



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0009533  
(43) 공개일자 2025년01월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/42 (2014.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 10/0562 (2010.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 10/4235 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7041627
- (22) 출원일자(국제) 2023년06월16일  
심사청구일자 2024년12월16일
- (85) 번역문제출일자 2024년12월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/022442
- (87) 국제공개번호 WO 2023/243721  
국제공개일자 2023년12월21일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2022-098323 2022년06월17일 일본(JP)

- (71) 출원인  
도요타 지도샤 (주)  
일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지  
다이징 교오교 가부시키키가이사  
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메  
13방 1코 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
- (72) 발명자  
노모토 가즈시게  
일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지 도요타  
지도샤 (주) 나이  
니시무라 히데아키  
일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지 도요타  
지도샤 (주) 나이  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 이차 전지

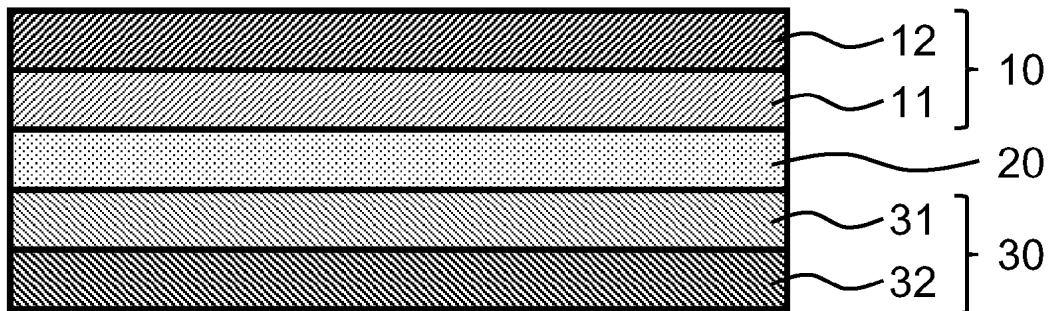
(57) 요약

황화물 고체 전해질을 포함하는 전해질층을 구비하는 이차 전지에 있어서, 전해질층의 내전압성과 이온 전도성을 양립시킨다.

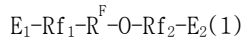
본 개시의 이차 전지는, 정극, 전해질층 및 부극을 갖고, 상기 전해질층이, 황화물 고체 전해질과, 하기 식 (1) (뒷면에 계속)

대표도 - 도1

100



에 나타내는 퍼플루오로폴리에테르를 포함한다.



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

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

$R^F$  는, 2 개의 플루오로폴리에테르기이다.]

(52) CPC특허분류

*H01M 10/0562* (2013.01)

*Y02E 60/10* (2020.08)

(72) 발명자

**미즈노 후미노리**

일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지 도요타  
지도샤 (주) 나이

**히라가 겐타로**

일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 1  
3방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이깁  
고오교 가부시키키가이샤 나이

**야마다 다카야**

일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 1  
3방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이깁  
고오교 가부시키키가이샤 나이

**스기야마 아키나리**

일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 1  
3방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이깁  
고오교 가부시키키가이샤 나이

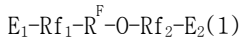
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

이차 전지로서, 정극, 전해질층 및 부극을 갖고,

상기 전해질층이, 황화물 고체 전해질과, 하기 식 (1) 에 나타내는 퍼플루오로폴리에테르를 포함하는, 이차 전지.



[식 (1) 중, Rf<sub>1</sub> 및 Rf<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 1 개 또는 그 이상의 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 C1-16 의 2 개의 알킬렌기이고,

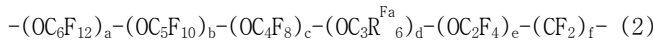
E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 불소기, 수소기, 수산기, 알데히드기, 카르복실산기, C1-10 의 알킬에스테르기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미드기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개의 기이고,

R<sup>F</sup> 는, 2 개의 플루오로폴리에테르기이다.]

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 R<sup>F</sup> 는, 식 (2) :



[식 (2) 중, R<sup>Fa</sup> 는, 각 출현에 있어서 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 염소 원자이고,

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

a, b, c, d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,

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

단, 모든 R<sup>Fa</sup> 가 수소 원자 또는 염소 원자인 경우, a, b, c, e 및 f 중 적어도 하나는 1 이상이다.]

로 나타내는 기인, 이차 전지.

**청구항 3**

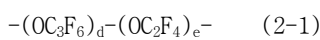
제 2 항에 있어서,

상기 R<sup>Fa</sup> 는 불소 원자인, 이차 전지.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서,

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



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

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

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

e 및 f 는, 각각 독립적으로 1 ~ 200 의 정수이고,

c, d, e 및 f 의 합은, 10 ~ 200 의 정수이고,

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

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

[식 (2-3) 중, R<sup>6</sup> 은, OCF<sub>2</sub> 또는 OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 이고 ;

R<sup>7</sup> 은, OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, OC<sub>3</sub>F<sub>6</sub>, OC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, OC<sub>5</sub>F<sub>10</sub> 및 OC<sub>6</sub>F<sub>12</sub> 에서 선택되는 기이거나, 혹은, 이들 기에서 선택되는 2 개 또는 3 개의 기의 조합이고,

g 는, 2 ~ 100 의 정수이다.]

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

[식 (2-4) 중, e 는 1 이상 200 이하의 정수이고,

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

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

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

[식 (2-5) 중, f 는, 1 이상 200 이하의 정수이고,

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

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

로 나타내는 기인, 이차 전지.

### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 R<sup>F</sup> 는, 하기 식 (2-6) :

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

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

a, b, c, d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,

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

로 나타내는 기인, 이차 전지.

### 청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 R<sup>F</sup> 는, 하기 식 (2-7) :

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

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

d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,

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

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 E<sub>1</sub>-Rf<sub>1</sub> 및 상기 E<sub>2</sub>-Rf<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, -CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, 및 -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 으로 이루어지는 군에서 선택되는 기인, 이차 전지.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 전해질층이, 상기 퍼플루오로폴리에테르를 1 체적% 이상 25 체적% 이하 포함하는, 이차 전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본원은 이차 전지를 개시한다.

**배경 기술**

[0002] 특허문헌 1 에는, 전해질층을 갖는 이차 전지로서, 당해 전해질층이 고체 전해질 재료와 절연 재료를 포함하는 것이 개시되어 있다. 특허문헌 2 에는, 비수 전해액의 첨가 성분으로서의 퍼플루오로폴리에테르가 개시되어 있다. 특허문헌 3 에는, 이온 전도성 폴리머로서의 퍼플루오로폴리에테르가 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2012-094437호  
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2018-200866호  
(특허문헌 0003) 일본 공표특허공보 2019-524977호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 이차 전지의 전해질층에는 높은 절연성 (내전압성) 이 요구된다. 한편으로, 전해질층의 내전압성을 높이기 위해서 전해질층에 절연 재료를 포함시키면, 전해질층의 이온 전도성이 저하되고, 전지로서의 저항이 증가하는 경우가 있다. 본 발명자의 새로운 지견에 의하면, 이와 같은 문제는, 전해질층이 황화물 고체 전해질을 포함하는 경우에 발생하기 쉽다. 즉, 황화물 고체 전해질을 포함하는 전해질층은, 내전압성과 이온 전도성의 양립에 관해서 개선의 여지가 있다.

