성하는 폴리머가, (메트)아크릴산 에스터 화합물에서 유래하는 구성 성분을 포함하는, <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 이차 전지용 바인더 조성물.

[0021] <5> 저비점 유기 용매 (A)의 LogP값이 2.0 이하인, <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 이차 전지용 바인더 조성물.

[0022] <6> 저비점 유기 용매 (A)의 비점이 90℃ 이하인, <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 이차 전지용 바인더 조성물.

[0023] <7> 이차 전지용 바인더 조성물 중에 있어서의 저비점 유기 용매 (A)의 함유율이 3~3.0×10^{3}ppm인, <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 이차 전지용 바인더 조성물.

[0024] <8> 상기 <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 이차 전지용 바인더 조성물을 함유하는 비수 이차 전지용 조성물.

[0025] <9> 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 무기 고체 전해질을 함유하는 <8>에 기재된 비수 이차 전지용 조성물.

[0026] <10> 무기 고체 전해질이 황화물계 무기 고체 전해질인, <9>에 기재된 비수 이차 전지용 조성물.

[0027] <11>활물질을 함유하는, <8> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 비수 이차 전지용 조성물.

[0028] <12> 상기 <8> 내지 <11> 중 어느 하나에 기재된 비수 이차 전지용 조성물로 구성한 층을 갖는 전고체 이차 전지용 시트.

[0029] <13> 정극 활물질층과 고체 전해질층과 부극 활물질층을 이 순서로 구비하는 전고체 이차 전지로서,

[0030] 정극 활물질층, 고체 전해질층 및 부극 활물질층 중 적어도 하나의 층이, <8> 내지 <11> 중 어느 하나에 기재된 비수 이차 전지용 조성물로 구성한 층인, 전고체 이차 전지.

[0031] <14> 상기 <8> 내지 <11> 중 어느 하나에 기재된 비수 이차 전지용 조성물을 제막하는, 전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법.

[0032] <15> 상기 <14>에 기재된 제조 방법을 거쳐 전고체 이차 전지를 제조하는, 전고체 이차 전지의 제조 방법.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 바인더 조성물은, 경시에 의한 안정성(보존 안정성)이 우수함과 함께, 비수 이차 전지용 조성물의 조제 재료로서 이용됨으로써, 비수 이차 전지용 조성물의 분산 특성 및 핸들링성을 개선할 수 있다. 또, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 우수한 분산 특성 및 핸들링성을 나타내고, 비수 이차 전지의 구성층 형성 재료로서 이용됨으로써, 고체 입자를 강고하게 밀착(결착)시킨 저저항의 전극층 또는 구성층을 형성할 수 있으며, 저저항이고 사이클 특성도 우수한 비수 이차 전지를 실현할 수 있다. 특히, 본 발명은, 이 우수한 특성을 갖는 비수 이차 전지용 조성물을 구성층 형성 재료로서 이용함으로써, 고체 입자를 강고하게 밀착(결착)시킨 저저항의 구성층을 갖는 전고체 이차 전지용 시트, 및 저저항이고 사이클 특성도 우수한 전고체 이차 전지, 또한 이들의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0034] 본 발명의 상기 및 다른 특징 및 이점은, 첨부한 도면을 적절히 참조하여, 하기의 기재로부터 보다 명확해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시형태에 관한 전고체 이차 전지를 모식화하여 나타내는 종단면도이다.

도 2는, 실시예에서 제작한 코인형 전고체 이차 전지를 모식적으로 나타내는 종단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명에 있어서, 성분의 함유량, 물성 등에 대하여, 수치 범위를 나타내어 설명하는 경우, 수치 범위의 상한값 및 하한값을 따로따로 설명할 때는, 어느 하나의 상한값 및 하한값을 적절히 조합하여, 특정 수치 범위로 할 수 있다. 한편, "~"를 이용하여 수치 범위를 설명할 때는, "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는 "~"의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다. 또, "~"를 이용하여 수치 범위를 복수 설정하여 설명하는 경우, 수치 범위를 형성하는 상한값 및 하한값은, 특정 수치 범위로서 "~"의 전후에 기재된 특정 상한값 및 하한값의 조합에 한정되지 않고, 각 수치 범위의 상한값과 하한값을 적절히 조합한 수치 범위로 할 수 있다.

[0037] 본 발명에 있어서 화합물의 표시(예를 들면, 화합물이라고 말미에 붙여 부를 때)에 대해서는, 이 화합물 자체 외에, 그 염, 그 이온을 포함하는 의미로 이용한다. 또, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 치환기를 도입하는 등 일부를 변화시킨 유도체를 포함하는 의미이다.

[0038] 본 발명에 있어서, (메트)아크릴이란, 아크릴 및 메타크릴 중 일방 또는 양방을 의미한다. (메트)아크릴레이트에 대해서도 동일하다.

[0039] 본 발명에 있어서, 치환 또는 무치환을 명기하고 있지 않은 치환기, 연결기 등(이하, 치환기 등이라고 한다.)에 대해서는, 그 기에 적절한 치환기를 갖고 있어도 되는 의미이다. 따라서, 본 발명에 있어서, 간단히, YYY기라고 기재되어 있는 경우이더라도, 이 YYY기는, 치환기를 갖지 않는 양태에 더하여, 추가로 치환기를 갖는 양태도 포함한다. 이것은 치환 또는 무치환을 명기하고 있지 않은 화합물에 대해서도 동일한 의미이다. 바람직한 치환기로서는, 예를 들면 후술하는 치환기 Z를 들 수 있다.

[0040] 본 발명에 있어서, 특정 부호로 나타난 치환기 등이 복수 존재할 때, 또는 복수의 치환기 등을 동시 혹은 택일적으로 규정할 때에는, 각각의 치환기 등은 서로 동일해도 되고 상이해도 되는 것을 의미한다. 또, 특별히 설명하지 않는 경우이더라도, 복수의 치환기 등이 인접할 때에는 그들이 서로 연결되거나 축환되거나 하여 환을 형성하고 있어도 되는 의미이다.

[0041] 본 발명에 있어서, 폴리머는, 중합체를 의미하고, 이른바 고분자 화합물과 동일한 의미이다. 또, 폴리머 바인더(단순히 바인더라고도 한다.)는, 폴리머로 구성된 바인더를 의미하고, 폴리머 자체, 및 폴리머를 포함하여 구성(형성)된 바인더를 포함한다.

[0042] 본 발명에 있어서, 폴리머 및 중합쇄의 주쇄란, 폴리머 또는 중합쇄를 구성하는, 그 이외의 모든 분자쇄가, 주쇄에 대하여 분기쇄 혹은 펜던트기라고 간주할 수 있는 선상 분자쇄를 말한다. 분기쇄 혹은 펜던트기로 간주하는 분기쇄의 질량 평균 분자량에 따라서도 다르지만, 전형적으로는, 폴리머 또는 중합쇄를 구성하는 분자쇄 중 최장쇄가 주쇄가 된다. 단, 폴리머 또는 중합쇄의 말단이 갖는 말단기는 주쇄에 포함하지 않는다. 또, 폴리머의

측쇄란, 주쇄 이외의 분기쇄를 말하고, 단쇄 및 장쇄를 포함한다.

[0043] [이차 전지용 바인더 조성물]

[0044] 본 발명의 이차 전지용 바인더 조성물은, 유기 용매와, 유기 용매에 용해되어 있는 폴리머 바인더를 포함하고 있으며, 유기 용매로서, 바인더 조성물 중에 있어서의 함유율이 3~1.0×10^5ppm인 비점 120℃ 미만의 저비점 유기 용매 (A)를 함유하고, 또한, 저비점 유기 용매 (A) 이외의 유기 용매(이하, 고비점 유기 용매 (B)라고 한다.)를 더 함유하고 있다.

[0045] 이와 같은 조성을 갖는 바인더 조성물은, 상술한 바와 같이, 경시에 의한 보존 안정성이 우수하다. 본 발명에 있어서, "보존 안정성이 우수하다"란, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 후술하는 실시예에 있어서의 "보존 안정성 시험"에 있어서, 조제 직후의 바인더 조성물을 이용하여 제조한 전고체 이차 전지의 이온 전도도에 대하여, 조제 후 60℃의 환경하에서 1주일간 방치(보존)한 바인더 조성물을 이용하여 제조한 전고체 이차 전지의 이온 전도도의 변화율이 30% 이하인 것을 말한다.

[0046] 본 발명의 바인더 조성물은, 또한, 비수 이차 전지용 조성물의 분산 특성 및 핸들링성을 개선하여, 우수한 분산 특성 및 핸들링성을 나타내는 비수 이차 전지용 조성물을 조제할 수 있다.

[0047] 이와 같은 보존 안정성 및 비수 이차 전지용 조성물의 특성 개선 작용이 우수한 본 발명의 바인더 조성물은, 조제 직후뿐만 아니라, 조제로부터 경시 후이며, 또, 바인더 조성물이 함유하는 폴리머가 무기 고체 전해질, 활물질 등에 흡착되기 쉬운 관능기, 부분 구조 등을 갖는 폴리머이더라도, 우수한 분산 안정성 및 핸들링성을 나타내는 비수 이차 전지용 조성물을 조제할 수 있다. 그 결과, 이 비수 이차 전지용 조성물은, 고체 입자가 강고하게 밀착된 저저항의 구성층을 갖는 전고체 이차 전지용 시트, 나아가서는 저저항이며 우수한 사이클 특성을 나타내는 전고체 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0048] 본 발명의 바인더 조성물이 나타내는 상기 작용 효과는, 바인더 조성물에 대한 각종 검토의 결과, 알아낸 것이며, 그 이유의 상세는 아직 명확하지 않다.

[0049] 생각할 수 있는 이유의 일례로서 다음의 이유를 들 수 있다. 즉, 저비점 유기 용매 (A)는, 일반적으로, 분자량이 작고, 바인더 조성물(고비점 유기 용매 (B)) 중에 있어서 분자의 운동이 비교적 자유로워진다. 그 때문에, 저비점 유기 용매 (A)는, 유기 용매 중에 용해되어 분자 구조가 확장되어 있는 폴리머 바인더에 의한 무기 고체 전해질 등의 분산 특성 및 핸들링성의 향상을 보조할 수 있다고 생각된다. 그 한편, 유기 용매 중에서 분자 구조가 확장되어 있는 폴리머 분자와의 충돌 빈도가 고비점 용매 (B)보다 높아져 폴리머와의 상호 작용 내지 반응을 하기 쉬워지고(폴리머 분자의 구조 변화 등이 일어나기 쉬워져), 바인더 조성물의 경시에 따른 보존 안정성을 저하시킬 수 있다. 그러나, 바인더 조성물 중의 저비점 유기 용매 (A)의 존재량(함유율)을 상기 범위로 설정함으로써, 상기 분산 특성 향상 등의 보조 효과와 폴리머의 상호 작용을 양호한 밸런스로 양립하여, 상기 작용 효과를 나타낸다고 생각된다.

[0050] 본 발명의 바인더 조성물은 비수계 조성물인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 비수계 조성물이란, 물을 함유하지 않는 양태에 더하여, 함수율(수분 함유량이라고도 한다.)이 바람직하게는 500ppm 이하인 형태도 포함한다. 비수계 조성물에 있어서, 함수율은, 200ppm 이하인 것이 보다 바람직하며, 100ppm 이하인 것이 더 바람직하고, 50ppm 이하인 것이 특히 바람직하다. 바인더 조성물이 비수계 조성물이면, 바인더 폴리머를 용해시킬 수 있으며, 후술하는 비수 이차 전지용 조성물 중의 무기 고체 전해질의 열화를 억제할 수 있다. 함수량은, 바인더 조성물 중에 함유하고 있는 물의 양(바인더 조성물에 대한 질량 비율)을 나타내고, 구체적으로는, 0.02μm의 멤브레인 필터로 여과하며, 칼 피셔 적정을 이용하여 측정된 값으로 한다.

[0051] 본 발명의 바인더 조성물은, 유기 용매(저비점 유기 용매 (A) 및 고비점 유기 용매 (B)))와 폴리머 바인더를 함유하고 있으면 되고, 무기 고체 전해질, 활물질 등의 구성층을 형성하는 원료 화합물을 함유하고 있어도 된다. 단, 본 발명의 바인더 조성물은, 구성층 형성 재료인 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물의 조제 재료로서 이용되는 것이기 때문에, 상기의 구성층을 형성하는 원료 화합물을 함유하고 있지 않은 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 원료 화합물을 함유하고 있지 않다는 것은, 불가피적으로 함유되는 원료 화합물도 배제하는 것이 아니라, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위, 예를 들면, 바인더 조성물 중에 50질량% 이하의 함유율이면 함유하고 있어도 되는 것을 의미하며, 바람직하게는 각 원료 화합물의 함유율이 7질량% 이하이다.

[0052] 본 발명의 바인더 조성물은, 상술한 우수한 보존 안정성을 나타내기 때문에, 전고체 이차 전지의 구성층 형성 재료(비수 이차 전지용 조성물)를 조제하는 재료로서, 또, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지의 구

성층을 형성하는 재료로서, 바람직하게 이용된다.

[0053] 이하, 본 발명의 바인더 조성물이 함유하는 성분 및 함유할 수 있는 성분에 대하여 설명한다.

[0054] <유기 용매>

[0055] 본 발명의 바인더 조성물은, 유기 용매로서, 저비점 유기 용매 (A)와 고비점 유기 용매 (B)를 포함하고 있으며, 저비점 유기 용매 (A)와 고비점 유기 용매 (B)는 서로 상용(相溶)하여 혼합 용매로 되어 있는 것이 바람직하다. 유기 용매가 전체적으로 폴리머 바인더를 구성하는 폴리머를 용해시키며, 또한 상기 범위의 함유율로 저비점 유기 용매 (A)를 함유하고 있음으로써, 상술한 작용 효과를 나타낸다.

[0056] 본 발명에 있어서, 저비점 유기 용매 (A)란 비점이 120℃ 미만인 유기 용매를 말하고, 고비점 유기 용매 (B)란 비점이 120℃ 이상인 유기 용매를 말한다. 여기에서, "비점"은, 압력 101325Pa에서의 비점을 의미하고, 101325Pa의 압력 환경하에 있어서 정법에 의하여 측정할 수 있다.

[0057] 유기 용매로서는, 후술하는 폴리머 바인더(폴리머 바인더를 구성하는 폴리머)를 용해하는 것이면 되고, 폴리머 바인더의 종류, 화학 구조 등에 따라 적절히 결정된다. 이와 같은 유기 용매로서는, 사용 환경에 있어서 액상을 나타내는 유기 화합물이면 되고, 예를 들면, 각종 유기 용매를 들 수 있으며, 구체적으로는, 에스터 화합물, 케톤 화합물, 알코올 화합물, 쇄상 에터 화합물, 카보네이트 화합물, 나이트릴 화합물, 함할로젠 화합물, 헤테로환 화합물, 탄화 수소 화합물(지방족 탄화 수소 화합물, 방향족 탄화 수소 화합물), 아마이드 화합물, 아민 화합물 등을 들 수 있다.

[0058] 에스터 화합물로서는, 분자 내에 에스터 결합(-CO-O-)을 갖는 화합물을 들 수 있다. 에스터 화합물로서는, 특허문헌 1의 단락 [0044]~단락 [0046]에 기재된 식 (SB-31)로 나타나는 화합물, 또한 단락 [0087]에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0059] 케톤 화합물로서는, 분자 내에 카보닐 결합(-CO-)을 갖는 화합물을 들 수 있다. 단, 에스터 결합, 카보네이트 결합, 아마이드 결합 등을 구성하는 카보닐 결합은 포함하지 않는다. 케톤 화합물로서는, 특허문헌 1의 단락 [0054]~단락 [0057]에 기재된 식 (SB-61)로 나타나는 화합물, 또한 단락 [0078]~단락 [0080]에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0060] 알코올 화합물로서는, 분자 내에 수산기(-OH)를 갖는 화합물을 들 수 있다. 알코올 화합물로서는, 특허문헌 1의 단락 [0058]~단락 [0061]에 기재된 식 (SB-71)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0061] 쇄상 에터 화합물로서는, 분자 내에 에터 결합(-O-)을 갖는 비환상(직쇄상 또는 분기상)의 화합물을 들 수 있다. 쇄상 에터 화합물로서는, 특허문헌 1의 단락 [0040]~단락 [0043]에 기재된 식 (SB-21)로 나타나는 화합물, 또한 단락 [0085]~단락 [0086]에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0062] 카보네이트 화합물로서는, 분자 내에 카보네이트 결합(-O-CO-O-)을 갖는 화합물을 들 수 있다. 카보네이트 화합물로서는, 특허문헌 1의 단락 [0047]~단락 [0049]에 기재된 식 (SB-41)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0063] 나이트릴 화합물로서는, 분자 내에 나이트릴기(-CN)를 갖는 화합물을 들 수 있다. 나이트릴 화합물로서는, 특허문헌 1의 단락 [0050]~단락 [0053]에 기재된 식 (SB-51)로 나타나는 화합물, 또한 단락 [0077]에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0064] 함할로젠 화합물로서는, 분자 내에 할로젠 원자를 갖는 화합물을 들 수 있다. 또한, 에스터 화합물 등의 상술한 화합물에 상당하는 것이더라도 분자 내에 할로젠 원자를 갖는 화합물은 함할로젠 화합물로 분류한다. 함할로젠 화합물로서는, 특허문헌 1의 단락 [0062]~단락 [0065]에 기재된 식 (SB-81)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0065] 헤테로환 화합물로서는, 환상 분자 구조를 형성하는 원자로서 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 화합물을 들 수 있으며, 포화 환상 구조여도 되고 불포화 환상 구조여도 된다. 헤테로 원자로서는, 특별히 제한되지 않지만, 산소, 황, 질소, 인 등의 원자를 들 수 있다. 헤테로환 화합물은 5원환 또는 6원환인 것이 바람직하다. 헤테로환 화합물로서는, 특허문헌 1의 단락 [0066]~단락 [0071]에 기재된 식 (SB-9)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0066] 지방족 탄화 수소 화합물로서는, 특허문헌 1의 단락 [0088]~단락 [0089]에 기재된 화합물, 나아가서는 후술하는 치환기 Z에 있어서의, 알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 사이클로알킬기 등을 유도하는 화합물을 들 수 있다.

[0067] 방향족 탄화 수소 화합물로서는, 특허문헌 1의 단락 [0090]~단락 [0093]에 기재된 식 (SB-12)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0068] 아마이드 화합물로서는, 분자 내에 아마이드 결합(-CO-NR^{N}-)을 갖는 화합물을 들 수 있다. 여기에서, R^{N}은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 아마이드기 화합물로서는, 특허문헌 1의 단락 [0036]~단락 [0039]에 기재된 식 (SB-11)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0069] 아민 화합물로서는, 분자 내에 아민 결합(-N(R^{N})$_2$)을 갖는 화합물을 들 수 있다. 여기에서, R^{N}은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 아민기 화합물로서는, 특허문헌 1의 단락 [0081]~단락 [0084]에 기재된 식 (SB-111)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0070] 각 화합물로서는, 상기 이외에도, 후술하는 분산매에서 설명하는 각 화합물, 나아가서는 후술하는 치환기 Z에 있어서의 대응하는 기에 수소 원자를 부가하여 유도되는 화합물도 들 수 있다.

[0071] (저비점 유기 용매 (A))

[0072] 저비점 유기 용매 (A)는, 120℃ 미만의 비점을 갖는 유기 용매이면 된다. 저비점 유기 용매 (A)의 비점은, 바인더 조성물의 보존 안정성, 나아가서는 비수 이차 전지용 조성물의 특성(분산 특성 및 핸들링성), 전지 특성(저항 및 사이클 특성) 등의 점에서, 90℃ 이하인 것이 바람직하고, 80℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 한편, 비점의 하한값은, 사용 환경에 있어서 액상을 나타내고 있는 한 특별히 제한되지 않지만, 실제적으로는 50℃ 이상이며, 60℃ 이상인 것이 바람직하고, 70℃ 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0073] 저비점 유기 용매 (A)는 2.0 이하의 LogP값을 나타내는 것이 바람직하다. 이와 같은 LogP값을 나타내는 저비점 유기 용매 (A)는, 극성(친수성)을 나타내지만, 바인더 조성물의 우수한 보존 안정성을 저해하지 않고, 비수 이차 전지용 조성물의 분산 특성 및 핸들링성을 높일 수 있다.

[0074] 본 발명에 있어서, LogP값은 ChemBioDraw(상품명, PerkinElmer사제) Version: 12.9.2.1076으로 산출한 값이다.

[0075] 바인더 조성물의 보존 안정성과 비수 이차 전지용 조성물의 상기 특성을 양호한 밸런스로 양립할 수 있는 점에서, 저비점 유기 용매 (A)의 LogP값은, 1.0 이하인 것이 바람직하고, 0.5 이하인 것이 보다 바람직하다. LogP값의 하한값은, 특별히 제한되지 않지만, -2.0 이상인 것이 바람직하고, -1.0 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0076] 저비점 유기 용매 (A)는, 비점, 나아가서는 LogP값을 고려하여, 폴리머 바인더의 용해성을 저해하지 않는 범위에서 각종 유기 용매 중에서 선택할 수 있다. 바람직하게는, 에스터 화합물, 케톤 화합물, 탄화 수소 화합물, 알코올 화합물, 쇄상 에터 화합물, 카보네이트 화합물, 나이트릴 화합물, 함할로젠 화합물, 헤테로환 화합물로부터 선택된다.

[0077] 이하에, 저비점 유기 용매 (A)의 일례로서, 화합물명과, 비점 및 LogP값을 기재한다.

[0078] 에스터 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 아세트산 에틸(LogP값: 0.29, 비점: 77℃), 아세트산 프로필(LogP값: 0.78, 비점: 101℃), 프로피온산 에틸(LogP값: 0.95, 비점: 99℃)을 들 수 있다.

[0079] 케톤 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 아세톤(LogP값: 0.20, 비점: 56℃), 메틸에틸케톤(LogP값: 0.86, 비점: 80℃)을 들 수 있다.

[0080] 알코올 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 메탄올(LogP값: -0.27, 비점: 65℃), 에탄올(LogP값: 0.07, 비점: 78℃), 2-프로판올(LogP값: 0.38, 비점: 83℃), 1-뷰탄올(LogP값: 0.97, 비점: 118℃)을 들 수 있다.

[0081] 쇄상 에터 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 다이메톡시에테인(LogP값: -0.07, 비점: 85℃), 1,2-다이메톡시프로페인(LogP값: 0.25, 비점: 96℃), 다이에틸에터(LogP값: 0.76, 비점: 35℃)를 들 수 있다.

[0082] 카보네이트 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 다이메틸카보네이트(LogP값: 0.54, 비점: 90℃), 에틸메틸카보네이트(LogP값: 0.88, 비점: 107℃)를 들 수 있다.

[0083] 나이트릴 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 아세토나이트릴(LogP값: 0.17, 비점: 82℃), 프로피오나이트릴(PN)(LogP값: 0.82, 비점: 97℃)을 들 수 있다.

[0084] 함할로젠 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 다이클로로메테인(LogP값: 1.01, 비점: 40℃)을 들 수 있다.

[0085] 헤테로환 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, THF(테트라하이드로퓨란, LogP값: 0.40, 비점: 66℃), 1,4-다이옥세인(LogP값: -0.31, 비점: 101℃), 피리딘(LogP값: 0.70, 비점: 115℃), 피롤리딘(LogP값: 0.18, 비점: 87℃)을 들 수 있다.

[0086] 탄화 수소 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 헥세인(LogP값: 3.00, 비점: 69℃), 헵테인(LogP값: 3.42, 비점: 98℃), 사이클로헥세인(LogP값: 2.50, 비점: 81℃)을 들 수 있다.

[0087] 방향족 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 톨루엔(LogP값: 2.52, 비점: 111℃)을 들 수 있다.

[0088] (고비점 유기 용매 (B))

[0089] 고비점 유기 용매 (B)는, 바인더 조성물에 주용매로서 함유되고, 폴리머 바인더(폴리머 바인더를 구성하는 폴리머)를 용해하는 유기 용매이다. 이와 같은 고비점 유기 용매 (B)는, 120℃ 이상의 비점을 갖는 유기 용매이면 된다. 고비점 유기 용매 (B)의 비점은, 바인더 조성물의 보존 안정성, 나아가서는 비수 이차 전지용 조성물의 특성(분산 특성 및 핸들링성), 전지 특성(저항 및 사이클 특성) 등의 점에서, 125℃ 이상인 것이 바람직하고, 135℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 비점의 상한값은, 특별히 제한되지 않지만, 실제적으로는 240℃ 이하이며, 200℃ 이하인 것이 바람직하고, 180℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0090] 본 발명에 있어서, 고비점 유기 용매 (B)와 저비점 유기 용매 (A)의 비점의 차는, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 30~120℃인 것이 바람직하고, 50~100℃인 것이 보다 바람직하다.

[0091] 고비점 유기 용매 (B)의 LogP값은, 특별히 제한되지 않지만, 소수성을 나타내는 것이 바람직하며, 예를 들면, 2.0 초과 10 이하인 것이 바람직하고, 2.0 초과 5.0 이하인 것이 보다 바람직하다. 고비점 유기 용매 (B)와 저비점 유기 용매 (A)의 LogP값의 차는, 특별히 제한되지 않고, 적절히 설정할 수 있다.

[0092] 고비점 유기 용매 (B)는, 비점, 저비점 유기 용매 (A)와의 상용성 등을 고려하여, 각종 유기 용매 중에서 선택할 수 있다. 바람직하게는, 에스터 화합물, 케톤 화합물, 탄화 수소 화합물, 알코올 화합물, 쇄상 에터 화합물, 카보네이트 화합물, 나이트릴 화합물, 함할로젠 화합물, 헤테로환 화합물로부터 선택되고, 보다 바람직하게는, 에스터 화합물, 케톤 화합물, 쇄상 에터 화합물, 방향족 탄화 수소 화합물, 지방족 탄화 수소 화합물 등을 들 수 있다.

[0093] 이하에, 고비점 유기 용매 (B)의 일례로서, 하기의 유기 용매를 들 수 있다.

[0094] 에스터 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 뷰티르산 뷰틸(LogP값: 2.27, 비점: 165℃)을 들 수 있다.

[0095] 케톤 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 다이뷰틸케톤(LogP값: 3.18, 비점: 186℃), 다이아이소뷰틸케톤(LogP값: 3.0, 비점: 163℃)을 들 수 있다.

[0096] 지방족 탄화 수소 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 옥테인(LogP값: 3.84, 비점: 125℃), 노네인(LogP값: 4.25, 비점: 151℃), 사이클로옥테인(LogP값: 3.34, 비점: 149℃)을 들 수 있다.

[0097] 방향족 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 자일렌(LogP값: 3.01, 비점: 140℃), 메시틸렌(LogP값: 3.50, 비점: 165℃)을 들 수 있다.

[0098] 본 발명에 있어서, 저비점 유기 용매 (A)와 고비점 유기 용매 (B)는 상기 유기 용매 중에서 적절히 조합할 수 있다. 바람직한 조합으로서는, 저비점 유기 용매 (A)로서 바람직하게 선택되는 상기 유기 용매와, 고비점 유기 용매 (B)로서 바람직하게 선택되는 상기 유기 용매의 조합을 들 수 있다. 그중에서도, 저비점 유기 용매 (A)로서 에스터 화합물, 케톤 화합물, 탄화 수소 화합물 또는 알코올 화합물과, 고비점 유기 용매 (B)로서 에스터 화합물, 케톤 화합물, 방향족 탄화 수소 화합물 또는 지방족 탄화 수소 화합물의 조합을 보다 바람직하게 들 수 있다.

[0099] 바인더 조성물이 함유하는 저비점 유기 용매 (A) 및 고비점 유기 용매 (B)는, 각각, 1종이어도 되고 2종 이상이어도 된다.

[0100] 바인더 조성물 중의 저비점 유기 용매 (A)의 함유율 C_A는, 3~1.0×10^5ppm이다. 본 발명에 있어서, ppm은 질량 기준이다. 저비점 유기 용매 (A)의 함유율 C_A가 이 범위 내에 있으면, 바인더 조성물이 높은 보존 안정성을 나타내면서도, 비수 이차 전지용 조성물의 특성을 높일 수 있다. 바인더 조성물 중의 저비점 유기 용매 (A)의 함유율 C_A는, 보존 안정성, 비수 이차 전지용 조성물의 특성을 더 높은 수준으로 개선할 수 있는 점에서, 3.0~3.0×10^4ppm인 것이 바람직하고, 3.0~3.0×10^3ppm인 것이 보다 바람직하며, 1.0×10^2~1.0×10^3ppm인 것이 더 바람직하다.

[0101] 바인더 조성물 중의 고비점 유기 용매 (B)의 함유율 C_B는, 특별히 제한되지 않으며, 보존 안정성, 비수 이차 전

지용 조성물의 특성 등의 점에서, 예를 들면, 20~99질량%인 것이 바람직하고, 35~97질량%인 것이 보다 바람직하며 50~95질량%인 것이 더 바람직하다.

