



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0153579
(43) 공개일자 2024년10월23일

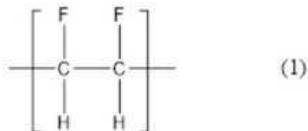
- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 50/403 (2021.01)
H01M 50/426 (2021.01) H01M 50/446 (2021.01)
H01M 50/451 (2021.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 4/623 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7031010</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년03월14일
심사청구일자 2024년09월13일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년09월13일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/009941</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/182083
국제공개일자 2023년09월28일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2022-046719 2022년03월23일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
다이킨 고교 가부시키키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스</p> <p>(72) 발명자
후루타니 다카히로
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
다이킨 고교 가부시키키가이샤 내
야노 료오이치
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
다이킨 고교 가부시키키가이샤 내
후쿠시마 간타
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
다이킨 고교 가부시키키가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
장수길, 이재훈, 최인호, 성재동</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **이차 전지용 조성물**

(57) 요약

1,2-디플루오로에틸렌에서 유래되는 구조를 갖는 폴리머를 사용한, 이차 전지용 조성물을 제공한다. 불소 함유 폴리머 및 용매를 함유하는 이차 전지용 조성물이며, 상기 불소 함유 폴리머가, 하기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 함유하는 폴리머인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 조성물.



(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 4/0404 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 50/403 (2023.08)
H01M 50/426 (2021.01)
H01M 50/446 (2021.01)
H01M 50/451 (2023.08)

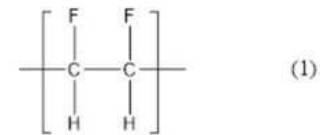
명세서

청구범위

청구항 1

불소 함유 폴리머 및 용매를 함유하는 이차 전지용 조성물이며,

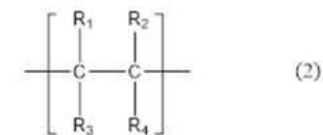
상기 불소 함유 폴리머가, 하기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 함유하는 폴리머인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 조성물.



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 불소 함유 폴리머가, 또한, 하기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위를 함유하는 폴리머인 이차 전지용 조성물.

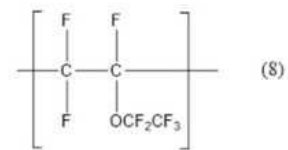
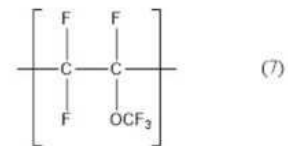
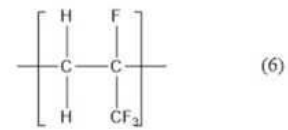
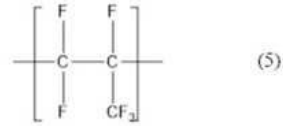
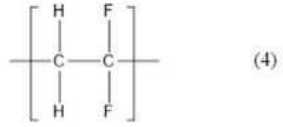
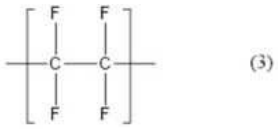


(R₁은, 수소, 불소, 일부 혹은 전부가 불소화된 탄소수 5 이하의 탄화수소기, 또는, OR₅기 (R₅기는, 일부 혹은 전부가 불소화된 탄소수 5 이하의 탄화수소기.). R₂, R₃, R₄는, 각각 독립적으로 수소 또는 불소이다.)

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위는, 하기 일반식 (3) 내지 (8)로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조 단위인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 조성물.



청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 불소 함유 폴리머의 중량 평균 분자량이, 50000 내지 5000000인 이차 전지용 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 불소 함유 폴리머 중의, 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위의 비율이 0.1 내지 100mol%인 이차 전지용 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매가, 에스테르계 화합물, 케톤계 화합물 및 아미드계 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인 이차 전지용 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

이차 전지의 전극용인, 이차 전지용 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

이차 전지의 정극용인, 이차 전지용 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

이차 전지의 세퍼레이터용인, 이차 전지용 조성물.

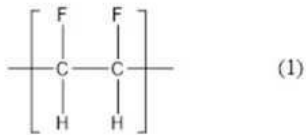
청구항 10

슬러리를 기재 위에 도포하고, 가열 건조를 행하는 공정을 갖는 이차 전지용 층 형성 방법이며,

상기 슬러리는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 이차 전지용 조성물을 함유하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 층 형성 방법.

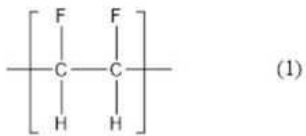
청구항 11

하기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 함유하는 폴리머 및 활물질을 함유하는 활물질층을 갖는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 전극.



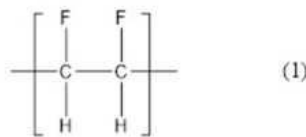
청구항 12

하기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 함유하는 폴리머 및 고체 전해질을 함유하는 이차 전지용 고체 전해질층.



청구항 13

하기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 함유하는 폴리머를 함유하는 이차 전지용 세퍼레이터.



청구항 14

제11항에 기재된 이차 전지용 전극 및/또는 제13항에 기재된 이차 전지용 세퍼레이터를 구비하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 이차 전지용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 불소 함유 중합체는 매우 많은 분야에 있어서 사용되고 있는 중합체이다. 이러한 중합체를 제조하기 위한 단량체로서는, 테트라플루오로에틸렌, 비닐리덴플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌 등이 주지이다.

[0003] 또한, 1,2-디플루오로에틸렌은, 그 제조 방법이 특허문헌 1에 개시되어 있다. 또한, 비특허문헌 1에, 당해 화합물 및 이것을 사용한 중합체가 개시되어 있다.

[0004] 한편, 이차 전지의 전극 등에 있어서, 폴리불화비닐리덴 등의 불소 함유 수지를 결합제로서 사용하는 것이 알려져 있다(특허문헌 2 등).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2019/216239호
 (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2016-25027호 공보

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Poly(vinylene fluoride), Synthesis and Properties W.S. Durrell et. al. Journal of Polymer Science: Part A Vol.3, P2975-2982(1965)

발명의 내용

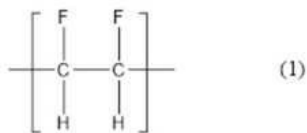
해결하려는 과제

[0007] 본 개시는, 1,2-디플루오로에틸렌에서 유래되는 구조를 갖는 폴리머를 사용한, 이차 전지용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

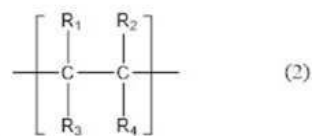
[0008] 본 개시는, 불소 함유 폴리머 및 용매를 함유하는 이차 전지용 조성물이며,

[0009] 상기 불소 함유 폴리머가, 하기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 함유하는 폴리머인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 조성물이다.



[0010]

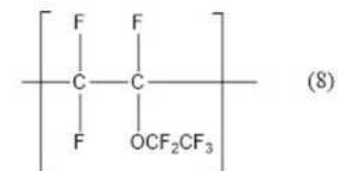
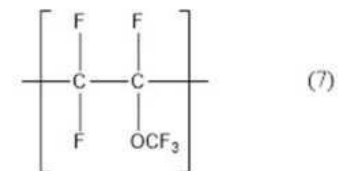
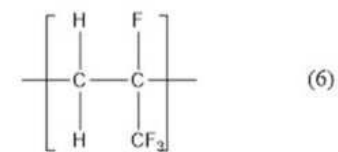
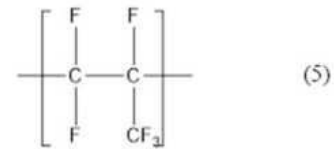
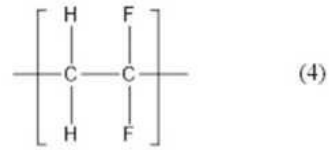
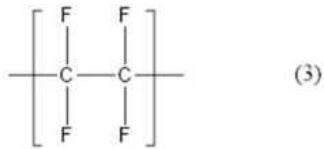
[0011] 본 개시는, 상기 불소 함유 폴리머가, 또한, 하기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위를 함유하는 폴리머여도 된다.



[0012]

[0013] (R₁은, 수소, 불소, 일부 혹은 전부가 불소화된 탄소수 5 이하의 탄화수소기, 또는, OR₅기(R₅기는, 일부 혹은 전부가 불소화된 탄소수 5 이하의 탄화수소기.)), R₂, R₃, R₄는, 각각 독립적으로 수소 또는 불소이다.)

[0014] 상기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위는, 하기 일반식 (3) 내지 (8)로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조 단위인 것이 바람직하다.



[0015]

[0016] 상기 불소 함유 폴리머의 중량 평균 분자량이, 50000 내지 5000000인 것이 바람직하다.

[0017] 상기 불소 함유 폴리머중의, 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위의 비율이 0.1 내지 100mol%인 것이 바람직하다.

[0018] 상기 용매가, 에스테르계 화합물, 케톤계 화합물 및 아미드계 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인 것이 바람직하다.

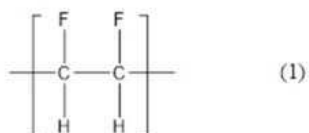
[0019] 상기 이차 전지용 조성물은, 이차 전지의 전극용인 것이 바람직하다.

[0020] 상기 이차 전지용 조성물은, 이차 전지의 정극용인 것이 바람직하다.

[0021] 상기 이차 전지용 조성물은, 이차 전지의 세퍼레이터용인 것이 바람직하다.

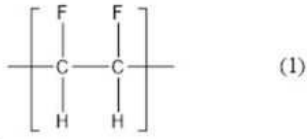
[0022] 본 개시는, 슬러리를 기재 상에 도포하고, 가열 건조를 행하는 공정을 갖는 이차 전지용 층 형성 방법이며, 상기 슬러리는, 상기 이차 전지용 조성물을 함유하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 층 형성 방법이기도 하다.

[0023] 본 개시는, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 함유하는 폴리머 및 활물질을 함유하는 활물질층을 갖는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 전극이기도 하다.



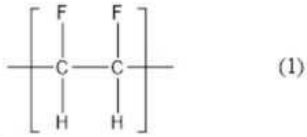
[0024]

[0025] 본 개시는, 하기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 함유하는 폴리머 및 고체 전해질을 함유하는 이차 전지용 고체 전해질층이기도 하다.



[0026]

[0027] 본 개시는, 하기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 함유하는 폴리머를 함유하는 이차 전지용 세퍼레이터이기도 하다.



[0028]

[0029] 본 개시는, 상기 이차 전지용 전극 및/또는 상기 이차 전지용 세퍼레이터를 구비하는 것을 특징으로 하는 이차 전지이기도 하다.

발명의 효과

[0030] 본 개시의 이차 전지용 조성물은, 1,2-디플루오로에틸렌에서 유래되는 구조를 갖는 폴리머가 다양한 범용 용매에 대한 우수한 용해성을 갖는다는 이점을 살린, 전극 형성 등에 적합하게 사용할 수 있는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 본 개시를 상세하게 설명한다.

[0032] 본 개시는, 주로 이차 전지용의 전극 형성이나 전해질층 형성, 또는 세퍼레이터 형성에 적합하게 사용되는 이차 전지용 조성물이다.

[0033] 예를 들어, 황화물계의 고체 전지용의 전극이나 전해질층의 형성에 있어서는, 황화물계 고체 전해질 입자, 결합제 및 용매를 함유하는 슬러리를 도포·건조시키고, 그 후 프레스하는 방법이 알려져 있다. 이러한 방법에 의해 양호한 전극이나 전해질층을 형성하는 경우에는, 황화물계 고체 전해질 입자와 조합하여 사용되는 결합제나 용매의 선택이 중요해진다. 황화물계 고체 전해질 입자를 사용하는 경우, 황화물계 고체 전해질 입자와 반응하지 않는 것을 선택할 필요가 있어, 사용 가능한 용매의 종류가 한정된다. 그리고, 이러한 용매를 사용한 슬러리를 조제하기 위해서는, 결합제로서 당해 용매에 용해되는 것을 선택할 필요가 있다.

[0034] 따라서, 결합제로서 용매에 대한 적합한 용해능을 갖는 결합제를 사용하는 것이 바람직한 것이다. 그러나, 공지된 결합제는, 그 대부분이 용매에 대한 용해능이 낮은 것이었다. 이 때문에, 황화물계 고체 전해질 입자를 함유하는 슬러리 중에 충분히 용해시킬 수 없어, 결합제로서의 기능을 충분히 발휘할 수 없었다.

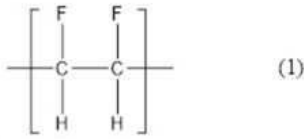
[0035] 또한, 상기 결합제로서 비교적 저렴하고 범용적인 중합체인 폴리비닐리덴플루오라이드를 사용하면, 슬러리 중에서의 겔화를 발생시키는 경우가 있다. 결합제가 겔화해 버리면, 균일한 슬러리가 얻어지지 않기 때문에, 결합제로서의 기능을 행할 수 없다.

[0036] 이러한 겔화는, 수산화리튬을 함유한 정극 활물질을 사용한 슬러리에서 특히 발생하기 쉽다. 일부의 산화물계 고체 전해질은 수분에 약해, 공기 중의 수분과 반응하여 수산화리튬으로 변화하고, 겔화의 요인이 되는 알칼리 성분이 된다고 추측된다. 종래, 특히 전극 재료의 제조에 사용되는 슬러리의 제조에 있어서도, 겔화가 발생하는 것이 알려져 있어, 이것을 개선하기 위한 시도도 많이 이루어져 있었다.

[0037] 본 개시에 있어서는, 결합제로서, 양호한 용해 성능을 갖는 1,2-디플루오로에틸렌에서 유래되는 구조를 갖는 불소 함유 폴리머를 사용함으로써, 전지의 제조에 적합한 이차 전지용 조성물을 얻는 것이다.

[0038] 또한, 본 개시의 이차 전지용 조성물은, 분산성, 안정성, 겔화성, 점도에 대한 고형분 향상성이 우수하다. 또한, 전극 표면의 저저항화를 기대할 수 있다. 또한, 저비점 용제를 사용할 수 있으므로, 전극 등의 제조 과정에 있어서, 건조 온도를 낮게 하거나, 건조 시간을 단축하거나 할 수 있는 등의 이점을 갖는다.

[0039] 본 개시에 있어서 사용하는 불소 함유 폴리머는, 하기 일반식 (1)로 표시되는 구조를 갖는 폴리머이고, 호모 폴리머 또는 공중합체여도 된다.