**과제의 해결 수단**

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

[0006] <양태 1>

[0007] 이차 전지로서, 정극, 전해질층 및 부극을 갖고,

[0008] 상기 전해질층이, 황화물 고체 전해질과, 하기 식 (1) 에 나타내는 퍼플루오로폴리에테르를 포함하는, 이차 전지.

- [0009]  $E_1-Rf_1-R^F-O-Rf_2-E_2(1)$
- [0010] [식 (1) 중,  $Rf_1$  및  $Rf_2$  는, 각각 독립적으로, 1 개 또는 그 이상의 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 C1-16 의 2 개의 알킬렌기이고,
- [0011]  $E_1$  및  $E_2$  는, 각각 독립적으로, 불소기, 수소기, 수산기, 알데히드기, 카르복실산기, C1-10 의 알킬에스테르기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미드기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개의 기이고,
- [0012]  $R^F$  는, 2 개의 플루오로폴리에테르기이다.]
- [0013] <양태 2>
- [0014] 상기  $R^F$  는, 식 (2) :
- [0015]  $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3R^{Fa})_d-(OC_2F_4)_e-(CF_2)_f-$  (2)
- [0016] [식 (2) 중,  $R^{Fa}$  는, 각 출현에 있어서 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 염소 원자이고,
- [0017] a, b, c, d, e 및 f 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 200 의 정수이고,
- [0018] a, b, c, d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,
- [0019] a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이며,
- [0020] 단, 모든  $R^{Fa}$  가 수소 원자 또는 염소 원자인 경우, a, b, c, e 및 f 중 적어도 하나는 1 이상이다.]
- [0021] 로 나타내는 기인, 양태 1 의 이차 전지.
- [0022] <양태 3>
- [0023] 상기  $R^{Fa}$  는 불소 원자인, 양태 2 의 이차 전지.
- [0024] <양태 4>
- [0025] 상기  $R^F$  는, 각 출현에 있어서 각각 독립적으로, 하기 식 (2-1), (2-2), (2-3), (2-4) 또는 (2-5) :
- [0026]  $-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-$  (2-1)
- [0027] [식 (2-1) 중, d 는 1 ~ 200 의 정수이고, e 는 0 또는 1 이다.],
- [0028]  $-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$  (2-2)
- [0029] [식 (2-2) 중, c 및 d 는, 각각 독립적으로 0 ~ 30 의 정수이고,
- [0030] e 및 f 는, 각각 독립적으로 1 ~ 200 의 정수이고,
- [0031] c, d, e 및 f 의 합은, 10 ~ 200 의 정수이고,
- [0032] 첨자 c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는, 식 중에 있어서 임의이다.],
- [0033]  $-(R^6-R^7)_g-$  (2-3)
- [0034] [식 (2-3) 중,  $R^6$  은,  $OCF_2$  또는  $OC_2F_4$  이고 ;
- [0035]  $R^7$  은,  $OC_2F_4$ ,  $OC_3F_6$ ,  $OC_4F_8$ ,  $OC_5F_{10}$  및  $OC_6F_{12}$  에서 선택되는 기이거나, 혹은, 이들 기에서 선택되는 2 개 또는 3 개의 기의 조합이고,
- [0036] g 는, 2 ~ 100 의 정수이다.],

- [0037]  $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$  (2-4)
- [0038] [식 (2-4) 중, e 는, 1 이상 200 이하의 정수이고,
- [0039] a, b, c, d 및 f 는, 각각 독립적으로 0 이상 200 이하의 정수이고,
- [0040] a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]
- [0041]  $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$  (2-5)
- [0042] [식 (2-5) 중, f 는, 1 이상 200 이하의 정수이고,
- [0043] a, b, c, d 및 e 는, 각각 독립적으로 0 이상 200 이하의 정수이고,
- [0044] a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]
- [0045] 로 나타내는 기인, 양태 3 의 이차 전지.
- [0046] <양태 5>
- [0047] 상기 R<sup>F</sup> 는, 하기 식 (2-6) :
- [0048]  $-(OCF_2CF_2CF_2)_a-(OCF(CF_3)CF_2)_b-(OCF_2CF(CF_3))_c-(OCF_2CF_2)_d-(OCF(CF_3))_e-(OCF_2)_f-$  (2-6)
- [0049] [식 (2-6) 중, a, b, c, d, e 및 f 는, 각각 독립적으로 0 ~ 200 의 정수이고,
- [0050] a, b, c, d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,
- [0051] a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]
- [0052] 으로 나타내는 기인, 양태 4 의 이차 전지.
- [0053] <양태 6>
- [0054] 상기 R<sup>F</sup> 는, 하기 식 (2-7) :
- [0055]  $-(OCF_2CF_2)_d-(OCF(CF_3))_e-(OCF_2)_f-$  (2-7)
- [0056] [식 (2-7) 중, d, e 및 f 는, 각각 독립적으로 0 ~ 200 의 정수이고,
- [0057] d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,
- [0058] d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]
- [0059] 로 나타내는 기인, 양태 4 의 이차 전지.
- [0060] <양태 7>
- [0061] 상기 E<sub>1</sub>-Rf<sub>1</sub> 및 상기 E<sub>2</sub>-Rf<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, -CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, 및 -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 으로 이루어지는 군에서 선택되는 기인, 양태 1 ~ 6 중 어느 하나의 이차 전지.
- [0062] <양태 8>
- [0063] 상기 전해질층이, 상기 퍼플루오로폴리에테르를 1 체적% 이상 25 체적% 이하 포함하는, 양태 1 ~ 7 중 어느 하나의 이차 전지.

### 발명의 효과

- [0064] 본 개시의 전해질층에 있어서는, 높은 내전압성과 높은 이온 전도도가 양립되기 쉽다. 이와 같은 전해질층을 구비하는 이차 전지는, 예를 들어, 낮은 저항을 갖는 것이 되기 쉽다.

### 도면의 간단한 설명

- [0065] 도 1 은, 이차 전지의 구성의 일례를 개략적으로 나타내고 있다.

도 2 는, 전해질층의 내전압성의 평가 결과의 일례를 나타내고 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0066]

1. 이차 전지

[0067]

이하, 본 개시의 기술의 실시형태에 대해 설명하지만, 본 개시의 기술은 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 도 1 에 나타내는 바와 같이, 일 실시형태에 관련된 이차 전지 (100) 는, 정극 (10), 전해질층 (20) 및 부극 (30) 을 갖는다. 여기서 전해질층 (20) 은, 황화물 고체 전해질과, 하기 식 (1) 에 나타내는 퍼플루오로폴리에테르를 포함한다.