[0102] 바인더 조성물에 있어서, 저비점 유기 용매 (A)의 함유율 C_A와 고비점 유기 용매 (B)의 함유율 C_B의 비율[C_B/C_A]은, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 2~3.3×10^6으로 할 수 있고, 250~3.3×10^6으로 할 수도 있다.

[0103] 바인더 조성물에 있어서의 저비점 유기 용매 (A) 및 고비점 유기 용매 (B)의 동정 및 정량은, 공지의 방법에 의하여 행할 수 있고, 예를 들면, 가스 크로마토그래피 또는 액체 크로마토그래피 등의 크로마토그래피를 이용하여 유지 시간 및 검출 면적으로부터 동정 및 정량할 수 있다.

[0104] <폴리머 바인더>

[0105] 본 발명의 바인더 조성물이 함유하는 폴리머 바인더는, 폴리머를 포함하여 형성된 폴리머 바인더이며, 함유율에 따라서도 다르지만, 통상, 상기 유기 용매(바인더 조성물)에 용해된 상태로 존재한다. 이 폴리머 바인더를 상기 유기 용매와 병용함으로써, 보존 안정성을 높일 수 있고, 또 비수 이차 전지용 조성물의 특성 등을 개선할 수 있다.

[0106] 본 발명에 있어서, 폴리머 바인더가 유기 용매에 용해되어 있다는 것은, 바인더 조성물 중의 유기 용매에 폴리머 바인더가 용해되어 있는 것을 의미하고, 예를 들면, 폴리머 바인더의 하기 용해도 측정에 있어서의 용해도가 50% 이상인 것을 말한다. 폴리머 바인더는, 바인더 조성물 중에 있어서, 유기 용매에 모든 폴리머 바인더가 용해되어 있는 양태에 한정되지 않고, 폴리머 바인더의 일부가 불용으로 존재하는 양태를 포함한다.

[0107] 용해도의 측정 방법은 하기와 같다. 즉, 폴리머 바인더(고체) 약 0.1g을 정밀하게 칭량하고, 정밀하게 칭량한 질량을 W0으로 한다. 이어서, 폴리머 바인더와 바인더 조성물이 함유하는 유기 용매(저비점 유기 용매 (A)와 고비점 유기 용매 (B)의 혼합 유기 용매)와 동일 조성의 유기 용매 10g을 용기에 넣어, 믹스 로터(형번 VMR-5, 애즈원사제)로, 온도 25℃, 회전 속도 100rpm으로 48시간 혼합한다. 그 후, 용액으로부터 불용해물을 여과하고, 얻어진 고체를 120℃에서 3시간 진공 건조하여, 그 불용해물의 질량 W1을 정밀하게 칭량한다. 그리고, 하기 식에 따라, 유기 용매에 대한 용해도(%)를 산출하고, 얻어진 값을 폴리머 바인더의 유기 용매에 대한 용해도로 한다.

[0108] 용해도(%)=(W0-W1)/W0×100

[0109] 본 발명에 있어서, 폴리머 바인더의 유기 용매에 대한 용해성은, 폴리머 바인더를 형성하고 있는 폴리머의 종류, 이 폴리머의 조성(구성 성분의 종류 및 함유량), 이 폴리머의 질량 평균 분자량, 후술하는 관능기 (I)의 종류 혹은 그 함유량, 나아가서는 유기 용매와의 조합 등에 의하여, 적절히 부여할 수 있다.

[0110] (바인더 형성 폴리머)

[0111] 본 발명에 있어서, 폴리머 바인더에 포함되고, 이 폴리머 바인더를 형성하는 폴리머(바인더 형성 폴리머라고도 한다.)는, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는, 후술하는 관능기 함유 구성 성분 (I)을 1종 또는 2종 이상 갖고 있다.

[0112] -관능기 함유 구성 성분 (I)-

[0113] 관능기 함유 구성 성분 (I)은, 하기 관능기군 (I) 중 적어도 하나의 관능기를 갖는 구성 성분이며, 폴리머 바인더에 무기 고체 전해질 등의 고체 입자에 대하여 흡착성 또는 밀착성을 발현시킨다.

[0114] <관능기군 (I)>

[0115] 에스터기(-CO-O-R^I, -O-CO-R^I), 카복시기(-CO-OH), 다이카복실산기, 카보네이트기(-O-CO-O-R^I), 싸이오에스터기(-CS-O-R^I, -CO-S-R^I, -CS-S-R^I), 싸이오카보네이트기(-O-CO-O-R^I에 있어서의 적어도 하나의 산소 원자가 황 원자로 치환된 기), 아마이드기(-CO-NR^N-R^I), 유레테인기(-NR^N-CO-O-R^I), 유레아(-NR^N-CO-NR^N-R^I), 이미드기

[0116] 상기 관능기명 뒤에 괄호를 붙여 기재한 화학식은, 그 기의 화학 구조를 나타낸다.

[0117] 또한, 에스터기는, 싸이오카보네이트기, 유레테인기에 포함되지만, 이들에 포함되는 -CO-O-R^I기를 에스터기로 해석하지 않는다. 또, 아마이드기는, 유레아기에 포함되지만, 이에 포함되는 -CO-NR^N-R^I기를 아마이드기로 해석하

지 않는다. 다이카복실산기 또는 그 무수물기가 개열되어 이루어지는 기는, 에스터기(-CO-O-R^I), 카복시기, 아마이드기 등을 포함할 수 있지만, 이들을 별개로 관능기로서 해석하지 않고, 일체로서 다이카복실산기 또는 그 무수물기가 개열되어 이루어지는 기로 해석한다.

[0118] 관능기 함유 구성 성분 (I)은, 바인더 형성 폴리머의 주쇄에 도입되는 부분 구조에 직접 또는 연결기를 개재하여 상기 관능기를 갖고 있다.

[0119] 관능기 함유 구성 성분 (I)에 있어서, 주쇄에 도입되는 부분 구조는, 바인더 형성 폴리머(주쇄)의 종류에 따라 일의적으로 결정되지 않고, 적절히 선택된다. 예를 들면, 연쇄 중합 폴리머인 경우, 탄소쇄(탄소-탄소 결합)를 들 수 있다.

[0120] 주쇄에 도입되는 부분 구조와 상기 관능기를 연결하는 연결기 L^P로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 알킬렌기(탄소수는 1~12가 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다), 알켄일렌기(탄소수는 2~6이 바람직하고, 2~3이 보다 바람직하다), 아릴렌기(탄소수는 6~24가 바람직하고, 6~10이 보다 바람직하다), 산소 원자, 황 원자, 이미노기(-NR^N-: R^N은 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 혹은 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다.), 카보닐기, 인산 연결기(-O-P(OH)(O)-O-), 포스폰산 연결기(-P(OH)(O)-O-), 또는 이들의 조합에 관한 기 등을 들 수 있다. 단, 연결기 L^P는, 상기 관능기군 (I)로부터 선택되는 관능기로부터 R^I를 제거한 기가 아닌 것이 바람직하다.

[0121] 본 발명에 있어서, 연결기를 구성하는 원자의 수는, 1~36인 것이 바람직하고, 1~30인 것이 보다 바람직하며, 1~24인 것이 더 바람직하다. 연결기의 연결 원자수는, 16 이하인 것이 바람직하고, 12 이하인 것이 보다 바람직하며, 10 이하인 것이 더 바람직하다. 하한으로서는, 1 이상이다. 상기 연결 원자수란 소정의 구조부 간을 연결하는 최소(最少)의 원자수를 말한다. 예를 들면, -O-C(=O)-CH_2-CH_2-S-의 경우, 연결기를 구성하는 원자의 수는 10이 되지만, 연결 원자수는 5가 된다.

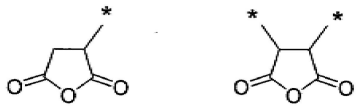
[0122] 상기 각 관능기에 있어서, 말단기가 되는 R^I는 수소 원자, 치환기 또는 중합쇄를 나타낸다. 단, -CO-O-R^I의 R^I는 치환기 또는 중합쇄를 나타낸다. R^I로서 취할 수 있는 치환기로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 후술하는 치환기 Z로부터 선택되는 기를 들 수 있으며, 알킬기가 바람직하다. 특히, 에스터기에 결합하는 R^I는, 탄소수 1~4의 단쇄 알킬기와 탄소수 5~24의 장쇄 알킬기의 조합이 바람직하다. R^I로서 취할 수 있는 중합쇄로서는, 특별히 제한되지 않으며, 후술하는 중합쇄 P^C를 들 수 있다. R^I로서 취할 수 있는 치환기 또는 중합쇄는, 치환기를 더 갖고 있어도 되고, 더 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 특별히 제한되지 않지만, 후술하는 치환기 Z로부터 선택되는 기를 들 수 있으며, 알콕시기, 하이드록시기, 카복시기, 설폰산기(설포기), 인산기, 포스폰산기 등이 바람직하다.

[0123] 상기 각 관능기에 있어서의 R^N은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R^N으로서 취할 수 있는 치환기로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 후술하는 치환기 Z로부터 선택되는 기를 들 수 있으며, 알킬기가 바람직하다. 또한, 유레아기 중의 2개의 R^N은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0124] 다이카복실산기로서는, 특별히 제한되지 않지만, 다이카복실산 무수물로부터 하나 이상의 수소 원자를 제거하여 이루어지는 기(예를 들면 하기 식 (2a)로 나타나는 기), 및, 중합 가능한 화합물로서의 중합성 다이카복실산 무수물이 공중합하여 이루어지는 구성 성분 자체(예를 들면 하기 식 (2b)로 나타나는 구성 성분)를 포함하고, 또한, 다이카복실산 무수물이 활성 수소 화합물과 반응하여 무수물기가 개열하여 이루어지는 기를 포함한다. 다이카복실산 무수물로부터 하나 이상의 수소 원자를 제거하여 이루어지는 기로서는, 환상 다이카복실산 무수물로부터 하나 이상의 수소 원자를 제거하여 이루어지는 기가 바람직하다. 다이카복실산 무수물로서는, 예를 들면, 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 벤조산 등의 비환상 다이카복실산 무수물, 무수 말레산, 무수 프탈산, 무수 푸마르산, 무수 석신산, 무수 이타콘산 등의 환상 다이카복실산 무수물 등을 들 수 있다. 중합성 다이카복실산 무수물로서는, 특별히 제한되지 않지만, 분자 내에 불포화 결합을 갖는 다이카복실산 무수물을 들 수 있고, 바람직하게는 중합성 환상 다이카복실산 무수물이다. 구체적으로는, 무수 말레산, 무수 이타콘산 등을 들 수 있다. 다이카복실산 무수물기의 일례로서, 하기 식 (2a)로 나타나는 기 또는 식 (2b)로 나타나는 구성 성분을 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다. 각 식 중, *는 결합 위치를 나타낸다.

[0125] 활성 수소 화합물로서는, 다이카복실산 무수물기와 반응하는 화합물이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 알코올 화합물, 아민 화합물, 싸이올 화합물, 또한 후술하는 중합쇄 P^C를 갖는 화합물(예를 들면 연쇄 이동제와 중합쇄 P^C의 반응물) 등을 들 수 있다.

[0126] [화학식 1]

[0127] 

(2a) (2b)

[0128] 중합쇄 P^C는, 특별히 제한되지 않고, 통상의 폴리머, 예를 들면 후술하는 축차 중합 폴리머 또는 연쇄 중합 폴리머로 이루어지는 쇄를 적용할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 연쇄 중합 폴리머로 이루어지는 쇄가 바람직하고, (메트)아크릴 폴리머로 이루어지는 중합쇄, 바이닐 폴리머로 이루어지는 중합쇄가 보다 바람직하며, (메트)아크릴 폴리머로 이루어지는 중합쇄가 더 바람직하다. 중합쇄가 2 이상의 구성 성분을 포함하는 경우, 구성 성분의 결합 양식은 특별히 제한되지 않으며, 랜덤이어도 되고, 교호여도 되며, 블록이어도 된다.

[0129] (메트)아크릴 폴리머로 이루어지는 중합쇄로서는, 특별히 제한되지 않지만, 후술하는 (메트)아크릴 화합물 (M1)에서 유래하는 구성 성분, 후술하는 바이닐 화합물 (M2)에서 유래하는 구성 성분을 갖는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 1종 혹은 2종 이상의 (메트)아크릴산 에스터 화합물에서 유래하는 구성 성분을 갖는 중합쇄가 보다 바람직하고, (메트)아크릴산 알킬에스터 화합물에서 유래하는 구성 성분을 갖는 중합쇄가 더 바람직하다. (메트)아크릴산 알킬에스터 화합물은, 탄소수 4 이상(바람직하게는 탄소수 6 이상)의 알킬기의 에스터 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 탄소수 3 이하의 단쇄 알킬기의 에스터 화합물을 더 포함할 수도 있다.

[0130] 중합쇄 P^C의 말단에 결합하는 기는, 특별히 제한되지 않고, 중합 방법, 중합 정지 방법 등에 의하여 적절한 기를 취할 수 있다. 예를 들면, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 하이드록시기, 나아가서는, 연쇄 이동제 잔기, 개시제 잔기 등을 들 수 있으며, 바람직하게는, 분산 특성의 점에서, 알킬기(탄소수는 바람직하게는 1~20, 보다 바람직하게는 4~20)를 들 수 있다. 이 기는, 치환기를 더 갖고 있어도 되지만, 무치환인 것이 바람직하다.

[0131] 중합쇄 P^C의 수평균 분자량은, 적절히 결정되지만, 후술하는 측정 방법에 있어서의 수평균 분자량(연결기 P^P를 포함한다)으로서, 200 이상인 것이 바람직하고, 1,000~100,000이 보다 바람직하며, 1,000~50,000이 더 바람직하고, 2,000~20,000이 특히 바람직하다.

[0132] 이 중합쇄 P^C는, 상기 각 관능기에 있어서, 연결기 P^P를 개재하여 결합하고 있는 것이 바람직하다. 즉, R^I는 연결기 P^P 및 중합쇄 P^C로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 이 연결기 P^P로서는, 특별히 제한되지 않으며, 상술한 연결기 L^P를 바람직하게 들 수 있다. 단, 연결기 P^P로서는, 알킬렌기, 아릴렌기, 카보닐기, 산소 원자, 황 원자 및 이미노기를 조합하여 이루어지는 기가 보다 바람직하며, 알킬렌기, 아릴렌기, 카보닐기, 산소 원자, 황 원자 및 이미노기를 조합하여 이루어지는 기가 더 바람직하고, -CO-O-기 혹은 -CO-N(R^N)-기(R^N은 상기한 바와 같다.)와 알킬렌기를 포함하는 기가 특히 바람직하다.

[0133] 또한, 연결기 P^P로서, 상기 중합쇄 P^C의 합성에 이용하는 연쇄 이동제, 중합 개시제 등에서 유래하는 구조부를 포함하는 연결기, 나아가서는, 이 구조부와, 상기 연쇄 이동제와 반응하는 (메트)아크릴 화합물 (M1)에서 유래하는 구조부가 결합한 연결기도 바람직하게 들 수 있다. 연쇄 이동제로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 3-머캅토프로피온산, 머캅토아세트산, 2-머캅토프로피온산, 3-머캅토아이소뷰티르산, 2-머캅토에탄올, 6-머캅토-1-헥산올, 2-아미노에테인싸이올, 2-아미노에테인싸이올 염산염 등을 들 수 있다. 중합쇄 P^C를 갖는 관능기 함유 구성 성분 (I)로서는, 예를 들면, 연쇄 이동제 등에서 유래하는 구조부와 상기 연쇄 이동제와 반응하는 (메트)아크릴 화합물 (M1) 또는 다이카복실산기에서 유래하는 구조부가 결합한 구성 성분을 들 수 있다. 연쇄 이동제 등에서 유래하는 구조부와 (메트)아크릴 화합물 (M1)에서 유래하는 구조부가 결합한 구성 성분으로서는, 예를 들면, 주쇄에 도입되는 부분 구조에 대하여, -CO-O-알킬렌기-X-CO-(X)n-알킬렌-S-기를 개재하여 중합쇄 P^C가 결합한 구성 성분(예를 들면, 실시예에서 합성한 폴리머 M-7)을 들 수 있다. 여기에서, X는 산소 원자 또는

-NH-를 나타내고, n은 0 또는 1이다. 또, 연쇄 이동제 등에서 유래하는 구조부와 다이카복실산기에서 유래하는 구조부가 결합한 구성 성분으로서는, 예를 들면, 주쇄에 도입되는 부분 구조에 대하여, 연쇄 이동제 등이 개환부가 반응한 다이카복실산기를 개재하여 중합쇄 P^C가 결합한 구성 성분(예를 들면, 실시예에서 합성한 폴리머 M-4)을 들 수 있다.

[0134] 이미드기로서는, 특별히 제한되지 않지만, 상기 다이카복실산 무수물기에 있어서의 2개의 카복시기와 결합하는 산소 원자를 질소 원자로 치환한 기를 들 수 있다.

[0135] 카복시기 및 다이카복실산기는, 염을 형성하고 있어도 된다. 염으로서는, 각종 금속염, 암모늄 혹은 아민의 염 등을 들 수 있다.

[0136] -구성 성분 (AM)-

[0137] 바인더 형성 폴리머는, (메트)아크릴산 에스터 화합물에서 유래하는 구성 성분 (AM)을 1종 또는 2종 이상 갖고 있는 것도 바람직하다.

[0138] 구성 성분 (AM)은, 특별히 제한되지 않으며, 후술하는 (메트)아크릴산 에스터 화합물 (M1)에서 유래하는 구성 성분을 들 수 있다. 또한, 구성 성분 (AM)은, 관능기 함유 구성 성분 (I)의 1종이며, 상기 관능기군 (I)로부터 선택된 에스터기, 카복시기 또는 아마이드기가 주쇄에 도입되는 부분 구조에 직접 결합되어 있는 관능기 함유 구성 성분에 상당한다.

[0139] -그 외의 구성 성분 (Z)-

[0140] 바인더 형성 폴리머는, 구성 성분 (I), 구성 성분 (AM) 중 어느 것에도 해당하지 않는 구성 성분(그 외의 구성 성분 (Z)라고 한다.)을 1종 또는 2종 이상 갖고 있어도 된다.

[0141] 그 외의 구성 성분 (Z)로서는, 특별히 제한되지 않으며, 후술하는 바이닐 화합물 (M2)에서 유래하는 구성 성분, 또한, 각종 폴리머의 주쇄를 형성하는 데 필수의 구성 성분 등을 들 수 있다.

[0142] -바인더 형성 폴리머-

[0143] 바인더 형성 폴리머는, 특별히 제한되지 않으며, 공지의 각종 폴리머를 이용할 수 있다.

[0144] 바인더 형성 폴리머의 1차 구조(구성 성분의 결합 양식)는, 특별히 제한되지 않으며, 랜덤 구조, 블록 구조, 교호 구조, 그래프트 구조 등의 어느 결합 양식도 취할 수 있다.

[0145] 바인더 형성 폴리머로서는, 예를 들면, 유레테인 결합, 유레아 결합, 아마이드 결합, 이미드 결합 및 에스터 결합으로부터 선택되는 적어도 1종의 결합, 또는 탄소-탄소 이중 결합의 중합쇄를 주쇄에 갖는 폴리머를 바람직하게 들 수 있다.

[0146] 상기 결합은, 폴리머의 주쇄 중에 포함되는 한 특별히 제한되는 것이 아니고, 구성 성분(반복 단위) 중에 포함되는 양태 및/또는 상이한 구성 성분끼리를 연결하는 결합으로서 포함되는 양태 중 어느 것이어도 된다. 또, 주쇄에 포함되는 상기 결합은, 1종에 한정되지 않고, 2종 이상이어도 되며, 1~6종이 바람직하고, 1~4종이 보다 바람직하다. 이 경우, 주쇄의 결합 양식은, 특별히 제한되지 않고, 2종 이상의 결합을 랜덤으로 갖고 있어도 되며, 특정 결합을 갖는 세그먼트와 다른 결합을 갖는 세그먼트의 세그먼트화된 주쇄여도 된다.

[0147] 상기 결합 중 유레테인 결합, 유레아 결합, 아마이드 결합, 이미드 결합 또는 에스터 결합을 주쇄에 갖는 폴리머로서는, 예를 들면, 폴리유레테인, 폴리유레아, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리에스터, 폴리실록세인 등의 축차 중합(중축합, 중부가 혹은 부가 축합) 폴리머, 또는, 이들의 공중합체를 들 수 있다.

[0148] 본 발명에 있어서, 탄소-탄소 이중 결합의 중합쇄란, 탄소-탄소 이중 결합(에틸렌성 불포화기)이 중합하여 형성되는 중합쇄를 말하며, 구체적으로는, 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 모노머를 중합(단독 중합 또는 공중합)하여 이루어지는 중합쇄를 말한다.

[0149] 탄소-탄소 이중 결합의 중합쇄를 주쇄에 갖는 폴리머로서는, 불소 폴리머(함불소 폴리머), 탄화 수소 폴리머, 바이닐 폴리머, (메트)아크릴 폴리머 등의 연쇄 중합 폴리머를 들 수 있으며, (메트)아크릴 폴리머가 바람직하다.

[0150] (메트)아크릴 폴리머로서는, (메트)아크릴 화합물에서 유래하는 구성 성분을 50질량% 이상 함유하는 (공)중합체로 이루어지는 폴리머를 들 수 있다. 여기에서, 관능기 함유 구성 성분 (I)이 (메트)아크릴 화합물에서 유래하

는 구성 성분(다이카복실산 무수물기가 활성 수소 함유 화합물과 반응한 모노에스터체의 구성 성분을 포함한다.)인 경우, (메트)아크릴 화합물 유래의 구성 성분의 함유량에 각 구성 성분의 함유량을 산입한다. (메트)아크릴 화합물 유래의 구성 성분의 함유량은, 후술하는 관능기 함유 구성 성분 (I)의 함유량과 동일하게 할 수도 있지만, 60질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 70질량% 이상인 것이 더 바람직하다. 상한 함유량은, 100질량%로 할 수도 있지만, 97질량% 이하로 할 수도 있다. (메트)아크릴 폴리머로서는, 또한, (메트)아크릴 화합물 (M1) 이외의 바이닐 화합물 (M2)와의 공중합체도 바람직하다. 이 경우, 바이닐 화합물 (M2) 유래의 구성 성분의 함유량은 50질량% 이하이며, 3~40질량%인 것이 바람직하고, 3~30질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0151] 탄화 수소 폴리머로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 천연 고무, 폴리뷰타다이엔, 폴리아이소프렌, 폴리스타이렌, 폴리스타이렌뷰타다이엔 공중합체, 스타이렌계 열가소성 엘라스토머, 폴리뷰틸렌, 아크릴로나이트릴뷰타다이엔 공중합체, 또는 이들의 수소 첨가(수소화) 폴리머, 또한 (메트)아크릴 화합물 (M1), 바이닐 화합물 (M2) 등의 공중합 가능한 화합물과의 공중합체, 및 관능기 함유 구성 성분 (I)을 포함하는 공중합체를 들 수 있다. 스타이렌계 열가소성 엘라스토머 또는 그 수소화물로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 스타이렌-에틸렌-뷰틸렌-스타이렌 블록 공중합체(SEBS), 스타이렌-아이소프렌-스타이렌 블록 공중합체(SIS), 수소화 SIS, 스타이렌-뷰타다이엔-스타이렌 블록 공중합체(SBS), 수소화 SBS, 스타이렌-에틸렌-에틸렌-프로필렌-스타이렌 블록 공중합체(SEEPS), 스타이렌-에틸렌-프로필렌-스타이렌 블록 공중합체(SEPS), 스타이렌-뷰타다이엔 고무(SBR), 수소화 스타이렌-뷰타다이엔 고무(HSBR), 나아가서는 SEBS 등의 상기 각 블록 공중합체에 대응하는 랜덤 공중합체 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서, 탄화 수소 폴리머는, 주쇄에 결합하는 불포화기(예를 들면 1,2-뷰타다이엔 구성 성분)를 갖지 않는 것이 화학 가교의 형성을 억제할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0152] 불소 폴리머로서는, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리바이닐리덴다이플루오라이드(PVDF), 폴리바이닐리덴다이플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체(PVDF-HFP), 폴리바이닐리덴다이플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌과 테트라플루오로에틸렌의 공중합체(PVDF-HFP-TFE), 나아가서는, (메트)아크릴 화합물 (M1), 바이닐 화합물 (M2) 등의 공중합 가능한 화합물과의 공중합체, 및 관능기 함유 구성 성분 (I)을 포함하는 공중합체도 들 수 있다.

[0153] PVDF-HFP에 있어서, PVDF와 HFP의 공중합비[PVDF:HFP](질량비)는, 특별히 한정되지 않지만, 9:1~4:6이 바람직하고, 9:1~7:3이 밀착성의 관점에서 보다 바람직하다. PVDF-HFP-TFE에 있어서, PVDF와 HFP와 TFE의 공중합비[PVDF:HFP:TFE](질량비)는, 특별히 한정되지 않지만, 20~60:10~40:5~30인 것이 바람직하고, 25~50:10~35:10~25인 것이 더 바람직하다.

[0154] (메트)아크릴 화합물 (M1)로서는, (메트)아크릴산 화합물, (메트)아크릴산 에스터 화합물, (메트)아크릴아마이드 화합물, (메트)아크릴로나이트릴 화합물 등을 들 수 있다. 그중에서도, (메트)아크릴산 에스터 화합물이 바람직하다. (메트)아크릴산 에스터 화합물로서는, 예를 들면, (메트)아크릴산 알킬에스터 화합물, (메트)아크릴산 아릴에스터 화합물 등을 들 수 있고, (메트)아크릴산 알킬에스터 화합물이 바람직하다. (메트)아크릴산 알킬에스터 화합물을 구성하는 알킬기의 탄소수는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 1~24로 할 수 있고, 분산 특성 및 밀착성의 점에서, 3~20인 것이 바람직하며, 4~16인 것이 보다 바람직하고, 6~14인 것이 더 바람직하다. 아릴에스터를 구성하는 아릴기의 탄소수는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 6~24로 할 수 있고, 6~10이 바람직하며, 6이 바람직하다. (메트)아크릴아마이드 화합물은, 아마이드기의 질소 원자가 알킬기 또는 아릴기로 치환되어 있어도 된다.

[0155] 바이닐 화합물 (M2)로서는, 특별히 제한되지 않지만, (메트)아크릴 화합물 (M1)과 공중합 가능한 바이닐 화합물이 바람직하고, 예를 들면, 스타이렌 화합물, 바이닐나프탈렌 화합물, 바이닐카바졸 화합물, 바이닐이미다졸 화합물, 바이닐피리딘 화합물 등의 방향족 바이닐 화합물, 나아가서는, 알릴 화합물, 바이닐에터 화합물, 바이닐에스터 화합물(예를 들면 아세트산 바이닐 화합물), 이타콘산 다이알킬 화합물, 상기 중합성 환상 다이카복실산 무수물 등을 들 수 있다. 바이닐 화합물로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2015-88486호에 기재된 "바이닐계 모노머"를 들 수 있다.

[0156] (메트)아크릴 화합물 (M1) 및 바이닐 화합물 (M2)는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 특별히 제한되지 않고, 후술하는 치환기 Z로부터 선택되는 기를 들 수 있으며, 바람직하게는, 상기 R^{I}로서 취할 수 있는 치환기가 갖고 있어도 되는, 바람직한 치환기를 들 수 있다.

[0157] 바인더 형성 폴리머 중 각 구성 성분의 함유량은, 특별히 한정되지 않고, 폴리머 전체의 물성 등을 적절히 고려하여 결정되며, 예를 들면, 이하의 범위로 설정된다.

[0158] 바인더 형성 폴리머에 있어서의 각 구성 성분의 함유량은, 예를 들면, 전체 구성 성분의 합계 함유량이 100질량%가 되도록 하기의 범위로 설정된다.

[0159] 또한, 바인더 형성 폴리머가 특정 구성 성분을 복수 갖는 경우, 이 구성 성분의 함유량은 총 함유량으로 한다.

[0160] 관능기 함유 구성 성분 (I)의 함유량은, 특별히 제한되지 않지만, 분산 특성 등을 고려하여 적절히 조정할 수 있다. 관능기 함유 구성 성분 (I)의 함유량으로서는, 전체 구성 성분의 합계 함유량에 대하여, 예를 들면, 1~100질량%인 것이 바람직하고, 10~100질량%인 것이 보다 바람직하며, 50~100질량%인 것이 더 바람직하다. 상한값으로서는, 100질량%로 설정할 수도 있다. 또한, 바인더 형성 폴리머가 상기 구성 성분 (AM)을 갖고 있는 경우, 관능기 함유 구성 성분 (I)의 함유량에 구성 성분 (AM)의 함유량도 산입한다.