[0040]

[0041] 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조는, 하기 일반식 (10)



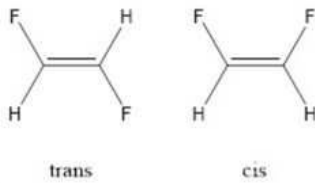
[0042]

[0043] 으로 표시되는 구조를 갖는 1,2-디플루오로에틸렌을 단량체로서 사용한 중합에 의해 얻어지는 구조이다. 1,2-디플루오로에틸렌은, 공기 화합물이지만, 종래는, 주로 냉매로서의 사용에 대하여 검토되어 있고, 중합 단량체로서의 검토는 거의 행해지지 않았다.

[0044] 또한, 1,2-디플루오로에틸렌은, 그 외의 단량체와 일반적인 방법으로 공중합체를 얻을 수 있다. 또한, 그 공중합 비율도 용이하게 변화시킬 수 있다.

[0045] 상기 불소 함유 폴리머는, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조만으로 이루어지는 폴리머이거나, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 갖는 공중합체이다.

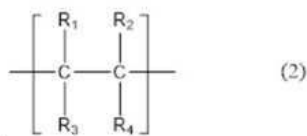
[0046] 또한, 1,2-디플루오로에틸렌은, 트랜스체(E체)와 시스체(Z체)가 존재한다.



[0047]

[0048] 따라서, 트랜스체만을 원료로서 사용한 경우, 시스체만을 원료로서 사용한 경우, 이들의 혼합물을 원료로서 사용한 경우에서, 그 입체 배치에 차이를 발생시킨다. 상기 불소 함유 폴리머는, 이들 중 어느 것이어도 된다. 또한, 이들의 입체의 비율의 혼합물이어도 된다.

[0049] 상기 불소 함유 폴리머를 공중합 폴리머로 하는 경우에는, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구성 단위에 추가하여, 하기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다.



[0050]

[0051] (R_1 은, 수소, 불소, 일부 혹은 전부가 불소화된 탄소수 5 이하의 탄화수소기, 또는, OR_5 기(R_5 기는, 일부 혹은 전부가 불소화된 탄소수 5 이하의 탄화수소기.)). R_2 , R_3 , R_4 는, 각각 독립적으로 수소 또는 불소이다.)

[0052] 상기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위로서는, 수소 원자 중 적어도 하나가 불소로 치환되어 있어도 되는 에틸렌성 단량체에서 유래되는 구조, 수소 원자 중 적어도 하나가 불소로 치환되어 있어도 되는 프로필렌성 단량체에서 유래되는 구조 단위, 수소 원자 중 적어도 하나가 불소로 치환되어 있어도 되는 부텐성 단량체에서 유래되는 구조 단위, 수소 원자 중 적어도 하나가 불소로 치환되어 있어도 되는 펜텐성 단량체에서 유래되는 구조 단위 등을 들 수 있다. 본 개시의 불소 함유 중합체는, 2종 이상의 공중합 구조 단위를 병용하는 것이어도 된다.

[0053] 수소 원자 중 적어도 하나가 불소로 치환되어 있어도 되는 에틸렌성 단량체에서 유래되는 구조로서는, 구체적으로는, 비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌(TFE), 불화비닐, 1,1,2-트리플루오로에틸렌 등을 들 수 있다.

[0054] 수소 원자 중 적어도 하나가 불소로 치환된 프로필렌성 단량체에서 유래되는 구조 단위로서는, 1270, 1216,

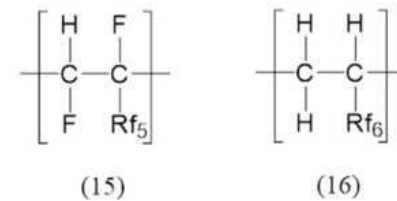
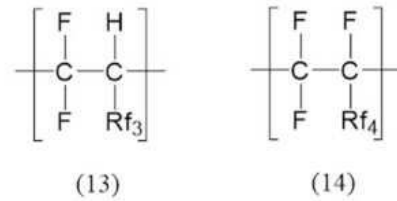
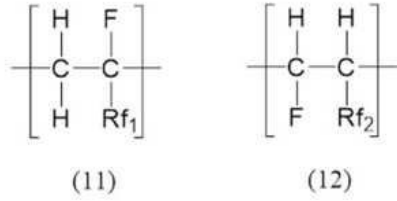
1252, 1243, 1234, 1225, 1252 등을 들 수 있다.

[0055] 수소 원자 중 적어도 하나가 불소로 치환되어 있어도 되는 부텐성 단량체에서 유래되는 구조 단위로서는, 1390, 1381, 1372, 1363, 1354, 1345, 1336, 1327, 1318 등을 들 수 있다.

[0056] 수소 원자 중 적어도 하나가 불소로 치환되어 있어도 되는 펜텐성 단량체로서는, R600, R600a, 노나히드로플로오로펜텐, 1492, 1483, 1474, 1465, 1456, 1447, 1438, 1429, 퍼플루오로펜텐 등을 들 수 있다.

[0057] 또한, 이것들은 모두 애슬리 번호이다.

[0058] 수소 원자 중 적어도 하나가 불소로 치환된 프로필렌성 단량체에서 유래되는 구조 단위로서는, 애슬리 번호로 1216(헥사플루오로프로필렌), 1225, 1234, 1243, 1252가 특히 바람직하다. 이러한 구조 단위로서는, 하기 일반식 (11) 내지 (16)으로 표시되는 것을 적합하게 들 수 있다.

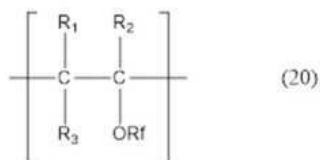


[0059]

[0060] (식 중, Rf₁ 내지 Rf₆은, 1 내지 3의 불소를 갖는 플루오로메틸기를 나타낸다.)

[0061] 상기 일반식으로 표시되는 구조를 부여하는 화합물로서, 구체적으로는, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), (Z 또는 E-)1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze), (Z 또는 E-)1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜(HFO-1225ye), (Z 또는 E-)1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜(HFO-1225zc) 및 (Z 또는 E-)3,3,3-트리플루오로프로펜(HFO-1243zf) 등을 들 수 있다.

[0062] 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위는,



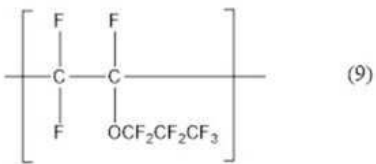
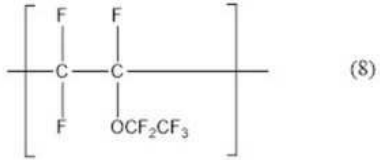
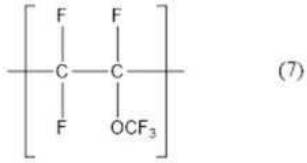
[0063]

[0064] (R₁ 내지 R₃은 H, F에서 선택되고 Rf는 탄소수 1 내지 6의 불소 함유 알킬기.)

[0065] 이어도 된다.

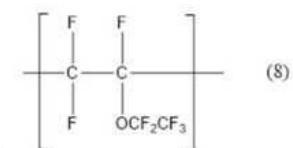
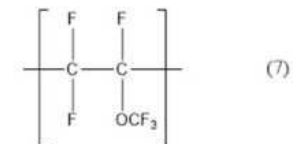
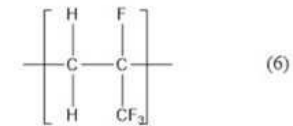
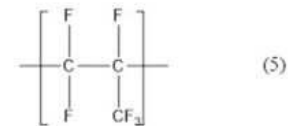
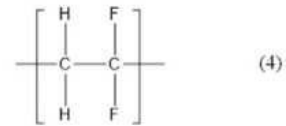
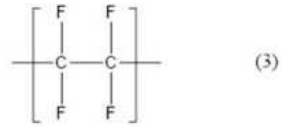
[0066] 상기 일반식 (20)으로 표시되는 구조 단위는, 불소화비닐에테르 화합물에서 유래하는 구조 단위이다. 상기 불소화비닐에테르 화합물로서는 특별히 한정되지 않고 퍼플루오로메틸비닐에테르(PMVE)(하기 일반식 (7)), 퍼플루

오로에틸베닐에테르(하기 일반식 (8)), 퍼플루오로프로필비닐에테르(하기 일반식 (9)) 등을 들 수 있다.



[0067]

[0068] 상기 공중합 폴리머에 있어서, 상술한 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위 중, 특히 적합하게 사용할 수 있는 것은, 하기 일반식 (3) 내지 (8)로 표시되는 구조 단위이다.



[0069]

[0070] 상기 일반식 (3)으로 표시되는 구조는, 테트라플루오로에틸렌에서 유래되는 구조 단위이고, 일반식 (4)로 표시

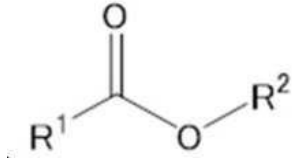
되는 구조는, 비닐리덴플루오라이드에서 유래되는 구조 단위이다.

- [0071] 또한, 일반식 (5)로 표시되는 구조는, 헥사플루오로프로필렌(HFP)에서 유래되는 구조 단위이며, 일반식 (6)으로 표시되는 구조는, $CH_2=CFCF_3$ 에서 유래되는 구조 단위이다.
 - [0072] 일반식 (7)로 표시되는 구조는, 퍼플루오로(메틸비닐에테르)에서 유래되는 구조 단위이다. 일반식 (8)로 표시되는 구조는, 퍼플루오로(에틸비닐에테르)에서 유래되는 구조 단위이다.
 - [0073] 불소 함유 폴리머가 공중합 폴리머인 경우, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위의 비율은, 0.1몰% 이상, 99.9몰% 이하인 것이 바람직하고, 1몰% 이상, 99몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10몰 이상, 99몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
 - [0074] 또한, 상기 불소 함유 폴리머의 조성은, NMR 분석 장치를 사용하여 측정할 수 있다.
 - [0075] 불소 함유 폴리머가 공중합 폴리머인 경우, 상기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위의 비율은, 0.1몰% 이상, 99.9몰% 이하가 바람직하다.
 - [0076] 또한, 공중합체의 조성에 따라서는, 범용 용매에는 용해되기 어려운 폴리머가 되는 경우도 있다. 예를 들어, TFE 등을 공중합시킨 경우가 이것에 해당한다. 따라서, TFE 등의 사용량은, 60몰% 이하로 하는 것이 바람직하다.
 - [0077] 불소 함유 폴리머는, 상기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위 이외의 공중합 성분에서 유래되는 구조 단위를 갖는 것이어도 된다. 당해 공중합 성분으로서 특별히 한정되지 않고 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로이소부텐, 에틸렌, 프로필렌 및 알킬비닐에테르 등을 들 수 있다.
 - [0078] 상기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위 이외의 공중합 성분의 사용량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 99.9몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 99몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 97몰% 이하인 것이 가장 바람직하다.
 - [0079] 상기 불소 함유 폴리머는, 중량 평균 분자량이, 50000 내지 5000000인 것이 바람직하다. 상기 범위 내로 함으로써, 내열분해성과 슬러리 안정성이라는 점에서 바람직한 것이다.
 - [0080] 상기 상한은, 3000000인 것이 보다 바람직하고, 2000000인 것이 더욱 바람직하다. 상기 하한은, 80000인 것이 보다 바람직하고, 100000인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 도공성은 분자량에 의존하기 때문에, 중량 평균 분자량이 120000 이상인 것이 더욱 바람직하다.
 - [0081] 본 개시의 중량 평균 분자량은, 겔 침투 크로마토그래프(GPC)에 의해 측정된 값이다.
 - [0082] (중합 방법)
 - [0083] 본 개시에 관한 불소 함유 폴리머는, 하기 일반식 (10)
- $$FHC=CHF \quad (10)$$
- [0084]
 - [0085] 으로 표시되는 단량체를 일부 또는 전부로 하는 단량체 조성물을 중합시키는 공정에 의해 얻을 수 있다. 상기 일반식 (10)으로 표시되는 화합물은 공지 화합물이고, 예를 들어 특허문헌 1에 기재한 방법에 의해 제조할 수 있다.
 - [0086] 상기 불소 함유 폴리머의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 용액 중합, 유화 중합, 현탁 중합 등의 임의의 일반적인 중합 방법에 의해 행할 수 있다. 이들 중합에 있어서 사용하는 용매, 유화제, 개시제 등도 특별히 한정되지 않고 일반적인 공지된 것을 사용할 수 있다.
 - [0087] 상기 불소 함유 폴리머는, 용매에 대한 용해성이 우수한 것이다. 본 개시의 이차 전지용 조성물은, 상기 불소 함유 폴리머가 용매에 용해되고, 슬러리상을 보이는 것이 바람직하다.
 - [0088] 상기 불소 함유 폴리머는, 범용 용매에 대해 양호한 용해능을 갖는다는 점에서, 비용이라는 관점에서 보아, 특히 바람직한 것이 된다. 상기 불소 함유 폴리머를 용해할 수 있는 범용 용매로서는, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세톤, 메틸에틸케톤, 테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드(DMAC), 아세트산부틸 등을 들 수 있다.
 - [0089] 본 개시에 있어서 사용하는 용매는, 에스테르계 화합물, 케톤계 화합물, 아미드계 화합물, 방향족계 화합물, 지방족 탄화수소계 화합물, 에테르 화합물 및 카르보네이트 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의

화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 에스테르계 화합물, 케톤계 화합물 및 아미드계 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물이다. 보다 바람직하게는, 케톤계 화합물 및 아미드계 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물이다.

[0090] 에스테르계 화합물로서는, 예를 들어 하기 일반식 (21)로 표시되는 것을 들 수 있다.

[0091] 일반식 (21):



[0092]

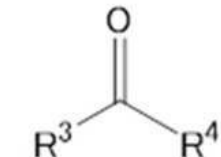
[0093] (식 중, R^1 및 R^2 는, 독립적으로, H, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 혹은 분지쇄상의 지방족기, 또는, C_6 내지 C_{10} 의 방향족기이다.)

[0094] 상기 일반식 (21) 중, R^1 및 R^2 는, 독립적으로, H, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 혹은 분지쇄상의 지방족기, 또는, C_6 내지 C_{10} 의 방향족기이다. 지방족기로서는, C_1 내지 C_{10} 의 알킬기 또는 알케닐기 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 비닐기, 프로페닐기, 부테닐기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등이 바람직하다. 또한, 방향족기로서는, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

[0095] 에스테르계 화합물로서, 구체적으로는, 부티르산에틸, 부티르산부틸, 프로피온산프로필, 메타크릴산부틸, 아세트산에틸 등을 들 수 있다.