[0068]

1.1 정극

[0069]

정극 (10) 은, 이차 전지의 정극으로서 적절히 기능할 수 있는 것이면 되고, 그 구성은 특별히 한정되는 것은 아니다. 도 1 에 나타내는 바와 같이, 정극 (10) 은, 정극 활물질층 (11) 과 정극 집전체 (12) 를 구비하는 것이어도 된다.

[0070]

1.1.1 정극 활물질층

[0071]

정극 활물질층 (11) 은, 적어도 정극 활물질을 포함하고, 추가로 임의로 전해질, 도전 보조제 및 바인더 등을 포함하고 있어도 된다. 정극 활물질층 (11) 은 그 밖에 각종 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 분산제나 후술하는 퍼플루오로폴리에테르 등을 포함하고 있어도 된다. 정극 활물질층 (11) 에 있어서의 각 성분의 함유량은, 목적으로 하는 전지 성능에 따라서 적절히 결정되면 된다. 예를 들어, 정극 활물질층 (11) 전체 (고형분 전체) 를 100 질량% 로 하여, 정극 활물질의 함유량이 40 질량% 이상, 50 질량% 이상, 60 질량% 이상 또는 70 질량% 이상이어도 되고, 100 질량% 이하 또는 90 질량% 이하이어도 된다. 정극 활물질층 (11) 의 형상은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, 대략 평면을 갖는 시트 형상의 정극 활물질층 이어도 된다. 정극 활물질층 (11) 의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, 0.1  $\mu\text{m}$  이상, 1  $\mu\text{m}$  이상 또는 10  $\mu\text{m}$  이상이어도 되고, 2 mm 이하, 1 mm 이하 또는 500  $\mu\text{m}$  이하이어도 된다.

[0072]

정극 활물질로는, 이차 전지의 정극 활물질로서 공지된 것을 사용하면 된다. 공지된 활물질 중, 소정의 캐리어 이온 (예를 들어, 리튬 이온) 을 흡장 방출하는 전위 (충방전 전위) 가 상대적으로 귀 (貴) 인 물질을 정극 활물질로 하고, 상대적으로 비 (卑) 인 물질을 후술하는 부극 활물질로서 사용할 수 있다. 정극 활물질은, 예를 들어, 각종 리튬 함유 화합물, 단체 (單體) 황 및 황 화합물 등에서 선택되는 적어도 1 종 이어도 된다. 정극 활물질로서의 리튬 함유 화합물은, 코발트산리튬, 니켈산리튬,  $\text{Li}_{1\pm a}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{2\pm \delta}$ , 망간산리튬, 스피넬계 리튬 화합물 ( $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$  (M 은 Al, Mg, Co, Fe, Ni 및 Zn 에서 선택되는 1 종 이상) 로 나타내는 조성의 이중 원소 치환 Li-Mn 스피넬 등), 티탄산리튬, 인산 금속 리튬 ( $\text{LiMPO}_4$  등, M 은 Fe, Mn, Co 및 Ni 에서 선택되는 1 종 이상) 등의 각종 리튬 함유 산화물이어도 된다. 특히, 정극 활물질이 구성 원소로서, 적어도, Li 와, Ni, Co 및 Mn 중 적어도 1 개와, 0 를 포함하는 리튬 함유 산화물을 포함하는 경우에, 한층 높은 효과를 기대할 수 있다. 정극 활물질은 1 종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 조합되어 사용되어도 된다.

[0073]

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

[0074]

정극 활물질의 표면에는, 이온 전도성 산화물을 함유하는 보호층이 형성되어 있어도 된다. 이로써, 정극 활물질과 황화물 (예를 들어, 후술하는 황화물 고체 전해질) 의 반응 등이 억제되기 쉬워진다. 이온 전도성 산화물로는, 예를 들어,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  등을 들 수 있다. 이온 전도성 산화물은, P 나 B 등의 도프 원소에 의해 일부의 원소가 치환된 것이어도 된다. 정극 활물질의 표면에 대한 보호층의 피복률 (면적률) 은, 예를 들어, 70 % 이상이어도 되고, 80 % 이상이어도 되고, 90 % 이상이어도 된다. 보호층의 두께는, 예

를 들어, 0.1 nm 이상 또는 1 nm 이상이어도 되고, 100 nm 이하 또는 20 nm 이하여도 된다.

[0075] 정극 활물질층 (11) 에 포함될 수 있는 전해질은, 고체 전해질이어도 되고, 액체 전해질 (전해액) 이어도 되며, 이것들의 조합이어도 된다. 특히, 정극 활물질층 (11) 이 전해질로서 적어도 고체 전해질을 포함하는 경우에, 한층 높은 효과가 얻어지기 쉽다.

[0076] 고체 전해질은, 이차 전지의 고체 전해질로서 공지된 것을 사용하면 된다. 고체 전해질은 무기 고체 전해질 이어도 되고, 유기 폴리머 전해질이어도 된다. 특히, 무기 고체 전해질은, 유기 폴리머 전해질과 비교하여 이온 전도도가 높다. 또한, 유기 폴리머 전해질과 비교하여 내열성이 우수하다. 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, 란타지르콘산리튬, LiPON,  $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ , Li-SiO 계 유리, Li-Al-S-O 계 유리 등의 산화물 고체 전해질 ;  $Li_2S-P_2S_5$ ,  $Li_2S-SiS_2$ ,  $LiI-Li_2S-SiS_2$ ,  $LiI-Si_2S-P_2S_5$ ,  $Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr$ ,  $LiI-Li_2S-P_2S_5$ ,  $LiI-Li_2S-P_2O_5$ ,  $LiI-Li_3PO_4-P_2S_5$ ,  $Li_2S-P_2S_5-GeS_2$  등의 황화물 고체 전해질을 예시할 수 있다. 특히, 황화물 고체 전해질, 그 중에서도 구성 원소로서 적어도 Li, S 및 P 를 포함하는 황화물 고체 전해질의 성능이 높다. 고체 전해질은, 비정질이어도 되고, 결정이어도 된다. 고체 전해질은 예를 들면 입자상이어도 된다. 고체 전해질은 1 종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 조합되어 사용되어도 된다.

[0077] 전해액은, 소정의 캐리어 이온 (예를 들어, 리튬 이온) 을 포함할 수 있다. 전해액은, 예를 들어, 비수계 전해액이어도 된다. 전해액의 조성은 이차 전지의 전해액의 조성으로서 공지된 것과 동일하게 하면 된다. 예를 들어, 전해액으로서, 카보네이트계 용매에 리튬염을 소정 농도로 용해시킨 것을 사용할 수 있다. 카보네이트계 용매로는, 예를 들어, 플루오로에틸렌카보네이트 (FEC), 에틸렌카보네이트 (EC), 디메틸카보네이트 (DMC) 등을 들 수 있다. 리튬염으로는, 예를 들어,  $LiPF_6$  등을 들 수 있다.