[0161] 구성 성분 (AM)의 함유량은, 특별히 제한되지 않지만, 바인더 형성 폴리머의 종류에 따라 적절히 결정된다. 예를 들면, 바인더 형성 폴리머가 (메트)아크릴 폴리머인 경우, 전체 구성 성분의 합계 함유량에 대하여, 50질량% 이상이며, 바람직한 함유량은, 상술한 (메트)아크릴 폴리머에서 설명한 바와 같다. 한편, 바인더 형성 폴리머가 (메트)아크릴 폴리머 이외의 폴리머인 경우, 구성 성분 (AM)의 함유량은, 전체 구성 성분의 합계 함유량에 대하여, 1~49질량%인 것이 바람직하고, 1~20질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0162] 그 외의 구성 성분 (Z)의 함유량은, 특별히 제한되지 않지만, 전체 구성 성분의 합계 함유량에 대하여, 상기 구성 성분 (I) 및 구성 성분 (AM)의 함유량을 뺀 잔부로 할 수 있으며, 예를 들면, 0~50질량%인 것이 바람직하고, 0~20질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0163] 바인더 형성 폴리머는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 하기 치환기 Z로부터 선택되는 기를 들 수 있다.

[0164] -치환기 Z-

[0165] 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬기, 예를 들면 메틸, 에틸, 아이소프로필, t-뷰틸, 펜틸, 헵틸, 1-에틸펜틸, 벤질, 2-에톡시에틸, 1-카복시메틸 등), 알켄일기(바람직하게는 탄소수 2~20의 알켄일기, 예를 들면, 바이닐, 알릴, 올레일 등), 알카인일기(바람직하게는 탄소수 2~20의 알카인일기, 예를 들면, 에타인일, 뷰타다이인일, 페닐에타인일 등), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~20의 사이클로알킬기, 예를 들면, 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 4-메틸사이클로헥실 등, 본 발명에 있어서 알킬기라고 할 때에는 통상 사이클로알킬기를 포함하는 의미이지만, 여기에서는 별도로 기재한다.), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~26의 아릴기, 예를 들면, 페닐, 1-나프틸, 4-메톡시페닐, 2-클로로페닐, 3-메틸페닐 등), 아랄킬기(바람직하게는 탄소수 7~23의 아랄킬기, 예를 들면, 벤질, 펜에틸 등), 헤테로환기(바람직하게는 탄소수 2~20의 헤테로환기이며, 보다 바람직하게는, 적어도 하나의 산소 원자, 황 원자, 질소 원자를 갖는 5 또는 6원환의 헤테로환기이다. 헤테로환기에는 방향족 헤테로환기 및 지방족 헤테로환기를 포함한다. 예를 들면, 테트라하이드로피란환기, 테트라하이드로퓨란환기, 2-피리딜, 4-피리딜, 2-이미다졸일, 2-벤즈이미다졸일, 2-싸이아졸일, 2-옥사졸일, 피롤리돈기 등), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알콕시기, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, 아이소프로필옥시, 벤질옥시 등), 아릴옥시기(바람직하게는 탄소수 6~26의 아릴옥시기, 예를 들면, 페녹시, 1-나프틸옥시, 3-메틸페녹시, 4-메톡시페녹시 등), 헤테로환 옥시기(상기 헤테로환기에 -O-기가 결합된 기), 알콕시카보닐기(바람직하게는 탄소수 2~20의 알콕시카보닐기, 예를 들면, 에톡시카보닐, 2-에틸헥실옥시카보닐, 도데실옥시카보닐 등), 아릴옥시카보닐기(바람직하게는 탄소수 6~26의 아릴옥시카보닐기, 예를 들면, 페녹시카보닐, 1-나프틸옥시카보닐, 3-메틸페녹시카보닐, 4-메톡시페녹시카보닐 등), 헤테로환 옥시카보닐기(상기 헤테로환기에 -O-CO-기가 결합한 기), 아미노기(바람직하게는 탄소수 0~20의 아미노기, 알킬아미노기, 아릴아미노기를 포함하고, 예를 들면 아미노($-NH_2$), N,N-다이메틸아미노, N,N-다이에틸아미노, N-에틸아미노, 아닐리노 등), 설파모일기(바람직하게는 탄소수 0~20의 설파모일기, 예를 들면, N,N-다이메틸설파모일, N-페닐설파모일 등), 아실기(알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 알카인일카보닐기, 아릴카보닐기, 헤테로환 카보닐기를 포함하며, 바람직하게는 탄소수 1~20의 아실기, 예를 들면, 아세틸, 프로피온일, 뷰티릴, 옥탄오일, 헥사데칸오일, 아크릴로일, 메타크릴로일, 크로토노일, 벤조일, 나프토일, 니코틴오일 등), 아실옥시기(알킬카보닐옥시기, 알켄일카보닐옥시기, 알카인일카보닐옥시기, 헤테로환 카보닐옥시기를 포함하고, 바람직하게는 탄소수 1~20의 아실옥시기, 예를 들면, 아세틸옥시, 프로피온일옥시, 뷰티릴옥시, 옥탄오일옥시, 헥사데칸오일옥시, 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시, 크로토노일옥시, 니코틴오일옥시 등), 아릴로일옥시기(바람직하게는 탄소수 7~23의 아릴로일옥시기, 예를 들면, 벤조일옥시, 나프토일옥시 등), 카바모일기(바람직하게는 탄소수 1~20의 카바모일기, 예를 들면, N,N-다이메틸카바모일, N-페닐카바모일 등), 아실아미노기(바람직하게는 탄소수 1~20의 아실아미노기, 예를 들면, 아세틸아미노, 벤조

일아미노 등), 알킬싸이오기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬싸이오기, 예를 들면, 메틸싸이오, 에틸싸이오, 아이소프로필싸이오, 벤질싸이오 등), 아릴싸이오기(바람직하게는 탄소수 6~26의 아릴싸이오기, 예를 들면, 페닐싸이오, 1-나프틸싸이오, 3-메틸페닐싸이오, 4-메톡시페닐싸이오 등), 헤테로환 싸이오기(상기 헤테로환기에 -S-기가 결합된 기), 알킬설폰일기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬설폰일기, 예를 들면, 메틸설폰일, 에틸설폰일 등), 아릴설폰일기(바람직하게는 탄소수 6~22의 아릴설폰일기, 예를 들면, 벤젠설폰일 등), 알킬실릴기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬실릴기, 예를 들면, 모노메틸실릴, 다이메틸실릴, 트라이메틸실릴, 트라이에틸실릴 등), 아릴실릴기(바람직하게는 탄소수 6~42의 아릴실릴기, 예를 들면, 트라이페닐실릴 등), 알콕시실릴기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알콕시실릴기, 예를 들면, 모노메톡시실릴, 다이메톡시실릴, 트라이메톡시실릴, 트라이에톡시실릴 등), 아릴옥시실릴기(바람직하게는 탄소수 6~42의 아릴옥시실릴기, 예를 들면, 트라이페닐옥시실릴 등), 포스포릴기(바람직하게는 탄소수 0~20의 인산기, 예를 들면, $-OP(=O)(R^P)_2$), 포스폰일기(바람직하게는 탄소수 0~20의 포스폰일기, 예를 들면, $-P(=O)(R^P)_2$), 포스핀일기(바람직하게는 탄소수 0~20의 포스핀일기, 예를 들면, $-P(R^P)_2$), 포스폰산기(바람직하게는 탄소수 0~20의 포스폰산기, 예를 들면, $-PO(OR^P)_2$), 설포기(설폰산기), 카복시기, 하이드록시기, 설판일기, 사이아노기, 할로젠 원자(예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자 등)를 들 수 있다. R^P는, 수소 원자 또는 치환기(바람직하게는 치환기 Z로부터 선택되는 기)이다.

[0166] 또, 이들 치환기 Z로 든 각 기는, 상기 치환기 Z가 더 치환되어 있어도 된다.

[0167] 상기 알킬기, 알킬렌기, 알켄일기, 알켄일렌기, 알카인일기 및/또는 알카인일렌기 등은, 환상이어도 되고 쇄상이어도 되며, 또 직쇄여도 되고 분기되어 있어도 된다.

[0168] 바인더 형성 폴리머는, 공지의 방법에 의하여, 원료 화합물을 선택하고, 원료 화합물을 중합하여, 합성할 수 있다.

[0169] 각 관능기를 도입하는 방법으로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 관능기를 갖는 화합물을 공중합하는 방법, 상기 관능기를 갖는(발생시키는) 중합 개시제 혹은 연쇄 이동제를 이용하는 방법, 고분자 반응을 이용하는 방법, 이중 결합에 대한 엔 반응, 엔-싸이올 반응, 또는 구리 촉매를 이용한 ATRP(Atom Transfer Radical Polymerization) 중합법 등을 들 수 있다. 그 외에도, 폴리머의 주쇄, 측쇄 혹은 말단에 존재하는 관능기를 반응점으로 하여 관능기를 도입할 수도 있다. 예를 들면, 관능기를 갖는 화합물을 이용하여, 폴리머쇄 중의 다이카복실산 무수물기와의 각종 반응 등에 의하여, 관능기를 도입할 수 있다.

[0170] 바인더 형성 폴리머의 구체예로서는, 실시예에서 합성한 각 폴리머를 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

[0171] -바인더 형성 폴리머 또는 폴리머 바인더의 물성 혹은 특성 등-

[0172] 본 발명에 이용하는 폴리머 바인더 또는 바인더 형성 폴리머는, 하기의 물성 혹은 특성 등을 갖는 것이 바람직하다.

[0173] 바인더 형성 폴리머의 질량 평균 분자량은, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 5,000 이상이 바람직하고, 30,000 이상이 보다 바람직하며, 100,000 이상이 더 바람직하다. 상한으로서는, 5,000,000 이하가 실질적이지만, 2,000,000 이하가 바람직하고, 1,000,000 이하가 보다 바람직하며, 600,000 이하가 더 바람직하고, 500,000 미만이 특히 바람직하다.

[0174] 바인더 형성 폴리머의 질량 평균 분자량은, 중합 개시제 등의 종류, 함유량, 중합 시간, 중합 온도 등을 변경함으로써, 적절히 조정할 수 있다.

[0175] 본 발명에 있어서, 폴리머, 중합쇄 및 매크로모노머의 분자량에 대해서는, 특별히 설명하지 않는 한, 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 표준 폴리스타이렌 환산의 질량 평균 분자량 또는 수평균 분자량을 말한다. 그 측정법으로서는, 기본적으로 하기 조건 1 또는 조건 2(우선)로 설정한 방법을 들 수 있다. 단, 폴리머 또는 매크로모노머의 종류에 따라서는 적절한 용리액을 선정하여 이용하면 된다.

[0176] (조건 1)

[0177] 칼럼: TOSOH TSKgel Super AWM-H(상품명, 도소사제)를 2개 연결한다

[0178] 캐리어: 10mMLiBr/N-메틸피롤리돈

[0179] 측정 온도: 40℃

[0180] 캐리어 유량: 1.0ml/min

[0181] 시료 농도: 0.1질량%

[0182] 검출기: RI(굴절률) 검출기

[0183] (조건 2)

[0184] 칼럼: TOSOH TSKgel Super HZM-H, TOSOH TSKgel Super HZ4000, TOSOH TSKgel Super HZ2000(모두 상품명, 도소사제)을 연결한 칼럼을 이용한다.

[0185] 캐리어: 테트라하이드로퓨란

[0186] 측정 온도: 40℃

[0187] 캐리어 유량: 1.0ml/min

[0188] 시료 농도: 0.1질량%

[0189] 검출기: RI(굴절률) 검출기

[0190] 바인더(바인더 형성 폴리머)의 수분 농도는, 100ppm(질량 기준) 이하가 바람직하다. 또, 이 바인더는, 폴리머를 정석시켜 건조시켜도 되고, 바인더 분산액을 그대로 이용해도 된다.

[0191] 바인더 형성 폴리머는, 비정질인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 폴리머가 "비정질"이란, 전형적으로는, 유리 전이 온도로 측정했을 때에 결정 융해에 기인하는 흡열 피크가 보이지 않는 것을 말한다.

[0192] 바인더 형성 폴리머는, 비가교 폴리머여도 되고 가교 폴리머여도 된다. 또, 가열 또는 전압의 인가에 의하여 폴리머의 가교가 진행된 경우에는, 상기 분자량보다 큰 분자량으로 되어 있어도 된다. 바람직하게는, 비수 이차 전지의 사용 개시 시에 바인더 형성 폴리머가 상술한 범위의 질량 평균 분자량인 것이다.

[0193] 폴리머 바인더에 포함되는, 바인더 형성 폴리머는, 1종이어도 되고 2종 이상이어도 된다.

[0194] 바인더 조성물이 함유하는 폴리머 바인더는 1종이어도 되고 2종 이상이어도 된다. 폴리머 바인더를 2종 이상 함유하는 경우, 상기 관능기 함유 구성 성분 (I)을 갖는 폴리머 바인더와, 상기 관능기 함유 구성 성분 (I)을 갖지 않는 폴리머 바인더를 함유할 수도 있다.

[0195] 바인더 조성물 중의 폴리머 바인더의 함유율은, 특별히 제한되지 않지만, 보존 안정성 등의 점에서, 1~70질량%인 것이 바람직하고, 5~50질량%인 것이 보다 바람직하며, 8~40질량%인 것이 더 바람직하다.

[0196] <그 외의 성분>

[0197] 바인더 조성물은, 유기 용매 및 폴리머 바인더에 더하여, 그 외의 성분으로서, 각종 첨가제, 적절히 비수 이차 전지용 조성물에 함유되는 하기 각종 성분 등을 함유하고 있어도 된다. 또, 유기 용매에 불용이며 고체 상태로 존재하는 폴리머 바인더를 함유하고 있어도 된다. 이와 같은 폴리머 바인더로서는, 전고체 이차 전지의 바인더로서 통상 이용되는 폴리머 바인더를 특별히 제한되지 않고 이용할 수 있다. 바인더 조성물 중의 그 외의 성분의 함유율은, 특별히 제한되지 않고, 적절히 결정된다.

[0198] <바인더 조성물의 조제>

[0199] 본 발명의 바인더 조성물은, 폴리머 바인더 및 유기 용매, 나아가서는 그 외의 성분을, 예를 들면 통상 이용하는 각종 혼합기로 혼합함으로써, 혼합물로서 조제할 수 있다. 여기에서, 본 발명에 있어서는, 고비점 유기 용매 (B)에 더하여 저비점 유기 용매 (A)를 적극적으로 혼합하여 바인더 조성물을 조제한다. 예를 들면, 분말 등의 고형물로서의 폴리머 바인더와 저비점 유기 용매 (A)와 고비점 유기 용매 (B)를 혼합하여 조제할 수도 있다. 또, 합성 후의 폴리머액(용액 혹은 분산액)으로서, 폴리머 바인더와 저비점 유기 용매 (A) 또는 고비점 유기 용매 (B)의 혼합물에 대하여 고비점 유기 용매 (B) 또는 저비점 유기 용매 (A)를 혼합하여 조제할 수도 있다. 또한, 합성 후의 폴리머액을 용매 치환할 때에, 저비점 유기 용매 (A)의 함유율이 상기 범위가 되었을 때에 용매 치환을 정지하고, 적절히 고비점 유기 용매 (B)를 더하여, 조제할 수도 있다.

[0200] 혼합 방법은, 특별히 제한되지 않고, 볼 밀, 비즈 밀, 플래니터리 믹서, 블레이드 믹서, 롤 밀, 니더, 디스크 밀, 자공전식 믹서, 협(狹)갭식 분산기 등의 공지의 혼합기를 이용하여 행할 수 있다.

[0201] 혼합 조건도, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 상기 각 성분을 일괄하여 혼합해도 되고, 순차 혼합해도 된다. 혼합 조건은 특별히 제한되지 않는다. 혼합 온도로서는, 혼합 중의 저비점 유기 용매 (A)가 휘발되지 않는 온도로 하는 것이 바람직하고, 예를 들면, 저비점 유기 용매 (A)의 비점 미만의 온도로 할 수 있으며, 보다 구체적으로는, 15~50℃로 할 수 있다. 또, 자공전 믹서 등의 회전수를 200~3,000rpm으로 할 수 있다. 혼합 분위기로서는, 대기하, 건조 공기하(노점(露點)-20℃ 이하) 및 불활성 가스 중(예를 들면 아르곤 가스 중, 헬륨 가스 중, 질소 가스 중) 등 중 어느 것이어도 된다.

[0202] 본 발명의 바인더 조성물은, 보존 안정성이 우수하기 때문에, 조제 후에 보존할 수도 있어, 사용할 때마다 조제하지 않아도 된다.

[0203] [비수 이차 전지용 조성물]

[0204] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 본 발명의 바인더 조성물을 폴리머 바인더 성분(분산매 성분)으로서 함유하는 조성물이다. 또한, 본 발명에 있어서, 비수 이차 전지용 조성물을 전고체 이차 전지의 구성층을 형성하는 재료로서 이용하는 경우, 무기 고체 전해질 함유 조성물이라고 하며, 비수 전해액 이차 전지의 전극층을 형성하는 재료로서 이용하는 경우, 비수 전해액 이차 전지 전극 조성물이라고 하는 경우도 있다.

[0205] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 본 발명의 바인더 조성물에 더하여, 용도 등에 따라, 적절한 성분을 함유하고 있다. 예를 들면, 비수 전해액 이차 전지 전극 조성물인 경우, 본 발명의 바인더 조성물과, 활물질과, 적절히 후술하는 다른 성분, 분산매 등을 함유한다. 한편, 무기 고체 전해질 함유 조성물인 경우, 본 발명의 바인더 조성물과, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 무기 고체 전해질과, 적절히, 활물질과, 도전 조제와, 분산매와, 후술하는 다른 성분을 함유하고 있다.

[0206] 본 발명에 있어서, 비수 이차 전지용 조성물에 있어서, 본 발명의 바인더 조성물을 구성하는 각 성분은, 바인더 조성물로서 일체적으로 존재하고 있을 필요는 없고, 각 성분이 각각 독립적(흩어져)으로 존재하고 있어도 된다.

[0207] 또, 비수 이차 전지용 조성물에 있어서, 폴리머 바인더는, 조성물 중의 분산매(바인더 조성물의 유기 용매를 포함한다. 이하, 특별히 설명하지 않는 한, 동일한 의미이다.)에 불용이며 고체 상태로 존재하고 있어도 되지만, 용해되어 있는 것이 바람직하다. 분산매에 용해되어 있다란, 유기 용매를 분산매로 바꾸어 읽는 것 이외에는, 상술한 유기 용매에 용해되어 있다는 것과 동일한 의미이다. 폴리머 바인더가 비수 이차 전지용 조성물 중에 있어서 용해되어 존재하고 있으면, 폴리머 바인더가 고체 입자에 대한 흡착 특성, 나아가서는 고체 입자를 분산매 중에 분산시키는 기능을 안정적으로 발휘하여, 비수 이차 전지용 조성물 중에 있어서의 고체 입자의 우수한 분산성을 유지할 수 있다. 또, 경시 등에 있어서도 고체 입자의 (재)응집 혹은 침전을 억제하여 우수한 분산 안정성을 실현할 수 있다. 또한, 고체 입자끼리 또는 집전체와의 밀착성을 강화하여, 전고체 이차 전지의 사이클 특성의 개선 효과를 높일 수도 있다.

[0208] 또한, 폴리머 바인더의 분산매에 대한 용해성은, 바인더 형성 폴리머의 종류, 바인더 형성 폴리머의 조성(구성 성분의 종류 및 함유량), 바인더 형성 폴리머의 질량 평균 분자량, 상술한 관능기 (I)의 종류 혹은 그 함유량, 나아가서는 분산매와의 조합 등에 의하여, 적절히 부여할 수 있다.

[0209] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 우수한 분산 특성 및 핸들링성을 발현한다. 그 때문에, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물로 구성한 구성층을 갖는 비수 이차 전지는, 저저항이며 사이클 특성도 우수하다.

[0210] 그 이유의 상세는 아직 명확하지 않지만, 다음과 같이 생각된다.

[0211] 본 발명의 바인더 조성물은 바인더가 유기 용매에 용해되어 있기 때문에, 비수 이차 전지용 조성물 중에 있어서도, 바인더끼리가 응집 및 밀착되기 어렵고, 폴리머 바인더 자체의 분산성이 양호화되어 있다. 또한, 바인더 조성물에서 유래하는 저비점 유기 용매 (A)가, 고도로 분산되어 있는 폴리머 바인더가 흡착되어 고체 입자의 분산 특성 및 핸들링성을 개선하는 작용을, 보조한다고 생각된다. 이로써, 응집, 침전 등을 억제하여 고체 입자를 고도로 분산시킬(초기 분산성이 우수할) 수 있고, 우수한 초기 분산성을 경시에 있어서도 유지 및 재현할 수 있으며(분산 안정성이 우수하며), 또한 적절한 유동성을 나타낸다(핸들링성이 우수하다)고 생각된다. 그 때문에, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 고체 입자끼리를 강고하게 밀착 혹은 결착시키면서도, 편재를 억제한 고체 입자 간의 접촉을 유지하여 충분한 전도 패스(이온 전도 패스 및 전자 전도 패스)를 구축할 수 있어, 계면 저항을 저감시킨 구성층을 형성할 수 있다. 이 구성층은 전고체 이차 전지의 충방전 시에 과전류가 발생하기 어려워

고체 입자의 열화도 방지할 수 있다.

[0212] 상기 작용을 나타내는 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물을 구성층 형성 재료로서 이용하면, 고체 입자가 강고하게 밀착된 저저항의 구성층을 갖는 전고체 이차 전지용 시트, 나아가서는 저저항이며 우수한 사이클 특성을 나타내는 전고체 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0213] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물에 있어서, 폴리머 바인더는, 고체 입자에 흡착되어, 고체 입자 사이에 개재함으로써, 고체 입자를 분산매 중에 분산시키는 기능을 나타낸다고 생각된다. 여기에서, 폴리머 바인더의 각 고체 입자에 대한 흡착은, 특별히 제한되지 않지만, 물리적 흡착뿐만 아니라, 화학적 흡착(화학 결합 형성에 의한 흡착, 전자의 수수(授受)에 의한 흡착 등)도 포함한다.

[0214] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 고체 입자가 분산매 중에 분산되어 있는 슬러리인 것이 바람직하다.

[0215] 한편, 폴리머 바인더는, 비수 이차 전지용 조성물로 형성한 구성층 중에 있어서, 고체 입자끼리를 강고하게 결착시키는 결착제로서, 기능한다. 또한, 집전체 등의 기재와 고체 입자를 강고하게 결착시키는 결착제로서도 기능한다. 또한, 비수 이차 전지용 조성물 중에 있어서는, 폴리머 바인더는 고체 입자끼리를 결착시키는 기능을 갖고 있어도 되고 갖고 있지 않아도 된다.

[0216] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은 비수계 조성물인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 비수계 조성물은 바인더 조성물에 대한 설명과 동일한 의미이다.

[0217] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 상술한 우수한 특성을 나타내기 때문에, 비수 이차 전지용 시트(바람직하게는 전고체 이차 전지용 시트), 및 비수 이차 전지의 전극층(바람직하게는 전고체 이차 전지의 구성층)을 형성하는 재료로서, 이용할 수 있다.

[0218] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 무기 고체 전해질에 더하여, 활물질 등을 함유하는 양태도 포함한다(이 양태의 조성물을 전극 조성물이라고 한다.).

[0219] 이하, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물이 함유하는 성분 및 함유할 수 있는 성분에 대하여 설명한다.

[0220] <바인더 조성물>

[0221] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 상술한 바인더 조성물을 함유하고 있다. 바인더 조성물의, 비수 이차 전지용 조성물 중의 함유량은, 후술하는 폴리머 바인더의 함유량, 유기 용매의 함유량 등을 고려하여, 적절히 결정할 수 있지만, 통상, 후술하는 폴리머 바인더의 함유량으로 되는 비율로 설정된다.

[0222] (폴리머 바인더)

[0223] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 상술한 바인더 조성물에서 유래하는 폴리머 바인더를 함유하고 있다. 이 폴리머 바인더에 대해서는 상술한 바와 같다. 또한, 본 발명에 있어서는, 바인더 조성물에 더하여, 바인더 조성물에 이용하는 상술한 폴리머 바인더를 적절히 첨가 혼합할 수도 있다.

[0224] 폴리머 바인더의, 비수 이차 전지용 조성물 중의 함유량은, 특별히 제한되지 않지만, 분산 특성 및 이온 전도도, 나아가서는 결착성의 점에서, 0.1~8.0질량%인 것이 바람직하고, 0.2~4.0질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.3~2.5질량%인 것이 더 바람직하다. 또, 폴리머 바인더의, 비수 이차 전지용 조성물의 고형분 100질량% 중의 함유량은, 동일한 이유에서, 0.1~10.0질량%인 것이 바람직하고, 0.3~5.0질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.4~3.0질량%인 것이 더 바람직하다.

[0225] 본 발명에 있어서, 고형분 100질량%에 있어서, 폴리머 바인더의 질량에 대한, 무기 고체 전해질과 활물질의 합계 질량(총량)의 질량비[(무기 고체 전해질의 질량+활물질의 질량)/(폴리머 바인더의 합계 질량)]는, 1,000~1의 범위가 바람직하다. 이 비율은 또한 500~2가 보다 바람직하며, 100~10이 더 바람직하다.

[0226] (유기 용매)

[0227] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 상술한 바인더 조성물에서 유래하는 유기 용매를 함유하고 있다. 유기 용매, 저비점 유기 용매 (A) 및 고비점 유기 용매 (B)에 대해서는 상술한 바와 같다. 유기 용매, 특히 고비점 유기 용매 (B)는 후술하는 분산매와 동종이어도 되고 이종이어도 되지만, 동종인 것이 바람직하다.

[0228] 본 발명에 있어서는, 바인더 조성물 중의 저비점 유기 용매 (A)의 함유량에 특징을 갖고 있으며, 비수 이차 전지용 조성물 중의 저비점 유기 용매 (A)의 함유량은, 적절히 결정할 수 있다. 저비점 유기 용매 (A)의, 비수 이차 전지용 조성물 중의 함유량은, 바인더 조성물의 사용량(상기 함유량)과 바인더 조성물 중의 저비점 유기 용

매 (A)의 함유량에 의하여 결정된다. 비수 이차 전지용 조성물 중의 함유량으로서는, 예를 들면, 1~5.0×10^4ppm으로 할 수 있고, 바람직하게는 1~1.0×10^3ppm이다.

[0229] 비수 이차 전지용 조성물 중에 있어서의, 유기 용매의 함유량(저비점 유기 용매 (A)의 함유량과 고비점 유기 용매 (B)의 함유량의 합계량), 및 고비점 유기 용매 (B)의 함유량은, 바인더 조성물의 사용량과 상술한 바인더 조성물의 각 함유량에 의하여, 적절히 결정할 수 있다.

[0230] <무기 고체 전해질>

[0231] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 무기 고체 전해질을 함유한다.

[0232] 본 발명에 있어서, 무기 고체 전해질이란, 무기의 고체 전해질이고, 고체 전해질이란, 그 내부에 있어서 이온을 이동시킬 수 있는 고체상의 전해질이다. 주된 이온 전도성 재료로서 유기물을 포함하는 것은 아닌 점에서, 유기 고체 전해질(폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등으로 대표되는 고분자 전해질, 리튬비스(트라이플루오로메테인설폰일)이미드(LiTFSI) 등으로 대표되는 유기 전해질염)과는 명확하게 구별된다. 또, 무기 고체 전해질은 정상 상태에서는 고체이기 때문에, 통상 양이온 및 음이온으로 해리 또는 유리되어 있지 않다. 이 점에서, 전해액, 또는, 폴리머 중에서 양이온 및 음이온으로 해리 혹은 유리되어 있는 무기 전해질염($LiPF_6$, $LiBF_4$, 리튬비스(플루오로설폰일)이미드(LiFSI), LiCl 등)과도 명확하게 구별된다. 무기 고체 전해질은 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 것이면, 특별히 한정되지 않고, 전자 전도성을 갖지 않는 것이 일반적이다.

[0233] 상기 무기 고체 전해질은, 전고체 이차 전지에 통상 사용되는 고체 전해질 재료를 적절하게 선정하여 이용할 수 있다. 예를 들면, 무기 고체 전해질로서는, (i) 황화물계 무기 고체 전해질, (ii) 산화물계 무기 고체 전해질, (iii) 할로젠화물계 무기 고체 전해질, 및, (iv) 수소화물계 무기 고체 전해질을 들 수 있고, 활물질과 무기 고체 전해질의 사이에 보다 양호한 계면을 형성할 수 있는 관점에서, 황화물계 무기 고체 전해질이 바람직하다.

[0234] 본 발명의 전고체 이차 전지가 리튬 이온 전지인 경우, 무기 고체 전해질은, 리튬 이온의 이온 전도성을 갖는 것이 바람직하다.

[0235] (i) 황화물계 무기 고체 전해질

[0236] 황화물계 무기 고체 전해질은, 황 원자를 함유하고, 또한, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 가지며, 또한, 전자 절연성을 갖는 것이 바람직하다. 황화물계 무기 고체 전해질은, 원소로서 적어도 Li, S 및 P를 함유하고, 리튬 이온 전도성을 갖고 있는 것이 바람직하지만, 적절히 Li, S 및 P 이외의 다른 원소를 포함해도 된다.