[0096] 케톤계 화합물로서는, 예를 들어 하기 일반식 (22)로 표시되는 것을 들 수 있다.

[0097] 일반식 (22):



[0098]

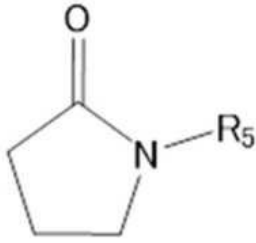
[0099] (식 중, R_3 및 R_4 는, 독립적으로, H, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 혹은 분지쇄상의 지방족기, 또는, C_6 내지 C_{10} 의 방향족기이다.)

[0100] 상기 일반식 (22) 중, R^3 및 R^4 는, 독립적으로, H, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 혹은 분지쇄상의 지방족기, 또는, C_6 내지 C_{10} 의 방향족기이다. 지방족기로서는, C_1 내지 C_{10} 의 알킬기가 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. 또한, 방향족기로서는, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

[0101] 케톤계 화합물로서, 구체적으로는, 아세톤, 메틸에틸케톤 등을 들 수 있다.

[0102] 아미드계 화합물로서는, 하기 일반식 (23) 또는 일반식 (24)로 표시되는 것을 들 수 있다.

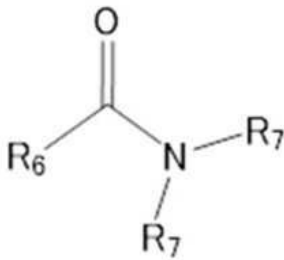
[0103] 일반식 (23):



[0104]

[0105] (식 중, R^5 는, H, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 혹은 분지쇄상의 지방족기, 또는, C_6 내지 C_{10} 의 방향족기이다.)

[0106] 일반식 (24):



[0107]

[0108] (식 중, R^6 은, H, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 혹은 분지쇄상의 지방족기, R^7 은, H, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 혹은 분지쇄상의 지방족기, 또는, C_6 내지 C_{10} 의 방향족기이다.)

[0109] 상기 일반식 (23) 중, R^5 는, H, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 혹은 분지쇄상의 지방족기, 또는, C_6 내지 C_{10} 의 방향족기이다. 지방족기 및 방향족기로서는, 상기 R^3 및 R^4 에서 설명한 내용과 동일하다.

[0110] 상기 일반식 (24) 중, R^6 은, H, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 혹은 분지쇄상의 지방족기, R^7 은, H, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 혹은 분지쇄상의 지방족기, 또는, C_6 내지 C_{10} 의 방향족기이다. 또한, 2개의 R^7 은, 동일해도, 달라도 된다. 지방족기 및 방향족기로서는, 상기 R^3 및 R^4 에서 설명한 내용과 동일하다.

[0111] 상기 일반식 (23) 및 (24) 중, R^5 내지 R^7 은, 상기한 것 중에서도, 각각 독립적으로, H, 메틸기 또는 에틸기인 것이 바람직하다.

[0112] 아미드계 화합물로서, 구체적으로는, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다.

[0113] 본 개시에 있어서, 황화물계 고체 전해질을 사용하는 경우, 저극성 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 저극성 용매를 사용함으로써, 황화물계 고체 전해질 입자와의 반응을 발생시키기 어려워지는 점에서 바람직하다. 본 개시에 있어서, 저극성 용매란 주파수 100kHz에서의 비유전율이 20 미만인 것으로 정의한다. 더욱 바람직하게는 10 미만이다.

[0114] 상기 저극성 용매로서는 특별히 한정되지 않고, n-옥탄, n-노난, n-데칸, n-부틸에테르, 디이소펜틸에테르, 에틸벤젠, 아세트산에틸, 부티르산에틸, 부티르산부틸, 프로피온산프로필, 메타크릴산부틸, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 메틸페닐에테르, 시클로펜틸메틸에테르, 에틸렌카르보네이트, 디페닐에테르, 플루오로벤젠, 트리플루오로메틸벤젠, 비스트리플루오로메틸벤젠, 벤젠, 티올 등을 들 수 있다.

[0115] 이들 중에서도 프로피온산프로필, 메타크릴산부틸, 아세트산에틸, 부티르산에틸, 부티르산부틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매를 보다 적합하게 사용할 수 있다. 이들의 2종 이상을 병용한 혼합 용매여도 지장 없다.

[0116] 상기 불소 함유 폴리머를 용매에 용해시킨 이차 전지용 조성물로 하는 경우, 폴리머 농도는, 사용하는 하기 용

도에 따라서 각각 설정하면 되지만, 0.5질량% 이상 90.0질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 상기 폴리머 농도의 하한은, 1.0질량%인 것이 보다 바람직하고, 2.5질량%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 폴리머 농도의 상한은, 80.0질량%인 것이 보다 바람직하고, 75.0질량%인 것이 더욱 바람직하다.

- [0117] 이 범위로 함으로써, 안정적인 이차 전지용 조성물 슬러리를 만들 수 있다.
- [0118] 본 개시의 이차 전지용 조성물에 있어서는, 수분값이 낮은 것인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 1000ppm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500ppm 이하이고, 더욱 바람직하게는 100ppm 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0119] 본 개시의 이차 전지용 조성물은, 고체 전지의 전극용으로도, 전해액을 포함하는 이차 전지의 전극용으로도 사용된다. 또한, 고체 전지에 있어서의 고체 전해질층용으로도 사용된다. 나아가, 이차 전지의 세퍼레이터용으로도 사용된다. 이들 용도에 따라서, 적절히 전극 등을 구성하는 성분을 조합하면 된다.
- [0120] 전극이 고체 전지용의 전극인 경우에는, 또한 전극 활물질과 고체 전해질을 사용하는 것이고, 전해액을 포함하는 이차 전지의 전극인 경우, 또한 전극 활물질을 사용하는 것이다. 필요에 따라서 도전 보조제, 그 외의 성분을 사용해도 된다.
- [0121] 본 개시의 이차 전지용 조성물은, 정극용 슬러리로 할 수도 있고, 부극용 슬러리로 할 수도 있다. 또한, 고체 전해질층 형성용 슬러리로 할 수도 있다. 이들 중, 전극용 슬러리로 하는 경우, 또한 활물질 입자를 함유하는 것이다. 고체 전지의 전극용 슬러리로 하는 경우에는, 활물질 입자와 고체 전해질을 함유하는 것이다. 활물질 입자는, 정극 활물질, 부극 활물질로 할 수 있다. 본 개시의 이차 전지용 조성물은, 정극 활물질을 사용한 정극용의 슬러리로 보다 적합하게 사용할 수 있다.
- [0122] 이하, 전극을 구성하기 위한 각 성분에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0123] (전극 활물질)
- [0124] 본 개시의 이차 전지용 조성물을 정극용 슬러리로 사용하는 경우, 슬러리에 정극 활물질을 배합한다. 상기 정극 활물질은, 이차 전지의 정극 활물질로서 공지된 정극 활물질을 적용 가능하다. 특히, 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 정극 활물질을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0125] 정극 활물질로서는, 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 것이면 특별히 제한은 없다. 구체적으로는 리튬과 적어도 1종의 전이 금속을 함유하는 물질이 바람직하고, 예를 들어 리튬 전이 금속 복합 산화물, 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물을 들 수 있다.
- [0126] 리튬 전이 금속 복합 산화물의 전이 금속으로서는 V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등이 바람직하고, 리튬 전이 금속 복합 산화물의 구체예로서는, LiCoO₂ 등의 리튬·코발트 복합 산화물, LiNiO₂ 등의 리튬·니켈 복합 산화물, LiMnO₂, LiMn₂O₄, Li₂MnO₃ 등의 리튬·망간 복합 산화물, 이들 리튬 전이 금속 복합 산화물의 주체가 되는 전이 금속 원자의 일부를 Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Si 등의 그 외의 금속으로 치환한 것 등을 들 수 있다. 치환된 것의 구체예로서는, 예를 들어, LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂, LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O₂, LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O₂, LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂, LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂, LiMn_{1.8}Al_{0.2}O₄, LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄, Li₄Ti₅O₁₂ 등을 들 수 있다. Ni를 포함하는 정극 활물질에 있어서, Ni의 비율이 많을수록 정극 활물질의 용량이 높아지기 때문에, 가일층의 전지 용량의 향상을 기대할 수 있다.
- [0127] 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물의 전이 금속으로서는, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등이 바람직하고, 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물의 구체예로서는, 예를 들어, LiFePO₄, Li₃Fe₂(PO₄)₃, LiFeP₂O₇ 등의 인산철류, LiCoPO₄ 등의 인산코발트류, 이들 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물의 주체가 되는 전이 금속 원자의 일부를 Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Nb, Si 등의 그 외의 금속으로 치환한 것 등을 들 수 있다.
- [0128] 특히, 고전압, 고에너지 밀도, 혹은 충방전 사이클 특성 등의 관점에서, LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄, LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O₂, LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂, LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, LiFePO₄가 바람직하다.
- [0129] 또한, 이들 정극 활물질의 표면에, 주체가 되는 정극 활물질을 구성하는 물질과는 다른 조성의 물질이 부착된 것을 사용할 수도 있다. 표면 부착 물질로서는 산화알루미늄, 산화규소, 산화티타늄, 산화지르코늄, 산화마그

네슘, 산화칼슘, 산화붕소, 산화안티몬, 산화비스무트 등의 산화물, 황산리튬, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산마그네슘, 황산알루미늄 등의 황산염, 탄산리튬, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염 등을 들 수 있다.

[0130] 이들 표면 부착 물질은, 예를 들어 용매에 용해 또는 현탁시켜 정극 활물질에 함침 첨가, 건조시키는 방법, 표면 부착 물질 전구체를 용매에 용해 또는 현탁시켜 정극 활물질에 함침 첨가 후, 가열 등에 의해 반응시키는 방법, 정극 활물질 전구체에 첨가하여 동시에 소성하는 방법 등에 의해 정극 활물질 표면에 부착시킬 수 있다.

[0131] 표면 부착 물질의 양으로서는, 정극 활물질에 대하여 질량으로, 하한으로서 바람직하게는 0.1ppm, 보다 바람직하게는 1ppm, 더욱 바람직하게는 10ppm, 상한으로서 바람직하게는 20%, 보다 바람직하게는 10%, 더욱 바람직하게는 5%로 사용된다. 표면 부착 물질에 의해, 정극 활물질 표면에서의 비수계 전해액의 산화 반응을 억제할 수 있고, 전지 수명을 향상시킬 수 있지만, 그 부착량이 너무 적은 경우 그 효과는 충분히 발현하지 않고, 너무 많은 경우에는, 리튬 이온의 출입을 저해하기 때문에 저항이 증가하는 경우가 있다.

[0132] 정극 활물질 입자의 형상은, 종래 사용되는 괴상, 다면체 형상, 구 형상, 타원구 형상, 판 형상, 바늘 형상, 주상 등이 사용되지만, 그 중에서 1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성하여 이루어지고, 그 2차 입자의 형상이 구 형상 내지 타원구 형상인 것이 바람직하다. 통상, 전기 화학 소자는 그 충방전에 수반하여, 전극 중의 활물질이 팽창 수축을 하기 때문에, 그 스트레스에 의한 활물질의 파괴나 도전 패스 끊김 등의 열화가 일어나기 쉽다. 그 때문에 1차 입자만의 단일 입자 활물질인 것 보다도, 1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성한 것인 쪽이 팽창 수축의 스트레스를 완화하여 열화를 방지하기 때문에 바람직하다. 또한, 판 형상 등축 배향성의 입자인 것 보다도 구 형상 내지 타원구 형상의 입자쪽이, 전극의 성형 시의 배향이 적기 때문에, 충방전 시의 전극의 팽창 수축도 적고, 또한 전극을 제작할 때의 도전 보조제와의 혼합에 있어서도, 균일하게 혼합되기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0133] 정극 활물질의 탭 밀도는, 통상 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 이상, 바람직하게는 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 이상, 더욱 바람직하게는 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 이상, 가장 바람직하게는 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 이상이다. 정극 활물질의 탭 밀도가 상기 하한을 하회하면 정극 활물질층 형성 시에, 필요한 분산매량이 증가함과 함께, 도전 보조제나 결합제의 필요량이 증가하고, 정극 활물질층에 대한 정극 활물질의 충전율이 제약되어, 전지 용량이 제약되는 경우가 있다. 탭 밀도가 높은 금속 복합 산화물 분체를 사용함으로써, 고밀도의 정극 활물질층을 형성할 수 있다. 탭 밀도는 일반적으로 클수록 바람직하고 특별히 상한은 없지만, 너무 크면 정극 활물질층 내에 있어서의 비수계 전해액을 매체로 한 리튬 이온의 확산이 윤택이 되어, 부하 특성이 저하되기 쉬워지는 경우가 있기 때문에, 통상 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 이하, 바람직하게는 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 이하이다.

[0134] 정극 활물질의 탭 밀도는, 눈 크기 $300\mu\text{m}$ 의 체를 통과시켜, 20cm^3 의 탭핑 셀에 시료를 낙하시켜 셀 용적을 채운 후, 분체 밀도 측정기(예를 들어, 세이신 기교사제 탭덴서)를 사용하여, 스트로크 길이 10mm의 탭핑을 1000회 행하고, 그때의 체적과 시료의 중량으로부터 구한 밀도를 탭 밀도로서 정의한다.

[0135] 정극 활물질 입자의 메디안 직경 d_{50} (1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성하고 있는 경우에는 2차 입자경)은 통상 $0.1\mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $0.5\mu\text{m}$ 이상, 보다 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 이상, 가장 바람직하게는 $3\mu\text{m}$ 이상이고, 통상 $20\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $18\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $16\mu\text{m}$ 이하, 가장 바람직하게는 $15\mu\text{m}$ 이하이다. 상기 하한을 하회하면, 고부피밀도품이 얻어지지 않게 되는 경우가 있고, 상한을 초과하면 입자 내의 리튬 확산에 시간이 걸리기 때문에, 전지 성능의 저하를 초래하거나, 전지의 정극 제작 즉 정극 활물질과 도전 보조제나 결합제 등을 용매로 슬러리화하고, 박막 위에 도포할 때에 줄무늬가 생기는 등의 문제를 발생시키거나 하는 경우가 있다. 여기서, 다른 메디안 직경 d_{50} 을 갖는 정극 활물질을 2종류 이상 혼합함으로써, 정극 제작 시의 충전성을 더욱 향상시킬 수도 있다.