[0078] 정극 활물질층 (11) 에 포함될 수 있는 도전 보조제로는, 예를 들어, 기상법 탄소 섬유 (VGCF) 나 아세틸렌 블랙 (AB) 이나 케첸 블랙 (KB) 이나 카본 나노 튜브 (CNT) 나 카본 나노파이버 (CNF) 등의 탄소 재료 ; 니켈, 알루미늄, 스테인리스강 등의 금속 재료를 들 수 있다. 도전 보조제는, 예를 들어, 입자상 또는 섬유상이어도 되고, 그 크기는 특별히 한정되는 것은 아니다. 도전 보조제는 1 종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 조합되어 사용되어도 된다.

[0079] 정극 활물질층 (11) 에 포함될 수 있는 바인더로는, 예를 들어, 부타디엔 고무 (BR) 계 바인더, 부틸렌 고무 (IIR) 계 바인더, 아크릴레이트부타디엔 고무 (ABR) 계 바인더, 스티렌부타디엔 고무 (SBR) 계 바인더, 폴리불화비닐리덴 (PVdF) 계 바인더, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 계 바인더, 폴리이미드 (PI) 계 바인더 등을 들 수 있다. 바인더는 1 종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 조합되어 사용되어도 된다.

[0080] 1.1.2 정극 집전체

[0081] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 정극 (10) 은, 상기의 정극 활물질층 (11) 과 접촉하는 정극 집전체 (12) 를 구비하고 있어도 된다. 정극 집전체 (12) 는, 전지의 정극 집전체로서 일반적인 것을 모두 채용 가능하다. 또, 정극 집전체 (12) 는, 박상, 판상, 메시상, 편칭 메탈상, 및 발포체 등이어도 된다. 정극 집전체 (12) 는, 금속박 또는 금속 메시에 의해 구성되어 있어도 된다. 특히, 금속박이 취급성 등이 우수하다. 정극 집전체 (12) 는, 복수 장의 박으로 이루어져 있어도 된다. 정극 집전체 (12) 를 구성하는 금속으로는, Cu, Ni, Cr, Au, Pt, Ag, Al, Fe, Ti, Zn, Co, 스테인리스강 등을 들 수 있다. 특히, 산화 내성을 확보하는 관점 등에서, 정극 집전체 (12) 가 Al 을 포함하는 것이어도 된다. 정극 집전체 (12) 는, 그 표면에, 저항을 조정하는 것 등을 목적으로 하여, 어떠한 코트층을 가지고 있어도 된다. 또, 정극 집전체 (12) 는, 금속박이나 기체에 상기 금속이 도금 또는 증착된 것이어도 된다. 또한, 정극 집전체 (12) 가 복수 장의 금속박으로 이루어지는 경우, 당해 복수 장의 금속박 사이에 어떠한 층을 가지고 있어도 된다. 정극 집전체 (12) 의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 0.1  $\mu m$  이상 또는 1  $\mu m$  이상이어도 되고, 1 mm 이하 또는 100  $\mu m$  이하여도 된다.

[0082] 1.2 전해질층

[0083] 전해질층 (20) 은, 정극 (10) 과 부극 (30) 사이에 배치되고, 세퍼레이터로서 기능할 수 있다. 전해질층 (20) 은, 적어도 황화물 고체 전해질과 소정의 퍼플루오로폴리에테르를 포함하고, 추가로 임의로 바인더 등을 포함하고 있어도 된다. 전해질층 (20) 은, 분산제 등의 그 밖의 성분을 포함하고 있어도 된다. 전해질층 (20) 에 있어서의 각 성분의 함유량은 특별히 한정되지 않고, 목적으로 하는 전지 성능에 따라서 적절히 결정되면 된다. 예를 들어, 전해질층 (20) 전체를 100 체적% 로 하여, 황화물 고체 전해질과 소정의 퍼플루

오로폴리에테르와 임의로 바인더가 합계로 85 체적% 이상, 90 체적% 이상 또는 95 체적% 이상 포함되어 있어도 되고, 잔부는 공극이어도 되고 그 밖의 성분이어도 된다. 전해질층 (20) 의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 0.1 μm 이상 또는 1 μm 이상이어도 되고, 2 mm 이하 또는 1 mm 이하여도 된다.

[0084] 1.2.1 황화물 고체 전해질

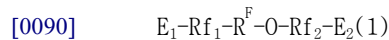
[0085] 전해질층 (20) 에 포함되는 황화물 고체 전해질로는, 상기 서술한 정극 활물질층 (11) 에 포함될 수 있는 황화물 고체 전해질로서 예시된 것 중에서 적절히 선택되면 된다. 그 중에서도 구성 원소로서 적어도 Li, S 및 P 를 포함하는 황화물 고체 전해질의 성능이 높다. 황화물 고체 전해질은, 비정질이어도 되고, 결정이어도 된다. 황화물 고체 전해질은, 예를 들면 입자상이어도 된다. 황화물 고체 전해질은 1 종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 조합되어 사용되어도 된다. 전해질층 (20) 은, 황화물 고체 전해질과 함께, 그 밖의 전해질을 포함하고 있어도 된다.

[0086] 1.2.2 퍼플루오로폴리에테르 (PFPE)

[0087] 전해질층 (20) 에는, 하기 식 (1) 에 나타내는 퍼플루오로폴리에테르 (PFPE) 가 포함된다. 본 발명자의 새로운 지견에 의하면, 전해질층에 포함되는 황화물 고체 전해질은 높은 화학 반응성을 갖기 때문에, 다른 재료와 반응하여 변질·열화되는 경우가 있고, 이 경우, 전해질층의 이온 전도도가 저하되기 쉽다. 예를 들어, 전해질층의 절연성을 높이기 위해서, 전해질층에 절연 재료를 포함시킨 경우, 황화물 고체 전해질과 절연 재료가 반응하여, 전해질층의 이온 전도도가 저하되는 경우가 있다. 이에 대하여, 전해질층 (20) 에 포함되는 PFPE 는, 높은 절연성을 가짐과 함께, 황화물 고체 전해질과의 반응성이 낮다. 즉, 전해질층 (20) 에 황화물 고체 전해질과 함께 소정의 PFPE 를 포함시킨 경우, 황화물 고체 전해질의 열화를 억제하면서, 전해질층의 내전압성을 향상시킬 수 있어, 결과적으로 전해질층 (20) 에 있어서 내전압성과 이온 전도성이 양립되기 쉽다.