[0237] 황화물계 무기 고체 전해질로서는, 예를 들면, 하기 식 (S1)로 나타나는 조성을 충족시키는 리튬 이온 전도성 무기 고체 전해질을 들 수 있다.

[0238] $L_{a1}M_{b1}P_{c1}S_{d1}A_{e1}$(S1)

[0239] 식 (S1) 중, L은 Li, Na 및 K로부터 선택되는 원소를 나타내고, Li가 바람직하다. M은, B, Zn, Sn, Si, Cu, Ga, Sb, Al 및 Ge로부터 선택되는 원소를 나타낸다. A는, I, Br, Cl 및 F로부터 선택되는 원소를 나타낸다. a1~e1은 각 원소의 조성비를 나타내고, a1:b1:c1:d1:e1은 1~12:0~5:1:2~12:0~10을 충족시킨다. a1은 1~9가 바람직하고, 1.5~7.5가 보다 바람직하다. b1은 0~3이 바람직하고, 0~1이 보다 바람직하다. d1은 2.5~10이 바람직하고, 3.0~8.5가 보다 바람직하다. e1은 0~5가 바람직하고, 0~3이 보다 바람직하다.

[0240] 각 원소의 조성비는, 하기와 같이, 황화물계 무기 고체 전해질을 제조할 때의 원료 화합물의 배합량을 조정함으로써 제어할 수 있다.

[0241] 황화물계 무기 고체 전해질은, 비결정(유리)이어도 되고 결정화(유리 세라믹스화)되어 있어도 되며, 일부만이 결정화되어 있어도 된다. 예를 들면, Li, P 및 S를 함유하는 Li-P-S계 유리, 또는 Li, P 및 S를 함유하는 Li-P-S계 유리 세라믹스를 이용할 수 있다.

[0242] 황화물계 무기 고체 전해질은, 예를 들면 황화 리튬(Li_2S), 황화 인(예를 들면 오황화 이인(P_2S_5)), 단체(單體)인, 단체 황, 황화 나트륨, 황화 수소, 할로젠화 리튬(예를 들면 LiI, LiBr, LiCl) 및 상기 M으로 나타나는 원소의 황화물(예를 들면 SiS_2, SnS, GeS_2) 중 적어도 2개 이상의 원료의 반응에 의하여 제조할 수 있다.

[0243] Li-P-S계 유리 및 Li-P-S계 유리 세라믹스에 있어서의, Li_2S와 P_2S_5의 비율은, Li_2S:P_2S_5의 몰비이며, 바람직하게는 60:40~90:10, 보다 바람직하게는 68:32~78:22이다. Li_2S와 P_2S_5의 비율을 이 범위로 함으로써, 리튬 이온 전도도를 높은 것으로 할 수 있다. 구체적으로는, 리튬 이온 전도도를 바람직하게는 1×10^{-4}S/cm 이상, 보다 바람직하게는 1×10^{-3}S/cm 이상으로 할 수 있다. 상한은 특별히 없지만, 1×10^{-1}S/cm 이하인 것이 실제적이다.

[0244] 구체적인 황화물계 무기 고체 전해질의 예로서, 원료의 조합예를 하기에 나타낸다. 예를 들면, Li_2S-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5-LiCl, Li_2S-P_2S_5-H_2S, Li_2S-P_2S_5-H_2S-LiCl, Li_2S-LiI-P_2S_5, Li_2S-LiI-Li_2O-P_2S_5, Li_2S-LiBr-P_2S_5, Li_2S-Li_2O-P_2S_5, Li_2S-Li_3PO_4-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5-P_2O_5, Li_2S-P_2S_5-SiS_2, Li_2S-P_2S_5-SiS_2-LiCl, Li_2S-P_2S_5-SnS, Li_2S-P_2S_5-Al_2S_3, Li_2S-GeS_2, Li_2S-GeS_2-ZnS, Li_2S-Ga_2S_3, Li_2S-GeS_2-Ga_2S_3, Li_2S-GeS_2-P_2S_5, Li_2S-GeS_2-Sb_2S_5, Li_2S-GeS_2-Al_2S_3, Li_2S-SiS_2, Li_2S-Al_2S_3, Li_2S-SiS_2-Al_2S_3, Li_2S-SiS_2-P_2S_5, Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI, Li_2S-SiS_2-LiI, Li_2S-SiS_2-Li_4SiO_4, Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4, $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 등을 들 수 있다. 단, 각 원료의 혼합비는 불문한다. 이와 같은 원료 조성물을 이용하여 황화물계 무기 고체 전해질 재료를 합성하는 방법으로서는, 예를 들면 비정질화법을 들 수 있다. 비정질화법으로서는, 예를 들면, 메커니컬 밀링법, 용액법 및 용융 급랭법을 들 수 있다. 상온에서의 처리가 가능해져, 제조 공정의 간략화를 도모할 수 있기 때문이다.

[0245] (ii) 산화물계 무기 고체 전해질

[0246] 산화물계 무기 고체 전해질은, 산소 원자를 함유하고, 또한, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 가지며, 또한, 전자 절연성을 갖는 것이 바람직하다.

[0247] 산화물계 무기 고체 전해질은, 이온 전도도로서, 1×10^{-6}S/cm 이상인 것이 바람직하고, 5×10^{-6}S/cm 이상인 것이 보다 바람직하며, 1×10^{-5}S/cm 이상인 것이 특히 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지 않지만, 1×10^{-1}S/cm 이하인 것이 실제적이다.

[0248] 구체적인 화합물예로서는, 예를 들면 $Li_{xa}La_{ya}TiO_3$〔xa는 $0.3\leq xa\leq0.7$을 충족시키고, ya는 $0.3\leq ya\leq0.7$을 충족시킨다.〕(LLT); $Li_{xb}La_{yb}Zr_{zb}M^{bb}_{mb}O_{nb}$($M^{bb}$는 Al, Mg, Ca, Sr, V, Nb, Ta, Ti, Ge, In 및 Sn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이다. xb는 $5\leq xb\leq10$을 충족시키고, yb는 $1\leq yb\leq4$를 충족시키며, zb는 $1\leq zb\leq4$를 충족시키고, mb는 $0\leq mb\leq2$를 충족시키며, nb는 $5\leq nb\leq20$을 충족시킨다.); $Li_{xc}B_{yc}M^{cc}_{zc}O_{nc}$($M^{cc}$는 C, S, Al, Si, Ga, Ge, In 및 Sn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이다. xc는 $0<xc\leq5$를 충족시키며, yc는 $0<yc\leq1$을 충족시키고, zc는 $0<zc\leq1$을 충족시키며, nc는 $0<nc\leq6$을 충족시킨다.); $Li_{xd}(Al,Ga)_{yd}(Ti,Ge)_{zd}Si_{ad}P_{md}O_{nd}$(xd는 $1\leq xd\leq3$을 충족시키고, yd는 $0\leq yd\leq1$을 충족시키며, zd는 $0\leq zd\leq2$를 충족시키고, ad는 $0\leq ad\leq1$을 충족시키며, md는 $1\leq md\leq7$을 충족시키고, nd는 $3\leq nd\leq13$을 충족시킨다.); $Li_{(3-2xe)}M^{ee}_{xe}D^{ee}O$(xe는 0 이상 0.1 이하의 수를 나타내며, M^{ee}는 2가의 금속 원자를 나타낸다. D^{ee}는 할로젠 원자 또는 2종 이상의 할로젠 원자의 조합을 나타낸다.); $Li_{xf}Si_{yf}O_{zf}$(xf는 $1\leq xf\leq5$를 충족시키고, yf는 $0<yf\leq3$을 충족시키며, zf는 $1\leq zf\leq10$을 충족시킨다.); $Li_{xg}S_{yg}O_{zg}$(xg는 $1\leq xg\leq3$을 충족시키고, yg는 $0<yg\leq2$를 충족시키며, zg는 $1\leq zg\leq10$을 충족시킨다.); Li_3BO_3; Li_3BO_3-Li_2SO_4; Li_2O-B_2O_3-P_2O_5; Li_2O-SiO_2; $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$; $Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$(w는 $w<1$); LISICON(Lithium super ionic conductor)형 결정 구조를 갖는 $Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$; 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$; NASICON(Natrium super ionic conductor)형 결정 구조를 갖는 $LiTi_2P_3O_{12}$; $Li_{1+xh+yh}(Al,Ga)_{xh}(Ti,Ge)_{2-xh}Si_{yh}P_{3-yh}O_{12}$(xh는 $0\leq xh\leq1$을 충족시키고, yh는 $0\leq yh\leq1$을 충족시킨다.); 가닛형 결정 구조를 갖는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ) 등을 들 수 있다.

[0249] 또 Li, P 및 O를 포함하는 인 화합물도 바람직하다. 예를 들면 인산 리튬(Li_3PO_4); 인산 리튬의 산소 원소의 일부를 질소 원소로 치환한 LiPON; $LiPOD^1$(D^1은, 바람직하게는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Ta, W, Pt 및 Au로부터 선택되는 1종 이상의 원소이다.) 등을 들 수 있다.

[0250] 또한, LiA^1ON(A^1은, Si, B, Ge, Al, C 및 Ga로부터 선택되는 1종 이상의 원소이다.) 등도 바람직하게 이용할 수

있다.

[0251] (iii) 할로젠화물계 무기 고체 전해질

[0252] 할로젠화물계 무기 고체 전해질은, 할로젠 원자를 함유하고, 또한, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 가지며, 또한, 전자 절연성을 갖는 화합물이 바람직하다.

[0253] 할로젠화물계 무기 고체 전해질로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, LiCl, LiBr, LiI, ADVANCED MATERIALS, 2018, 30, 1803075에 기재된 Li_3YBr_6, Li_3YCl_6 등의 화합물을 들 수 있다. 그중에서도, Li_3YBr_6, Li_3YCl_6이 바람직하다.

[0254] (iv) 수소화물계 무기 고체 전해질

[0255] 수소화물계 무기 고체 전해질은, 수소 원자를 함유하고, 또한, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 가지며, 또한, 전자 절연성을 갖는 화합물이 바람직하다.

[0256] 수소화물계 무기 고체 전해질로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, $LiBH_4$, $Li_4(BH_4)_3I$, $3LiBH_4$-LiCl 등을 들 수 있다.

[0257] 무기 고체 전해질은 비수 이차 전지용 조성물 중에 있어서 입자상인 것이 바람직하다. 이 경우, 무기 고체 전해질의 입자경(체적 평균 입자경)은, 특별히 제한되지 않지만, 0.01㎛ 이상인 것이 바람직하고, 0.1㎛ 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한으로서는, 100㎛ 이하인 것이 바람직하고, 50㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0258] 무기 고체 전해질의 입자경의 측정은, 이하의 수순으로 행한다. 무기 고체 전해질 입자를, 물(물에 불안정한 물질인 경우는 헵테인)을 이용하여 20mL 샘플병 내에서 1질량%의 분산액을 희석 조제한다. 희석 후의 분산액 시료는, 1kHz의 초음파를 10분간 조사하고, 그 직후에 시험에 사용한다. 이 분산액 시료를 이용하고, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 LA-920(상품명, HORIBA사제)을 이용하여, 온도 25℃에서 측정용 석영 셀을 사용하고 데이터 입력을 50회 행하여, 체적 평균 입자경을 얻는다. 그 외의 상세한 조건 등은 필요에 따라 일본 산업규격(JIS) Z 8828:2013 "입자경 해석-동적 광산란법"의 기재를 참조한다. 1수준당 5개의 시료를 제작하고 그 평균값을 채용한다.

[0259] 입자경의 조정 방법은, 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 적용할 수 있으며, 예를 들면, 통상의 분쇄기 또는 분급기를 이용하는 방법을 들 수 있다. 분쇄기 또는 분급기로서는, 예를 들면, 유발(乳鉢), 볼 밀, 샌드 밀, 진동 볼 밀, 위성 볼 밀, 유성 볼 밀, 선회 기류형 제트 밀 또는 체 등이 적합하게 이용된다. 분쇄 시에는 물 또는 메탄올 등의 분산매를 공존시킨 습식 분쇄를 행할 수 있다. 원하는 입자경으로 하기 위해서는 분급을 행하는 것이 바람직하다. 분급은, 특별히 한정은 없고, 체, 풍력 분급기 등을 이용하여 행할 수 있다. 분급은 건식 및 습식 모두 이용할 수 있다.

[0260] 무기 고체 전해질은, 1종을 함유하고 있어도 되고, 2종 이상을 함유하고 있어도 된다.

[0261] 무기 고체 전해질의, 비수 이차 전지용 조성물 중의 함유량은, 특별히 제한되지 않지만, 결착성의 점, 나아가서는 분산 특성의 점에서, 고형분 100질량%에 있어서, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 70질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 상한으로서는, 동일한 관점에서, 99.9질량% 이하인 것이 바람직하고, 99.5질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 99질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0262] 단, 비수 이차 전지용 조성물이 후술하는 활물질을 함유하는 경우, 비수 이차 전지용 조성물 중의 무기 고체 전해질의 함유량은, 활물질과 무기 고체 전해질의 합계 함유량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0263] 본 발명에 있어서, 고형분(고형 성분)이란, 비수 이차 전지용 조성물을, 1mmHg의 기압하, 질소 분위기하 150℃에서 6시간 건조 처리했을 때에, 휘발 혹은 증발하여 소실되지 않는 성분을 말한다. 전형적으로는, 후술하는 분산매 이외의 성분을 가리킨다.

[0264] <분산매>

[0265] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 바인더 조성물에서 유래하는 유기 용매에 더하여, 상기 각 성분을 분산 혹은 용해하는 분산매를 함유하고 있어도 된다.

[0266] 이와 같은 분산매로서는, 사용 환경에 있어서 액상을 나타내는 유기 화합물이면 되고, 예를 들면, 상술한 유기 용매를 들 수 있으며, 구체적으로는, 알코올 화합물, 에터 화합물, 아마이드 화합물, 아민 화합물, 케톤

화합물, 방향족 탄화 수소 화합물, 지방족 탄화 수소 화합물, 나이트릴 화합물, 에스터 화합물 등을 적합하게 들 수 있다. 그중에서도, 에터 화합물, 케톤 화합물, 방향족 화합물, 지방족 화합물, 에스터 화합물이 바람직하고, 에스터 화합물, 케톤 화합물, 방향족 화합물 또는 에터 화합물이 보다 바람직하다.

[0267] 분산매로서는, 비극성 분산매(소수성의 분산매)여도 되고 극성 분산매(친수성의 분산매)여도 되지만, 우수한 분산 특성을 발현할 수 있는 점에서, 비극성 분산매가 바람직하다. 비극성 분산매란, 일반적으로 물에 대한 친화성이 낮은 성질을 의미하고, 본 발명에 있어서는, 예를 들면, 에스터 화합물, 케톤 화합물, 에터 화합물, 방향족 화합물, 지방족 화합물 등을 들 수 있다.

[0268] 알코올 화합물로서는, 예를 들면, 메틸알코올, 에틸알코올, 1-프로필알코올, 2-프로필알코올, 2-뷰탄올, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 글리세린, 1,6-헥세인다이올, 사이클로헥세인다이올, 소비톨, 자일리톨, 2-메틸-2,4-펜테인다이올, 1,3-뷰테인다이올, 1,4-뷰테인다이올을 들 수 있다.

[0269] 에터 화합물로서는, 예를 들면, 알킬렌글라이콜(다이에틸렌글라이콜, 트라이에틸렌글라이콜, 폴리에틸렌글라이콜, 다이프로필렌글라이콜 등), 알킬렌글라이콜모노알킬에터(에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노뷰틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 다이프로필렌글라이콜모노메틸에터, 트라이프로필렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노뷰틸에터 등), 알킬렌글라이콜다이알킬에터(에틸렌글라이콜다이메틸에터 등), 다이알킬에터(다이메틸에터, 다이에틸에터, 다이아이소프로필에터, 다이뷰틸에터 등), 환상 에터(테트라하이드로퓨란, 다이옥세인(1,2-, 1,3- 및 1,4-의 각 이성체를 포함한다) 등)를 들 수 있다.

[0270] 아마이드 화합물로서는, 예를 들면, N,N-다이메틸폼아마이드, N-메틸-2-피롤리돈, 2-피롤리딘온, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리딘온, ε-카프로락탐, 폼아마이드, N-메틸폼아마이드, 아세트아마이드, N-메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, N-메틸프로페인아마이드, 헥사메틸포스포릭 트라이아마이드 등을 들 수 있다.

[0271] 아민 화합물로서는, 예를 들면, 트라이에틸아민, 다이아이소프로필에틸아민, 트라이뷰틸아민 등을 들 수 있다.

[0272] 케톤 화합물로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아이소뷰틸케톤(MIBK), 사이클로펜탄온, 사이클로헥산온, 사이클로헵탄온, 다이프로필케톤, 다이뷰틸케톤, 다이아이소프로필케톤, 다이아이소뷰틸케톤(DIBK), 아이소뷰틸프로필케톤, sec-뷰틸프로필케톤, 펜틸프로필케톤, 뷰틸프로필케톤 등을 들 수 있다.

[0273] 방향족 탄화 수소 화합물로서는, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 퍼플루오로톨루엔 등을 들 수 있다.

[0274] 지방족 탄화 수소 화합물로서는, 예를 들면, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 노네인, 데케인, 도데케인, 사이클로헥세인, 메틸사이클로헥세인, 에틸사이클로헥세인, 사이클로헵테인, 사이클로옥테인, 데칼린, 파라핀, 가솔린, 나프타, 등유, 경유 등을 들 수 있다.

[0275] 나이트릴 화합물로서는, 예를 들면, 아세토나이트릴, 프로피오나이트릴, 아이소뷰티로나이트릴 등을 들 수 있다.

[0276] 에스터 화합물로서는, 예를 들면, 아세트산 에틸, 아세트산 프로필, 아세트산 뷰틸, 뷰티르산 에틸, 뷰티르산 프로필, 뷰티르산 아이소프로필, 뷰티르산 뷰틸, 뷰티르산 아이소뷰틸, 펜탄산 뷰틸, 펜탄산 펜틸, 아이소뷰티르산 에틸, 아이소뷰티르산 프로필, 아이소뷰티르산 아이소프로필, 아이소뷰티르산 아이소뷰틸, 피발산 프로필, 피발산 아이소프로필, 피발산 뷰틸, 피발산 아이소뷰틸 등을 들 수 있다.

[0277] 분산매를 구성하는 화합물의 탄소수는 특별히 제한되지 않으며, 2~30이 바람직하고, 4~20이 보다 바람직하며, 6~15가 더 바람직하고, 7~12가 특히 바람직하다.

[0278] 분산매는, 고체 입자의 분산 특성의 점, 나아가서는 무기 고체 전해질로서 황화물계 무기 고체 전해질을 이용하는 경우에는 황화물계 무기 고체 전해질의 열화(분해) 방지의 점에서, 극성이 낮은 것(저극성 분산매)이 바람직하다.

[0279] 분산매는 상압(1기압: 101325Pa)에서의 비점은, 특별히 제한되지 않지만, 50℃ 이상인 것이 바람직하고, 120℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한은 250℃ 이하인 것이 바람직하고, 220℃ 이하인 것이 더 바람직하다.

[0280] 비수 이차 전지용 조성물이 함유하는 분산매는, 1종이어도 되고 2종 이상이어도 된다. 2종 이상의 분산매를 포함하는 예로서, 자일렌(이성체의 혼합 몰비율이, 오쏘 이성체:파라 이성체:메타 이성체=1:5:2인 자일렌 이성체의 혼합물), 혼합 자일렌(o-자일렌, p-자일렌, m-자일렌, 에틸벤젠의 혼합물) 등을 들 수 있다.

[0281] 분산매의, 비수 이차 전지용 조성물 중의 함유량은, 특별히 제한되지 않으며, 바인더 조성물에서 유래하는 유기 용매와의 합계량으로서, 예를 들면, 10~80질량%인 것이 바람직하고, 20~70질량%인 것이 보다 바람직하며, 25~50질량%인 것이 더 바람직하다.

[0282] <활물질>

[0283] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물에는, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 삽입 방출이 가능한 활물질을 함유하는 것이 바람직하다. 활물질로서는, 이하에 설명하지만, 정극 활물질 및 부극 활물질을 들 수 있다.

[0284] 본 발명에 있어서, 활물질(정극 활물질 또는 부극 활물질)을 함유하는 비수 이차 전지용 조성물을 전극 조성물(정극 조성물 또는 부극 조성물)이라고 하는 경우가 있다.

[0285] (정극 활물질)

[0286] 정극 활물질은, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 삽입 방출이 가능한 활물질이며, 가역적으로 리튬 이온을 삽입 및 방출할 수 있는 것이 바람직하다. 그 재료는, 상기 특성을 갖는 것이면, 특별히 제한은 없고, 천이 금속 산화물, 또는, 황 등의 Li와 복합화할 수 있는 원소 등이어도 된다.

[0287] 그중에서도, 정극 활물질로서는, 천이 금속 산화물을 이용하는 것이 바람직하고, 천이 금속 원소 M^a(Co, Ni, Fe, Mn, Cu 및 V로부터 선택되는 1종 이상의 원소)를 갖는 천이 금속 산화물이 보다 바람직하다. 또, 이 천이 금속 산화물에 원소 M^b(리튬 이외의 금속 주기율표의 제1(Ia)족의 원소, 제2(IIa)족의 원소, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P 및 B 등의 원소)를 혼합해도 된다. 혼합량으로서는, 천이 금속 원소 M^a의 양(100몰%)에 대하여 0~30몰%가 바람직하다. Li/M^a의 몰비가 0.3~2.2가 되도록 혼합하여 합성된 것이, 보다 바람직하다.

[0288] 천이 금속 산화물의 구체예로서는, (MA) 층상 암염형 구조를 갖는 천이 금속 산화물, (MB) 스피넬형 구조를 갖는 천이 금속 산화물, (MC) 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물, (MD) 리튬 함유 천이 금속 할로겐화 인산 화합물 및 (ME) 리튬 함유 천이 금속 규산 화합물 등을 들 수 있다.

[0289] (MA) 층상 암염형 구조를 갖는 천이 금속 산화물의 구체예로서, $LiCoO_2$(코발트산 리튬[LCO]), $LiNi_2O_2$(니켈산 리튬), $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$(니켈코발트알루미늄산 리튬[NCA]), $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$(니켈망가니즈코발트산 리튬[NMC]) 및 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$(망가니즈니켈산 리튬)를 들 수 있다.

[0290] (MB) 스피넬형 구조를 갖는 천이 금속 산화물의 구체예로서, $LiMn_2O_4$(LMO), $LiCoMnO_4$, $Li_2FeMn_3O_8$, $Li_2CuMn_3O_8$, $Li_2CrMn_3O_8$ 및 $Li_2NiMn_3O_8$을 들 수 있다.

[0291] (MC) 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물로서는, 예를 들면, $LiFePO_4$ 및 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 등의 올리빈형 인산 철염, $LiFeP_2O_7$ 등의 파이로인산 철류, $LiCoPO_4$ 등의 인산 코발트류 및 $Li_3V_2(PO_4)_3$(인산 바나듐리튬) 등의 단사정 나시콘형 인산 바나듐염을 들 수 있다.

[0292] (MD) 리튬 함유 천이 금속 할로겐화 인산 화합물로서는, 예를 들면, Li_2FePO_4F 등의 불화 인산 철염, Li_2MnPO_4F 등의 불화 인산 망가니즈염 및 Li_2CoPO_4F 등의 불화 인산 코발트류를 들 수 있다.

[0293] (ME) 리튬 함유 천이 금속 규산 화합물로서는, 예를 들면, Li_2FeSiO_4, Li_2MnSiO_4, Li_2CoSiO_4 등을 들 수 있다.

[0294] 본 발명에서는, (MA) 층상 암염형 구조를 갖는 천이 금속 산화물이 바람직하고, LCO 또는 NMC가 보다 바람직하다.

[0295] 정극 활물질의 형상은 특별히 제한되지 않지만 비수 이차 전지용 조성물 중에 있어서 입자상인 것이 바람직하다. 정극 활물질이 입자상인 경우, 정극 활물질의 입자경(체적 평균 입자경)은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 0.1~50㎛로 할 수 있다. 정극 활물질 입자의 입자경은, 상기 무기 고체 전해질의 입자경과 동일하게 하여 조제할 수 있고, 그 측정법 방법도 무기 고체 전해질의 입자경과 동일하게 하여 측정할 수 있다.

[0296] 소성법에 의하여 얻어진 정극 활물질은, 물, 산성 수용액, 알칼리성 수용액, 유기 용제로 세정한 후 사용해도 된다.

[0297] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물이 함유하는 정극 활물질은 1종이어도 되고 2종 이상이어도 된다.

[0298] 정극 활물질의, 비수 이차 전지용 조성물 중에 있어서의 함유량은, 특별히 제한되지 않으며, 고형분 100질량%에 있어서, 10~97질량%가 바람직하고, 30~95질량%가 보다 바람직하며, 40~93질량%가 더 바람직하고, 50~90질량%가 특히 바람직하다.

[0299] (부극 활물질)

[0300] 부극 활물질은, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 삽입 방출이 가능한 활물질이며, 가역적으로 리튬 이온을 삽입 및 방출할 수 있는 것이 바람직하다. 그 재료는, 상기 특성을 갖는 것이면, 특별히 제한은 없고, 탄소질 재료, 금속 산화물, 금속 복합 산화물, 리튬 단체, 리튬 합금, 리튬과 합금 형성 가능(합금화 가능)한 부극 활물질 등을 들 수 있다. 그중에서도, 탄소질 재료, 금속 복합 산화물 또는 리튬 단체가 신뢰성의 점에서 바람직하게 이용된다. 전고체 이차 전지의 대용량화가 가능해지는 점에서는, 리튬과 합금화 가능한 활물질이 바람직하다.

[0301] 부극 활물질로서 이용되는 탄소질 재료란, 실질적으로 탄소로 이루어지는 재료이다. 예를 들면, 석유 피치, 아세틸렌 블랙(AB) 등의 카본 블랙, 흑연(천연 흑연, 기상(氣相) 성장 흑연 등의 인조 흑연 등), 및 PAN(폴리아크릴로나이트릴)계의 수지 혹은 퍼퓨릴알코올 수지 등의 각종 합성 수지를 소성한 탄소질 재료를 들 수 있다. 또한, PAN계 탄소 섬유, 셀룰로스계 탄소 섬유, 피치계 탄소 섬유, 기상 성장 탄소 섬유, 탈수 PVA(폴리바이닐알코올)계 탄소 섬유, 리그닌 탄소 섬유, 유리상 탄소 섬유 및 활성 탄소 섬유 등의 각종 탄소 섬유류, 메소페이즈 미소(微小) 구체, 그래파이트 위스커 및 평판상의 흑연 등을 들 수도 있다.

[0302] 이들 탄소질 재료는, 흑연화의 정도에 따라 난흑연화 탄소질 재료(하드 카본이라고도 한다.)와 흑연계 탄소질 재료로 나눌 수도 있다. 또 탄소질 재료는, 일본 공개특허공보 소62-22066호, 일본 공개특허공보 평2-6856호, 동 3-45473호에 기재되는 면 간격 또는 밀도, 결정자의 크기를 갖는 것이 바람직하다. 탄소질 재료는, 단일의 재료일 필요는 없고, 일본 공개특허공보 평5-90844호 기재의 천연 흑연과 인조 흑연의 혼합물, 일본 공개특허공보 평6-4516호 기재의 피복층을 갖는 흑연 등을 이용할 수도 있다.

[0303] 탄소질 재료로서는, 하드 카본 또는 흑연이 바람직하게 이용되고, 흑연이 보다 바람직하게 이용된다.

[0304] 부극 활물질로서 적용되는 금속 혹은 반금속 원소의 산화물로서는, 리튬을 흡장 및 방출 가능한 산화물이면 특별히 제한되지 않고, 금속 원소의 산화물(금속 산화물), 금속 원소의 복합 산화물 혹은 금속 원소와 반금속 원소의 복합 산화물(통합하여 금속 복합 산화물이라고 한다.), 반금속 원소의 산화물(반금속 산화물)을 들 수 있다. 이들 산화물로서는, 비정질 산화물이 바람직하고, 또한 금속 원소와 주기율표 제16족의 원소의 반응 생성물인 칼코게나이드도 바람직하게 들 수 있다. 본 발명에 있어서, 반금속 원소란, 금속 원소와 비반금속 원소의 중간의 성질을 나타내는 원소를 말하고, 통상, 붕소, 규소, 저마늄, 비소, 안티모니 및 텔루륨의 6원소를 포함하며, 나아가서는 셀레늄, 폴로늄 및 아스타틴의 3원소를 포함한다. 또, 비정질이란, CuKα선을 이용한 X선 회절법으로, 2θ값에서 20°~40°의 영역에 꼭짓점을 갖는 넓은 산란대를 갖는 것을 의미하고, 결정성의 회절선을 가져도 된다. 2θ값에서 40°~70°에 보이는 결정성의 회절선 중 가장 강한 강도가, 2θ값에서 20°~40°에 보이는 넓은 산란대의 꼭짓점의 회절선 강도의 100배 이하인 것이 바람직하고, 5배 이하인 것이 보다 바람직하며, 결정성의 회절선을 갖지 않는 것이 특히 바람직하다.