[0136] 또한, 본 개시에 있어서의 메디안 직경 d_{50} 은, 공지된 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치에 의해 측정된다. 입도 분포계로서 HORIBA사제 LA-920을 사용하는 경우, 측정 시에 사용하는 분산매로서, 0.1질량% 헥사메타인산나트륨 수용액을 사용하고, 5분간의 초음파 분산 후에 측정 굴절률 1.24를 설정하여 측정된다.

[0137] 1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성하고 있는 경우에는, 정극 활물질의 평균 1차 입자경으로서는, 통상 $0.01\mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $0.05\mu\text{m}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $0.08\mu\text{m}$ 이상, 가장 바람직하게는 $0.1\mu\text{m}$ 이상이고, 통상 $3\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $2\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 이하, 가장 바람직하게는 $0.6\mu\text{m}$ 이하이다. 상기 상한을 초과하면 구 형상의 2차 입자를 형성하기 어려워, 분체 충전성에 악영향을 미치거나, 비표면적이 크게 저하되거나 하기 때문에, 출력 특성 등의 전지 성능이 저하될 가능성이 높아지는 경우가 있다. 반대로, 상기 하한을 하회하면, 통상, 결정이 미발달하기 때문에 충방전의 가역성이 떨어지는 등의 문제를 발생시키는 경우가

있다. 또한, 1차 입자경은, 주사 전자 현미경(SEM)을 사용한 관찰에 의해 측정된다. 구체적으로는, 10000배의 배율의 사진에서, 수평 방향의 직선에 대한 1차 입자의 좌우의 경계선에 의한 절편의 최장값을, 임의의 50개의 1차 입자에 대하여 구하고, 평균값을 취함으로써 구해진다.

- [0138] 정극 활물질의 BET 비표면적은, $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 바람직하게는 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 이상이고, $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 바람직하게는 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 이하이다. BET 비표면적이 이 범위보다도 작으면 전지 성능이 저하되기 쉽고, 크면 탭 밀도가 높아지기 어려워져, 정극 활물질 형성 시의 도포성에 문제가 발생하기 쉬운 경우가 있다.
- [0139] BET 비표면적은, 표면적계(예를 들어, (주)오쿠라 리켄제 전자동 표면적 측정 장치)를 사용하여, 시료에 대하여 질소 유통 하 150°C 에서 30분간, 예비 건조를 행한 후, 대기압에 대한 질소의 상대압의 값이 0.3이 되도록 정확하게 조정된 질소 헬륨 혼합 가스를 사용하여, 가스 유통법에 의한 질소 흡착 BET 1점법에 의해 측정된 값으로 정의된다.
- [0140] 정극 활물질의 제조법으로서, 무기 화합물의 제조법으로서 일반적인 방법이 사용된다. 특히 구 형상 내지 타원구 형상의 활물질을 제작하기 위해서는 다양한 방법이 생각되지만, 예를 들어 전이 금속 질산염, 황산염 등의 전이 금속 원료 물질과, 필요에 따라서 다른 원소의 원료 물질을 물 등의 용매 중에 용해 내지 분쇄 분산하고, 교반을 하면서 pH를 조절하여 구 형상의 전구체를 제작 회수하고, 이것을 필요에 따라서 건조시킨 후, LiOH, Li_2CO_3 , LiNO_3 등의 Li원을 첨가하여 고온에서 소성하여 활물질을 얻는 방법, 전이 금속 질산염, 황산염, 수산화물, 산화물 등의 전이 금속 원료 물질과, 필요에 따라 다른 원소의 원료 물질을 물 등의 용매 중에 용해 내지 분쇄 분산하고, 그것을 스프레이 드라이어 등으로 건조 성형하여 구 형상 내지 타원구 형상의 전구체로 하고, 이것에 LiOH, Li_2CO_3 , LiNO_3 등의 Li원을 첨가하여 고온에서 소성하여 활물질을 얻는 방법, 또한, 전이 금속 질산염, 황산염, 수산화물, 산화물 등의 전이 금속 원료 물질과, LiOH, Li_2CO_3 , LiNO_3 등의 Li원과, 필요에 따라서 다른 원소의 원료 물질을 물 등의 용매 중에 용해 내지 분쇄 분산하고, 그것을 스프레이 드라이어 등으로 건조 성형하여 구 형상 내지 타원구 형상의 전구체로 하고, 이것을 고온에서 소성하여 활물질을 얻는 방법 등을 들 수 있다.
- [0141] 또한, 정극 활물질은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 다른 조성 또는 다른 분체 물성의 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0142] 본 개시의 이차 전지용 조성물을 부극용 슬러리로 사용하는 경우, 슬러리에는 부극 활물질을 배합한다. 상기 부극 활물질은, 이차 전지의 부극 활물질로서 공지된 부극 활물질을 적용 가능하다.
- [0143] 부극 활물질로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 리튬 금속, 인조 흑연, 흑연 탄소 섬유, 수지 조성 탄소, 열분해 기상 성장 탄소, 코크스, 메소카본마이크로비드(MCMB), 푸르푸릴알코올 수지 조성 탄소, 폴리아센, 피치계 탄소 섬유, 기상 성장 탄소 섬유, 천연 흑연, 및 난흑연화성 탄소 등의 탄소질 재료를 포함하는 것, 규소 및 규소 함유 등의 실리콘 함유 화합물, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 등에서 선택되는 어느 것, 또는 2종류 이상의 혼합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 탄소질 재료를 적어도 일부에 포함하는 것이나, 실리콘 함유 화합물을 특히 적합하게 사용할 수 있다.
- [0144] 본 개시에 있어서, 전극용 슬러리 중의 활물질 입자의 배합량은, 슬러리의 고형분 전량에 대하여 1 내지 99.0질량%인 것이 바람직하다. 상기 하한은, 10질량%인 것이 보다 바람직하고, 20질량%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 상한은, 98중량%인 것이 보다 바람직하고, 97질량%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 비율로 배합함으로써, 활물질층 중에, 상술한 비율로 활물질이 포함되는 것이 된다.
- [0145] (도전 보조제)
- [0146] 본 개시에 있어서, 전극용 슬러리는, 필요에 따라, 또한 도전 보조제를 함유하고 있어도 된다.
- [0147] 본 개시에 사용되는 도전 보조제로서는, 목적으로 하는 전극 중의 도전성을 향상시킬 수 있으면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등의 카본 블랙; 다층 카본 나노튜브, 단층 카본 나노튜브, 카본 나노파이버, 및 기상 성장 탄소 섬유(VGCF) 등의 탄소 섬유; SUS 분말, 알루미늄 분말 등의 금속 분말 등을 들 수 있다.
- [0148] 도전 보조제를 사용하는 경우에는, 도전 보조제는, 전극용 슬러리의 고형분 중에, 통상 0.01질량% 이상, 바람

직하계는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상이고, 또한, 통상 50질량% 이하, 바람직하게는 30질량% 이하, 보다 바람직하게는 15질량% 이하 함유하도록 사용된다. 함유량이 이 범위보다도 낮으면 도전성이 불충분해지는 경우가 있다. 반대로, 함유량이 이 범위보다도 높으면 전지 용량이 저하하는 경우가 있다.

- [0149] 상기 슬러리는, 상기 재료 이외의 재료를 포함하고 있어도 된다. 단, 당해 재료의 함유 비율은, 슬러리 전체의 체적을 100질량%로 했을 때에, 8질량% 이하인 것이 바람직하고, 4질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0150] (고체 전해질)
- [0151] 본 개시의 이차 전지용 조성물에 사용되는 고체 전해질은, 황화물계 고체 전해질이어도, 산화물계 고체 전해질이어도 된다. 특히, 황화물계 고체 전해질을 사용하는 경우, 유연성이 있다는 이점이 있다.
- [0152] 황화물계 고체 전해질로서는, 예를 들어 하기 식 (1)로 나타내는 조성을 충족하는 리튬 이온 전도성 무기 고체 전해질을 들 수 있다.
- [0153] $Li_{a1}M_{b1}P_{c1}S_{d1}A_{e1}(1)$
- [0154] 식 중, M은, B, Zn, Sn, Si, Cu, Ga, Sb, Al 및 Ge에서 선택되는 원소를 나타낸다. A는, I, Br, Cl 및 F에서 선택되는 원소를 나타낸다. a1 내지 e1은 각 원소의 조성비를 나타내고, a1:b1:c1:d1:e1은 1 내지 12:0 내지 5:1:2 내지 12:0 내지 10을 충족한다. a1은 1 내지 9가 바람직하고, 1.5 내지 7.5가 보다 바람직하다. b1은 0 내지 3이 바람직하고, 0 내지 1이 보다 바람직하다. d1은 2.5 내지 10이 바람직하고, 3.0 내지 8.5가 보다 바람직하다. e1은 0 내지 5가 바람직하고, 0 내지 3이 보다 바람직하다.
- [0155] 본 개시에 있어서, 황화물계 고체 전해질은, 리튬을 함유하는 것인 것이 바람직하다. 리튬을 함유하는 황화물계 고체 전해질은, 리튬 이온을 캐리어로서 사용하는 고체 전지에 사용되는 것이고, 고에너지 밀도를 갖는 전기화학 디바이스라는 점에서 특히 바람직한 것이다.
- [0156] 각 원소의 조성비는, 하기와 같이, 황화물계 고체 전해질을 제조할 때의 원료 화합물의 배합량을 조정함으로써 제어할 수 있다.
- [0157] 황화물계 고체 전해질은, 비결정(유리)이어도 결정화(유리 세라믹스화)되어 있어도 되고, 일부만이 결정화되어 있어도 된다. 예를 들어, Li, P 및 S를 함유하는 Li-P-S계 유리, 또는 Li, P 및 S를 함유하는 Li-P-S계 유리 세라믹스를 사용할 수 있다.
- [0158] 황화물계 고체 전해질은, 예를 들어 황화 리튬(Li₂S), 황화인(예를 들어 오황화이인(P₂S₅)), 단체 인, 단체 황, 황화나트륨, 황화수소, 할로젠화리튬(예를 들어 LiI, LiBr, LiCl) 및 상기 M으로 표시되는 원소의 황화물(예를 들어 SiS₂, SnS, GeS₂) 중 적어도 2개 이상의 원료의 반응에 의해 제조할 수 있다.
- [0159] 구체적인 황화물계 고체 전해질의 예로서, 원료의 조합예를 하기에 나타낸다. 예를 들어, Li₂S-P₂S₅-LiCl, Li₂S-P₂S₅-H₂S, Li₂S-P₂S₅-H₂S-LiCl, Li₂S-LiI-P₂S₅, Li₂S-LiI-Li₂O-P₂S₅, Li₂S-LiBr-P₂S₅, Li₂S-Li₂O-P₂S₅, Li₂S-Li₃PO₄-P₂S₅, Li₂S-P₂S₅-P₂O₅, Li₂S-P₂S₅-SiS₂, Li₂S-P₂S₅-SiS₂-LiCl, Li₂S-P₂S₅-SnS, Li₂S-P₂S₅-Al₂S₃, Li₂S-GeS₂, Li₂S-GeS₂-ZnS, Li₂S-Ga₂S₃, Li₂S-GeS₂-Ga₂S₃, Li₂S-GeS₂-P₂S₅, Li₂S-GeS₂-Sb₂S₅, Li₂S-GeS₂-Al₂S₃, Li₂S-SiS₂, Li₂S-Al₂S₃, Li₂S-SiS₂-Al₂S₃, Li₂S-SiS₂-P₂S₅, Li₂S-SiS₂-P₂S₅-LiI, Li₂S-SiS₂-LiI, Li₂S-SiS₂-Li₄SiO₄, Li₂S-SiS₂-Li₃PO₄, Li₁₀GeP₂S₁₂ 등을 들 수 있다. 단, 각 원료의 혼합비는 상관 없다.
- [0160] 상기 산화물계 고체 전해질은, 산소 원자(O)를 함유하고, 또한, 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 갖고, 또한, 전자 절연성을 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0161] 구체적인 화합물 예로서는, 예를 들어 Li_{xa}La_{ya}TiO₃ [xa=0.3 내지 0.7, ya=0.3 내지 0.7] (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, Sn 중 적어도 1종 이상의 원소이고, xb는 5 ≤ xb ≤ 10을 충족하고, yb는 1 ≤ yb ≤ 4를 충족하고, zb는 1 ≤ zb ≤ 4를 충족하고, mb는 0 ≤ mb ≤ 2를 충족하고, nb는 5 ≤ nb ≤ 20을 충족한다.), Li_{xc}B_{yc}M^{cc}_{zc}O_{nc} (M^{cc}는 C, S, Al, Si, Ga, Ge, In, Sn 중 적어도 1종 이상의 원소이고 xc는 0 ≤ xc ≤ 5를 충족하고, yc는 0 ≤ yc ≤ 1을 충족하고, zc는 0 ≤ zc ≤ 1을 충족하고, nc는 0 ≤ nc ≤ 6을 충족한다.),

$Li_{xd}(Al, Ga)_{yd}(Ti, Ge)_{zd}Si_{ad}P_{md}O_{nd}$ (단, $1 \leq xd \leq 3$, $0 \leq yd \leq 1$, $0 \leq zd \leq 2$, $0 \leq ad \leq 1$, $1 \leq md \leq 7$, $3 \leq nd \leq 13$), $Li_{(3-2xe)}M^{ee}_{xe}D^{ee}O$ (xe는 0 이상 0.1 이하의 수를 나타내고, M^{ee} 는 2가의 금속 원자를 나타낸다. D^{ee} 는 할로젠 원자 또는 2종 이상의 할로젠 원자의 조합을 나타낸다.), $Li_{xf}Si_{yf}O_{zf}$ ($1 \leq xf \leq 5$, $0 < yf \leq 3$, $1 \leq zf \leq 10$), $Li_{xg}S_{yg}O_{zg}$ ($1 \leq xg \leq 3$, $0 < yg \leq 2$, $1 \leq zg \leq 10$), $Li_3BO_3-Li_2SO_4$, $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$, 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 $LiTi_2P_3O_{12}$, $Li_{1+xh+yh}(Al, Ga)_{xh}(Ti, Ge)_{2-xh}Si_{yh}P_{3-yh}O_{12}$ (단, $0 \leq xh \leq 1$, $0 \leq yh \leq 1$), 가넷형 결정 구조를 갖는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) 등을 들 수 있다. 또한, LLZ에 대하여 원소 치환을 행한 세라믹스 재료도 알려져 있다. 예를 들어, Mg, Al, Si, Ca(칼슘), Ti, V(바나듐), Ga(갈륨), Sr, Y(이트륨), Nb(니오븀), Sn(주석), Sb(안티몬), Ba(바륨), Hf(하프늄), Ta(탄탈), W(텅스텐), Bi(비스무트) 및 란타노이드 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 것을 채용하는 것이 바람직하다. 또한, LLZ에 대하여 Mg(마그네슘)과 A(A는, Ca(칼슘), Sr(스트론튬), Ba(바륨)로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소) 중 적어도 한쪽의 원소 치환을 행한 LLZ계 세라믹스 재료가 보다 바람직하다. 또한 Li, P 및 O를 포함하는 인 화합물도 바람직하다. 예를 들어 인산 리튬(Li_3PO_4), 인산 리튬의 산소의 일부를 질소로 치환한 LiPON, $LiPOD^1$ (D^1 은, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Ta, W, Pt, Au 등에서 선택된 적어도 1종) 등을 들 수 있다. 또한, LiA^1ON (A^1 은, Si, B, Ge, Al, C, Ga 등에서 선택된 적어도 1종) 등도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0162] 상기 산화물계 고체 전해질은, 란탄을 함유하는 것이 바람직하다. 란탄을 함유하는 산화물계 고체 전해질은, 양호한 Li 이온 전도성이라는 점에서 특히 바람직한 것이다.