[0088] 또한 본 발명자의 새로운 지견에 의하면, PFPE 는 에테르 결합을 갖기 때문에, 황화물 고체 전해질 등의 각종 전지 재료의 표면에 대한 친화성이 높은 것으로 생각되며, 예를 들어, 황화물 고체 전해질 재료 사이의 공극에 적절히 존재할 수 있는 것으로 생각된다. 이로써, 전해질층의 내전압성이 한층 높아지기 쉽다.

[0089] 퍼플루오로폴리에테르는, 하기 식 (1) 로 나타내는 것이다.



[0091] [식 (1) 중, Rf<sub>1</sub> 및 Rf<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 1 개 또는 그 이상의 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 C1-16 의 2 개의 알킬렌기이고,

[0092] E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 불소기, 수소기, 수산기, 알데히드기, 카르복실산기, C1-10 의 알킬에스테르기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미드기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개의 기이고,

[0093] R<sup>F</sup> 는, 2 개의 플루오로폴리에테르기이다.]

[0094] 상기 식 (1) 에 있어서, Rf<sub>1</sub> 및 Rf<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 1 개 또는 그 이상의 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 C1-16 의 2 개의 알킬렌기이다.

[0095] 일 양태에 있어서, 상기 1 개 또는 그 이상의 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 C1-16 의 2 개의 알킬렌기에 있어서의 「C1-16 의 2 개의 알킬렌기」는, 직사슬이어도 분지 사슬이어도 되고, 바람직하게는 직사슬 또는 분지 사슬의 C1-6 알킬알킬렌기, 특히 C1-3 알킬렌기여도 되며, 보다 바람직하게는 직사슬의 C1-6 알킬렌기, 특히 C1-3 알킬렌기여도 된다.

[0096] 일 양태에 있어서, 상기 1 개 또는 그 이상의 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 C1-16 의 2 개의 알킬렌기에 있어서의 「C1-16 의 2 개의 알킬렌」은, 직사슬이어도 분지 사슬이어도 되고, 바람직하게는 직사슬 또는 분지 사슬의 C1-6 플루오로알킬렌기, 특히 C1-3 플루오로알킬렌기이고, 구체적으로는 -CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 및 -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 여도 되며, 또한, 보다 바람직하게는 직사슬의 C1-6 퍼플루오로알킬렌기, 특히 C1-3 퍼플루오로알킬렌기이고, 구체적으로는, -CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, 및 -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- 로 이루어지는 군에서 선택되는 기여도 된다.

[0097] 상기 식 (1) 에 있어서, E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 불소기, 수소기, 수산기, 알데히드기, 카르복실산기,

C1-10 의 알킬에스테르기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미드기, 1 개 이상의 치환기를 가져도 되는 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개의 기이다.

[0098] 상기의 PFPE 는 황화물 고체 전해질에 대한 반응성이 낮다. 그 때문에, PFPE 와 황화물 고체 전해질이 접촉한 경우라도, 황화물 고체 전해질의 변질이나 열화에 의한 이온 전도성의 저하가 발생하기 어렵다. 특히, 전해질층이, 말단기로서의 비극성기를 갖는 PFPE 를 포함하는 경우에, PFPE 와 황화물 고체 전해질의 반응이 한층 억제되어, 더욱 높은 효과를 기대할 수 있다. 이 점에서, 상기 E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub> 는 각각 독립적으로, 바람직하게는 불소기이다. 일 양태에 있어서, E<sub>1</sub>-Rf<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub>-Rf<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, -CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, 및 -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 으로 이루어지는 군에서 선택되는 기여도 된다.

[0099] 상기 식 (1) 에 있어서, R<sup>F</sup> 는, 각 출현에 있어서 각각 독립적으로, 2 개의 플루오로폴리에테르기이다.

[0100] R<sup>F</sup> 는, 바람직하게는 식 (2) :



[0102] [식 (2) 중, R<sup>Fa</sup> 는, 각 출현에 있어서 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 염소 원자이고,

[0103] a, b, c, d, e 및 f 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 200 의 정수이고,

[0104] a, b, c, d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,

[0105] a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이며,

[0106] 단, 모든 R<sup>Fa</sup> 가 수소 원자 또는 염소 원자인 경우, a, b, c, e 및 f 중 적어도 하나는 1 이상이다.]

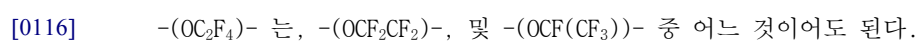
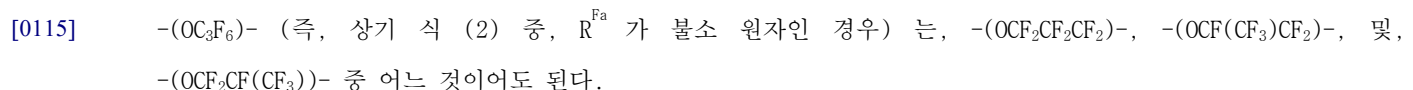
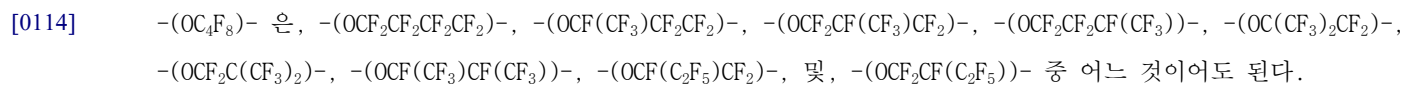
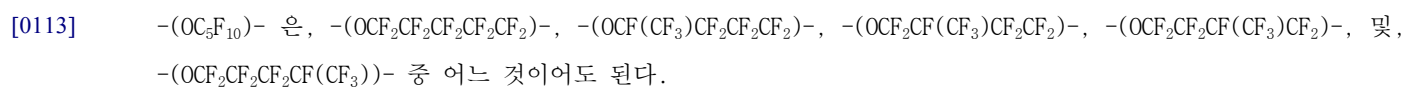
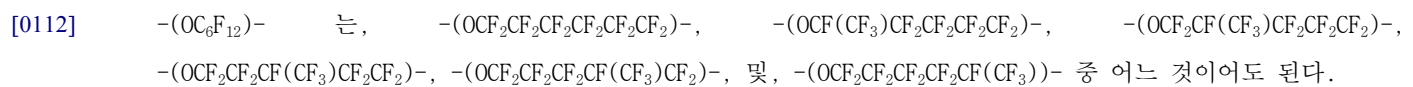
[0107] 로 나타내는 기이다.

[0108] R<sup>Fa</sup> 는, 바람직하게는 수소 원자 또는 불소 원자이고, 보다 바람직하게는 불소 원자이다.

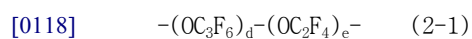
[0109] a, b, c, d, e 및 f 는, 바람직하게는 각각 독립적으로 0 ~ 100 의 정수여도 된다.