[0305] 상기 비정질 산화물 및 칼코게나이드로 이루어지는 화합물군 중에서도, 반금속 원소의 비정질 산화물 또는 상기 칼코게나이드가 보다 바람직하며, 주기율표 제13(IIIB)족~15(VB)족의 원소(예를 들면, Al, Ga, Si, Sn, Ge, Pb, Sb 및 Bi)로부터 선택되는 1종 단독 혹은 그들의 2종 이상의 조합으로 이루어지는 (복합)산화물, 또는 칼코게나이드가 특히 바람직하다. 바람직한 비정질 산화물 및 칼코게나이드의 구체예로서는, 예를 들면, Ga_2O_3, GeO, PbO, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_2O_4, Pb_3O_4, Sb_2O_3, Sb_2O_4, $Sb_2O_8Bi_2O_3$, $Sb_2O_8Si_2O_3$, Sb_2O_5, Bi_2O_3, Bi_2O_4, GeS, PbS, PbS_2, Sb_2S_3 또는 Sb_2S_5를 바람직하게 들 수 있다.

[0306] Sn, Si, Ge를 중심으로 하는 비정질 산화물에 함께 이용할 수 있는 부극 활물질로서는, 리튬 이온 또는 리튬 금속을 흡장 및/또는 방출할 수 있는 탄소질 재료, 리튬 단체, 리튬 합금, 리튬과 합금화 가능한 부극 활물질을 적합하게 들 수 있다.

[0307] 금속 혹은 반금속 원소의 산화물, 특히 금속 (복합)산화물 및 상기 칼코게나이드는, 구성 성분으로서, 타이타늄 및 리튬 중 적어도 일방을 함유하고 있는 것이, 고전류 밀도 충방전 특성의 관점에서 바람직하다. 리튬을 함유하는 금속 복합 산화물(리튬 복합 금속 산화물)로서는, 예를 들면, 산화 리튬과 상기 금속 (복합)산화물 혹은

상기 칼코게나이드의 복합 산화물, 보다 구체적으로는, Li_2SnO_2를 들 수 있다.

[0308] 부극 활물질, 예를 들면 금속 산화물은, 타이타늄 원소를 함유하는 것(타이타늄 산화물)도 바람직하다. 구체적으로는 $Li_4Ti_5O_{12}$(타이타늄산 리튬[LTO])가 리튬 이온의 흡장 방출 시의 체적 변동이 작은 점에서 급속 충방전 특성이 우수하고, 전극의 열화가 억제되어 리튬 이온 이차 전지의 수명 향상이 가능해지는 점에서 바람직하다.

[0309] 부극 활물질로서의 리튬 합금으로서는, 이차 전지의 부극 활물질로서 통상 이용되는 합금이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 리튬 알루미늄 합금, 구체적으로는, 리튬을 베이스 금속으로 하고, 알루미늄을 10질량% 첨가한 리튬 알루미늄 합금을 들 수 있다.

[0310] 리튬과 합금 형성 가능한 부극 활물질은, 이차 전지의 부극 활물질로서 통상 이용되는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 이와 같은 활물질은, 전고체 이차 전지의 충방전에 의한 팽창 수축이 크고, 사이클 특성의 저하를 가속시키지만, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은 상술한 폴리머 바인더를 함유하기 때문에, 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있다. 이와 같은 활물질로서, 규소 원소 혹은 주석 원소를 갖는 (부극)활물질(합금 등), Al 및 In 등의 각 금속을 들 수 있고, 보다 높은 전지 용량을 가능하게 하는 규소 원소를 갖는 부극 활물질(규소 원소 함유 활물질)이 바람직하며, 규소 원소의 함유량이 전체 구성 원소의 50몰% 이상인 규소 원소 함유 활물질이 보다 바람직하다.

[0311] 일반적으로, 이들 부극 활물질을 함유하는 부극(예를 들면, 규소 원소 함유 활물질을 함유하는 Si 부극, 주석 원소를 갖는 활물질을 함유하는 Sn 부극 등)은, 탄소 부극(흑연 및 아세틸렌 블랙 등)에 비하여, 보다 많은 Li 이온을 흡장할 수 있다. 즉, 단위 질량당 Li 이온의 흡장량이 증가한다. 그 때문에, 전지 용량(에너지 밀도)을 크게 할 수 있다. 그 결과, 배터리 구동 시간을 길게 할 수 있다는 이점이 있다.

[0312] 규소 원소 함유 활물질로서는, 예를 들면, Si, $SiOx(0<x\leq1)$ 등의 규소 재료, 나아가서는, 타이타늄, 바나듐, 크로뮴, 망가니즈, 니켈, 구리, 란타넘 등을 포함하는 규소 함유 합금(예를 들면, $LaSi_2$, VSi_2, La-Si, Gd-Si, Ni-Si), 또는 조직화한 활물질(예를 들면, $LaSi_2$/Si), 그 외에도, $SnSiO_3$, $SnSiS_3$ 등의 규소 원소 및 주석 원소를 함유하는 활물질 등을 들 수 있다. 또한, SiOx는, 그 자체를 부극 활물질(반금속 산화물)로서 이용할 수 있고, 또, 전고체 이차 전지의 가동에 의하여 Si를 생성하기 때문에, 리튬과 합금화 가능한 부극 활물질(그 전구체 물질)로서 이용할 수 있다.

[0313] 주석 원소를 갖는 부극 활물질로서는, 예를 들면, Sn, SnO, SnO_2, SnS, SnS_2, 나아가서는 상기 규소 원소 및 주석 원소를 함유하는 활물질 등을 들 수 있다. 또, 산화 리튬과의 복합 산화물, 예를 들면, Li_2SnO_2를 들 수도 있다.

[0314] 본 발명에 있어서는, 상술한 부극 활물질을 특별히 제한되지 않고 이용할 수 있지만, 전지 용량의 점에서는, 부극 활물질로서, 리튬과 합금화 가능한 부극 활물질이 바람직한 양태이고, 그중에서도, 상기 규소 재료 또는 규소 함유 합금(규소 원소를 함유하는 합금)이 보다 바람직하며, 규소(Si) 또는 규소 함유 합금을 포함하는 것이 더 바람직하다.

[0315] 상기 소성법에 의하여 얻어진 화합물의 화학식은, 측정 방법으로서 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 분광 분석법, 간편법으로서, 소성 전후의 분체의 질량차로부터 산출할 수 있다.

[0316] 부극 활물질의 형상은 특별히 제한되지 않지만 비수 이차 전지용 조성물 중에 있어서 입자상인 것이 바람직하다. 부극 활물질이 입자상인 경우, 부극 활물질의 입자경은, 특별히 제한되지 않지만, 0.1~60㎛가 바람직하다. 부극 활물질 입자의 입자경은, 상기 무기 고체 전해질의 입자경과 동일하게 하여 조제할 수 있고, 그 측정법 방법도 무기 고체 전해질의 입자경과 동일하게 하여 측정할 수 있다.

[0317] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물이 함유하는 부극 활물질은 1종이어도 되고 2종 이상이어도 된다.

[0318] 부극 활물질의, 비수 이차 전지용 조성물 중에 있어서의 함유량은, 특별히 제한되지 않으며, 고형분 100질량%에 있어서, 10~90질량%인 것이 바람직하고, 20~85질량%가 보다 바람직하며, 30~80질량%인 것이 보다 바람직하고, 40~75질량%인 것이 더 바람직하다.

[0319] 본 발명에 있어서, 부극 활물질층을 이차 전지의 충전에 의하여 형성하는 경우, 상기 부극 활물질 대신에, 전고체 이차 전지 내에 발생하는 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온을 이용할 수 있다. 이 이온을 전자와 결합시켜 금속으로서 석출시킴으로써, 부극 활물질층을 형성할 수 있다.

[0320] (활물질의 피복)

[0321] 정극 활물질 및 부극 활물질의 표면은 다른 금속 산화물로 표면 피복되어 있어도 된다. 표면 피복제로서는 Ti, Nb, Ta, W, Zr, Al, Si 또는 Li를 함유하는 금속 산화물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 타이타늄산 스피넬, 탄탈럼계 산화물, 나이오븀계 산화물, 나이오븀산 리튬계 화합물 등을 들 수 있고, 구체적으로는, $Li_4Ti_5O_{12}$, $Li_2Ti_2O_5$, $LiTaO_3$, $LiNbO_3$, $LiAlO_2$, Li_2ZrO_3, Li_2WO_4, Li_2TiO_3, $Li_2B_4O_7$, Li_3PO_4, Li_2MoO_4, Li_3BO_3, $LiBO_2$, Li_2CO_3, Li_2SiO_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, B_2O_3 등을 들 수 있다.

[0322] 또, 정극 활물질 또는 부극 활물질을 포함하는 전극 표면은 황 또는 인으로 표면 처리되어 있어도 된다.

[0323] 또한, 정극 활물질 또는 부극 활물질의 입자 표면은, 상기 표면 피복의 전후에 있어서 활성광선 또는 활성 기체(플라즈마 등)에 의하여 표면 처리가 실시되어 있어도 된다.

[0324] <도전 조제>

[0325] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 도전 조제를 함유하고 있어도 된다.

[0326] 도전 조제로서는, 특별히 제한은 없고, 일반적인 도전 조제로서 알려져 있는 것을 이용할 수 있다. 예를 들면, 전자 전도성 재료인, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연류, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 퍼니스 블랙 등의 카본 블랙류, 니들 코크스 등의 무정형 탄소, 기상 성장 탄소 섬유 혹은 카본 나노 튜브 등의 탄소 섬유류, 그래핀 혹은 풀러렌 등의 탄소질 재료여도 되고, 구리, 니켈 등의 금속분, 금속 섬유여도 되며, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리싸이오펜, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 고분자를 이용해도 된다.

[0327] 본 발명에 있어서, 활물질과 도전 조제를 병용하는 경우, 상기의 도전 조제 중, 전지를 충방전했을 때에 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온(바람직하게는 Li 이온)의 삽입과 방출이 일어나지 않아, 활물질로서 기능하지 않는 것을 도전 조제로 한다. 따라서, 도전 조제 중에서도, 전지를 충방전했을 때에 활물질층 중에 있어서 활물질로서 기능할 수 있는 것은, 도전 조제가 아닌 활물질로 분류한다. 전지를 충방전했을 때에 활물질로서 기능하는지 아닌지는, 일의적이 아니라, 활물질과의 조합에 의하여 결정된다.

[0328] 도전 조제는, 비수 이차 전지용 조성물 중에 있어서 입자상인 것이 바람직하다. 도전 조제가 입자상인 경우, 도전 조제의 입자경(체적 평균 입자경)은, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 0.02~1.0㎛가 바람직하고, 0.03~0.5㎛가 보다 바람직하다. 도전 조제의 입자경은, 상기 무기 고체 전해질의 입자경과 동일하게 하여 조정할 수 있고, 그 측정법 방법도 무기 고체 전해질의 입자경과 동일하게 하여 측정할 수 있다.

[0329] 비수 이차 전지용 조성물이 함유하는 도전 조제는, 1종이어도 되고 2종 이상이어도 된다.

[0330] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물이 도전 조제를 포함하는 경우, 비수 이차 전지용 조성물 중의 도전 조제의 함유량은, 고형분 100질량%에 있어서, 0~10질량%가 바람직하고, 1~5질량%가 보다 바람직하다.

[0331] <리튬염>

[0332] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 리튬염(지지 전해질)을 함유하는 것도 바람직하다. 리튬염으로서는, 통상 이 종의 제품에 이용되는 리튬염이 바람직하고, 특별히 제한은 없으며, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2015-088486호의 단락 0082~0085에 기재된 리튬염이 바람직하다. 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물이 리튬염을 포함하는 경우, 리튬염의 함유량은, 고체 전해질 100질량부에 대하여, 0.1질량부 이상이 바람직하고, 5질량부 이상이 보다 바람직하다. 상한으로서는, 50질량부 이하가 바람직하고, 20질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0333] <분산제>

[0334] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 상술한 폴리머 바인더가 분산제로서도 기능하기 때문에, 이 폴리머 바인더 이외의 분산제를 함유하고 있지 않아도 되지만, 분산제를 함유해도 된다. 분산제로서는, 전고체 이차 전지에 통상 사용되는 것을 적절히 선정하여 이용할 수 있다. 일반적으로는 입자 흡착과 입체 반발 및/또는 정전 반발을 의도한 화합물이 적합하게 사용된다.

[0335] <다른 첨가제>

[0336] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 상기 각 성분 이외의 다른 성분으로서, 적절히, 이온 액체, 증점제, 가교제(라디칼 중합, 축합 중합 또는 개환 중합에 의하여 가교 반응하는 것 등), 중합 개시제(산 또는 라디칼을 열 또는 광에 의하여 발생시키는 것 등), 소포제, 레벨링제, 탈수제, 산화 방지제 등을 함유할 수 있다. 이온

액체는, 이온 전도도를 보다 향상시키기 위하여 함유되는 것이며, 공지의 것을 특별히 제한되지 않고 이용할 수 있다. 또, 상술한 바인더 형성 폴리머 이외의 폴리머, 통상 이용되는 결착제 등을 함유하고 있어도 된다.

[0337] <비수 이차 전지용 조성물의 조제>

[0338] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 상술한 바인더 조성물과, 용도에 따라 상술한 각 성분을, 예를 들면 상술한 혼합기로 혼합함으로써, 혼합물로서, 바람직하게는 슬러리로서, 조제할 수 있다.

[0339] 혼합 조건은, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 상술한 바인더 조성물의 조제에 있어서의 혼합 조건을 들 수 있다. 또한, 무기 고체 전해질은 수분과 반응하기 쉽기 때문에, 혼합은, 건조 공기하 또는 불활성 가스 중에서 행하는 것이 바람직하다.

[0340] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물은, 고체 입자의 분산 특성이 우수하기 때문에, 조제 후에 보존할 수도 있어, 사용할 때마다 조제하지 않아도 된다.

[0341] [비수 이차 전지용 시트]

[0342] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물을 이용하여 비수 이차 전지용 시트를 제작할 수 있다. 이 비수 이차 전지용 시트는, 비수 이차 전지의 전극층을 형성할 수 있는 시트상 성형체이며, 그 용도에 따라 다양한 양태를 포함한다.

[0343] 이하에, 비수 이차 전지용 시트의 적합한 일 형태인 전고체 이차 전지용 시트에 대하여 설명하지만, 이 전고체 이차 전지용 시트의 하기 내용은 비수 이차 전지용 시트에도 적용할 수 있다.

[0344] <전고체 이차 전지용 시트>

[0345] 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트는, 전고체 이차 전지의 구성층을 형성할 수 있는 시트상 성형체이며, 그 용도에 따라 다양한 양태를 포함한다. 예를 들면, 고체 전해질층에 바람직하게 이용되는 시트(전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트라고도 한다.), 전극, 또는 전극과 고체 전해질층의 적층체에 바람직하게 이용되는 시트(전고체 이차 전지용 전극 시트) 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서, 이들 각종 시트를 통합하여 전고체 이차 전지용 시트라고 한다.

[0346] 본 발명에 있어서, 전고체 이차 전지용 시트를 구성하는 각층(各層)은, 단층 구조여도 되고 복층 구조여도 된다.

[0347] 전고체 이차 전지용 시트는, 고체 전해질층 또는 활물질층이 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물로 형성되어 있다. 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물로 형성된 층은, 비수 이차 전지용 조성물에서 유래하는 성분(분산매 및 유기 용매를 제외한다)으로 형성되어 있으며, 통상, 고체 입자(무기 고체 전해질 및 도전 조제, 나아가서는 활물질)와 폴리머 바인더가 혼재한 상태로 강고하게 밀착(결착)되어 있다.

[0348] 이 전고체 이차 전지용 시트는, 적절히 기재를 박리하거나, 또는 그대로 전고체 이차 전지에 도입함으로써, 전고체 이차 전지의 사이클 특성과 전도도(저저항화)를 개선할 수 있다.

[0349] 본 발명의 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트는, 고체 전해질층을 갖는 시트이면 되고, 고체 전해질층이 기재 상에 형성되어 있는 시트여도 되며, 기재를 갖지 않고, 고체 전해질층으로 형성되어 있는 시트(기재를 박리한 시트)여도 된다. 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트는, 고체 전해질층 외에 다른 층을 가져도 된다. 다른 층으로서는, 예를 들면, 보호층(박리 시트), 집전체, 코트층 등을 들 수 있다. 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트가 갖는 고체 전해질층은, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물(무기 고체 전해질 함유 조성물)로 형성되는 것이 바람직하다. 이 고체 전해질층 중의 각 성분의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물의 고형분 중에 있어서의 각 성분의 함유량과 동일한 의미이다. 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트를 구성하는 각층의 층두께는, 후술하는 전고체 이차 전지에 있어서 설명하는 각층의 층두께와 동일하다.

[0350] 기재로서는, 고체 전해질층을 지지할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 후술하는 집전체에서 설명하는 재료, 유기 재료, 무기 재료 등의 시트체(판상체) 등을 들 수 있다. 유기 재료로서는, 각종 폴리머 등을 들 수 있고, 구체적으로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 셀룰로스 등을 들 수 있다. 무기 재료로서는, 예를 들면, 유리, 세라믹 등을 들 수 있다.

[0351] 본 발명의 전고체 이차 전지용 전극 시트(간단히 "전극 시트"라고도 한다.)는, 활물질층을 갖는 전극 시트이면

되고, 활물질층이 기재(집전체) 상에 형성되어 있는 시트여도 되며, 기재를 갖지 않고, 활물질층으로 형성되어 있는 시트(기재를 박리한 시트)여도 된다. 이 전극 시트는, 통상, 집전체 및 활물질층을 갖는 시트이지만, 집전체, 활물질층 및 고체 전해질층을 이 순서로 갖는 양태, 및, 집전체, 활물질층, 고체 전해질층 및 활물질층을 이 순서로 갖는 양태도 포함된다. 전극 시트가 갖는 고체 전해질층 및 활물질층은, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물(무기 고체 전해질 함유 조성물 또는 전극 조성물)로 형성되는 것이 바람직하다. 이 고체 전해질층 또는 활물질층 중의 각 성분의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물의 고형분 중에 있어서의 각 성분의 함유량과 동일한 의미이다. 본 발명의 전극 시트를 구성하는 각층의 층두께는, 후술하는 전고체 이차 전지에 있어서 설명하는 각층의 층두께와 동일하다. 전극 시트는 상술한 다른 층을 가져도 된다.

[0352] 또한, 고체 전해질층 또는 활물질층이 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물로 형성되지 않는 경우, 통상의 구성층 형성 재료로 형성된다.

[0353] 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트는, 구성층의 적어도 1층이 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물로 형성되어 있다. 그 때문에, 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트는, 고체 입자의 계면 저항의 상승을 억제하면서도, 균일하게 배치한 고체 입자를 강고하게 결착시킨 표면이 평탄한 구성층을 구비하고 있다. 그 때문에, 이 구성층을 전고체 이차 전지에 도입함으로써, 전고체 이차 전지의 우수한 사이클 특성과 저저항(고전도도)을 실현할 수 있다. 또, 활물질층을 집전체 상에서 형성한 전극 시트는, 활물질층과 집전체를 강고하게 밀착시킬 수 있다. 이와 같이, 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트는, 전고체 이차 전지의 구성층으로서 도입되는 시트상 부재로서 적합하게 이용된다.

[0354] [전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법]

[0355] 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법은, 특별히 제한되지 않으며, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물을 이용하여, 상기의 구성층을 형성함으로써, 제조할 수 있다. 바람직하게는 기재 혹은 집전체 상(다른 층을 개재하고 있어도 된다.)에, 제막(도포 건조)하여 비수 이차 전지용 조성물로 이루어지는 층(도포 건조층)을 형성하는 방법을 들 수 있다. 이로써, 기재 혹은 집전체와, 도포 건조층을 갖는 전고체 이차 전지용 시트를 제작할 수 있다. 특히, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물을 집전체 상에서 제막하여 전극 시트를 제작하면, 집전체와 활물질층의 밀착을 강화할 수 있다. 여기에서, 도포 건조층이란, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물을 도포하고, 분산매 및 유기 용매를 건조시킴으로써 형성되는 층(즉, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물을 이용하여 이루어지고, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물로부터 분산매 및 유기 용매를 제거한 조성으로 이루어지는 층)을 말한다. 구성층 및 도포 건조층은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위이면 분산매 및 유기 용매가 잔존하고 있어도 되고, 잔존량으로서는, 예를 들면, 각층 중, 3질량% 이하로 할 수 있다.

[0356] 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법에 있어서, 도포, 건조 등의 각 공정에 대해서는, 하기 전고체 이차 전지의 제조 방법에 있어서 설명한다.

[0357] 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법에 있어서는, 상기와 같이 하여 얻어진 도포 건조층을 가압할 수도 있다. 가압 조건 등에 대해서는, 후술하는, 전고체 이차 전지의 제조 방법에 있어서 설명한다.

[0358] 또, 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법에 있어서는, 기재, 보호층(특히 박리 시트) 등을 박리할 수도 있다.

[0359] [비수 이차 전지]

[0360] 본 발명의 비수 이차 전지는, 정극 활물질층과, 이 정극 활물질층에 대향하는 부극 활물질층과, 정극 활물질층 및 부극 활물질층의 사이에 배치된 전해질층을 갖는다. 본 발명의 비수 이차 전지는, 정극 활물질층 및 부극 활물질층의 사이에 전해질층을 갖는 것이면, 그 이외의 구성은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 비수 이차 전지에 관한 공지의 구성을 채용할 수 있다.

[0361] <전고체 이차 전지>

[0362] 이하, 비수 이차 전지의 바람직한 형태인 전고체 이차 전지에 대하여 설명한다.

[0363] 본 발명의 전고체 이차 전지는, 정극 활물질층과, 이 정극 활물질층에 대향하는 부극 활물질층과, 정극 활물질층 및 부극 활물질층의 사이에 배치된 고체 전해질층을 갖는다. 본 발명의 전고체 이차 전지는, 정극 활물질층 및 부극 활물질층의 사이에 고체 전해질층을 갖는 것이면, 그 이외의 구성은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 전고체 이차 전지에 관한 공지의 구성을 채용할 수 있다. 정극 활물질층은, 바람직하게는 정극 집전체 상에 형

성되어, 정극을 구성한다. 부극 활물질층은, 바람직하게는 부극 집전체 상에 형성되어, 부극을 구성한다. 본 발명에 있어서, 전고체 이차 전지를 구성하는 각 구성층(집전체 등을 포함한다.)은 단층 구조여도 되고 복층 구조여도 된다.

[0364] 고체 전해질층, 부극 활물질층 및 정극 활물질층 중 적어도 하나가 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 또, 부극 활물질층 및 정극 활물질층이 모두 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물로 형성되어 있는 것도 바람직한 양태의 하나이다. 또, 부극(부극 집전체와 부극 집전체의 적층체) 및 정극(정극 집전체와 정극 집전체의 적층체)에 대해서는, 어느 일방, 바람직하게는 정극이 본 발명의 전고체 이차 전지용 전극 시트로 형성되어 있는 것이 바람직하고, 양방이 본 발명의 전고체 이차 전지용 전극 시트로 형성되어 있는 것도 바람직한 양태의 하나이다.

[0365] 본 발명에 있어서는, 모든 층이 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물로 형성되는 것도 바람직한 양태의 하나이다. 또한, 활물질층 또는 고체 전해질층이 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물로 형성되지 않는 경우, 공지의 재료를 이용할 수 있다.

[0366] 본 발명에 있어서, 전고체 이차 전지를 구성하는 각 구성층(집전체 등을 포함한다.)은 단층 구조여도 되고 복층 구조여도 된다.

[0367] <정극 활물질층, 고체 전해질층, 부극 활물질층>

[0368] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물로 형성된 고체 전해질층 및 활물질층은, 바람직하게는, 함유하는 성분종 및 그 함유량에 대하여, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물의 고형분에 있어서의 것과 동일하다.

[0369] 부극 활물질층, 고체 전해질층 및 정극 활물질층의 두께는, 각각, 특별히 제한되지 않는다. 각층의 두께는, 일반적인 전고체 이차 전지의 치수를 고려하면, 각각, 10~1,000㎛가 바람직하고, 20㎛ 이상 500㎛ 미만이 보다 바람직하다. 본 발명의 전고체 이차 전지에 있어서는, 어느 하나의 층의 두께가, 50㎛ 이상 500㎛ 미만인 것이 더 바람직하다.

[0370] <집전체>

[0371] 정극 활물질층 및 부극 활물질층은, 각각, 고체 전해질층과는 반대 측에 집전체를 구비하고 있어도 된다. 정극 집전체 및 부극 집전체로서는 전자 전도체가 바람직하다.

[0372] 본 발명에 있어서, 정극 집전체 및 부극 집전체 중 어느 하나, 또는, 양방을 합하여, 간단히, 집전체라고 칭하는 경우가 있다.

[0373] 정극 집전체를 형성하는 재료로서는, 알루미늄, 알루미늄 합금, 스테인리스강, 니켈 및 타이타늄 등 외에, 알루미늄 또는 스테인리스강의 표면에 카본, 니켈, 타이타늄 혹은 은을 처리시킨 것(박막을 형성한 것)이 바람직하고, 그중에서도, 알루미늄 및 알루미늄 합금이 보다 바람직하다.

[0374] 부극 집전체를 형성하는 재료로서는, 알루미늄, 구리, 구리 합금, 스테인리스강, 니켈 및 타이타늄 등 외에, 알루미늄, 구리, 구리 합금 또는 스테인리스강의 표면에 카본, 니켈, 타이타늄 혹은 은을 처리시킨 것이 바람직하고, 알루미늄, 구리, 구리 합금 및 스테인리스강이 보다 바람직하다.

[0375] 집전체의 형상은, 통상 필름 시트상의 것이 사용되지만, 네트, 펀칭된 것, 라스체, 다공질체, 발포체, 섬유군의 성형체 등도 이용할 수 있다.

[0376] 집전체의 두께는, 특별히 제한되지 않지만, 1~500㎛가 바람직하다. 또, 집전체 표면은, 표면 처리에 의하여 요철을 형성하는 것도 바람직하다.

[0377] <그 외의 구성>

[0378] 본 발명에 있어서, 부극 집전체, 부극 활물질층, 고체 전해질층, 정극 활물질층 및 정극 집전체의 각층의 사이 또는 그 외측에는, 기능성의 층 혹은 부재 등을 적절하게 개재 혹은 배치해도 된다.

[0379] <케이스>

[0380] 본 발명의 전고체 이차 전지는, 용도에 따라서는, 상기 구조인 상태로 전고체 이차 전지로서 사용해도 되지만, 건전지의 형태로 하기 위해서는 더 적당한 케이스에 봉입하여 이용하는 것이 바람직하다. 케이스는, 금속성의 것이어도 되고, 수지(플라스틱)제의 것이어도 된다. 금속성의 것을 이용하는 경우에는, 예를 들면, 알루미늄 합금 또는, 스테인리스강제의 것을 들 수 있다. 금속성의 케이스는, 정극 측의 케이스와 부극 측의 케이스로 나누

어, 각각 정극 집전체 및 부극 집전체와 전기적으로 접속시키는 것이 바람직하다. 정극 측의 케이스와 부극 측의 케이스는, 단락 방지용의 개스킷을 개재하여 접합되어, 일체화되는 것이 바람직하다.

[0381] <전고체 이차 전지의 바람직한 실시형태>

[0382] 이하에, 도 1을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시형태에 관한 전고체 이차 전지에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되지 않는다.

[0383] 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시형태에 관한 전고체 이차 전지(리튬 이온 이차 전지)를 모식화하여 나타내는 단면도이다. 본 실시형태의 전고체 이차 전지(10)는, 부극 측에서 보아, 부극 집전체(1), 부극 활물질층(2), 고체 전해질층(3), 정극 활물질층(4), 정극 집전체(5)를, 이 순서로 갖는다. 각층은 각각 접촉하고 있고, 인접한 구조를 취하고 있다. 이와 같은 구조를 채용함으로써, 충전 시에는, 부극 측에 전자(e^-)가 공급되고, 거기에 리튬 이온(Li^+)이 축적된다. 한편, 방전 시에는, 부극에 축적된 리튬 이온(Li^+)이 정극 측으로 되돌아가, 작동 부위(6)에 전자가 공급된다. 도시한 예에서는, 작동 부위(6)에 전구를 모델적으로 채용하고 있고, 방전에 의하여 이것이 점등되도록 되어 있다.

[0384] 도 1에 나타내는 층 구성을 갖는 전고체 이차 전지를 2032형 코인 케이스(11)에 넣는 경우, 이 전고체 이차 전지를 전고체 이차 전지용 적층체(12)라고 칭하고, 이 전고체 이차 전지용 적층체(12)를 2032형 코인 케이스(11)에 넣어 제작한 전지를 (코인형)전고체 이차 전지(13)라고 칭하여 구분하여 부르는 경우도 있다.