[0163] 상기 산화물계 고체 전해질은, 가넷형 이온 전도성 산화물인 것이 바람직하다. 이러한 구조를 갖는 것을 선택함으로써, 양호한 Li 이온 전도성이라는 점에서 바람직하다.

[0164] 상기 고체 전해질의 체적 평균 입자경은 특별히 한정되지 않지만, $0.01\mu m$ 이상인 것이 바람직하고, $0.03\mu m$ 이상인 것이 보다 바람직하다. 체적 평균 입자경의 상한으로서는 $100\mu m$ 이하인 것이 바람직하고, $50\mu m$ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0165] 또한, 고체 전해질 입자의 평균 입자경의 측정은, 이하의 수순으로 행한다. 고체 전해질 입자를, 물(물에서 불안정한 물질의 경우에는 헵탄)을 사용하여 20ml 샘플 병 안에서 1질량%의 분산액을 희석 조정한다. 희석 후의 분산 시료는, 1kHz의 초음파를 10분간 조사하고, 그 직후에 시험에 사용한다. 이 분산액 시료를 사용하고, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 LA-920(HORIBA사제)을 사용하여, 온도 $25^\circ C$ 에서 측정용 석영 셀을 사용하여 데이터 취득을 50회 행하고, 체적 평균 입자경을 얻는다. 그 외의 상세한 조건 등은 필요에 따라 JIS Z8828:2013 「입자경 해석-동적 광산란법」의 기재를 참조한다. 1 수준에 대하여 5개의 시료를 제작하고 그 평균값을 채용한다.

[0166] 고체 전해질 조성물 중의 고행 성분에 있어서의 고체 전해질의 함유량은, 고체 이차 전지에 사용했을 때의 계면 저항의 저감과 저감된 계면 저항의 유지를 고려했을 때, 고행 성분 100질량%에 있어서, 전극에 있어서는 3질량% 이상인 것이 바람직하고, 4질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 5질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 고체 전해질의 함유량의 상한으로서는 마찬가지로의 관점에서, 99질량% 이하인 것이 바람직하고, 90질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 80질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 정극과 부극 사이에 배치되는 고체 전해질층에 있어서는 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 고체 전해질의 함유량의 상한으로서는 마찬가지로의 관점에서, 99.9질량% 이하인 것이 바람직하고, 99.8질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 99.7질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 상기 고체 전해질은, 1층을 단독으로 사용해도, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0167] 또한, 본 명세서에 있어서 고행분(고행 성분)이란, 질소 분위기 하 $170^\circ C$ 에서 6시간 건조 처리를 행했을 때에, 휘발 내지 증발하여 소실되지 않는 성분을 말한다. 전형적으로는, 상기 분산 매체 이외의 성분을 가리킨다.

[0168] 상기 슬러리의 총 질량을 100질량%로 했을 때의, 용매의 함유 비율은 10질량% 이상 90질량% 이하인 것이 바람직하다. 용매의 당해 함유 비율이 10질량% 미만이라도 하, 용매의 함유 비율이 너무 적기 때문에, 결정제나 활물질 등이 용매 중에 용해되지 않아, 이차 전지를 형성하는 층의 형성에 지장이 발생할 우려가 있다. 한편, 용매의 당해 함유 비율이 90질량%을 초과하도록 하면, 용매의 함유 비율이 너무 크기 때문에, 단위 면적당

증량(도공)의 제어가 곤란해질 우려가 있다. 슬러리의 총 질량을 100질량%로 했을 때의, 용매의 함유 비율은, 20질량% 이상 70질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 25질량% 이상 65질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

- [0169] 상기 슬러리는, 슬러리 중의 고형분 총 질량 100질량부에 대하여, 결합제인 상술한 불소 함유 폴리머를, 0.1질량부 이상 9.5질량부 이하 포함하는 것이 특히 바람직하다. 결합제가 너무 적으면, 전극으로 한 경우에 있어서 전극층 내의 밀착성 및 부극층과 집전체 사이의 밀착성이 떨어지고, 전극의 핸들링이 곤란해지는 경우가 있다. 결합제가 너무 많으면, 전극의 저항이 커져, 충분한 성능을 갖는 고체 전지를 얻을 수 없게 되는 경우가 있다.
- [0170] 본 개시에 있어서, 상기 슬러리를 제작하는 공정에 있어서, 용매에 대한 고형분(전극 활물질, 고체 전해질 및 결합제)의 양은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 슬러리에 있어서의 고형분이 30질량% 이상 75질량% 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다. 이러한 고형분 비율이면, 보다 용이하게 전극 혹은 고체 전해질층을 제조할 수 있다. 고형분 비율의 하한은 보다 바람직하게는 50질량% 이상이고, 고형분 비율의 상한은 보다 바람직하게는 70질량% 이하이다.
- [0171] 상기 슬러리를 제작하는 공정에 있어서, 상술한 각 성분을 혼합하여 슬러리로 한다. 각 성분의 혼합 순서는 특별히 한정되는 것은 아니고, 용매 중에 각 성분을 첨가하여 혼합하면 된다. 단, 결합제가 용해된 슬러리를 얻는 관점에서, 이하의 방법으로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0172] 슬러리를 제작하는 공정은, 상술한 용매에 상술한 결합제를 미리 용해시킨 결합제 용액을 제작한 후에, 다른 재료와 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0173] 본 개시에 있어서, 이하의 수순으로 슬러리를 제작하는 것이 바람직하다.
- [0174] (1) 용매 중에 상술한 결합제를 첨가하고, 결합제를 포함하는 결합제 용액을 얻는다.
- [0175] (2) 전극용 슬러리의 경우에는, 용매에, (1)에서 얻어진 결합제 용액과, 별도 준비한 정극 활물질 또는 부극 활물질과, 필요에 따라서 고체 전해질을 첨가하고, 교반 처리를 실시함으로써, 활물질, 결합제 등이 용매 중에 분산된 「전극용 슬러리」를 얻는다. 또한 용매를 첨가하고, 교반기 등을 사용한 분산 처리를 실시함으로써, 전극 활물질과 고체 전해질과 결합제가 용매 중에 고도로 분산된 채, 소정의 점도의 「전극용 슬러리」를 조제할 수 있다. 공정 (2)에 있어서, 도전 보조제를 필요에 따라서 첨가하는 것이어도 된다.
- [0176] (3) 고체 전해질층용 슬러리의 경우에는, 용매에, (1)에서 얻어진 결합제 용액과 별도 준비한 고체 전해질을 첨가하고, 교반기 등을 사용한 분산 처리를 실시함으로써, 고체 전해질과 결합제가 용매 중에 고도로 분산된 「고체 전해질층용 슬러리」를 얻는다. 또한 용매를 첨가하여, 교반기 등을 사용한 분산 처리를 실시함으로써, 고체 전해질과 결합제가 용매 중에 고도로 분산된 채, 소정의 점도의 「고체 전해질층용 슬러리」를 조제할 수 있다. 공정 (3)에 있어서, 도전 보조제를 필요에 따라서 첨가하는 것이어도 된다.
- [0177] 이와 같이, 결합제, 전극 활물질 및/또는 고체 전해질을 단계적으로 첨가하고, 축차 분산 처리를 실시함으로써, 각 성분이 용매 중에 고도로 분산된 슬러리를 용이하게 얻을 수 있다. 이들 이외의 임의 성분(도전 보조제 등)을 첨가하는 경우에도 동일하게, 축차 분산 처리를 실시하면서 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0178] 단, 용매 중에, 결합제, 전극 활물질, 고체 전해질, 및 임의 성분을 한번에 첨가하고, 한번에 분산 처리를 실시한 경우에도, 슬러리를 얻는 것이 가능하다.
- [0179] 또한, 분산 처리의 형태로서는, 일례로서 상기 교반기를 들 수 있다. 또한, 그 외에도 균질기에 의한 분산 등도 생각된다.
- [0180] 슬러리를 제작하는 공정에 있어서, 결합제, 전극 활물질 및/또는 고체 전해질의 혼합비에 대해서는, 각각의 층을 형성했을 때에 적절하게 기능하는 혼합비이면 되고, 공지된 혼합비를 채용할 수 있다.
- [0181] 상기 슬러리는, 이차 전지용 전극 및/또는 고체 전지용 전해질층을 형성하기 위해 사용할 수 있다.
- [0182] 이차 전지용 전극의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, (1) 기재를 준비하는 공정, (2) 슬러리를 준비하는 공정, 및 (3) 슬러리를 도공하여 이차 전지용 전극을 형성하는 공정에 의해 행할 수 있다.
- [0183] 이하, 상기 공정 (1) 내지 (3)에 대해서, 차례로 설명한다.
- [0184] 공정 (1) 기재를 준비하는 공정
- [0185] 본 개시에 사용되는 기재는, 슬러리를 도공할 수 있는 정도의 평면을 갖는 것이면, 특별히 한정되지 않는다. 기재는, 판 형상이어도 되고, 시트 형상이어도 된다. 또한, 기재는, 미리 제작한 것이어도 되고, 시판품이어도

된다.

- [0186] 본 개시에 사용되는 기재는, 이차 전지용 전극 및/또는 고체 전지용 전해질층을 형성한 후에 이차 전지에 사용되는 것이어도 되고, 이차 전지의 재료가 되지 않는 것이어도 된다. 이차 전지에 사용되는 기재의 예로서는, 예를 들어 집전체 등의 전극 재료나, 고체 전해질막 등의 고체 전해질층용 재료 등을 들 수 있다. 본 개시의 슬러리를 사용함으로써 얻어진 이차 전지용 전극 및/또는 고체 전지용 전해질층을 기재로서 사용하고, 여기에 또한, 이차 전지용 전극 및/또는 고체 전지용 전해질층을 형성할 수도 있다.
- [0187] 이차 전지의 재료가 되지 않는 기재로서는, 예를 들어 전사용 시트나 전사용 기관 등의 전사용 기재를 들 수 있다. 전사용 기재 위에 형성한 이차 전지용 전극 및/또는 고체 전지용 전해질층은, 이차 전지용 전극 및/또는 고체 전지용 전해질층과 열압착 등에 의해 접합한 후, 전사용 기재를 박리함으로써, 고체 전해질층 위에 이차 전지용 전극을 형성할 수 있다. 또한, 전사용 기재 위에 형성한 이차 전지용 전극은, 집전체와 열압착 등에 의해 접합한 후, 전사용 기재를 박리함으로써, 전극용 집전체 위에 이차 전지용 전극을 형성할 수 있다.
- [0188] 공정 (2) 슬러리를 준비하는 공정
- [0189] 이 공정에 대해서는, 상술한 슬러리의 조제 방법에 따라서 행할 수 있다.
- [0190] 공정 (3) 슬러리를 도공하여 이차 전지용 전극 또는 고체 전지용 전해질층을 형성하는 공정
- [0191] 본 공정은, 상기 기재 중 적어도 어느 한쪽의 면에, 상기 슬러리를 도공하여 이차 전지용 전극 또는 고체 전지용 전해질층을 형성하는 공정이다.
- [0192] 이차 전지용 전극 또는 고체 전지용 전해질층은, 기재의 편면에만 형성되어도 되고, 기재의 양면에 형성되어도 된다.
- [0193] 슬러리의 도공 방법, 건조 방법 등은 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 도공 방법으로서, 스프레이법, 스크린 인쇄법, 닥터 블레이드법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 그라비아 인쇄법, 다이 코팅법 등을 들 수 있다.
- [0194] 또한, 건조 방법으로서, 예를 들어, 감압 건조, 가열 건조, 감압 가열 건조 등을 들 수 있다. 감압 건조, 가열 건조에 있어서의 구체적인 조건에 제한은 없고, 적절히 설정하면 된다.
- [0195] 슬러리의 도공량은, 슬러리의 조성이나 목적으로 하는 이차 전지용 전극의 용도 등에 따라 다르지만, 건조 상태에서 5 내지 30mg/cm² 정도가 되도록 하면 된다. 또한, 이차 전지용 전극의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 10 내지 250 μ m 정도로 하면 된다.
- [0196] 본 개시는, 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 함유하는 폴리머 및 활물질을 함유하는 활물질층을 갖는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 전극이기도 하다. 고체 이차 전지용의 전극으로 하는 경우에는, 상기 활물질층은, 또한 고체 전해질을 함유한다.
- [0197] 상기 이차 전지용 전극은, 상기 활물질층에 더하여, 집전체, 및 당해 집전체에 접속된 리드를 구비하고 있어도 된다.
- [0198] 본 개시에 사용되는 활물질층의 두께는, 목적으로 하는 이차 전지의 용도 등에 따라 다른 것이지만, 10 내지 250 μ m인 것이 바람직하고, 20 내지 200 μ m인 것이 특히 바람직하고, 특히 30 내지 150 μ m인 것이 가장 바람직하다.
- [0199] 본 개시에 사용되는 집전체는, 상기의 활물질층의 집전을 행하는 기능을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0200] 정극 집전체의 재료로서는, 예를 들어 알루미늄, SUS, 니켈, 철, 티타늄, 크롬, 금, 백금, 아연 등을 들 수 있고, 그 중에서도 알루미늄 및 SUS가 바람직하다. 또한, 정극 집전체의 형상으로서, 예를 들어 박 형상, 판 형상, 메쉬 형상 등을 들 수 있고, 그 중에서도 박 형상이 바람직하다.
- [0201] 본 개시에 관한 이차 전지용 정극은, 상기 결합체의 함유 비율을 이차 전지용 정극(바람직하게는 전극 활물질층)의 0.5 내지 10질량%로 함으로써, 우수한 접착력을 발휘하고, 또한, 당해 정극을 사용한 이차 전지는 높은 출력을 발휘한다.
- [0202] 본 개시에 사용되는 부극 집전체는, 상기의 부극 활물질층의 집전을 행하는 기능을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0203] 부극 집전체의 재료로서는, 예를 들어 크롬, SUS, 니켈, 철, 티타늄, 구리, 코발트, 및 아연 등을 들 수 있고,

그 중에서도 구리, 철, 및 SUS가 바람직하다. 또한, 부극 집전체의 형상으로서, 예를 들어 박 형상, 판 형상, 메쉬 형상 등을 들 수 있고, 그 중에서 박 형상이 바람직하다.