[0110] a, b, c, d, e 및 f 의 합은, 바람직하게는 5 이상이고, 보다 바람직하게는 10 이상이고, 예를 들어 15 이상 또는 20 이상이어도 된다. a, b, c, d, e 및 f 의 합은, 바람직하게는 200 이하, 보다 바람직하게는 100 이하, 더욱 바람직하게는 60 이하이고, 예를 들어 50 이하 또는 30 이하여도 된다.

[0111] 이들 반복 단위는 직사슬형이어도, 분지 사슬형이어도 된다. 예를 들어,



[0117] 일 양태에 있어서, R<sup>F</sup> 는, 각 출현에 있어서 각각 독립적으로, 하기 식 (2-1) ~ (2-5) 중 어느 것으로 나타내는 기여도 된다.



- [0119] [식 (2-1) 중, d 는 1 ~ 200 의 정수이고, e 는 0 또는 1 이다.]
- [0120]  $-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$  (2-2)
- [0121] [식 (2-2) 중, c 및 d 는, 각각 독립적으로 0 이상 30 이하의 정수이고,
- [0122] e 및 f 는, 각각 독립적으로 1 이상 200 이하의 정수이고,
- [0123] c, d, e 및 f 의 합은 2 이상이고,
- [0124] 첨자 c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는, 식 중에 있어서 임의이다.],
- [0125]  $-(R^6-R^7)_g-$  (2-3)
- [0126] [식 (2-3) 중, R<sup>6</sup> 은, OCF<sub>2</sub> 또는 OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 이고,
- [0127] R<sup>7</sup> 은, OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, OC<sub>3</sub>F<sub>6</sub>, OC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, OC<sub>5</sub>F<sub>10</sub> 및 OC<sub>6</sub>F<sub>12</sub> 에서 선택되는 기이거나, 혹은, 이들 기에서 선택되는 2 개 또는 3 개의 기의 조합이고,
- [0128] g 는 2 ~ 100 의 정수이다.] ;
- [0129]  $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$  (2-4)
- [0130] [식 (2-4) 중, e 는 1 이상 200 이하의 정수이고,
- [0131] a, b, c, d 및 f 는, 각각 독립적으로 0 이상 200 이하의 정수이고,
- [0132] a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]
- [0133]  $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$  (2-5)
- [0134] [식 (2-5) 중, f 는, 1 이상 200 이하의 정수이고,
- [0135] a, b, c, d 및 e 는, 각각 독립적으로 0 이상 200 이하의 정수이고,
- [0136] a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]
- [0137] 상기 식 (2-1) 에 있어서, d 는, 바람직하게는 5 ~ 200, 보다 바람직하게는 10 ~ 100, 더욱 바람직하게는 15 ~ 50, 예를 들어 25 ~ 35 의 정수이다. 상기 식 (2-1) 은, 바람직하게는  $-(OCF_2CF_2CF_2)_d-$ , 또는,  $-(OCF(CF_3)CF_2)_d-$  로 나타내는 기이고, 보다 바람직하게는  $-(OCF_2CF_2CF_2)_d-$  로 나타내는 기이다. 일 양태에 있어서, e 는 0 이다. 다른 양태에 있어서, e 는 1 이다.
- [0138] 상기 식 (2-2) 에 있어서, e 및 f 는, 각각 독립적으로, 바람직하게는 5 ~ 200, 보다 바람직하게는 10 ~ 200 의 정수이다. 또, c, d, e 및 f 의 합은, 바람직하게는 5 이상이고, 보다 바람직하게는 10 이상이고, 예를 들어 15 이상 또는 20 이상이어도 된다. 일 양태에 있어서, 상기 식 (2-2) 는, 바람직하게는  $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_c-(OCF_2CF_2CF_2)_d-(OCF_2CF_2)_e-(OCF_2)_f-$  로 나타내는 기이다. 다른 양태에 있어서, 식 (2-2) 는,  $-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$  로 나타내는 기여도 된다.
- [0139] 상기 식 (2-3) 에 있어서, R<sup>6</sup> 은, 바람직하게는 OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 이다. 상기 (2-3) 에 있어서, R<sup>7</sup> 은, 바람직하게는 OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, OC<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 및 OC<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 에서 선택되는 기이거나, 혹은 이들 기에서 선택되는 2 또는 3 개의 기의 조합이고, 보다 바람직하게는 OC<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 및 OC<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 에서 선택되는 기이다. OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, OC<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 및 OC<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 에서 선택되는 2 또는 3 개의 기의 조합으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어  $-OC_2F_4OC_3F_6-$ ,  $-OC_2F_4OC_4F_8-$ ,  $-OC_3F_6OC_2F_4-$ ,  $-OC_3F_6OC_3F_6-$ ,  $-OC_3F_6OC_4F_8-$ ,  $-OC_4F_8OC_4F_8-$ ,  $-OC_4F_8OC_3F_6-$ ,  $-OC_4F_8OC_2F_4-$ ,  $-OC_2F_4OC_2F_4OC_3F_6-$ ,  $-OC_2F_4OC_2F_4OC_4F_8-$ ,  $-OC_2F_4OC_3F_6OC_2F_4-$ ,  $-OC_2F_4OC_3F_6OC_3F_6-$ ,  $-OC_2F_4OC_4F_8OC_2F_4-$ ,  $-OC_3F_6OC_2F_4OC_2F_4-$ ,  $-OC_3F_6OC_2F_4OC_3F_6-$ ,  $-OC_3F_6OC_3F_6OC_2F_4-$ , 및  $-OC_4F_8OC_2F_4OC_2F_4-$  등을 들 수 있다. 상기 식 (2-3) 에 있어서, g 는, 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 5 이상의 정수이다. 상기 g 는, 바람직하게는 50 이하의 정수이다. 상기 식 (2-3) 에 있어서, OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, OC<sub>3</sub>F<sub>6</sub>, OC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>,

OC<sub>5</sub>F<sub>10</sub>, 및 OC<sub>6</sub>F<sub>12</sub> 는, 직사슬 또는 분지 사슬 중 어느 것이어도 되고, 바람직하게는 직사슬이다. 이 양태에 있어서, 상기 식 (2-3) 은, 바람직하게는 -(OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-OC<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)<sub>g</sub><sup>-</sup>, 또는 -(OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-OC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>)<sub>g</sub><sup>-</sup> 이다.

[0140] 상기 식 (2-4) 에 있어서, e 는, 바람직하게는 1 이상 100 이하, 보다 바람직하게는 5 이상 100 이하의 정수이다. a, b, c, d, e 및 f 의 합은, 바람직하게는 5 이상이고, 보다 바람직하게는 10 이상, 예를 들어 10 이상 100 이하이다.

[0141] 상기 식 (2-5) 에 있어서, f 는, 바람직하게는 1 이상 100 이하, 보다 바람직하게는 5 이상 100 이하의 정수이다. a, b, c, d, e 및 f 의 합은, 바람직하게는 5 이상이고, 보다 바람직하게는 10 이상, 예를 들어 10 이상 100 이하이다.