[0385] (정극 활물질층, 고체 전해질층, 부극 활물질층)

[0386] 전고체 이차 전지(10)에 있어서는, 정극 활물질층, 고체 전해질층 및 부극 활물질층 모두 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물로 형성되어 있다. 정극 활물질층(4), 고체 전해질층(3) 및 부극 활물질층(2)이 함유하는 무기 고체 전해질 및 폴리머 바인더는, 각각, 서로 동종이어도 되고 이종이어도 된다. 또, 정극 활물질층(4) 및 부극 활물질층(2)이 함유하는 도전 조제는 서로 동종이어도 되고 이종이어도 된다.

[0387] 본 발명에 있어서, 정극 활물질층 및 부극 활물질층 중 어느 하나, 또는, 양방을 합하여, 간단히, 활물질층 또는 전극 활물질층이라고 칭하는 경우가 있다. 또, 정극 활물질 및 부극 활물질 중 어느 하나, 또는 양방을 합하여, 간단히, 활물질 또는 전극 활물질이라고 칭하는 경우가 있다.

[0388] 고체 전해질층은, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 무기 고체 전해질과, 상술한 폴리머 바인더와, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 상술한 임의의 성분 등을 함유하고, 통상, 정극 활물질 및/또는 부극 활물질을 함유하지 않는다.

[0389] 정극 활물질층은, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 무기 고체 전해질과, 상술한 폴리머 바인더와, 정극 활물질과, 도전 조제와, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 상술한 임의의 성분 등을 함유한다.

[0390] 부극 활물질층은, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 무기 고체 전해질, 상술한 폴리머 바인더와, 부극 활물질과, 도전 조제와, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 상술한 임의의 성분 등을 함유한다.

[0391] 전고체 이차 전지(10)에 있어서는, 부극 활물질층을 리튬 금속층으로 할 수 있다. 리튬 금속층으로서는, 리튬 금속의 분말을 퇴적 또는 성형하여 이루어지는 층, 리튬박 및 리튬 증착막 등을 들 수 있다. 리튬 금속층의 두께는, 상기 부극 활물질층의 상기 두께에 관계없이, 예를 들면, 1~500㎛로 할 수 있다.

[0392] 본 발명에 있어서, 구성층을 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물로 형성하면, 사이클 특성이 우수하고, 저저항인 전고체 이차 전지를 실현할 수 있다. 또한, 본 발명의 전고체 이차 전지는, 저저항이고 높은 이온 전도도를 나타내는 점에서, 대전류를 취출할 수도 있다.

[0393] (집전체)

[0394] 정극 집전체(5) 및 부극 집전체(1)는, 각각, 상기한 바와 같다.

[0395] 상기 전고체 이차 전지(10)에 있어서, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물로 형성한 구성층 이외의 구성층을 갖는 경우, 공지의 구성층 형성 재료로 형성한 층을 적용할 수도 있다.

[0396] 또, 각층은 단층으로 구성되어 있어도 되고, 복층으로 구성되어 있어도 된다.

[0397] [비수 이차 전지의 제조]

[0398] 비수 이차 전지는, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물을 이용하여 통상의 방법에 의하여 제조할 수 있다.

[0399] 예를 들면, 전고체 이차 전지는, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물 등을 이용하여, 상기의 각층을 형성함으로써, 제조할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 전고체 이차 전지는, 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물을, 적절히 기재(예를 들면, 집전체로 되는 금속박) 상에, 도포하고, 도막을 형성하는(제막하는) 공정을 포함하는(개재하는) 방법(본 발명의 전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법)을 행하여, 제조할 수 있다.

[0400] 보다 구체적으로는, 정극 집전체인 금속박 상에, 정극 재료(정극 조성물)로서, 정극 활물질을 함유하는 비수 이차 전지용 조성물을 도포 건조하여 정극 활물질층을 형성하여, 전고체 이차 전지용 정극 시트를 제작한다. 이어서, 이 정극 활물질층 상에, 고체 전해질층을 형성하기 위한 비수 이차 전지용 조성물을 도포 건조하여, 고체 전해질층을 형성한다. 또한, 고체 전해질층 상에, 부극 재료(부극 조성물)로서, 부극 활물질을 함유하는 비수 이차 전지용 조성물을 도포 건조하여, 부극 활물질층을 형성한다. 부극 활물질층 상에, 부극 집전체(금속박)를 중첩함으로써, 정극 활물질층과 부극 활물질층의 사이에 고체 전해질층이 협지된 구조의 전고체 이차 전지를 얻을 수 있다. 이것을 케이스에 봉입하여 원하는 전고체 이차 전지로 할 수도 있다.

[0401] 또, 각층의 형성 방법을 반대로 하여, 부극 집전체 상에, 부극 활물질층, 고체 전해질층 및 정극 활물질층을 형성하고, 정극 집전체를 중첩하여, 전고체 이차 전지를 제조할 수도 있다.

[0402] 다른 방법으로서, 다음의 방법을 들 수 있다. 즉, 상기와 같이 하여, 전고체 이차 전지용 정극 시트를 제작한다. 또, 부극 집전체인 금속박 상에, 부극 재료(부극 조성물)로서, 부극 활물질을 함유하는 비수 이차 전지용 조성물을 도포 건조하여 부극 활물질층을 형성하여, 전고체 이차 전지용 부극 시트를 제작한다. 이어서, 이들 시트 중 어느 일방의 활물질층 상에, 상기와 같이 하여, 고체 전해질층을 형성한다. 또한, 고체 전해질층 상에, 전고체 이차 전지용 정극 시트 및 전고체 이차 전지용 부극 시트의 타방을, 고체 전해질층과 활물질층이 접하도록 적층한다. 이와 같이 하여, 전고체 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0403] 또 다른 방법으로서, 다음의 방법을 들 수 있다. 즉, 상기와 같이 하여, 전고체 이차 전지용 정극 시트 및 전고체 이차 전지용 부극 시트를 제작한다. 또, 이것과는 별도로, 비수 이차 전지용 조성물을 기재 상에 도포하여, 고체 전해질층으로 이루어지는 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트를 제작한다. 또한, 전고체 이차 전지용 정극 시트 및 전고체 이차 전지용 부극 시트 사이에, 기재로부터 박리한 고체 전해질층을 두도록 적층한다. 이와 같이 하여, 전고체 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0404] 또한, 상기와 같이 하여, 전고체 이차 전지용 정극 시트 또는 전고체 이차 전지용 부극 시트, 및 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트를 제작한다. 이어서, 전고체 이차 전지용 정극 시트 또는 전고체 이차 전지용 부극 시트와 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트를, 정극 활물질층 또는 부극 활물질층과 고체 전해질층을 접촉시킨 상태로, 중첩하여, 가압한다. 이렇게 하여, 전고체 이차 전지용 정극 시트 또는 전고체 이차 전지용 부극 시트에 고체 전해질층을 전사한다. 그 후, 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트의 기재를 박리한 고체 전해질층과 전고체 이차 전지용 부극 시트 또는 전고체 이차 전지용 정극 시트를(고체 전해질층에 부극 활물질층 또는 정극 활물질층을 접촉시킨 상태로) 중첩하여 가압한다. 이렇게 하여, 전고체 이차 전지를 제조할 수 있다. 이 방법에 있어서의 가압 방법 및 가압 조건 등은, 특별히 제한되지 않고, 후술하는 가압 공정에 있어서 설명하는 방법 및 가압 조건 등을 적용할 수 있다.

[0405] 고체 전해질층 등은, 예를 들면 기판 혹은 활물질층 상에서, 비수 이차 전지용 조성물 등을 후술하는 가압 조건하에서 가압 성형하여 형성할 수도 있다.

[0406] 상기의 제조 방법에 있어서는, 비수 이차 전지용 조성물, 정극 조성물 및 부극 조성물 중 어느 하나에 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물을 이용하면 되고, 모든 조성물에 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물을 이용할 수도 있다.

[0407] 본 발명의 비수 이차 전지용 조성물 이외의 조성물로 고체 전해질층 또는 활물질층을 형성하는 경우, 그 재료로서는, 통상 이용되는 조성물 등을 들 수 있다. 또, 전고체 이차 전지의 제조 시에 부극 활물질층을 형성하지 않고, 후술하는 초기화 혹은 사용 시의 충전으로 부극 집전체에 축적한, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온을 전자와 결합시켜, 금속으로서 부극 집전체 등의 위에 석출시킴으로써, 부극 활물질층을 형성할 수도 있다.

[0408] <각층의 형성(성막)>

[0409] 비수 이차 전지용 조성물의 도포 방법은, 특별히 제한되지 않고, 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 도포(바람직하게는 습식 도포), 스프레이 도포, 스핀 코트 도포, 딥 코트 도포, 슬릿 도포, 스트라이프 도포, 바 코트 도포를 들 수 있다. 도포 온도는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 비가열하, 통상, 실온 정도의 온도 범위(예를 들면 15~30℃)를 들 수 있다.

[0410] 이때, 비수 이차 전지용 조성물은, 각각 도포한 후에 건조 처리를 실시해도 되고, 중층(重層) 도포한 후에 건조 처리를 해도 된다. 건조 온도는 특별히 제한되지 않는다. 하한은, 30℃ 이상이 바람직하고, 60℃ 이상이 보다 바람직하며, 80℃ 이상이 더 바람직하다. 상한은, 300℃ 이하가 바람직하고, 250℃ 이하가 보다 바람직하며, 200℃ 이하가 더 바람직하다. 이와 같은 온도 범위에서 가열함으로써, 분산매 및 유기 용매를 제거하여, 고체 상태(도포 건조층)로 할 수 있다. 또, 온도를 과도하게 높게 하지 않아, 전고체 이차 전지의 각 부재를 손상시키지 않기 때문에 바람직하다. 이로써, 전고체 이차 전지에 있어서, 우수한 종합 성능을 나타내고, 또한 양호한 결착성과, 양호한 이온 전도도를 얻을 수 있다.

[0411] 비수 이차 전지용 조성물을 도포한 후, 구성층을 중첩한 후, 또는 전고체 이차 전지를 제작한 후에, 각층 또는 전고체 이차 전지를 가압하는 것이 바람직하다. 또, 각층을 적층한 상태에서 가압하는 것도 바람직하다. 가압 방법으로서는 유압 실린더 프레스기 등을 들 수 있다. 가압력으로서는 특별히 제한되지 않고, 일반적으로는 5~1500MPa의 범위인 것이 바람직하다.

[0412] 또, 도포한 비수 이차 전지용 조성물은, 가압과 동시에 가열해도 된다. 가열 온도로서는 특별히 제한되지 않고, 일반적으로는 30~300℃의 범위이다. 무기 고체 전해질의 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 프레스할 수도 있다. 또한, 폴리머 바인더에 포함되는 폴리머의 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 프레스할 수도 있다. 단, 일반적으로는 이 폴리머의 융점을 초과하지 않는 온도이다.

[0413] 가압은 도포 용매 또는 분산매 및 유기 용매를 미리 건조시킨 상태에서 행해도 되고, 용매 또는 분산매 및 유기 용매가 잔존하고 있는 상태에서 행해도 된다.

[0414] 또한, 각 조성물은 동시에 도포해도 되고, 도포 건조 프레스를 동시 및/또는 순차 행해도 된다. 다른 기재에 도포한 후에, 전사에 의하여 적층해도 된다.

[0415] 제막 방법(도공, 건조, (가열하)가압)에 있어서의 분위기로서는, 특별히 제한되지 않고, 대기하, 건조 공기하(노점 -20℃ 이하), 불활성 가스 중(예를 들면 아르곤 가스 중, 헬륨 가스 중, 질소 가스 중) 등 어느 것이어도 된다.

[0416] 프레스 시간은 단시간(예를 들면 수 시간 이내)에 높은 압력을 가해도 되고, 장시간(1일 이상) 동안 중간 정도의 압력을 가해도 된다. 전고체 이차 전지용 시트 이외에, 예를 들면 전고체 이차 전지의 경우에는, 중간 정도의 압력을 계속 가하기 위하여, 전고체 이차 전지의 구속구(나사 체결압 등)를 이용할 수도 있다. 프레스압은 시트면 등의 피압부에 대하여 균일해도 되고 상이한 압이어도 된다. 프레스압은 피압부의 면적 또는 막두께에 따라 변화시킬 수 있다. 또 동일 부위를 단계적으로 상이한 압력으로 바꿀 수도 있다. 프레스면은 평활해도 되고 조면화(粗面化)되어 있어도 된다.

[0417] <초기화>

[0418] 상기와 같이 하여 제조한 전고체 이차 전지는, 제조 후 또는 사용 전에 초기화를 행하는 것이 바람직하다. 초기화는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 프레스압을 높인 상태에서 첫 충방전을 행하며, 그 후, 전고체 이차 전지의 일반 사용 압력이 될 때까지 압력을 해방시킴으로써, 행할 수 있다.

[0419] [비수 이차 전지의 용도]

[0420] 본 발명의 비수 이차 전지는 다양한 용도에 적용할 수 있다. 적용 양태에는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 전자 기기에 탑재하는 경우, 노트북 컴퓨터, 펜 입력 컴퓨터, 모바일 컴퓨터, 전자 북 플레이어, 휴대 전화, 코드리스폰 자기(子機), 페이저, 핸디 터미널, 휴대 팩스, 휴대 복사기, 휴대 프린터, 헤드폰 스테레오, 비디오 무비, 액정 텔레비전, 핸디 클리너, 휴대용 CD, 미니 디스크, 전기 면도기, 트랜시버, 전자 수첩, 계산기, 메모리 카드, 휴대 테이프 리코더, 라디오, 백업 전원 등을 들 수 있다. 그 외 민생용으로서, 자동차(전기 자동차 등), 전동 차량, 모터, 조명 기구, 완구, 게임 기기, 로드 컨디셔너, 시계, 스트로브, 카메라, 의료 기기(페이스 메이커, 보청기, 어깨 안마기 등) 등을 들 수 있다. 또한, 각종 군수용, 우주용으로서 이용할 수 있다. 또, 태양 전지와 조합할 수도 있다.

[0421] 실시예

[0422] 이하에, 실시예에 근거하여 본 발명에 대하여 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이로써 한정되어 해석되는 것은 아니다. 이하의 실시예에 있어서 조성을 나타내는 "부" 및 "%"는, 특별히 설명하지 않는 한 질량 기준이다. 본 발명에 있어서 "실온"이란 25℃를 의미한다.

[0423] 1. 폴리머의 합성

[0424] 하기 화학식 및 하기 표 1에 나타내는 폴리머 M-1~M-7을 이하와 같이 하여 합성했다.

[0425] [합성예 M-1] 폴리머 M-1의 합성

[0426] 200mL 메스실린더에, 메타크릴산 메틸(후지필름 와코 준야쿠사제) 21.6g, 아크릴산 도데실(도쿄 가세이 고교사제) 46.1g, 아크릴산 하이드록시에틸(후지필름 와코 준야쿠사제) 3.6g, 말레산 모노메틸(도쿄 가세이 고교사제) 0.8g 및 중합 개시제 V-601(상품명, 후지필름 와코 준야쿠사제) 0.05g을 더하고, 뷰티르산 뷰틸 27.0g에 용해하여 모노머 용액을 조제했다.

[0427] 500mL 3구 플라스크에 뷰티르산 뷰틸 43.0g을 더하여 80℃로 가열하고, 질소 분위기하에서 중합 개시제 V-601(상품명) 0.03g을 뷰티르산 뷰틸 2.0g에 용해시킨 용액을 상기 플라스크에 더했다. 그 후, 플라스크 80℃에서 교반하면서, 상기 모노머 용액을 2시간 동안 적하했다. 적하 종료 후, 80℃에서 2시간 교반하고, 그 후 90℃로 승온하여, 2시간 교반했다. 얻어진 중합액을 메탄올 960g에 흘려 넣고, 10분 교반한 후에 10분간 정치했다. 상등액을 제거한 후에 얻어지는 침전물을 자일렌 120g에 용해하고, 30hPa, 60℃에서 용매 증류 제거했다. 또한 자일렌 80g을 추가하고, 용매 증류 제거(상기 조건) 공정을 메탄올이 무함유(가스 크로마토그래피에 의한 측정으로 검출 한계 이하)로 될 때까지 반복했다.

[0428] 이렇게 하여, 폴리머 M-1((메트)아크릴 폴리머)을 합성하여, 폴리머 M-1의 자일렌 용액 M-1(농도 30질량%)을 얻었다.

[0429] [합성예 M-2] 폴리머 M-2의 합성

[0430] 합성예 M-1에 있어서, 폴리머 M-2가 하기 화학식 및 표 1에 나타내는 조성(구성 성분의 종류 및 함유량)으로 되도록 각 구성 성분을 유도하는 화합물을 이용하여, 중합 농도 및 중합 개시제량을 표 1에 나타내는 질량 평균 분자량으로 되도록 적절히 조정한 것 이외에는, 합성예 M-1과 동일하게 하여, 폴리머 M-2((메트)아크릴 폴리머)를 합성하여, 폴리머 M-2의 자일렌 용액 M-2를(농도 30질량%) 얻었다.

[0431] [합성예 M-3] 폴리머 M-3의 합성

[0432] 오토클레이브에, 톨루엔 150질량부, 스타이렌 30질량부, 에틸렌 24질량부 및 1,3-뷰타다이엔 46질량부를 더하고, 중합 개시제 V-601(와코 준야쿠 고교사제) 1질량부를 더하여, 80℃로 승온하여, 3시간 교반했다. 그 후 90℃로 승온하고, 전화율이 100%가 될 때까지 반응을 행했다. 얻어진 용액을 메탄올에 재침시켜, 얻어진 고체를 건조하여 얻은 중합체 100질량부에 대하여, 2,6-다이-t-뷰틸-p-크레졸 3질량부 및 무수 말레산 0.3질량부를 더하고, 180℃에서 5시간 반응시켰다. 얻어진 용액을 메탄올에 재침시켜, 얻어진 고체를 80℃에서 건조함으로써 목적의 중합체(건고품)를 얻었다. 이 중합체의 질량 평균 분자량은 89,000이었다.

[0433] 그 후, 사이클로헥세인 50질량부 및 THF(테트라하이드로퓨란) 150질량부에 상기에서 얻어진 중합체(건고품) 50질량부를 용해시킨 후, 용액을 70℃로 하고, n-뷰틸리튬 3질량부, 2,6-다이-t-뷰틸-p-크레졸 3질량부, 비스(사이클로펜타다이엔일)타이타늄다이클로라이드 1질량부 및 다이에틸알루미늄클로라이드 2질량부를 더하며, 수소압 10kg/cm^2에서 1시간 반응시킨 후, 용매를 증류 제거하여, 건조시킴으로써, 폴리머 M-3(탄화 수소 폴리머, 질량 평균 분자량 150,000)을 합성하고, 자일렌에 용해하여, 폴리머 M-3의 자일렌 용액 M-3(농도 15질량%)을 얻었다.

[0434] [합성예 M-4] 폴리머 M-4의 합성

[0435] 오토클레이브에, 톨루엔 150질량부, 스타이렌 30질량부 및 1,3-뷰타다이엔 70질량부를 더하고, 중합 개시제 V-601(와코 준야쿠 고교사제) 1질량부를 더하며, 80℃로 승온하여, 3시간 교반했다. 그 후 90℃로 승온하고, 전화율이 100%가 될 때까지 반응을 행했다. 얻어진 용액을 메탄올에 재침시켜, 얻어진 고체를 건조하여 얻은 중합체 100질량부에 대하여, 2,6-다이-t-뷰틸-p-크레졸 3질량부 및 무수 말레산 2.2질량부를 더하고, 180℃에서 5시간 반응시켰다. 얻어진 용액을 아세토나이트릴에 재침시켜, 얻어진 고체를 80℃에서 건조함으로써 중합체(건고품)를 얻었다. 이 중합체의 질량 평균 분자량은 90,000이었다. 그 후, 사이클로헥세인 50질량부 및 THF 150질량부

에 상기로 얻어진 중합체(건고품) 50질량부를 용해시킨 후, 용액을 70℃로 하고, n-뷰틸리튬 3질량부, 2,6-다이-t-뷰틸-p-크레졸 3질량부, 비스(사이클로펜타다이엔일)타이타늄다이클로라이드 1질량부 및 다이에틸알루미늄클로라이드 2질량부를 더하여, 수소압 10kg/cm^2로 1시간 반응시킨 후, 용매를 증류 제거하여, 건조시킴으로써 탄화 수소 폴리머 전구체 A(질량 평균 분자량 90,000)를 얻었다.

[0436] 한편, 환류 냉각관, 가스 도입 콕을 장착한 2L 3구 플라스크에, 자일렌(후지필름 와코 준야쿠사제) 100질량부를 더하고, 유속 100mL/min로 질소 가스를 10분간 도입한 후에, 80℃로 승온했다. 2-아미노에테인싸이올 염산염(도쿄 가세이사제) 12.2질량부 및 에탄올(후지필름 와코 준야쿠사제) 100질량부의 혼합액과, 라우릴아크릴레이트(후지필름 와코 준야쿠사제) 400질량부, 하이드록시에틸아크릴레이트(후지필름 와코 준야쿠사제) 100질량부, 자일렌(후지필름 와코 준야쿠사제) 170질량부 및 아조비스뷰티로나이트릴(후지필름 와코 준야쿠사제) 10질량부의 혼합액을, 각각 따로 상기 3구 플라스크에, 2시간 동안 적하했다. 적하한 후, 2시간, 80℃에서 더 교반했다. 그 후, 메탄올에 적하하고, 침전물로서, 말단 아미노기(염산염)의 매크로모노머를 얻었다. 매크로모노머의 중량 평균 분자량은 3,000이었다.

[0437] 이어서, 환류 냉각관, 가스 도입 콕을 장착한 1L 3구 플라스크에, 자일렌(후지필름 와코 준야쿠사제) 450질량부와, 상기 탄화 수소 폴리머 전구체 A 50질량부를 넣어, 용해시켰다. 그 후, 상술한 말단 아미노기의 매크로모노머 68질량부, 및 1,8-다이아자바이사이클로운데센(DBU, 후지필름 와코 준야쿠사제) 1.6질량부를 더하고, 130℃로 승온하여, 10시간 교반을 계속했다. 그 후, 1 규정 염산 수용액을 더하고 분액하여 유기층을 취출하고, 그 유기층을 아세톤에 적하하여, 침전물로서 폴리머 M-4를 얻었다. 60℃에서의 감압 건조를 5시간 행한 후, 뷰티르산 뷰틸에 재용해했다. 이렇게 하여, 폴리머 M-4(탄화 수소 폴리머, 질량 평균 분자량 130,000)를 합성하여, 폴리머 M-4의 뷰티르산 뷰틸 용액(농도 15질량%)을 얻었다.

[0438] [합성예 M-5] 폴리머 M-5의 합성

[0439] 오토클레이브에, 이온 교환수 200질량부, 불화 바이닐리덴 100질량부, 헥사플루오로프로필렌 98질량부 및 아크릴산 2질량부를 더하고, 거기에, 추가로 다이아이소프로필퍼옥시다이카보네이트 1.5질량부를 더하여, 30℃에서 24시간 교반했다. 중합 완료 후, 침전물을 여과하고, 100℃에서 10시간 건조함으로써 폴리머(불소 폴리머) M-5를 얻었다. 얻어진 폴리머는 랜덤 공중합체이며, 그 질량 평균 분자량은 300,000이었다. 얻어진 폴리머 M-5를 자일렌에 용해하여, 폴리머 M-5의 자일렌 용액(농도 15질량%)을 얻었다.

[0440] [합성예 M-6] 폴리머 M-6의 합성

[0441] 합성예 M-5에 있어서, 폴리머 M-6이 하기 화학식 및 표 1에 나타내는 조성(구성 성분의 종류 및 함유량)으로 되도록 각 구성 성분을 유도하는 화합물을 이용하고, 중합 농도 및 중합 개시제량을 표 1에 나타내는 질량 평균 분자량으로 되도록 적절히 조정한 것 이외에는, 합성예 M-5와 동일하게 하여, 폴리머 M-6을 합성하여, 폴리머 M-6의 자일렌 용액 M-6을(농도 15질량%) 얻었다.

[0442] [합성예 M-7] 폴리머 M-7의 합성

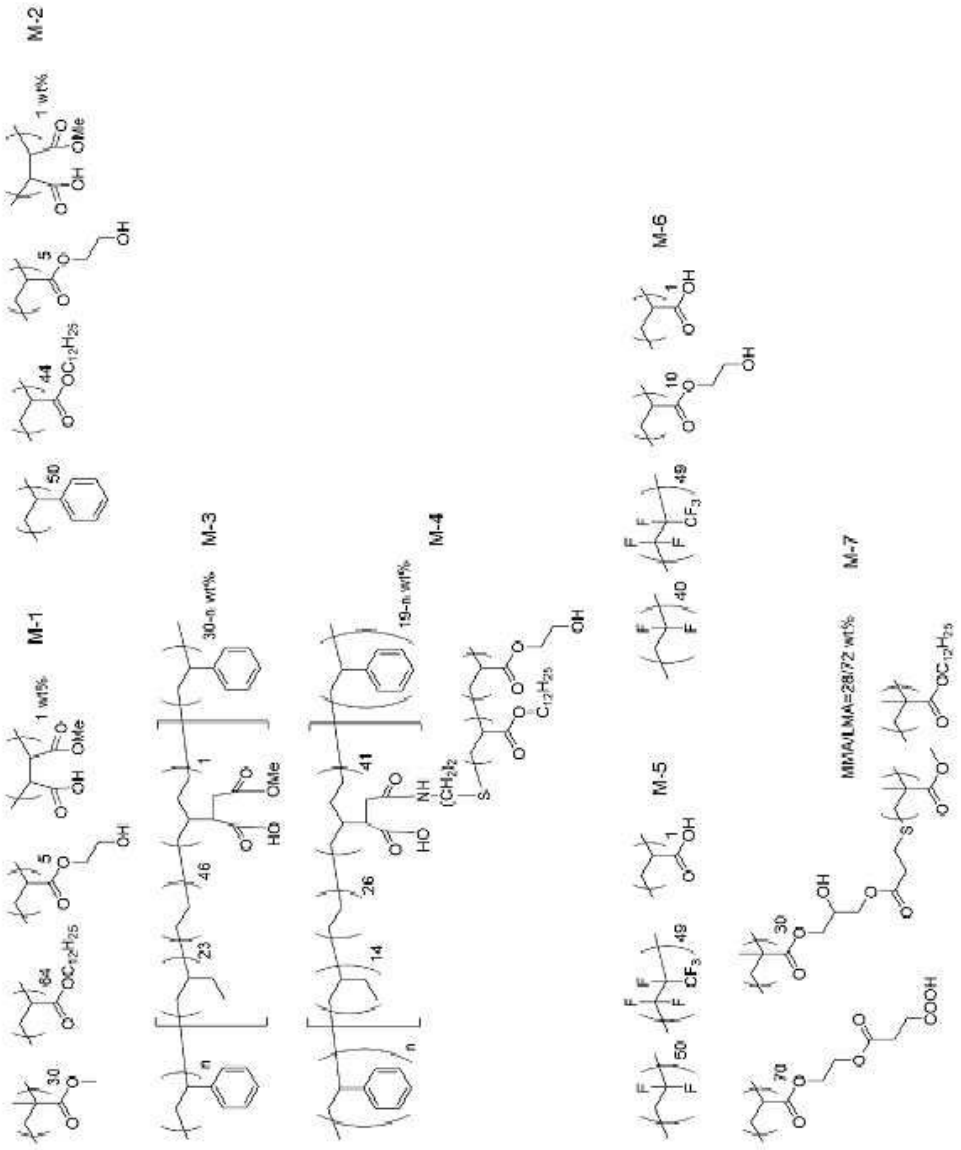
[0443] 교반기, 온도계, 환류 냉각관 및 질소 가스 도입관을 구비한 1리터 3구 플라스크에, 톨루엔 269.0g을 투입하여, 질소 기류하에서 80℃까지 승온했다. 이어서, 상기 3구 플라스크에, 메틸메타크릴레이트 150.2g과 라우릴메타크릴레이트 381.6g과 V-601(와코 준야쿠 고교사제) 5.3g과 머캅토프로피온산 4.7g으로 이루어지는 모노머 용액을 2시간에 적하가 완료되도록 등속으로 적하했다. 상기 모노머 용액의 적하 완료 후, 2시간 교반하고, 계속해서 95℃로 승온하며, 2시간 더 교반했다. 계속해서, 얻어진 반응 혼합물에, p-메톡시페놀 0.3g, 글리시딜메타크릴레이트 31.8g, 테트라뷰틸암모늄 브로마이드 6.4g을 더하고, 120℃로 승온하여 3시간 교반했다. 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하고, 교반하고 있는 메탄올 2L로 반응액을 붓고, 어느 정도의 시간 동안 정치했다. 상등액을 데칸테이션하여 얻어진 고체를 자일렌 1200g에 용해하고, 고형분 40%까지 용매를 감압 증류 제거하여, 매크로모노머 용액을 얻었다.