- [0204] 본 개시에 관한 이차 전지용 부극은, 상기 결합체의 함유 비율을 이차 전지용 부극(바람직하게는 전극 활물질층)의 0.5 내지 10질량%로 함으로써, 우수한 접착력을 발휘하고, 또한, 당해 부극을 사용한 황화물계 고체 전지는 높은 출력을 발휘한다.
- [0205] 또한, 본 개시는, 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 함유하는 폴리머 및 고체 전해질을 함유하는 고체 전해질층이기도 하다. 사용하는 고체 전해질은, 상기한 고체 전해질을 사용하면 된다.
- [0206] 본 개시의 이차 전지용 조성물은, 세퍼레이터용 슬러리로 할 수도 있다.
- [0207] 또한, 본 개시는, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 함유하는 폴리머를 함유하는, 이차 전지용의 세퍼레이터이기도 하다.
- [0208] 이하, 세퍼레이터에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0209] 본 개시의 세퍼레이터는, 다공성 기재와, 상기 다공성 기재 위에 형성된 복합 다공질막으로 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 복합 다공질막은, 상기 불소 함유 폴리머와, 금속 산화물 입자 및 금속 수산화물 입자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 무기 입자를 포함하는 것인 것이 바람직하다. 상기 복합 다공질막은, 또한, 유기계 입자를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0210] 상기 불소 함유 폴리머의 함유량은, 복합 다공질막 중 50질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0211] 50질량%를 초과하면, 복합 다공질막 중의 기공도가 너무 낮아져, 세퍼레이터로서의 이온 투과 기능이 행해지지 않게 되는 경우가 있다.
- [0212] 상기 불소 함유 폴리머의 함유량은, 무기 입자 사이의 접촉이 불충분해지고, 복합 다공질막의 기계적 물성이 현저하게 저하될 우려가 있는 점에서, 복합 다공질막 중 1질량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0213] 상기 불소 함유 폴리머의 함유량은, 복합 다공질막 중 45질량% 이하가 보다 바람직하고, 40질량% 이하가 더욱 바람직하고, 2질량% 이상이 보다 바람직하고, 3질량% 이상이 더욱 바람직하고, 4질량% 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0214] 상기 복합 다공질막은, 금속 산화물 입자 및 금속 수산화물 입자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 무기 입자를 포함한다. 상기 무기 입자의 함유량은, 복합 다공질막 중 50 내지 99질량%인 것이 바람직하다. 상기 무기 입자의 함유량이 상술한 범위 내이면, 리튬 이온의 투과를 방해하지 않는 기공 직경 그리고 기공도를 갖는 복합 다공질막이 적층된 세퍼레이터를 얻을 수 있다. 또한, 내열성이 높고, 열에 의한 수축이 적은 세퍼레이터를 실현할 수 있다.
- [0215] 상기 무기 입자의 함유량은, 복합 다공질막 중 55질량% 이상이 보다 바람직하고, 60질량% 이상이 더욱 바람직하고, 98질량% 이하가 보다 바람직하고, 97질량% 이하가 더욱 바람직하고, 96질량% 이하가 특히 바람직하다.
- [0216] 상기 무기 입자는, 평균 입자경이 20 μm 이하인 것이 바람직하고, 10 μm 이하가 보다 바람직하고, 5 μm 이하가 더욱 바람직하다. 상기 평균 입자경의 하한은, 0.001 μm 가 바람직하다.
- [0217] 상기 평균 입자경은, 투과형 전자 현미경, 레이저식 입도 분포 측정 장치 등에 의해 측정하여 얻어지는 값이다.
- [0218] 상기 금속 산화물 입자로서는, 세퍼레이터의 이온 전도성, 셋 다운 효과를 향상시키는 관점에서 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속 이외의 금속 산화물이 바람직하고, 산화 알루미늄, 산화규소, 산화티타늄, 산화바나듐 및 산화구리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다.
- [0219] 상기 금속 산화물 입자는, 평균 입자경이 20 μm 이하인 것이 바람직하고, 10 μm 이하가 보다 바람직하고, 5 μm 이하가 더욱 바람직하다. 상기 평균 입자경의 하한은, 0.001 μm 가 바람직하다.
- [0220] 상기 평균 입자경은, 투과형 전자 현미경에 의해 측정하여 얻어지는 값이다.
- [0221] 특히 바람직한 금속 산화물 입자는, 이온 전도성이 우수한 점에서, 평균 입자경이 5 μm 이하인 산화 알루미늄 입자 또는 산화규소 입자이다.
- [0222] 상기 금속 산화물 입자의 함유량은, 복합 다공질막 중 50 내지 99질량%인 것이 바람직하다. 상기 금속 산화물 입자의 함유량이 상술한 범위 내이면, 리튬 이온의 투과를 방해하지 않는 기공 직경 그리고 기공도를 갖는 복합

다공질막이 적층된 세퍼레이터를 얻을 수 있다. 또한, 내열성이 높고, 열에 의한 수축이 적은 세퍼레이터를 실현할 수 있다.

- [0223] 상기 금속 산화물 입자의 함유량은, 복합 다공질막 중 55질량% 이상이 보다 바람직하고, 60질량% 이상이 더욱 바람직하고, 98질량% 이하가 보다 바람직하고, 97질량% 이하가 더욱 바람직하고, 96질량% 이하가 특히 바람직하다.
- [0224] 상기 금속 수산화물 입자로서는, 세퍼레이터의 이온 전도성, 셋 다운 효과를 향상시키는 관점에서, 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속의 수산화물이 바람직하고, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화알루미늄, 수산화크롬, 수산화지르코늄 및 수산화 니켈로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다.
- [0225] 상기 금속 수산화물 입자는, 평균 입자경이 20 μm 이하인 것이 바람직하고, 10 μm 이하가 보다 바람직하고, 5 μm 이하가 더욱 바람직하다. 상기 평균 입자경의 하한은, 0.001 μm 가 바람직하다.
- [0226] 상기 평균 입자경은, 투과형 전자 현미경에 의해 측정하여 얻어지는 값이다.
- [0227] 상기 금속 수산화물 입자의 함유량은, 복합 다공질막 내 50 내지 99질량%인 것이 바람직하다. 상기 금속 수산화물 입자의 함유량이 상술한 범위 내이면, 리튬 이온의 투과를 방해하지 않는 기공 직경 그리고 기공도를 갖는 복합 다공질막이 적층된 세퍼레이터를 얻을 수 있다. 또한, 내열성이 높고, 열에 의한 수축이 적은 세퍼레이터를 실현할 수 있다.
- [0228] 상기 금속 수산화물 입자의 함유량은, 복합 다공질막 중 55질량% 이상이 보다 바람직하고, 60질량% 이상이 더욱 바람직하고, 98질량% 이하가 보다 바람직하고, 97질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0229] 상기 복합 다공질막은, 또한, 유기계 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 유기계 입자로서는, 비도전성의 가교 폴리머가 바람직하고, 가교 폴리스티렌, 가교 폴리메타크릴레이트, 가교 아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0230] 상기 유기계 입자는, 평균 입자경이 20 μm 이하인 것이 바람직하고, 10 μm 이하가 보다 바람직하고, 5 μm 이하가 더욱 바람직하다. 상기 평균 입자경의 하한은, 0.001 μm 가 바람직하다.
- [0231] 상기 평균 입자경은, 투과형 전자 현미경에 의해 측정하여 얻어지는 값이다.
- [0232] 상기 유기계 입자의 함유량은, 복합 다공질막 중 0 내지 49질량%인 것이 바람직하다. 상기 유기계 입자의 함유량이 상술한 범위 내이면, 리튬 이온의 투과를 방해하지 않는 기공 직경 그리고 기공도를 갖는 복합 다공질막이 적층된 세퍼레이터를 얻을 수 있다.
- [0233] 상기 유기계 입자의 함유량은, 복합 다공질막 중 2질량% 이상이 보다 바람직하고, 5질량% 이상이 더욱 바람직하고, 37질량% 이하가 보다 바람직하고, 35질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0234] 상기 복합 다공질막은, 상술한 불소 함유 폴리머, 무기 입자, 유기계 입자 이외에, 다른 성분을 더 포함하고 있어도 된다. 다른 성분으로서, 다른 수지나 고무 등을 들 수 있다.
- [0235] 병용하는 바람직한 수지로서는, 예를 들어 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴니트릴, 폴리아미드이미드, 폴리불화비닐리덴(PVdF), VdF/HEP 공중합체 수지의 1종 또는 2종 이상 등을 들 수 있다.
- [0236] 병용하는 바람직한 고무로서는, 예를 들어, VdF/HFP 공중합체 고무, VdF/TFE/HFP 공중합체 고무, 아크릴 고무 등의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다. 이들 고무는, 가교되어 있어도 되어 있지 않아도 된다.
- [0237] 병용하는 수지 또는 고무로서, 특히 바람직한 것은, 이온 전도성의 향상의 점에서는 아크릴 고무가, 또한 이온 전도성의 향상과 내산화성의 향상의 점에서는, VdF/HFP 공중합체 고무, VdF/TFE/HFP 공중합체 고무, VdF/HFP 수지를 들 수 있다.
- [0238] VdF/HFP 공중합체 고무는, VdF 단위/HFP 단위가 몰비로 80/20 내지 65/35인 것이 바람직하다.
- [0239] VdF/TFE/HFP 공중합체 고무는, VdF 단위/HFP 단위/TFE 단위가 몰비로 80/5/15 내지 60/30/10인 것이 바람직하다.
- [0240] VdF/HFP 수지는, VdF 단위/HFP 단위가 몰비로 98/2 내지 85/15인 것이 바람직하다.
- [0241] VdF/HFP 수지는, 용점이 100 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하다.
- [0242] 다른 수지 또는 고무의 배합량은, 상기 불소 함유 중합체 100질량부에 대하여 바람직하게는 400질량부 이하, 보

다 바람직하게는 200질량부 이하, 더욱 바람직하게는 150질량부 이하이다. 하한은 목적으로 하는 효과에 따라 다르지만, 10질량부 정도이다.

- [0243] 상기 복합 다공질막은, 다공성 기재 위에 마련되어 있는 것이 바람직하고, 다공질 기재 위에 직접 마련되어 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0244] 또한, 상기 복합 다공질막은, 상기 다공성 기재의 편측에만 마련되어도 되고, 양측에 마련되어도 된다. 또한, 복합 다공질막은, 상기 복합 다공질막이 마련되는 다공성 기재의 전부를 덮도록 마련되어도 되고, 일부만을 덮도록 마련되어도 된다.
- [0245] 상기 복합 다공질막의 중량은, 해당 복합 다공질막을 다공성 기재의 편측에만 형성하는 경우에는, 0.5 내지 50.0g/m²의 범위가 바람직하다. 0.5g/m²보다 적으면 전극과의 접촉성이 충분하지 않게 되는 경우가 있다. 또한, 50.0g/m²보다 많으면, 이온 전도를 소자하여 전지의 부하 특성이 저하되는 경향이 있으므로 바람직하지 않다. 다공성 기재의 표리 양면에 상기 복합 다공질막을 형성하는 경우의 상기 불소 함유 폴리머의 중량은, 0.1 내지 6.0g/m²가 바람직하다.
- [0246] 상기의 다공성 기재란, 내부에 공공 내지 공극을 갖는 기재를 의미한다. 이러한 기재로서는, 미다공막이나, 부직포, 가미조 시트 등의 섬유상 물질을 포함하는 다공성 시트, 혹은, 이들 미다공막이나 다공성 시트 이외에 다공성층을 1층 이상 적층시킨 복합 다공질막 등을 들 수 있다. 또한, 미다공막이란, 내부에 다수의 미세 구멍을 갖고, 이들 미세 구멍이 연결된 구조로 되어 있어, 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체 혹은 액체가 통과 가능하게 된 막을 의미한다.
- [0247] 다공성 기재를 구성하는 재료는, 전기 절연성을 갖는 유기 재료 혹은 무기 재료 중 어느 것이어도 사용할 수 있다. 특히, 기재에 셋 다운 기능을 부여하는 관점에서는, 기재의 구성 재료로서 열가소성 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 여기서, 셋 다운 기능이란, 전지 온도가 높아진 경우에, 열가소성 수지가 용해하여 다공성 기재의 구멍을 폐색함으로써 이온의 이동을 차단하여, 전지의 열폭주를 방지하는 기능을 말한다. 열가소성 수지로서는, 용점 200℃ 미만의 열가소성 수지가 적당하고, 특히 폴리올레핀이 바람직하다.
- [0248] 폴리올레핀을 사용한 다공성 기재로서는 폴리올레핀 미다공막이 적합하다. 폴리올레핀 미다공막으로서, 충분한 역학 물성과 이온 투과성을 가진, 종래의 비수계 이차 전지용 세퍼레이터에 적용되어 있는 폴리올레핀 미다공막을 사용할 수 있다. 그리고, 폴리올레핀 미다공막은, 상술한 셋 다운 기능을 갖는다는 관점에서, 폴리에틸렌을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0249] 폴리올레핀의 중량 평균 분자량은 10만 내지 500만의 것이 적합하다. 중량 평균 분자량이 10만보다 작으면, 충분한 역학 물성을 확보하는 것이 곤란해지는 경우가 있다. 또한, 중량 평균 분자량이 500만보다 커지면, 셋 다운 특성이 악화되는 경우가, 성형이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0250] 이러한 폴리올레핀 미다공막은, 예를 들어 이하의 방법으로 제조 가능하다. 즉, (i) 용융한 폴리올레핀 수지를 T-다이로부터 압출하여 시트화하는 공정, (ii) 상기 시트에 결정화 처리를 실시하는 공정, (iii) 시트를 연신하는 공정, 및 (iv) 시트를 열처리하는 공정을 순차 실시하여, 미다공막을 형성하는 방법을 들 수 있다. 또한, (i) 유동 파라핀 등의 가소제와 함께 폴리올레핀 수지를 용융하고, 이것을 T-다이로부터 압출하고, 이것을 냉각하여 시트화하는 공정, (ii) 시트를 연신하는 공정, (iii) 시트로부터 가소제를 추출하는 공정, 및 (iv) 시트를 열처리하는 공정을 순차 실시하여 미다공막을 형성하는 방법 등도 들 수 있다.
- [0251] 섬유상 물질로 이루어지는 다공성 시트로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 방향족 폴리아미드나 폴리아미드, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르이미드 등의 내열성 고분자 등으로 이루어지는 섬유상물, 혹은 이들 섬유상 물질의 혼합물로 이루어지는 다공성 시트를 사용할 수 있다.
- [0252] 상기 다공성 기재는, 또한 기능층을 적층한 복합 다공성 기재여도 된다.
- [0253] 상기 복합 다공성 기재는, 기능층에 의해 가일층의 기능 부가가 가능해지는 점에서 바람직하다. 기능층으로서, 예를 들어 내열성을 부여한다는 관점에서는, 내열성 수지를 포함하는 다공질층이나, 내열성 수지 및 무기 필러로 이루어지는 다공질층을 사용할 수 있다. 내열성 수지로서는, 방향족 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리에테르케톤, 및 폴리에테르이미드에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 내열성 고분자를 들 수 있다. 무기 필러로서는, 알루미늄나 등의 금속 산화물이나, 수산화마그네슘 등의 금속 수산화물 등을 적합