[0142] 일 양태에 있어서, 상기 R<sup>F</sup> 는, 상기 식 (2-1) 로 나타내는 기이다.

[0143] 일 양태에 있어서, 상기 R<sup>F</sup> 는, 상기 식 (2-2) 로 나타내는 기이다.

[0144] 일 양태에 있어서, 상기 R<sup>F</sup> 는, 상기 식 (2-3) 으로 나타내는 기이다.

[0145] 일 양태에 있어서, 상기 R<sup>F</sup> 는, 상기 식 (2-4) 로 나타내는 기이다.

[0146] 일 양태에 있어서, 상기 R<sup>F</sup> 는, 상기 식 (2-5) 로 나타내는 기이다.

[0147] R<sup>F</sup> 에 있어서, f 에 대한 e 의 비 (이하, 「e/f 비」 라고 한다) 는, 0.5 ~ 4 여도 되고, 바람직하게는 0.6 ~ 3 이고, 보다 바람직하게는 0.7 ~ 2 이고, 보다 더 바람직하게는 0.8 ~ 1.4 이다. e/f 비를 4 이하로 함으로써, 유효성, 화학적 안정성이 보다 향상된다. e/f 비가 보다 작을수록, 유효성은 보다 향상된다. 한편, e/f 비를 0.5 이상으로 함으로써, 화합물의 안정성을 보다 높일 수 있다. e/f 비가 보다 클수록, 플루오로폴리에테르 구조의 안정성은 보다 향상된다. 이 경우, f 의 값은 0.8 이상인 것이 바람직하다.

[0148] 일 양태에 있어서, 상기 R<sup>F</sup> 는, 하기 식 (2-6) :



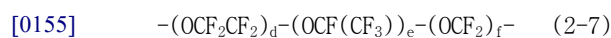
[0150] [식 (2-6) 중, a, b, c, d, e 및 f 는, 각각 독립적으로 0 ~ 200 의 정수이고,

[0151] a, b, c, d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,

[0152] a, b, c, d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]

[0153] 로 나타내는 기여도 된다.

[0154] 일 양태에 있어서, 상기 R<sup>F</sup> 는, 하기 식 (2-7) :



[0156] [식 (2-7) 중, d, e 및 f 는, 각각 독립적으로 0 ~ 200 의 정수이고,

[0157] d, e 및 f 의 합은 1 이상이고,

[0158] d, e 또는 f 를 붙여서 괄호로 묶인 각 반복 단위의 존재 순서는 식 중에 있어서 임의이다.]

[0159] 로 나타내는 기여도 된다.

[0160] R<sup>F</sup> 에 있어서, f 에 대한 d 의 비 (이하, 「d/f 비」 라고 한다) 는, 0.5 ~ 4 여도 되고, 바람직하게는 0.6 ~ 3 이고, 보다 바람직하게는 0.7 ~ 2 이고, 보다 더 바람직하게는 0.8 ~ 1.4 이다. d/f 비를 4 이하로 함으로써, 유효성, 화학적 안정성이 보다 향상된다. d/f 비가 보다 작을수록, 유효성은 보다 향상된다. 한편, d/f 비를 0.5 이상으로 함으로써, 화합물의 안정성을 보다 높일 수 있다. d/f 비가 보다 클수록, 플루오로폴리에테르 구조의 안정성은 보다 향상된다. 이 경우, f 의 값은 0.8 이상인 것이 바람직하다.

[0161] 상기 플루오로폴리에테르기 함유 화합물에 있어서, R<sup>F</sup> 부분의 수 평균 분자량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 500 ~ 30,000, 바람직하게는 1,500 ~ 30,000, 보다 바람직하게는 2,000 ~ 10,000

이다. 본 명세서에 있어서, R<sup>F</sup>의 수 평균 분자량은, <sup>19</sup>F-NMR에 의해 측정되는 값으로 한다.

- [0162] 전해질층 (20)에 있어서의 PFPE의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 목적으로 하는 내전압성이나 이온 전도성에 따라서 적절히 선택될 수 있다. 특히, 전해질층 (20)이 상기의 PFPE를 1 체적% 이상 25 체적% 이하 포함하는 경우에, 한층 높은 효과가 얻어지기 쉽다. 전해질층 (20)은, 상기의 PFPE를, 예를 들면 1 체적% 이상, 3 체적% 이상, 5 체적% 이상, 7 체적% 이상 또는 8 체적% 이상, 또한, 25 체적% 이하, 24 체적% 이하, 22 체적% 이하, 20 체적% 이하, 18 체적% 이하, 16 체적% 이하, 14 체적% 이하 또는 12 체적% 이하 포함하고 있어도 된다.
- [0163] 또한, 전해질층 (20)에 있어서의 PFPE의 체적률은, 이하와 같이 하여 측정한다. 즉, 사전에 전해질층 (20)의 체적을 광학 현미경이나 SEM을 사용하여 측정한다. PFPE의 함유 체적은, 전해질층 (20)을 용매 (PFPE를 용해 가능하고 또한 다른 전극 재료를 용해하지 않는 것)로 세정하고, 흡인 여과 등에 의해 PFPE의 용해된 여과액을 회수하고, 회수한 용매를 GC-MS로 분석함으로써 특정해도 되고, PFPE와의 비점이 크게 상이한 용매였던 경우에는 증류에 의해 추출하여, PFPE의 체적을 직접 측정해도 된다. 이로써, 사전에 측정된 전해질층 (20)의 체적에서 차지하는 PFPE의 체적 비율이 산출된다.
- [0164] 1.2.3 바인더
- [0165] 전해질층 (20)에 포함될 수 있는 바인더는, 예를 들어, 상기 서술한 정극 활물질층 (11)에 포함될 수 있는 바인더로서 예시한 것 중에서 적절히 선택되면 된다.
- [0166] 1.3 부극
- [0167] 부극 (30)은, 이차 전지의 부극으로서 적절히 기능할 수 있는 것이면 되고, 그 구성은 특별히 한정되는 것은 아니다. 도 1에 나타내는 바와 같이, 부극 (30)은, 부극 활물질층 (31)과 부극 집전체 (32)를 구비하는 것이면 된다.
- [0168] 1.3.1 부극 활물질층
- [0169] 부극 활물질층 (31)은, 적어도 부극 활물질을 포함하고, 추가로 임의로 전해질, 도전 보조제 및 바인더 등을 포함하고 있어도 된다. 부극 활물질층 (31)은 그 밖에 각종 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 분산제나 상기 서술한 퍼플루오로폴리에테르 등을 포함하고 있어도 된다. 부극 활물질층 (31)에 있어서의 각 성분의 함유량은, 목적으로 하는 전지 성능에 따라서 적절히 결정되면 된다. 예를 들어, 부극 활물질층 (31)전체 (고형분 전체)를 100 질량%로 하여, 부극 활물질의 함유량이 40 질량% 이상, 50 질량% 이상, 60 질량% 이상 또는 70 질량% 이상이어도 되고, 100 질량% 이하 또는 90 질량% 이하여도 된다. 부극 활물질층 (31)의 형상은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 대략 평면을 갖는 시트 형상의 부극 활물질층이어도 된다. 부극 활물질층 (31)의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, 0.1 μm 이상, 1 μm 이상 또는 10 μm 이상이어도 되고, 2 mm 이하, 1 mm 이하 또는 500 μm 이하여도 된다.
- [0170] 부극 활물질로는, 소정의 캐리어 이온 (예를 들어, 리튬 이온)을 흡장 방출하는 전위 (충방전 전위)가 상기 정극 활물질과 비교하여 비의 전위인 다양한 물질이 채용될 수 있다. 예를 들어, 부극 활물질은, Si나 Si합금이나 산화규소 등의 실리콘계 활물질; 그래파이트나 하드 카본 등의 탄소계 활물질; 티타늄산리튬 등의 각종 산화물계 활물질; 금속 리튬이나 리튬 합금 등에서 선택되는 적어도 1종이어도 된다. 부극 활물질은, 1종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 조합되어 사용되어도 된다.
- [0171] 부극 활물질의 형상은, 전지의 부극 활물질로서 일반적인 형상이면 된다. 부극 활물질은, 예를 들어, 입자상이어도 된다. 부극 활물질은, 중공의 것이어도 되고, 공극을 갖는 것이어도 되며, 다공질이어도 된다. 부극 활물질은, 1차 입자여도 되고, 복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자여도 된다. 부극 활물질의 평균 입자경 D50은, 예를 들어 1 nm 이상, 5 nm 이상 또는 10 nm 이상이어도 되고, 또 500 μm 이하, 100 μm 이하, 50 μm 이하 또는 30 μm 이하여도 된다. 또는, 부극 활물질은 리튬박 등의 시트 형상 (박상, 막상)이어도 된다. 즉, 부극 활물질층 (31)이 부극 활물질의 시트로 이루어지는 것이어도 된다.
- [0172] 부극 활물질층 (31)에 포함될 수 있는 전해질은, 고체 전해질이어도 되고, 액체 전해질 (전해액)이어도 되며, 이것들의 조합이어도 된다. 특히, 부극 활물질층 (31)이 전해질로서 적어도 고체 전해질을 포함하는 경우에, 한층 높은 효과가 얻어지기 쉽다. 부극 활물질층 (31)은, 고체 전해질, 그 중에서도 황화물 고체 전해질, 나아가 그 중에서도 Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>를 포함하는 황화물 고체 전해질을 포함하는 것이어도 된다. 부극 활물질층 (31)에 포함될 수 있는 도전 보조제로는 상기 서술한 탄소 재료나 상기 서술한 금속 재료 등을 들 수 있다.