[0444] 이어서, 교반기, 온도계, 환류 냉각관 및 질소 가스 도입관을 구비한 1리터 3구 플라스크에, 자일렌 167g, 매크로모노머 용액 112.5g(고형분 40.0%)을 투입하여, 질소 기류하에서 80℃까지 승온했다. 이어서, 상기 3구 플라스크에, 석신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸) 105.0g과 자일렌 115.5g과 V-601 1.5g으로 이루어지는 모노머 용액을 2시간에 적하가 완료되도록 등속으로 적하했다. 상기 모노머 용액의 적하 완료 후, 2시간 교반하고, 계속해서 90℃로 승온하며, 2시간 더 교반했다. 얻어진 반응 혼합물을 그물코 50㎛의 메시로 여과했다. 이렇게 하여, 폴리머 M-7((메트)아크릴 폴리머)의 자일렌 분산액 M-7(농도 30질량%)을 얻었다. 폴리머 M-7로 이루어지는 바인

더의 평균 입경은 200nm였다.

[0445] 합성한 각 폴리머를 이하에 나타낸다. 각 구성 성분의 우측 아래의 수치는 함유량(질량%)을 나타낸다. 하기 폴리머에 있어서, Me는 메틸기를 나타내고, MMA는 메틸메타크릴레이트를 나타내며, LMA는 라우릴메타크릴레이트를 나타내고, "wt%"는 질량%를 의미한다.

[0446] [화학식 2]



[0447]

[0448] 합성한 각 폴리머의 종류, 관능기 (I)의 종류, 관능기 함유 구성 성분 (I)의 함유량, 및 질량 평균 분자량(상기 방법에 의한 측정값)을, 표 1의 "폴리머"란에 나타낸다. 또한, 폴리머가 복수의 관능기를 갖는 경우, "/"를 이용하여 병기했다.

[0449] 또한, 상기 각 합성예에서 얻어진 폴리머 용액 M-1~M-6 및 폴리머 분산액 M-7은, 모두, 상술한 저비점 유기 용매 (A)는 무함유(가스 크로마토그래피에 의한 측정으로 검출 한계 이하)였다.

[0450] [실시예 1]

[0451] 실시예 1은, 바인더 조성물을 조제하여, 그 특성을 평가했다.

[0452] <바인더 조성물의 조제예 B> 바인더 조성물 S-1~S-15 및 T-1~T-3의 조제

[0453] 상기 각 합성예에서 합성한 폴리머 용액 M-1~M-6 또는 폴리머 분산액 M-7에, 표 1에 나타내는 저비점 유기 용매 (A)를 표 1에 나타내는 함유량(조성물 중의 함유율)으로 되는 비율로 첨가하고, 폴리머의 고형분 농도가 표 1의

"바인더 조성물 중의 함유량"란에 나타내는 함유량으로 되도록 고비점 유기 용매 (B)의 함유량을 적절히 조정하여, 바인더 조성물 S-1~S-15 및 T-1~T-3을 각각 조제했다. 얻어진 바인더 조성물 S-1~S-15 및 T-1~T-3은, 모두, 비수계 조성물이었다.

[0454] 또한, 바인더 조성물 T-2는 이하와 같이 하여 조제했다.

[0455] 즉, 폴리머 M-1의 자일렌 용액 M-1의 합성에 있어서, 자일렌 대신에 아세트산 에틸을 이용한 것 이외에는, 자일렌 용액 M-1의 합성과 동일하게, 폴리머 M-1을 합성하여, 폴리머 M-1의 아세트산 에틸 용액 T-2를(농도 30질량%) 얻었다.

[0456] 각 바인더 조성물의 상세를 표 1에 나타낸다.

[0457] 표 1의 "폴리머"란의 "바인더 조성물 중의 함유량"은 바인더 조성물 중에 있어서의 폴리머의 함유량(고형분 농도)을 나타내고, 그 단위(질량%)는 생략한다. 또, 표 1의 "상태"란에는, 바인더 조성물 중의 바인더의 상태(용해되어 있거나(표 1에 있어서 "용해"라고 표기한다), 또는 불용이며 입자상으로 분산되어 있다(표 1에 있어서 "입자"라고 표기한다))를, 상기 용해도 측정에 의하여 평가한 결과로서, 나타낸다.

[0458] <평가 1: 보존 안정성 시험>

[0459] 상기에서 조제한 각 바인더 조성물을 60℃에서 1주간 보존하여, 조제 후로부터 경시한(보존 후의) 바인더 조성물을 각각 준비했다.

[0460] 각 바인더 조성물에 대하여, 조제 직후의 바인더 조성물과, 경시한 바인더 조성물(재분산시키지 않고 보존 후의 것)을 각각 이용하여, 후술하는 [실시예 2]와 동일하게 하여, 각 조성물, 전고체 이차 전지용 시트를 제작하여, 전고체 이차 전지를 각각 제조했다.

[0461] 이렇게 하여 얻어진, 조제 직후의 바인더 조성물을 이용하여 제조한 전고체 이차 전지(직후 제조 전지라고 한다.)와, 경시한 바인더 조성물을 이용하여 제조한 전고체 이차 전지(경시 제조 전지라고 한다.)의 이온 전도도를 후술하는 <평가 5: 저항의 측정>과 동일하게 하여 측정했다.

[0462] 직후 제조 전지의 이온 전도도 σ_A에 대한, 경시 제조 전지의 이온 전도도 σ_B의 변화율 $\Delta\sigma[(\sigma_A-\sigma_B)/\sigma_A]$가 하기 평가 기준 중 어느 것에 포함되는지를 판정했다. 그 결과를 표 1 나타낸다.

[0463] 본 시험에 있어서, 상기 변화율 $\Delta\sigma$가 작을수록, 바인더 조성물의 보존 안정성이 우수한 것을 나타내고, 평가 기준 "D" 이상이 합격 레벨이다.

[0464] -평가 기준-

[0465] A: $\Delta\sigma \leq 5\%$

[0466] B: $5\% < \Delta\sigma \leq 10\%$

[0467] C: $10\% < \Delta\sigma \leq 20\%$

[0468] D: $20\% < \Delta\sigma \leq 30\%$

[0469] E: $30\% < \Delta\sigma \leq 50\%$

[0470] F: $50\% < \Delta\sigma$

[0471] [표 1]

No.	폴리머						처비점 유기 용매 (A)				고비점 유기 용매(B)		상태	보존 안정성	비고
		종류 (주골격)	관능기 (I)	구성 성분 (I)의 함유량	질량 평균 분자량	바인더 조성물 중의 함유량		비점 (℃)	LogP	함유량 (ppm)		함유량			
S-1	M-1	(메트)아크릴 폴리머	에스터/다이카복실산기	99/1	200,000	10	아세트산 에틸	77	0.29	1.0×10^{5}	자일렌	잔부	용해	D	실시예
S-2	M-1	(메트)아크릴 폴리머	에스터/다이카복실산기	99/1	200,000	10	톨루엔	111	2.52	3.0×10^{4}	자일렌	잔부	용해	C	실시예
S-3	M-1	(메트)아크릴 폴리머	에스터/다이카복실산기	99/1	200,000	10	MEK	80	0.86	3.0×10^{4}	자일렌	잔부	용해	C	실시예
S-4	M-1	(메트)아크릴 폴리머	에스터/다이카복실산기	99/1	200,000	10	아세트산 에틸	77	0.29	3.0×10^{4}	자일렌	잔부	용해	C	실시예
S-5	M-1	(메트)아크릴 폴리머	에스터/다이카복실산기	99/1	200,000	10	아세트산 에틸	77	0.29	1.0×10^{4}	자일렌	잔부	용해	C	실시예
S-6	M-1	(메트)아크릴 폴리머	에스터/다이카복실산기	99/1	200,000	10	아세트산 에틸	77	0.29	3.0×10^{3}	자일렌	잔부	용해	B	실시예
S-7	M-1	(메트)아크릴 폴리머	에스터/다이카복실산기	99/1	200,000	10	아세트산 에틸	77	0.29	1.0×10^{3}	자일렌	잔부	용해	A	실시예
S-8	M-1	(메트)아크릴 폴리머	에스터/다이카복실산기	99/1	200,000	10	아세트산 에틸	77	0.29	1.0×10^{2}	자일렌	잔부	용해	A	실시예
S-9	M-1	(메트)아크릴 폴리머	에스터/다이카복실산기	99/1	200,000	10	아세트산 에틸	77	0.29	3.0	자일렌	잔부	용해	B	실시예
S-10	M-2	(메트)아크릴 폴리머	에스터/다이카복실산기	49/1	150,000	10	아세트산 에틸	77	0.29	3.0×10^{3}	자일렌	잔부	용해	B	실시예
S-11	M-1	(메트)아크릴 폴리머	에스터/다이카복실산기	99/1	200,000	10	에탄올	78	0.07	1.0×10^{3}	자일렌	잔부	용해	B	실시예
S-12	M-3	SEBS	다이카복실산기	1	150,000	10	에탄올	78	0.07	1.0×10^{3}	자일렌	잔부	용해	B	실시예
S-13	M-4	SEBS	다이카복실산기	41	130,000	10	에탄올	78	0.07	1.0×10^{3}	뷰티르산 뷰틸	잔부	용해	B	실시예
S-14	M-5	PVDF HFP	카복시기	1	300,000	10	에탄올	78	0.07	1.0×10^{3}	자일렌	잔부	용해	B	실시예
S-15	M-6	PVDF-HFP	에스터/카복시기	10/1	230,000	10	에탄올	78	0.07	1.0×10^{3}	자일렌	잔부	용해	B	실시예
T-1	M-1	(메트)아크릴 폴리머	에스터/다이카복실산기	99/1	200,000	10	에탄올	78	0.07	2.0×10^{5}	자일렌	잔부	용해	E	비교예
T-2	M-1	(메트)아크릴 폴리머	에스터/다이카복실산기	99/1	200,000	10	아세트산 에틸	77	0.29	잔부	-		용해	E	비교예
T-3	M-7	(메트)아크릴 폴리머	에스터	100	500,000	30	에탄올	78	0.07	1.0×10^{3}	자일렌	잔부	입자	F	비교예

[0472]

[0473] <표의 약호>

[0474] 표 중, 폴리머의 종류란에는 주골격을 구성하는 폴리머명을 기재하고, SEBS는 스타이렌-에틸렌-뷰틸렌-스타이렌 랜덤 공중합체를 나타내며, PVDF-HFP는 폴리바이닐리덴다이플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 랜덤 공중합체를 나타낸다. 또, MEK는 메틸에틸케톤을 나타낸다.

[0475] 2. 황화물계 무기 고체 전해질의 합성

[0476] [합성예 A]

[0477] 황화물계 무기 고체 전해질은, T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. Hama, K. Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp 231-235, 및, A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, Chem. Lett., (2001), pp 872-873의 비특허문헌을 참고로 하여 합성했다.

[0478] 구체적으로는, 아르곤 분위기하(노점 -70℃)의 글로브 박스 내에서, 황화 리튬(Li_2S, Aldrich사제, 순

도>99.98%) 2.42g 및 오황화 이인(P_2S_5, Aldrich사제, 순도>99%) 3.90g을 각각 칭량하여, 마노제 유발에 투입하고, 마노제 유봉을 이용하여, 5분간 혼합했다. Li_2S 및 P_2S_5의 혼합비는, 몰비로 Li_2S:P_2S_5=75:25로 했다.

[0479] 이어서, 지르코니아제 45mL 용기(프리츠사제)에, 직경 5mm의 지르코니아 비즈를 66g 투입하고, 상기의 황화 리튬과 오황화 이인의 혼합물 전량을 투입하여, 아르곤 분위기하에서 용기를 완전히 밀폐했다. 유성 볼 밀 P-7(상품명, 프리츠사제)에 용기를 세팅하고, 온도 25℃에서, 회전수 510rpm으로 20시간 메커니컬 밀링을 행함으로써, 황색 분체의 황화물계 무기 고체 전해질(Li-P-S계 유리, 이하, LPS라고 표기하는 경우가 있다.) 6.20g을 얻었다. Li-P-S계 유리의 입자경은 15㎛였다.

[0480] [실시예 2]

[0481] 실시예 2는, 비수 이차 전지의 일 형태인 전고체 이차 전지에 대하여, 각종 조성물 및 각 전고체 이차 전지용 시트를 조제 또는 제작하고, 전고체 이차 전지를 제조하여, 이들 특성을 평가했다.

[0482] 먼저, 비수 이차 전지용 조성물의 일 형태인 무기 고체 전해질 함유 조성물에 대하여, 실시예 1에서 조제한 조제 직후의 바인더 조성물을 이용하여, 표 2-1~표 2-4(통합하여 표 2라고 한다.)에 나타내는 각 조성물을, 이하와 같이 하여 조제했다.

[0483] <무기 고체 전해질 함유 조성물의 조제>

[0484] 자공전 믹서(ARE-310, 싱키사제)용의 용기에, 합성예 A에서 합성한 무기 고체 전해질 LPS를 2.8g, 표 2-1에 나타내는 상기 조제예 B에서 조제한 각 바인더 조성물을 0.08g(고형분 질량), 및, 무기 고체 전해질 함유 조성물 중에 있어서의 분산매(바인더 조성물에서 유래하는 유기 용매를 포함한다)의 함유량이 48질량%가 되도록 표 2-1에 나타내는 분산매를 투입했다. 그 후에, 이 용기를 자공전 믹서 ARE-310(상품명)에 세팅했다. 25℃, 회전수 2000rpm의 조건에서 5분간 혼합하여, 무기 고체 전해질 함유 조성물(슬러리) K-1~K-15를 각각 조제했다.

[0485] 무기 고체 전해질 함유 조성물의 조제에 이용한 분산매는, 하기 무기 고체 전해질 함유 조성물 Kc12를 제외하고, 바인더 조성물에 있어서의 고비점 유기 용매 (B)와 동일한 용매로 했다(정극 조성물 및 부극 조성물에 대해서도 동일).

[0486] 또, 무기 고체 전해질 함유 조성물 K-1의 조제에 있어서, 바인더 조성물 S-1을 표 2-4에 나타내는 바인더 조성물로 변경하고, 또한 각 성분의 함유량을 동표에 나타내는 함유량으로 설정한 것 이외에는 동일하게 하여, 무기 고체 전해질 함유 조성물(슬러리) Kc11~Kc13을 각각 조제했다.

[0487] <정극 조성물의 조제>

[0488] 자공전 믹서(ARE-310, 싱키사제)용의 용기에, 합성예 A에서 합성한 무기 고체 전해질 LPS를 2.8g, 및, 정극용 조성물 중에 있어서의 분산매(바인더 조성물에서 유래하는 유기 용매를 포함한다)의 함유량이 30질량%로 되도록 표 2-2에 나타내는 분산매를 투입했다. 그 후, 이 용기를 자공전 믹서 ARE-310(상품명)에 세팅하고, 온도 25℃, 회전수 2000rpm으로 2분간 혼합했다. 그 후, 이 용기에, 표 2-2에 나타내는 함유량으로 되는 비율로, 정극 활물질로서 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$(NMC, 알드리치사제), 도전 조제로서 아세틸렌 블랙(AB), 및 표 2-2에 나타내는 바인더 조성물(고형분 질량)을 투입하고, 자공전 믹서 ARE-310(상품명)에 세팅하여, 25℃, 회전수 2000rpm의 조건에서 2분간 혼합하여, 정극 조성물(슬러리) PK-1~PK-15를 각각 조제했다.

[0489] 또, 정극 조성물 PK-1의 조제에 있어서, 바인더 조성물 S-1을 표 2-4에 나타내는 바인더 조성물로 변경하고, 또한 각 성분의 함유량을 동표에 나타내는 함유량으로 설정한 것 이외에는 동일하게 하여, 정극 조성물(슬러리) PKc21~PKc23을 각각 조제했다.

[0490] <부극 조성물의 조제>

[0491] 자공전 믹서(ARE-310)용의 용기에, 합성예 A에서 합성한 무기 고체 전해질 LPS를 2.8g, 하기 표 2-3에 나타내는 바인더 조성물을 0.06g(고형분 질량), 및, 부극 조성물 중에 있어서의 분산매(바인더 조성물에서 유래하는 유기 용매를 포함한다)의 함유량이 48질량%로 되도록 표 2-3에 나타내는 분산매를 투입했다. 그 후, 이 용기를 싱키사제의 자공전 믹서 ARE-310(상품명)에 세팅하고, 25℃, 회전수 2000rpm의 조건에서 2분간 혼합했다. 그 후, 하기 표 2-3에 나타내는 부극 활물질로서 규소(Si, Aldrich사제) 3.11g, 도전 조제로서 카본 나노 튜브(VGCF) 0.25g을 투입하고, 동일하게 자공전 믹서 ARE-310(상품명)에 세팅하여, 25℃, 회전수 2000rpm의 조건에서 2분간 혼합하여, 부극 조성물(슬러리) NK-1~NK-15를 각각 조제했다.

[0492] 또, 부극 조성물 NK-1의 조제에 있어서, 바인더 조성물 S-1을 표 2-4에 나타내는 바인더 조성물로 변경하고, 또한 각 성분의 함유량을 동표에 나타내는 함유량으로 설정한 것 이외에는 동일하게 하여, 부극 조성물(슬러리) NKc21~NKc23 각각 조제했다.

[0493] 조제한 무기 고체 전해질 함유 조성물, 정극 조성물 및 부극 조성물은, 모두, 비수계 조성물이었다.

[0494] 조제한 무기 고체 전해질 함유 조성물, 정극 조성물 및 부극 조성물에 있어서, 폴리머 바인더 M-1~M-6은 분산매에 용해되어 있으며, 폴리머 바인더 M-7은 분산매에 용해되어 있지 않았다.

[0495] 표 2에 있어서, 조성물 함유량은, 무기 고체 전해질 함유 조성물, 정극 조성물 또는 부극 조성물의 전체 질량에 대한 함유량(질량%)이며, 고형분 함유량은 각 조성물의 고형분 100질량%에 대한 함유량(질량%)이고, 표 중에서는 단위를 생략한다. 또한, 표 2에 있어서의 분산매의 "조성물 함유량"은 바인더 조성물에서 유래하는 유기 용매의 함유량과의 합계량을 나타낸다.

[0496] [표 2-1]

무기 고체 전해질 함유 조성물

No.	무기 고체 전해질			바인더 조성물			분산매		비고
		조성물 함유량	고형분 함유량		조성물 함유량	고형분 함유량		조성물 함유량	
K-1	LPS	50.5	97.2	S-1	1.5	2.8	자일렌	48.0	본 발명
K-2	LPS	50.5	97.2	S-2	1.5	2.8	자일렌	48.0	본 발명
K-3	LPS	50.5	97.2	S-3	1.5	2.8	자일렌	48.0	본 발명
K-4	LPS	50.5	97.2	S-4	1.5	2.8	자일렌	48.0	본 발명
K-5	LPS	50.5	97.2	S-5	1.5	2.8	자일렌	48.0	본 발명
K-6	LPS	50.5	97.2	S-6	1.5	2.8	자일렌	48.0	본 발명
K-7	LPS	50.5	97.2	S-7	1.5	2.8	자일렌	48.0	본 발명
K-8	LPS	50.5	97.2	S-8	1.5	2.8	자일렌	48.0	본 발명
K-9	LPS	50.5	97.2	S-9	1.5	2.8	자일렌	48.0	본 발명
K-10	LPS	50.5	97.2	S-10	1.5	2.8	자일렌	48.0	본 발명
K-11	LPS	50.5	97.2	S-11	1.5	2.8	자일렌	48.0	본 발명
K-12	LPS	50.5	97.2	S-12	1.5	2.8	자일렌	48.0	본 발명
K-13	LPS	50.5	97.2	S-13	1.5	2.8	뷰티르산 뷰틸	48.0	본 발명
K-14	LPS	50.5	97.2	S-14	1.5	2.8	자일렌	48.0	본 발명
K-15	LPS	50.5	97.2	S-15	1.5	2.8	자일렌	48.0	본 발명

[0497]

[0498] [표 2-2]

정극 조성물	No.	무기 고체 전해질			바인더 조성물			분산매		활물질			도전 조제		비고
			조성물 함유량	고형분 함유량		조성물 함유량	고형분 함유량		조성물 함유량		조성물 함유량	고형분 함유량	조성물 함유량	고형분 함유량	
	PK-1	LPS	14.7	21.0	S-1	0.7	1.0	자일렌	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	본 발명
	PK-2	LPS	14.7	21.0	S-2	0.7	1.0	자일렌	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	본 발명
	PK-3	LPS	14.7	21.0	S-3	0.7	1.0	자일렌	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	본 발명
	PK-4	LPS	14.7	21.0	S-4	0.7	1.0	자일렌	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	본 발명
	PK-5	LPS	14.7	21.0	S-5	0.7	1.0	자일렌	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	본 발명
	PK-6	LPS	14.7	21.0	S-6	0.7	1.0	자일렌	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	본 발명
	PK-7	LPS	14.7	21.0	S-7	0.7	1.0	자일렌	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	본 발명
	PK-8	LPS	14.7	21.0	S-8	0.7	1.0	자일렌	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	본 발명
	PK-9	LPS	14.7	21.0	S-9	0.7	1.0	자일렌	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	본 발명
	PK-10	LPS	14.7	21.0	S-10	0.7	1.0	자일렌	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	본 발명
	PK-11	LPS	14.7	21.0	S-11	0.7	1.0	자일렌	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	본 발명
	PK-12	LPS	14.7	21.0	S-12	0.7	1.0	자일렌	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	본 발명
	PK-13	LPS	14.7	21.0	S-13	0.7	1.0	뷰티르산 뷰틸	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	본 발명
	PK-14	LPS	14.7	21.0	S-14	0.7	1.0	자일렌	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	본 발명
	PK-15	LPS	14.7	21.0	S-15	0.7	1.0	자일렌	30.0	NMC	52.5	750	AB	2.1	3.0	본 발명

[0499]

[0500] [표 2-3]

부극 조성물	No.	무기 고체 전해질			바인더 조성물			분산매		활물질			도전 조재			비고
			조성물 함유량	고형분 함유량		조성물 함유량	고형분 함유량		조성물 함유량		조성물 함유량	고형분 함유량		조성물 함유량	고형분 함유량	
	NK-1	LPS	23.4	45.0	S-1	0.5	1.0	자일렌	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	본 발명
	NK-2	LPS	23.4	45.0	S-2	0.5	1.0	자일렌	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	본 발명
	NK-3	LPS	23.4	45.0	S-3	0.5	1.0	자일렌	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	본 발명
	NK-4	LPS	23.4	45.0	S-4	0.5	1.0	자일렌	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	본 발명
	NK-5	LPS	23.4	45.0	S-5	0.5	1.0	자일렌	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	본 발명
	NK-6	LPS	23.4	45.0	S-6	0.5	1.0	자일렌	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	본 발명
	NK-7	LPS	23.4	45.0	S-7	0.5	1.0	자일렌	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	본 발명
	NK-8	LPS	23.4	45.0	S-8	0.5	1.0	자일렌	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	본 발명
	NK-9	LPS	23.4	45.0	S-9	0.5	1.0	자일렌	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	본 발명
	NK-10	LPS	23.4	45.0	S-10	0.5	1.0	자일렌	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	본 발명
	NK-11	LPS	23.4	45.0	S-11	0.5	1.0	자일렌	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	본 발명
	NK-12	LPS	23.4	45.0	S-12	0.5	1.0	자일렌	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	본 발명
	NK-13	LPS	23.4	45.0	S-13	0.5	1.0	뷰티르산 뷰틸	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	본 발명
	NK 14	LPS	23.4	45.0	S-14	0.5	1.0	자일렌	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	본 발명
	NK-15	LPS	23.4	45.0	S-15	0.5	1.0	자일렌	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	본 발명

[0501]

[0502] [표 2-4]

	No.	무기 고체 전해질			바인더 조성물			분산매		활물질			도전 조제			비고
			조성물 함유량	고형분 함유량		조성물 함유량	고형분 함유량		조성물 함유량		조성물 함유량	고형분 함유량		조성물 함유량	고형분 함유량	
무기 함유 고체 전해질 조성물	Kc11	LPS	43.1	98.0	T-1	0.9	2.0	자일렌	56.0	-	-	-	-	-	-	비교예
	Kc12	LPS	43.1	98.0	T-2	0.9	2.0	자일렌	56.0	-	-	-	-	-	-	비교예
	Kc13	LPS	43.1	98.0	T-3	0.9	2.0	자일렌	56.0	-	-	-	-	-	-	비교예
정극 조정물	PKc21	LPS	12.5	27.2	T-1	0.5	1.0	자일렌	54.0	NMC	32.2	70.0	AB	0.8	1.8	비교예
	PKc22	LPS	12.5	27.2	T-2	0.5	1.0	자일렌	54.0	NMC	32.2	70.0	AB	0.8	1.8	비교예
	PKc23	LPS	12.5	27.2	T-3	0.5	1.0	자일렌	54.0	NMC	32.2	70.0	AB	0.8	1.8	비교예
부극 조정물	NKc21	LPS	17.6	45.0	T-1	0.4	1.0	자일렌	61.0	Si	19.5	50.0	VGCF	1.6	4.0	비교예
	NKc22	LPS	17.6	45.0	T-2	0.4	1.0	자일렌	61.0	Si	19.5	50.0	VGCF	1.6	4.0	비교예
	NKc23	LPS	17.6	45.0	T-3	0.4	1.0	자일렌	61.0	Si	19.5	50.0	VGCF	1.6	4.0	비교예

[0503]

[0504] <표의 약호>

[0505] LPS: 합성예 A에서 합성한 LPS

[0506] NMC: $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$

[0507] Si: 규소(APS 1~5㎛, Alfa Aesar사제)

[0508] AB: 아세틸렌 블랙

[0509] VGCF: 카본 나노 튜브

[0510] 이어서, 전고체 이차 전지용 시트를 이하와 같이 하여 제작했다.

[0511] <전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트의 제작>

[0512] 상기에서 얻어진, 표 3-1 또는 표 3-4의 "고체 전해질 조성물 No."란에 나타내는 각 무기 고체 전해질 함유 조

성물을 두께 20㎛의 알루미늄박(기재) 상에, 베이커식 애플리케이터(상품명: SA-201, 테스터 산교사제)를 이용하여 도포하고, 80℃에서 2시간 가열하여, 무기 고체 전해질 함유 조성물을 건조(분산매 및 유기 용매를 제거)시켰다. 그 후, 히트 프레스기를 이용하여, 120℃의 온도 및 10MPa의 압력으로 10초간, 건조시킨 무기 고체 전해질 함유 조성물을 가열 및 가압하여, 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트(표 3-1 및 표 3-4에 있어서 고체 전해질 시트라고 표기한다.) 101~115 및 c11~c13을 각각 제작했다. 고체 전해질층의 막두께는 50㎛였다.

[0513] <전고체 이차 전지용 정극 시트의 제작>

[0514] 상기에서 얻어진, 표 3-2 또는 표 3-4의 "전극 조성물 No."란에 나타내는 각 정극 조성물을 두께 20㎛의 알루미늄박(기재) 상에 베이커식 애플리케이터(상품명: SA-201)를 이용하여 도포하고, 80℃에서 1시간 가열하며, 추가로 110℃에서 1시간 가열하여, 정극 조성물을 건조(분산매 및 유기 용매를 제거)했다. 그 후, 히트 프레스기를 이용하여, 건조시킨 정극 조성물을 25℃에서 가압(10MPa, 1분)하여, 막두께 100㎛의 정극 활물질층을 갖는 전고체 이차 전지용 정극 시트(표 3-2 및 3-4에 있어서 정극 시트라고 표기한다.) 116~130 및 c21~c23을 각각 제작했다.

[0515] <전고체 이차 전지용 부극 시트의 제작>

[0516] 상기에서 얻어진, 표 3-3 또는 표 3-4의 "전극 조성물 No."란에 나타내는 각 부극 조성물을 두께 20㎛의 구리박(기재) 상에, 베이커식 애플리케이터(상품명: SA-201)를 이용하여 도포하고, 80℃에서 1시간 가열하며, 추가로 110℃에서 1시간 가열하여, 부극 조성물을 건조(분산매 및 유기 용매를 제거)시켰다. 그 후, 히트 프레스기를 이용하여, 건조시킨 부극 조성물을 25℃에서 가압(10MPa, 1분)하여, 막두께 70㎛의 부극 활물질층을 갖는 전고체 이차 전지용 부극 시트(표 3-3 및 표 3-4에 있어서 부극 시트라고 표기한다.) 131~145 및 c31~c33을 각각 제작했다.

[0517] <평가 2: 분산 안정성 시험(재분산성)>

[0518] 상술한 바와 같이 하여 조제한 각 조성물에 대하여, 표 2에 나타내는 조성물 함유량 및 고형분 함유량의 비율과 동일한 비율로, LPS, 바인더 조성물, 분산매, 또한 활물질 및 도전 조제를 각 조성물의 조제 조건과 동일하게 하여 혼합하고, 분산성 평가용 조성물(슬러리)을 조제했다. 조제한 각 조성물에 대하여, 그라인드 미터(아사히 소켄사제)를 이용하여 고체 입자의 응집물의 발생(유무)을 확인했다. 이때의 응집물의 사이즈를 X(㎛)로 하여, 초기 분산성의 지표로 했다.