하게 사용할 수 있다. 또한, 복합화의 방법으로서, 다공성 시트에 기능층을 코팅하는 방법, 접착제로 접합하는 방법, 열압착하는 방법 등을 들 수 있다.

- [0254] 본 개시에 있어서의 다공성 기재로서는, 상술한 것 중에서도, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르 및 폴리아세탈로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 수지를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0255] 본 개시에 있어서, 다공성 기재의 막 두께는, 양호한 역학 물성과 내부 저항을 얻는 관점에서, 5 내지 50 μ m의 범위가 바람직하다.
- [0256] 본 개시의 세퍼레이터는, 상기 다공성 기재 위에 상기 복합 다공질막을 적층함으로써 제조할 수 있다. 적층 방법으로서, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 방법을 채용해도 된다. 구체적으로는, 상기 불소 함유 폴리머, 무기 입자 및 필요에 따라서 그 외의 성분을 용제 혹은 물에 용해 또는 분산시켜 얻어진, 용액 또는 분산액을 다공성 기재에 롤 코팅하는 방법, 상기 용액 또는 분산액에 다공성 기재를 디핑하는 방법, 상기 용액 또는 분산액을 다공성 기재에 도공하고 또한 적절한 응고액에 침지하여 제작하는 방법이 바람직하다.
- [0257] 또한, 미리 상기 복합 다공질막을 포함하는 필름을 제작하고, 당해 필름과 다공성 기재를 라미네이트 등의 방법에 의해, 적층해도 된다. 상기 복합 다공질막으로 이루어지는 필름을 제작하는 방법으로서, 상기 불소 함유 폴리머, 상기 무기 입자 및 필요에 따라서 그 외의 성분을 용제에 용해 또는 분산한 용액 또는 분산액을 폴리에스테르 필름이나 알루미늄 필름 등의 평활한 표면을 갖는 필름 위에 캐스트한 뒤 박리한다는 방법을 예시할 수 있다.
- [0258] 상기 용제로서는, 디메틸아세트아미드(DMAC) 등의 아미드계 용제; 아세톤 등의 케톤계 용제; 테트라히드로푸란 등의 환상 에테르계 용제 등이 적합하다. 또한, 상기 불소 함유 중합체 및 필요에 따라서 배합하는 그 외의 성분을 물에 분산하여 사용해도 된다.
- [0259] 상기 불소 함유 폴리머 및 무기 입자를 포함하는 용액 또는 분산액은, 수계의 경우, 점도 조제용의 증점제(안정화제)를 배합하여 조제한 것이어도 된다.
- [0260] 상기 증점제(안정화제)로서는, 카르복시알킬셀룰로오스, 알킬셀룰로오스, 히드록시알킬셀룰로오스 등을 들 수 있다.
- [0261] 상기 다공질 기재 위에 상기 복합 다공질막을 형성하는 방법으로서, 상기 불소 함유 폴리머, 상기 무기 입자 및 물 등을 포함하는 슬러리상 도공액을 공지된 방법에 의해 다공질 기재 위에 도공하고, 건조시키는 방법이 적합하다. 상기 슬러리상 도공액에는, 상술한 유기계 입자, 증점제 등이 포함되어 있어도 된다.
- [0262] 상기 슬러리상 도공액은, 상기 불소 함유 폴리머를 0.5 내지 25질량% 포함하는 것이 바람직하고, 1질량% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하고, 20질량% 이하 포함하는 것이 보다 바람직하다. 상기 불소 함유 폴리머의 농도는, 불소 함유 폴리머와 무기 입자와 물의 배합비에 따라서 조정할 수 있다.
- [0263] 상기 슬러리상 도공액은, 상기 무기 입자를 1 내지 60질량% 포함하는 것이 바람직하고, 2질량% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하고, 55질량% 이하 포함하는 것이 보다 바람직하다. 상기 무기 입자의 농도는, 불소 함유 폴리머와 무기 입자와 물의 배합비에 따라서 조정할 수 있다.
- [0264] 상기 슬러리상 도공액이 유기계 입자를 포함하는 경우, 1 내지 60질량% 포함하는 것이 바람직하고, 2질량% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하고, 55질량% 이하 포함하는 것이 보다 바람직하다. 상기 유기계 입자의 농도는, 불소 함유 중합체와 무기 입자와 물의 배합비에 따라서 조정할 수 있다.
- [0265] 상기 슬러리상 도공액이 증점제를 포함하는 경우, 0.1 내지 20질량% 포함하는 것이 바람직하다. 상기 증점제의 농도는, 슬러리상 도공액에 대한 증점제의 첨가량에 따라서 조정할 수 있다.
- [0266] 본 개시는, 상술한 이차 전지용 전극 및/또는 이차 전지용 세퍼레이터를 구비하는 것을 특징으로 하는 이차 전지이기도 하다. 당해 이차 전지는, 리튬 이온 전지인 것이 바람직하다.
- [0267] 그 중에서도, 이차 고체 전지는, 정극, 부극, 그리고 당해 정극 및 당해 부극 사이에 개재하는 고체 전해질층을 구비하는 고체 전지이며, 정극 및/또는 부극이 상술한 상기 불소 함유 폴리머를 함유하는 것인 것이 바람직하다.
- [0268] 본 개시의 이차 전지에 사용되는 정극, 부극은, 상술한 이차 전지용 전극과 마찬가지로이다. 이하, 본 개시의 이

차 전지에 적합하게 사용되는 고체 전해질층, 세퍼레이터 및 전지 케이스에 대하여 상세하게 설명한다.

- [0269] 본 개시의 이차 전지에 사용되는 고체 전해질층은, 특별히 한정되지 않고 상술한 고체 전해질을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 본 개시의 고체 전해질층을 사용해도 된다. 본 개시의 이차 전지에 사용되는 고체 전해질층은, 황화물계 고체 전해질로 이루어지는 층인 것이 바람직하다.
- [0270] 본 개시의 이차 전지는, 정극 및 부극 사이에 세퍼레이터를 구비하고 있어도 된다. 상기 세퍼레이터로서는, 예를 들어 상술한 본 개시의 세퍼레이터, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 다공막; 및 폴리프로필렌 등의 수지체의 부직포, 유리 섬유 부직포 등의 부직포 등을 들 수 있다.
- [0271] 본 개시의 이차 전지는, 또한 전지 케이스를 구비하고 있어도 된다. 본 개시에 사용되는 전지 케이스의 형상으로서, 상술한 정극, 부극, 전해질층 등을 수납할 수 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는, 원통형, 각형, 코인형, 라미네이트형 등을 들 수 있다. 또한, 정극, 부극, 세퍼레이터의 형상 및 구성은, 각각의 전지의 형상에 따라서 변경하여 사용하면 된다.
- [0272] 예를 들어, 고체 전지의 제조 방법은, 정극, 부극, 그리고 당해 정극 및 당해 부극 사이에 개재하는 고체 전해질층을 구비하는 고체 전지의 제조 방법이며, 상기 고체 전해질층을 준비하는 공정, 상기 정극 또는 부극 활물질, 고체 전해질, 결합제, 및 용매 또는 분산매를 혼련하여 슬러리를 준비하는 공정, 그리고 상기 고체 전해질층의 한쪽의 면에 상기 슬러리를 도공하여 정극을 형성하고, 또한, 상기 고체 전해질층의 다른 쪽의 면에 상기 부극을 형성하여 고체 전지를 제조하는 공정을 갖는 것을 들 수 있다.
- [0273] **실시예**
- [0274] 이하, 본 개시를 실시예에 기초하여 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 있어서는 특별히 언급하지 않는 경우에는, 「부」, 「%」는 각각 「질량부」, 「질량%」를 나타낸다.
- [0275] (불소 함유 폴리머의 제조 방법)
- [0276] (일반식 (10)으로 표시되는 단량체)
- [0277] 이하의 각 실시예에 있어서 사용할 때에 1,2-디플루오로에틸렌 E체는, 순도 99.9질량% 이상의 것이었다. 또한, 순도는 GC/MS에 의해 불순물의 피크가 나타나지 않는 것을 확인하고, 99.9질량%로 하였다. 또한, 특허문헌 1의 실시예에 따라서 제조를 행하고, 분취 가스 크로마토그래피에 의해 분리를 행함으로써, 고순도의 단량체를 얻었다.
- [0278] (중합 방법)
- [0279] 이하의 각 합성예에 따른 중합 방법에 의해 폴리머를 중합하였다.
- [0280] 얻어진 중합체에 대해서, 이하의 평가 기준에 기초하여 평가를 행하였다.
- [0281] (디메틸아세트아미드(DMAC) 용해성)
- [0282] 각 합성예로부터 얻어진 수지 0.1g에 0.9g의 DMAC을 첨가하여 교반기를 사용하여 교반하였다. 1시간 후에 잔존물이 없는 것을 확인한 경우, 용해되었다고 간주하였다.
- [0283] (조성 분석)
- [0284] 공중합체 조성은, 용액 NMR법, 또는 용융 NMR법에 의해 측정하였다.
- [0285] <용액 NMR법>
- [0286] 측정 장치: 배리언사제 VNMRS400
- [0287] 공명 주파수: 376.04(Sfrq)
- [0288] 펄스폭: 30°
- [0289] <용융 NMR법>
- [0290] 측정 장치: 브루커 재팬사제 AVANCE300
- [0291] 공명 주파수: 282.40[MHz]

- [0292] 필스폭: 45°
- [0293] (분자량)
- [0294] [중량 평균 분자량(Mw)]
- [0295] GPC법에 의해 측정된 결과에 기초하여, 표준 폴리스티렌을 기준으로 하여 분자량을 계산하였다. 폴리머의 종류에 따라, 하기 방법으로 측정하였다.
- [0296] GPC 장치: TOSOH HLC-8020
- [0297] 칼럼: Shodex GPC806M 2개, GPC801, 802 각 1개
- [0298] 전개 용매: 테트라히드로푸란 [THF]
- [0299] 시료 농도: 0.1질량%
- [0300] 측정 온도: 40℃
- [0301] GPC 장치: TOSOH AS-8010, CO-8020 및 SIMADZURID-10A
- [0302] 칼럼: GMHHR-H 3개
- [0303] 전개 용매: 디메틸포름아미드 [DMF]
- [0304] 시료 농도: 0.05질량%
- [0305] 측정 온도: 40℃
- [0306] (융점)
- [0307] 시차 주사 열량계를 사용하고, ASTM D4591에 준거하여 측정할 수 있다. 구체적으로는, 시차 주사 열량계 RDC220(Seiko Instruments사제)을 사용하고, 승온 속도 10℃/분에서 공중합체의 열측정을 행하고, 얻어진 융해 열 곡선에 있어서의 극댓값을 융점으로 하였다.
- [0308] (슬러리의 안정성 시험)
- [0309] 혼합액 제작 직후의 슬러리 점도 및 혼합액 제작 후 5일 후의 슬러리 점도를 측정하고, 이하의 계산식에 기초하여 슬러리의 안정성을 평가하였다. 슬러리 점도는, B형 점도계(도키 산교사제, TV-10M)를 사용하여, 25℃, 로터 No.M4, 회전 속도 6rpm의 조건으로 측정하였다. 측정 개시로부터 10분 경과 후의 값을 혼합액의 슬러리 점도로서 채용하였다.
- [0310] 슬러리의 안정성(%)=혼합액 제작 3일 후의 점도/혼합액 제작 직후의 점도×100
- [0311] 또한, 실시예 및 비교예에서는, 다음의 정극 활물질 및 도전 보조제를 사용하였다.
- [0312] NMC622: $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$
- [0313] AB: 아세틸렌 블랙
- [0314] 폴리머 합성예 1
- [0315] 내용적 1.8리터의 오토클레이브에, 탈이온수 1,330g, 메틸셀룰로오스 0.67g을 도입한 후, 오토클레이브 내를 충분히 진공 질소 치환하였다. 그 후, 오토클레이브 내를 진공 탈기하고, 진공 상태가 된 오토클레이브 내에 1,2-디플루오로에틸렌 E체를 250g, 메탄올 1ml, 및 디노르말프로필퍼옥시디카르보네이트 2g과 함께, 1.5시간에 걸쳐 45℃까지 승온한 후, 45℃로 3시간 유지한 후, 디노르말프로필퍼옥시디카르보네이트를 또한 4g을 도입하였다. 그 후, 45℃를 4시간 유지하였다. 그 동안의 최고 도달 압력은 2.7MPaG였다. 그 후, 방압하여 대기압으로 되돌리고, 반응 생성물을 수세, 건조시켜 불소 수지의 분말을 198g 얻었다.
- [0316] 융점은 198.3℃였다.
- [0317] 폴리머 합성예 2
- [0318] 내용적 1.8L의 스테인리스제 오토클레이브 내를 충분히 진공 질소 치환하였다. 그 후, 오토클레이브 내를 진공 탈기하고, 진공 상태가 된 오토클레이브 내에, 1000g의 HFE-347pc-f, 197g의 1,2-디플루오로에틸렌 E체,

128g의 불화비닐리덴(VdF)을 도입한 후, 오토클레이브를 25℃로 가온하였다. 다음으로, 8%의 디(ω -하이드로도데카플루오로헥타노일)퍼옥시드(이하 「DHP」라고 약칭함)퍼플루오로헥산 용액을 10.5g, 오토클레이브 내에 투입하여 중합을 개시하였다. 개시 시의 압력은 1.04MPaG였다. 중합 압력을 유지하기 위해, 1,2-디플루오로에틸렌/VdF=86.0/14.0(mol%)의 혼합 가스를 흐르게 하고, 오토클레이브 내의 온도를 25℃로 6.3시간 유지한 후, 방압하여 대기압으로 되돌리고, 반응 생성물을 수세, 건조시켜 불소 수지의 분말을 86g 얻었다. 얻어진 수지는 1,2-디플루오로에틸렌과 VdF를 몰%비로 86.1/13.9의 비율로 포함하고 있었다.

[0319] 용점은 197.9℃였다.

[0320] 폴리머 합성에 3

[0321] 내용적 1.8L의 스테인리스제 오토클레이브 내를 충분히 진공 질소 치환하였다. 그 후, 오토클레이브 내를 진공 탈기하고, 진공 상태가 된 오토클레이브 내에, 1000g의 HFE-347pc-f, 70g의 1,2-디플루오로에틸렌 E체, 250g의 VdF를 도입한 후, 오토클레이브를 25℃로 가온하였다. 다음으로, 8%의 DHP 퍼플루오로헥산 용액을 7.0g, 오토클레이브 내에 투입하여 중합을 개시하였다. 개시 시의 압력은 1.40MPaG였다. 중합 압력을 유지하기 위해, 1,2-디플루오로에틸렌/VdF=54.0/46.0(mol%)의 혼합 가스를 흐르게 하고, 오토클레이브 내의 온도를 25℃로 6.2시간 유지한 후, 방압하여 대기압으로 되돌리고, 반응 생성물을 수세, 건조시켜 불소 수지의 분말을 91g 얻었다. 얻어진 수지는 1,2-디플루오로에틸렌과 VdF를 몰%비로 53.3/46.7의 비율로 포함하고 있었다.

[0322] 용점은 180.0℃였다.

[0323] 폴리머 합성에 4

[0324] 내용적 4.1L의 글라스 라이닝된 스테인리스제 오토클레이브 내를 충분히 진공 질소 치환하였다. 그 후, 오토클레이브 내를 진공 탈기하고, 진공 상태가 된 오토클레이브 내에, 2300g의 HFE-347pc-f, 41g의 1,2-디플루오로에틸렌 E체, 436g의 VdF를 도입한 후, 오토클레이브를 25℃로 가온하였다. 다음으로, 8%의 DHP 퍼플루오로헥산 용액을 14.0g, 오토클레이브 내에 투입하여 중합을 개시하였다. 개시 시의 압력은 1.11MPaG였다. 중합 압력을 유지하기 위해, 1,2-디플루오로에틸렌/VdF=25.0/75.0(mol%)의 혼합 가스를 흐르게 하고, 오토클레이브 내의 온도를 25℃로 3.3시간 유지한 후, 방압하여 대기압으로 되돌리고, 반응 생성물을 수세, 건조시켜 불소 수지의 분말을 104g 얻었다. 얻어진 수지는 1,2-디플루오로에틸렌과 VdF를 몰%비로 24.2/75.8의 비율로 포함하고 있었다.

[0325] 용점은 161.7℃였다.

[0326] 폴리머 합성에 5

[0327] 내용적 4.1L의 글라스 라이닝된 스테인리스제 오토클레이브 내를 충분히 진공 질소 치환하였다. 그 후, 오토클레이브 내를 진공 탈기하고, 진공 상태가 된 오토클레이브 내에, 2300g의 HFE-347pc-f, 27g의 1,2-디플루오로에틸렌 E체, 423g의 VdF를 도입한 후, 오토클레이브를 25℃로 가온하였다. 다음으로, 8%의 DHP 퍼플루오로헥산 용액을 14.0g, 오토클레이브 내에 투입하여 중합을 개시하였다. 개시 시의 압력은 1.06MPaG였다. 중합 압력을 유지하기 위해, 1,2-디플루오로에틸렌/VdF=16.0/84.0(mol%)의 혼합 가스를 흐르게 하고, 오토클레이브 내의 온도를 25℃로 3.4시간 유지한 후, 방압하여 대기압으로 되돌리고, 반응 생성물을 수세, 건조시켜 불소 수지의 분말을 125g 얻었다. 얻어진 수지는 1,2-디플루오로에틸렌과 VdF를 몰%비로 16.5/83.5의 비율로 포함하고 있었다.

[0328] 용점은 162.4℃였다.

[0329] 폴리머 합성에 6

[0330] 내용적 0.5리터의 오토클레이브 내를 충분히 진공 질소 치환하였다. 그 후, 오토클레이브 내를 진공 탈기하고, 진공 상태가 된 오토클레이브 내에, HFE-347pc-f를 150g, 1,2-디플루오로에틸렌 E체를 23g, 테트라플루오로에틸렌을 4g 도입한 후, 오토클레이브를 28℃로 가온하였다. 다음으로, 8%의 DHP 퍼플루오로헥산 용액을 2.0g, 오토클레이브 내에 투입하여 중합을 개시하였다. 개시 시의 중합 압력은 0.5MPaG였다. 중합 압력을 유지하기 위해, 1,2-디플루오로에틸렌 E체/테트라플루오로에틸렌=85/15(mol%)의 혼합 가스를 흐르게 하고, 오토클레이브내의 온도를 28℃로 5시간 15분 유지한 후, 방압하여 대기압으로 되돌리고, 반응 생성물을 수세, 건조시켜 불소 수지의 분말을 12.2g 얻었다. 얻어진 수지는 1,2-디플루오로에틸렌 E체와 테트라플루오로에틸렌을 몰비로 85.5/14.5의 비율로 포함하고 있었다.

- [0331] 용점은 210.0℃였다.
- [0332] 폴리머 합성에 7
- [0333] 내용적 0.5리터의 오토클레이브 내를 충분히 진공 질소 치환하였다. 그 후, 오토클레이브 내를 진공 탈기하고, 진공 상태로 된 오토클레이브 내에, HFE-347pc-f를 150g, 1,2-디플루오로에틸렌 E체를 6.8g, 테트라플루오로에틸렌을 20g 도입한 후, 오토클레이브를 28℃로 가온하였다. 다음으로, 8%의 DHP 퍼플루오로헥산 용액을 1.5g, 오토클레이브 내에 투입하여 중합을 개시하였다. 개시 시의 중합 압력은 0.5MPaG였다. 중합 압력을 유지하기 위해, 1,2-디플루오로에틸렌 E체/테트라플루오로에틸렌=42/58(mol%)의 혼합 가스를 흐르게 하고, 오토클레이브 내의 온도를 28℃로 1시간 50분 유지한 후, 방압하여 대기압으로 되돌리고, 반응 생성물을 수세, 건조시켜 불소 수지의 분말을 13.1g 얻었다. 얻어진 수지는 1,2-디플루오로에틸렌 E체와 테트라플루오로에틸렌을 몰비로 42.4/57.6의 비율로 포함하고 있었다.
- [0334] 용점은 246.5℃였다.
- [0335] 폴리머 합성에 8
- [0336] 100ml의 스테인리스(SUS)제 오토클레이브에, 40g의 R-225, 0.43g의 8%의 DHP 퍼플루오로헥산 용액을 투입하고, 이것을 드라이아이스 온도로 냉각하고, 질소 치환한 후, 3.0g의 헥사플루오로프로필렌(HFP), 5.2g의 1,2-디플루오로에틸렌 E체를 투입하고, 진탕기를 사용하여 25℃에서 13.0시간 진탕하였다. 생성물을 건조시킴으로써 2.41g의 불소 수지를 얻었다. 얻어진 수지는 1,2-디플루오로에틸렌 E체와 HFP를 몰비로 99.2/0.8의 비율로 포함하고 있었다.
- [0337] 용점은 188.5℃였다.
- [0338] 폴리머 합성에 9
- [0339] 내용적 1.8리터의 오토클레이브에, 탈이온수 600g, 메틸셀룰로오스 0.3g을 도입한 후, 오토클레이브 내를 충분히 진공 질소 치환하였다. 그 후, 오토클레이브 내를 진공 탈기하고, 진공 상태가 된 오토클레이브 내에, 퍼플루오로옥타시클로부탄 150g, HFP 100g, 1,2-디플루오로에틸렌 E체를 64g 도입한 후, 오토클레이브를 35℃로 가온하였다. 다음으로, 디노르말프로필퍼옥시카르보네이트 1.5g를 오토클레이브 내에 투입하여 중합을 개시하였다. 개시 시의 중합 압력은 1.16MPaG였다. 오토클레이브 내의 온도를 35℃로 7시간 유지한 후, 방압하여 대기압으로 되돌리고, 반응 생성물을 수세, 건조시켜 불소 수지의 분말을 17g 얻었다. 얻어진 수지는 1,2-디플루오로에틸렌 E체와 HFP를 몰비로 94.9/5.1의 비율로 포함하고 있었다.
- [0340] 용점은 151.2℃였다.
- [0341] 폴리머 합성에 10
- [0342] 100ml의 스테인리스(SUS)제 오토클레이브에, 40g의 R-225, 0.43g의 8%의 DHP 퍼플루오로헥산 용액을 투입하고, 이것을 드라이아이스 온도로 냉각하고, 질소 치환한 후, 3.0g의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 9.1g의 1,2-디플루오로에틸렌 E체를 투입하고, 진탕기를 사용하여 25℃에서 11.8시간 진탕하였다. 생성물을 건조시킴으로써 1.81g의 불소 수지를 얻었다. 얻어진 수지는 1,2-디플루오로에틸렌 E체와 HFO-1234yf를 몰비로 96.5/3.5의 비율로 포함하고 있었다.
- [0343] 용점은 205.9℃였다.
- [0344] 폴리머 합성에 11
- [0345] 100ml의 스테인리스(SUS)제 오토클레이브에, 40g의 R-225, 0.43g의 8%의 DHP 퍼플루오로헥산 용액을 투입하고, 이것을 드라이아이스 온도로 냉각하고, 질소 치환한 후, 20.9g의 HFO-1234yf, 3.8g의 1,2-디플루오로에틸렌 E체를 투입하고, 진탕기를 사용하여 25℃에서 13.2시간 진탕하였다. 생성물을 건조시킴으로써 1.23g의 불소 수지를 얻었다. 얻어진 수지는 1,2-디플루오로에틸렌 E체와 HFO-1234yf를 몰비로 16.3/83.7의 비율로 포함하고 있었다.
- [0346] 용점은 없었다.
- [0347] 폴리머 합성에 12
- [0348] 100ml의 스테인리스(SUS)제 오토클레이브에, 40g의 R-225, 0.42g의 8%의 DHP 퍼플루오로헥산 용액을

투입하고, 이것을 드라이아이스 온도로 냉각하고, 질소 치환한 후, 6.0g의 퍼플루오로메틸비닐에테르(PMVE), 10.2g의 1,2-디플루오로에틸렌 E체를 투입하고, 진탕기를 사용하여 25℃에서 13.2시간 진탕하였다. 생성물을 건조시킴으로써 3.0g의 불소 수지를 얻었다. 얻어진 수지는 E체와 PMVE를 몰비로 95.3/4.5의 비율로 포함하고 있었다.

- [0349] 용점은 173.3℃였다.
- [0350] (이차 전지용 조성물의 조제)
- [0351] 바인더로서 합성에 1 내지 12의 폴리머, 정극 활물질로서 NMC622, 도전 보조제로서 AB, 용매로서 DMAC을 사용하여, 활물질/도전 보조제/바인더/용매의 질량비가 72.8/1.1/1.1/25가 되도록 교반기를 사용하여 혼합하고, 혼합액을 얻었다. 혼합액을 실온 하에서 정치시키고, 혼합액의 슬러리 안정성을 평가하였다.
- [0352] 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0353] (전극의 제작)
- [0354] 얻어진 혼합액을, 정극 집전체(두께 20 μ m의 알루미늄박)의 편면에 균일하게 도포하고, DMAC을 완전히 휘발시킨 후, 롤 프레스기를 사용하여, 10t의 압력을 인가하여 프레스함으로써, 정극 재료층 및 정극 집전체를 구비하는 정극을 제작하였다. 정극 집전체에 대한 정극 재료층의 도공성을 표 1에 나타낸다.
- [0355] 도공성의 평가로서는, 이하의 기준에 따라, 눈으로 보아 판단하였다.
- [0356] ○... 문제 없이 매끄러운 표면의 전극을 제작할 수 있었다.
- [0357] △... 전극은 제작할 수 있었지만, 표면이 거칠었다.
- [0358] ×... 전극은 제작할 수 있었지만, 일부 갈라졌다.

표 1

		실험예											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
폴리머의 단량체 조성	1,2-디플루오로에틸렌	100	86.1	53.3	24.2	16.5	8.5	4.2	39.2	94.9	96.5	16.3	95.5
	VdF	-	13.9	46.7	75.8	83.5	-	-	-	-	-	-	-
	TFE	-	-	-	-	-	14.5	57.6	-	-	-	-	-
	HFP	-	-	-	-	-	-	-	0.8	5.1	-	-	-
	1,2,3,4-F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.5	83.7	-
	PMVE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.5
증량 평균 분자량		550000	1310000	1660000	670000	760000	720000	980000	174000	72000	131000	59000	115000
슬러리 안정성		104	102	102	104	104	118	116	116	119	110	113	118
도공성		○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	△

[0359]

산업상 이용가능성

[0360]

본 개시의 이차 전지용 조성물은, 1,2-디플루오로에틸렌에서 유래되는 구조를 갖는 폴리머가 다양한 유기 용매에 대한 우수한 용해성을 갖는다는 이점을 살린, 이차 전지의 전극 형성 등에 적합하게 사용할 수 있다.