[0519] 한편, 조제한 각 조성물을 25℃에서 24시간 방치한 후, 유성 볼 밀 P-7(상품명)을 이용하여 온도 25℃에서 재차 혼합했다. 재혼합 시의 회전수 및 시간은 조성물 각각의 조제 조건과 동일 조건으로 했다. 재혼합한 조성물에 대하여, 상기 그라인드 미터를 이용하여 고체 입자의 응집물의 발생(유무)을 확인했다. 이때의 응집물의 사이즈를 Y(㎛)로 하여, 보존 후의 재분산성의 지표로 했다.

[0520] 또한, 응집물의 사이즈는, 그라인드 미터에 대한 도포물이 현저한 반점이 나타나는 점으로 했다(JIS K-5600-2-5 6.6을 참조).

[0521] 응집물의 사이즈 X 및 Y가 하기 평가 기준 중 어느 것에 포함되는지에 따라, 조성물의 보존 안정성(고체 입자의 재분산성)으로서 응집물의 발생의 용이성(응집성 또는 침강성)을 평가했다. 본 시험에 있어서, 상기 응집물의 사이즈 X가 작을수록 초기 분산성이 우수하고, 사이즈 Y가 작을수록 분산 안정성이 우수한 것을 나타낸다. 조성물이 경시 등에 있어서도 고체 입자의 (재)응집 혹은 침전을 효과적으로 억제할 수 있으면(분산 안정성이 우수하면), 일단 응집 혹은 침전된 고체 입자이더라도 조제 직후의 우수한 분산성을 재현할 수 있어, 우수한 보존 안정성을 나타낸다.

[0522] 본 시험에서는, 응집물의 사이즈 Y에 대하여 평가 기준 "D" 이상이 합격 레벨이며, 사이즈 Y가 10㎛ 이하(평가 기준이 "D" 이상)인 경우는, 응집물의 사이즈 X도 평가에 포함시켰다. 결과를 표 3-1~표 3-4(일괄하여 표 3이라고 한다.)에 나타낸다.

[0523] -평가 기준-

[0524] A: Y≤5㎛ 또한 X≤5㎛

[0525] B: 5㎛<Y≤8㎛ 또한 5㎛<X≤8㎛

[0526] C: 5㎛<Y≤8㎛ 또한 8㎛<X≤12㎛

[0527] D: 8㎛<Y≤10㎛

[0528] E: 10㎛<Y≤20㎛

[0529] F: 20㎛<Y

[0530] <평가 3: 핸들링 시험>

[0531] 조제한 각 조성물과 동일하게 하여, 분산매 이외에는 동일한 혼합 비율로 하고, 분산매의 양을 줄여, 고형분 농도 75질량%의 슬러리를 조제했다. 2mL 폴리스포이트(어텍트사제)를 선단 10㎜가 슬러리 계면하에 들어가도록 수직으로 배치하고, 25℃에서 슬러리를 10초간 흡인하며, 흡인한 슬러리를 포함하는 폴리스포이트의 질량 W를 측정했다. 폴리스포이트의 중량(자체중량)을 W_0으로 했을 때, 슬러리 질량 $W-W_0$이 0.1g 미만인 것을 스포이트로 빨아들일 수 없다고 판단했다. 슬러리를 스포이트로 빨아들일 수 없는 경우, 분산매를 서서히 더하면서 스포이트로 빨아들일 수 있는 상한 고형분 농도를 파악했다. 얻어진 상한 고형분 농도가 하기 평가 기준 중 어느 것에 포함되는지에 따라, 전극 조성물의 핸들링성(평탄한, 표면성이 양호한 구성층을 형성하는 데 적절한 점도를 갖고 있는지)을 평가했다. 고형분 농도는, 조제한 슬러리 0.30g을 알루미늄제 컵 상에 놓고, 120℃에서 2시간 가열시켜 분산매를 증류 제거하여 산출했다.

[0532] 본 시험에 있어서, 상기 상한 고형분 농도가 높을수록, 핸들링성이 우수한 것을 나타내고, 평가 기준 "D" 이상이 합격 레벨이다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0533] -평가 기준-

[0534] A: 상한 고형분 농도≥70%

[0535] B: 70%>상한 고형분 농도≥60%

[0536] C: 60%>상한 고형분 농도≥50%

[0537] D: 50%>상한 고형분 농도≥40%

[0538] E: 40%>상한 고형분 농도≥30%

[0539] F: 30%>상한 고형분 농도

[0540] <평가 4: 밀착성 시험>

[0541] 얻어진 각 고체 전해질 시트의 고체 전해질층에 있어서의, 고체 입자의 밀착성, 및 고체 전해질층과 기재의 밀착성, 또, 전극 시트의 활물질층에 있어서의, 고체 입자의 밀착성, 및 활물질층과 기재의 밀착성을, 각각, 평가했다.

[0542] 제작한 각 시트를 폭 3cm×길이 14cm의 직사각형으로 잘라냈다. 원통형 맨드릴 시험기(상품 코드 056, 맨드릴 직경 10㎜, Allgood사제)를 이용하여, 잘라낸 시트 시험편의 길이 방향의 일단부를 상기 시험기에 고정하고, 시트 시험편의 중앙 부분에 원통형 맨드릴이 닿도록 배치하며, 시트 시험편의 길이 방향의 타단부를 길이 방향을 따라 5N의 힘으로 잡아당기면서, 맨드릴의 둘레면을 따라(맨드릴을 축으로 하여) 180° 굴곡시켰다. 또한, 시트 시험편은, 고체 전해질층 또는 활물질층을 맨드릴과는 반대 측(기재를 맨드릴 측)에, 폭방향을 맨드릴의 축선과 평행하게, 세팅했다. 시험은, 맨드릴의 직경을 32㎜로부터 서서히 작게 하여 행했다.

[0543] 평가는, 맨드릴에 권취한 상태 및 권취를 해제하여 시트상으로 복원한 상태에 있어서, 고체 전해질층 또는 활물질층에 고체 입자의 결착 붕괴에 의한 결함(금, 균열, 손상 등)의 발생, 또한 고체 전해질층과 기재의 박리, 또는 활물질층과 기재의 박리를 확인할 수 없었던 최소 직경을 측정하여, 이 최소 직경이 하기 평가 기준 중 어느 것에 해당하는지로, 행했다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.

[0544] 본 시험에 있어서, 상기 최소 직경이 작을수록, 고체 전해질층 또는 활물질층을 구성하는 고체 입자의 결착력이 강고하고, 또 기재와의 밀착력이 강고한 것을 나타내며, 평가 기준 "C" 이상이 합격 레벨이다.

[0545] -평가 기준-

[0546] A: 최소 직경<5㎜

[0547] B: 5㎜≤최소 직경<6㎜

[0548] C: 6㎜≤최소 직경<8㎜

[0549] D: 8㎜≤최소 직경<10㎜

[0550] E: 10㎜≤최소 직경<14㎜

[0551] F: 14㎜≤최소 직경<25㎜

[0552] G: 25㎜≤최소 직경

[0553] [표 3-1]

시트 No.	고체 전해질 조성물 No.	바인더 폴리머 No.	분산 안정성	핸들링성	밀착성	비고 1	비고 2
101	K-1	S-1	D	D	C	고체 전해질 시트	본 발명
102	K-2	S-2	D	D	C		본 발명
103	K-3	S-3	C	C	C		본 발명
104	K-4	S-4	C	B	C		본 발명
105	K-5	S-5	B	B	C		본 발명
106	K-6	S-6	A	A	B		본 발명
107	K-7	S-7	A	A	A		본 발명
108	K-8	S-8	A	A	A		본 발명
109	K-9	S-9	C	C	B		본 발명
110	K-10	S-10	B	B	A		본 발명
111	K-11	S-11	B	B	B		본 발명
112	K-12	S-12	C	C	A		본 발명
113	K-13	S-13	C	B	A		본 발명
114	K-14	S-14	C	C	A		본 발명
115	K-15	S-15	B	C	A		본 발명

[0554]

[0555] [표 3-2]

시트 No.	전극 조성물 No.	바인더 폴리머 No.	분산 안정성	핸들링성	밀착성	비고 1	비고 2
116	PK-1	S-1	D	D	C	정극 시트	본 발명
117	PK-2	S-2	D	D	C		본 발명
118	PK-3	S-3	C	C	C		본 발명
119	PK-4	S-4	C	B	C		본 발명
120	PK-5	S-5	B	B	C		본 발명
121	PK-6	S-6	A	A	B		본 발명
122	PK-7	S-7	A	A	A		본 발명
123	PK-8	S-8	A	A	A		본 발명
124	PK-9	S-9	C	C	B		본 발명
125	PK-10	S-10	B	B	A		본 발명
126	PK-11	S-11	B	B	B		본 발명
127	PK-12	S-12	C	C	A		본 발명
128	PK-13	S-13	C	B	A		본 발명
129	PK-14	S-14	C	C	A		본 발명
130	PK-15	S-15	B	C	A		본 발명

[0556]

[0557] [표 3-3]

시트 No.	전극 조성물 No.	바인더 폴리머 No.	분산 안정성	핸들링성	밀착성	비고 1	비고 2
131	NK-1	S-1	D	D	C	부극 시트	본 발명
132	NK-2	S-2	D	D	C		본 발명
133	NK-3	S-3	C	C	C		본 발명
134	NK-4	S-4	C	B	C		본 발명
135	NK-5	S-5	B	B	C		본 발명
136	NK-6	S-6	A	A	B		본 발명
137	NK-7	S-7	A	A	A		본 발명
138	NK-8	S-8	A	A	A		본 발명
139	NK-9	S-9	C	C	B		본 발명
140	NK-10	S-10	B	B	A		본 발명
141	NK-11	S-11	B	B	B		본 발명
142	NK-12	S-12	C	C	A		본 발명
143	NK-13	S-13	C	B	A		본 발명
144	NK-14	S-14	C	C	A		본 발명
145	NK-15	S-15	B	C	A		본 발명

[0558]

[0559] [표 3-4]

시트 No.	고체 전해질 조성물 No.	바인더 폴리머 No.	전극 조성물 No.	바인더 폴리머 No.	분산 안정성	핸들링성	밀착성	비고 1	비고 2
c11	Kc11	T-1	-	-	E	E	D	고체 전해질 시트	비교예
c12	Kc12	T-2	-	-	F	F	G		비교예
c13	Kc13	T-3	-	-	F	F	D		비교예
c21	-	-	PKc21	T-1	E	E	D	정극 시트	비교예
c22	-	-	PKc22	T-2	F	F	G		비교예
c23	-	-	PKc23	T-3	F	F	D		비교예
c31	-	-	NKc21	T-1	E	E	D	부극 시트	비교예
c32	-	-	NKc22	T-2	F	F	G		비교예
c33	-	-	NKc23	T-3	F	F	D		비교예

[0560]

[0561] <전고체 이차 전지의 제조>

[0562] 먼저, 전고체 이차 전지의 제조에 이용하는, 고체 전해질층을 구비한 전고체 이차 전지용 정극 시트, 및 고체 전해질층을 구비한 전고체 이차 전지용 부극 시트를 각각 제작했다.

[0563] -고체 전해질층을 구비한 전고체 이차 전지용 정극 시트의 제작-

[0564] 표 4의 "전극 활물질층(시트 No.)"란에 나타내는 각 전고체 이차 전지용 정극 시트의 정극 활물질층 상에, 상기에서 제작한, 표 4의 "고체 전해질층(시트 No.)"란에 나타내는 고체 전해질 시트를 고체 전해질층이 정극 활물질층에 접하도록 중첩하고, 프레스기를 이용하여 25℃, 50MPa로 가압하여 전사(적층)한 후에, 25℃, 600MPa로 가압함으로써, 막두께 25㎛의 고체 전해질층을 구비한 전고체 이차 전지용 정극 시트(정극 활물질층의 막두께 50㎛) No. 116~130 및 c21~c23을 각각 제작했다.

[0565] -고체 전해질층을 구비한 전고체 이차 전지용 부극 시트의 제작-

[0566] 표 4의 "전극 활물질층(시트 No.)"란에 나타내는 각 전고체 이차 전지용 부극 시트의 부극 활물질층 상에, 상기에서 제작한, 표 4의 "고체 전해질층(시트 No.)"란에 나타내는 고체 전해질 시트를 고체 전해질층이 부극 활물질층에 접하도록 중첩하고, 프레스기를 이용하여 25℃, 50MPa로 가압하여 전사(적층)한 후에, 25℃, 600MPa로 가압함으로써, 막두께 25㎛의 고체 전해질층을 구비한 전고체 이차 전지용 부극 시트(부극 활물질층의 막두께 40㎛) 131~145 및 c31~c33을 각각 제작했다.

[0567] 이하와 같이 하여, 도 1에 나타내는 층 구성을 갖는 전고체 이차 전지 No. 101을 제작했다.

[0568] 상기에서 얻어진, 고체 전해질층을 구비한 전고체 이차 전지용 정극 시트 No. 116(고체 전해질 함유 시트의 알루미늄박은 박리 완료)을 직경 14.5mm의 원판상으로 잘라내고, 도 2에 나타내는 바와 같이, 스페이서와 와셔(도 2에 있어서 도시하지 않음)를 도입한 스테인리스제의 2032형 코인 케이스(11)에 넣었다. 이어서, 고체 전해질층 상에 직경 15mm의 원반상으로 잘라낸 리튬박을 중첩했다. 그 위에 추가로 스테인리스박을 중첩한 후, 2032형 코인 케이스(11)를 고정시킴으로써, 도 2에 나타내는 No. 101의 전고체 이차 전지(13)를 제조했다.

[0569] 이와 같이 하여 제조한 전고체 이차 전지는, 도 1에 나타내는 층 구성을 갖는다(단, 리튬박이 부극 활물질층(2) 및 부극 집전체(1)에 상당한다).

[0570] 상기 전고체 이차 전지 No. 101의 제조에 있어서, 고체 전해질층을 구비한 전고체 이차 전지용 정극 시트 No. 116 대신에 표 4의 "전극 활물질층(시트 No.)"란에 나타내는 No.로 나타나는, 고체 전해질층을 구비한 전고체 이차 전지용 정극 시트를 이용한 것 이외에는, 전고체 이차 전지 No. 101의 제조와 동일하게 하여, 전고체 이차 전지 No. 102~115 및 c101~c103을 각각 제조했다.

[0571] 이하와 같이 하여, 도 1에 나타내는 층 구성을 갖는 전고체 이차 전지 No. 116을 제작했다.

[0572] 상기에서 얻어진, 고체 전해질을 구비한 전고체 이차 전지용 부극 시트 No. 131(고체 전해질 함유 시트의 알루미늄박은 박리 완료)을 직경 14.5mm의 원판상으로 잘라내고, 도 2에 나타내는 바와 같이, 스페이서와 와셔(도 2에 있어서 도시하지 않음)를 도입한 스테인리스제의 2032형 코인 케이스(11)에 넣었다. 이어서, 하기에서 제작한 전고체 이차 전지용 정극 시트로부터 직경 14.0mm로 펀칭한 정극 시트(정극 활물질층)를 고체 전해질층 상에 중첩했다. 그 위에 추가로 스테인리스강박(정극 집전체)을 중첩하여 전고체 이차 전지용 적층체(12)(스테인리스강박-알루미늄박-정극 활물질층-고체 전해질층-부극 활물질층-구리박으로 이루어지는 적층체)를 형성했다. 그 후, 2032형 코인 케이스(11)를 고정함으로써, 도 2에 나타내는 전고체 이차 전지 No. 116을 제조했다.

[0573] 이하와 같이 하여, 전고체 이차 전지 No. 116의 제조에 이용한 전고체 이차 전지용 정극 시트를 조제했다.

[0574] -정극 조성물의 조제-

[0575] 지르코니아제 45mL 용기(프리츠사제)에, 직경 5mm의 지르코니아 비즈를 180개 투입하고, 상기 합성예 A에서 합성한 LPS를 2.7g, KYNAR FLEX 2500-20(상품명, PVDF-HFP: 폴리 불화 바이닐리덴헥사플루오로프로필렌 공중합체, 아케마사제)을 고형분 질량으로서 0.3g, 및 뷰티르산 뷰틸을 22g 투입했다. 프리츠사제 유성 볼 밀 P-7(상품명)에 이 용기를 세팅하여, 25℃에서, 회전수 300rpm으로 60분간 교반했다. 그 후, 정극 활물질로서 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$(NMC) 7.0g을 투입하고, 동일하게 하여, 유성 볼 밀 P-7에 용기를 세팅하며, 25℃, 회전수 100rpm으로 5분간 혼합을 계속하여, 정극 조성물을 조제했다.

[0576] -전고체 이차 전지용 정극 시트의 제작-

[0577] 상기에서 얻어진 정극 조성물을 두께 20㎛의 알루미늄박(정극 집전체) 상에, 베이커식 애플리케이터(상품명: SA-201, 테스터 산교사제)에 의하여 도포하고, 100℃에서 2시간 가열하여, 정극 조성물을 건조(분산매를 제거)했다. 그 후, 히트 프레스기를 이용하여, 건조시킨 정극 조성물을 25℃에서 가압(10MPa, 1분)하여, 막두께 80㎛의 정극 활물질층을 갖는 전고체 이차 전지용 정극 시트를 제작했다.

[0578] 상기 전고체 이차 전지 No. 116의 제조에 있어서, 고체 전해질층을 구비한 전고체 이차 전지용 부극 시트 No. 131 대신에 표 4의 "전극 활물질층(시트 No.)"란에 나타내는 No.로 나타나는, 고체 전해질층을 구비한 전고체 이차 전지용 부극 시트를 이용한 것 이외에는, 전고체 이차 전지 No. 116의 제조와 동일하게 하여, 전고체 이차 전지 No. 117~130 및 c104~c106을 각각 제조했다.

[0579] <평가 5: 저항의 측정>

[0580] 제조한 각 전고체 이차 전지의 이온 전도도를 측정하여, 저항을 평가했다. 구체적으로는, 각 전고체 이차 전지에 대하여, 25℃의 항온조 중, 1255B FREQUENCY RESPONSE ANALYZER(상품명, SOLARTRON사제)를 이용하여, 전압 진폭 5mV, 주파수 1MHz~1Hz까지 교류 임피던스를 측정했다. 이로써, 이온 전도도 측정용 시료의 층두께 방향의 저항을 구하고, 하기 식 (C1)에 의하여 계산하여, 이온 전도도를 구했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0581] 식 (C1): 이온 전도도 σ(mS/cm)=

[0582] $1000 \times$시료층 두께(cm)/[저항(Ω)$\times$시료 면적(cm^2)]

[0583] 식 (C1)에 있어서, 시료층 두께는, 적층체(12)를 2032형 코인 케이스(11)에 넣기 전에 측정하고, 집전체의 두께를 뺀 값(고체 전해질층 및 전극 활물질층의 합계 층두께)이다. 시료 면적은, 직경 14.5mm의 원판상 시트의 면적이다.

[0584] 얻어진 이온 전도도 σ가 하기 평가 기준 중 어느 것에 포함되는지를 판정했다.

[0585] 본 시험에 있어서의 이온 전도도 σ는, 평가 기준 "D" 이상이 합격 레벨이다. 또한, 상기 식 (C1)로부터 명확한 바와 같이, 이온 전도도 σ가 큰 것은 저항이 작은 것을 의미한다.

[0586] -평가 기준-

[0587] A: $0.30 \leq \sigma$

[0588] B: $0.25 \leq \sigma < 0.30$

[0589] C: $0.20 \leq \sigma < 0.25$

[0590] D: $0.15 \leq \sigma < 0.20$

[0591] E: $0.10 \leq \sigma < 0.15$

[0592] F: $\sigma < 0.10$

[0593] <평가 6: 사이클 특성>

[0594] 제조한 각 전고체 이차 전지에 대하여, 방전 용량 유지율을 충방전 평가 장치 TOSCAT-3000(상품명, 도요 시스템사제)에 의하여 측정했다.

[0595] 구체적으로는, 각 전고체 이차 전지를, 각각, 25℃의 환경하에서, 전류 밀도 0.1mA/cm^2로 전지 전압이 4.3V에 도달할 때까지 충전했다. 그 후, 전류 밀도 0.1mA/cm^2로 전지 전압이 2.5V에 도달할 때까지 방전했다. 이 충전 1회와 방전 1회를 충방전 1사이클로 하고, 동일한 조건에서 충방전을 3사이클 반복하여, 초기화했다. 그 후, 상기 충방전 사이클을 반복하여 행하고, 충방전 사이클을 행할 때마다 각 전고체 이차 전지의 방전 용량을, 충방전 평가 장치: TOSCAT-3000(상품명)에 의하여, 측정했다.

[0596] 초기화 후의 충방전 1사이클째의 방전 용량(초기 방전 용량)을 100%로 했을 때에, 방전 용량 유지율(초기 방전 용량에 대한 방전 용량)이 80%에 도달했을 때의 충방전 사이클수가, 하기 평가 기준 중 어느 것에 포함되는지에 따라, 전지 특성(사이클 특성)을 평가했다. 본 시험에 있어서, 평가 기준이 높을수록, 전지 특성(사이클 특성)이 우수하고, 충방전을 복수 회 반복해도(장기의 사용에 있어서도) 초기의 전지 특성을 유지할 수 있다. 본 시험에 있어서의 사이클 특성은, 평가 기준 "C" 이상이 합격 레벨이다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0597] 또한, 전고체 이차 전지 No. 101~130의 초기 방전 용량은, 모두, 전고체 이차 전지로서 기능하는 데 충분한 값을 나타냈다.

[0598] -평가 기준-

[0599] A: 600사이클 이상

[0600] B: 450사이클 이상, 600사이클 미만

[0601] C: 300사이클 이상, 450사이클 미만

[0602] D: 150사이클 이상, 300사이클 미만

[0603] E: 80사이클 이상, 150사이클 미만

[0604] F: 40사이클 이상, 80사이클 미만

[0605] [표 4]

전지 No.	층 구성		저항	사이클 특성	비고
	전극 활물질층 (시트 No.)	고체 전해질층 (시트 No.)			
101	116	101	D	C	본 발명
102	117	102	C	C	본 발명
103	118	103	D	C	본 발명
104	119	104	C	C	본 발명
105	120	105	B	C	본 발명
106	121	106	B	B	본 발명
107	122	107	A	A	본 발명
108	123	108	A	A	본 발명
109	124	109	B	B	본 발명
110	125	110	B	B	본 발명
111	126	111	B	B	본 발명
112	127	112	B	B	본 발명
113	128	113	B	B	본 발명
114	129	114	A	A	본 발명
115	130	115	A	B	본 발명
116	131	101	D	C	본 발명
117	132	102	C	C	본 발명
118	133	103	D	C	본 발명
119	134	104	C	C	본 발명
120	135	105	B	C	본 발명
121	136	106	B	B	본 발명
122	137	107	A	A	본 발명
123	138	108	A	A	본 발명
124	139	109	B	B	본 발명
125	140	110	B	B	본 발명
126	141	111	B	B	본 발명
127	142	112	B	B	본 발명
128	143	113	B	B	본 발명
129	144	114	A	A	본 발명
130	145	115	A	B	본 발명
c101	c21	c11	E	E	비교예
c102	c22	c12	F	F	비교예
c103	c23	c13	E	E	비교예
c104	c31	c11	E	E	비교예
c105	c32	c12	F	F	비교예
c106	c33	c13	E	E	비교예

[0606]

[0607] 표 1, 표 3 및 표 4에 나타내는 결과로부터 다음의 것을 알 수 있다.

[0608] 유기 용매에 용해되는 폴리머 바인더와 소정량의 저비점 유기 용매 (A)를 함유하지 않는 비교예의 바인더 조성물은, 보존 안정성이 뒤떨어져, 무기 고체 전해질 함유 조성물(전극 조성물)에 충분한 분산 안정성과 핸들링성을 발현시킬 수 없는 것을 알 수 있다. 그 때문에, 밀착성이 높은 구성층을 갖는 전고체 이차 전지용 시트, 또한 이온 전도도 및 사이클 특성이 우수한 전고체 이차 전지를 실현할 수 없는 것도 알 수 있다.

[0609] 구체적으로는, 저비점 유기 용매 (A)를 과잉으로 함유하는 비교예의 바인더 조성물 T-1은, 보존 안정성이 부족하고, 또한 무기 고체 전해질 함유 조성물(전극 조성물)에 충분한 분산 안정성과 핸들링성을 발현시킬 수 없다. 이 바인더 조성물을 이용하면, 전고체 이차 전지용 시트의 밀착성, 나아가서는 전고체 이차 전지의 이온 전도도 및 사이클 특성도 충분하지 않다.

[0610] 저비점 유기 용매 (A)를 과잉으로 함유하고, 또한 고비점 유기 용매 (B)를 함유하지 않는 비교예의 바인더 조성물 T-2는, 보존 안정성이 뒤떨어지며, 무기 고체 전해질 함유 조성물(전극 조성물)의 분산 안정성 및 핸들링성이 매우 악화된다. 이 바인더 조성물을 이용하면, 전고체 이차 전지용 시트의 밀착성, 나아가서는 전고체 이차 전지의 이온 전도도 및 사이클 특성도 대폭으로 저하된다.

[0611] 저비점 유기 용매 (A)를 소정량으로 함유하고 있어도 입자상의 폴리머 바인더를 함유하는 비교예의 바인더 조성물 T-3은, 보존 안정성이 부족하고, 또한 무기 고체 전해질 함유 조성물(전극 조성물)의 분산 안정성 및 핸들링성이 매우 악화된다. 이 바인더 조성물을 이용하면, 전고체 이차 전지용 시트의 밀착성, 나아가서는 전고체 이차 전지의 이온 전도도 및 사이클 특성도 충분하지 않다.

[0612] 이에 대하여, 유기 용매에 용해되는 폴리머 바인더와 소정량의 저비점 유기 용매 (A)를 함유하는 본 발명의 바인더 조성물 S-1~S-15는, 모두, 보존 안정성이 우수하며, 무기 고체 전해질 함유 조성물(전극 조성물)에 충분한 분산 안정성과 핸들링성을 발현시킬 수 있다. 이들 바인더 조성물을 이용하면, 밀착성이 우수한 구성층을 갖는 전고체 이차 전지용 시트, 나아가서는 이온 전도도 및 사이클 특성이 우수한 전고체 이차 전지를 실현할 수 있다.

[0613] 상술한 바와 같이, 본 발명의 바인더 조성물은 경시 후에 이용해도 이온 전도도의 저하를 효과적으로 억제할 수 있다. 이 점을 상기 시험 결과와 함께 고려하면, 본 발명의 바인더 조성물은 경시 후에 이용해도 사이클 특성의 저하도 억제할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0614] 본 발명을 그 실시형태와 함께 설명했지만, 우리는 특별히 지정하지 않는 한 우리의 발명을 설명의 어느 세부에 있어서도 한정하고자 하는 것은 아니며, 첨부한 청구범위에 나타낸 발명의 정신과 범위에 반하지 않고 폭넓게 해석되어야 한다고 생각한다.

[0615] 본원은, 2022년 3월 24일에 일본에서 특허출원된 특원 2022-048325호에 근거하여 우선권을 주장하는 것이며, 이것은 여기에 참조로서 그 내용을 본 명세서의 기재의 일부로서 원용한다.

[0616] 1 부극 집전체

[0617] 2 부극 활물질층

[0618] 3 고체 전해질층

[0619] 4 정극 활물질층

[0620] 5 정극 집전체

[0621] 6 작동 부위

[0622] 10 전고체 이차 전지

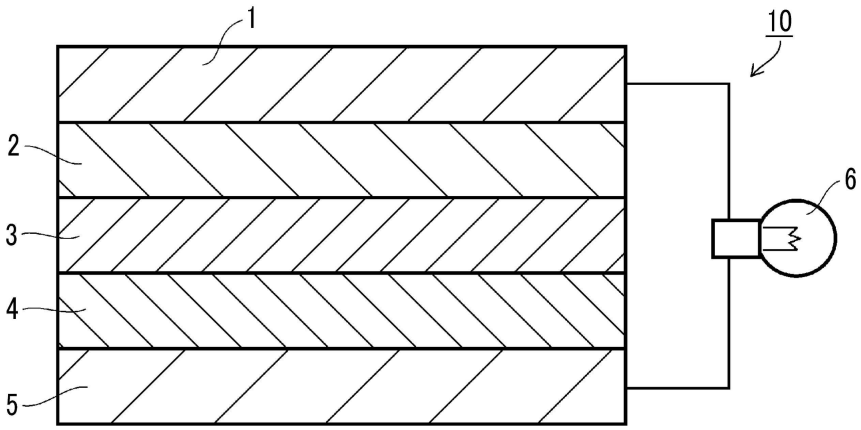
[0623] 11 2032형 코인 케이스

[0624] 12 전고체 이차 전지용 적층체

[0625] 13 코인형 전고체 이차 전지

도면

도면1



도면2