부극 활물질층 (31) 에 포함될 수 있는 바인더는, 예를 들어, 상기 서술한 정극 활물질층 (11) 에 포함될 수 있는 바인더로서 예시한 것 중에서 적절히 선택되면 된다.

[0173] 1.3.2 부극 집전체

[0174] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 부극 (30) 은, 상기한 부극 활물질층 (31) 과 접촉하는 부극 집전체 (32) 를 구비하고 있어도 된다. 부극 집전체 (32) 는, 전지의 부극 집전체로서 일반적인 것을 모두 채용 가능하다. 또, 부극 집전체 (32) 는, 박상, 판상, 메시상, 편칭 메탈상, 및 발포체 등이어도 된다. 부극 집전체 (32) 는, 금속박 또는 금속 메시여도 되고, 혹은 카본 시트여도 된다. 특히, 금속박이 취급성 등이 우수하다. 부극 집전체 (32) 는, 복수 장의 박이나 시트로 이루어져 있어도 된다. 부극 집전체 (32) 를 구성하는 금속으로는, Cu, Ni, Cr, Au, Pt, Ag, Al, Fe, Ti, Zn, Co, 스테인리스강 등을 들 수 있다. 특히, 환원 내성을 확보하는 관점 및 리튬과 합금화하기 어려운 관점에서, 부극 집전체 (32) 가 Cu, Ni 및 스테인리스강에서 선택되는 적어도 1 종의 금속을 포함하는 것이어도 된다. 부극 집전체 (32) 는, 그 표면에, 저항을 조정하는 것 등을 목적으로 하여, 어떠한 코트층을 가지고 있어도 된다. 또, 부극 집전체 (32) 는, 금속박이나 기재에 상기 금속이 도금 또는 증착된 것이어도 된다. 또한, 부극 집전체 (32) 가 복수 장의 금속박으로 이루어지는 경우, 당해 복수 장의 금속박 사이에 어떠한 층을 가지고 있어도 된다. 부극 집전체 (32) 의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 0.1  $\mu\text{m}$  이상 또는 1  $\mu\text{m}$  이상이어도 되고, 1 mm 이하 또는 100  $\mu\text{m}$  이하여도 된다.

[0175] 1.4 그 밖의 구성

[0176] 이차 전지 (100) 는, 상기의 각 구성이 외장체의 내부에 수용된 것이어도 된다. 외장체는, 전지의 외장체로서 공지된 것을 어느 것이나 채용 가능하다. 또, 복수의 이차 전지 (100) 가, 임의로 전기적으로 접속되고, 또, 임의로 중첩되어, 조전지 (組電池) 로 되어 있어도 된다. 이 경우, 공지된 전지 케이스의 내부에 당해 조전지가 수용되어도 된다. 이차 전지 (100) 는, 이 밖에 필요한 단자 등의 자명한 구성을 구비하고 있어도 된다. 이차 전지 (100) 의 형상으로는, 예를 들어, 코인형, 라미네이트형, 원통형, 및 각형 등을 들 수 있다.

[0177] 2. 이차 전지의 제조 방법

[0178] 이차 전지 (100) 는, 공지된 방법을 응용함으로써 제조할 수 있다. 예를 들어 이하와 같이 하여 제조할 수 있다. 단, 이차 전지 (100) 의 제조 방법은, 이하의 방법에 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, 건식 성형 등에 의해 각 층이 형성되어도 된다.

[0179] (1) 부극 활물질층을 구성하는 부극 활물질 등을 용매에 분산시켜 부극 슬러리를 얻는다. 이 경우에 사용되는 용매로는, 특별히 한정되는 것은 아니며, 물이나 각종 유기 용매를 사용할 수 있고, N-메틸피롤리돈 (NMP) 이어도 된다. 그 후, 닥터 블레이드 등을 사용하여, 부극 슬러리를 부극 집전체 혹은 후술하는 전해질층의 표면에 도공하고, 그 후 건조시킴으로써, 부극 집전체 혹은 전해질층의 표면에 부극 활물질층을 형성하여, 부극으로 한다. 여기서, 부극 활물질층이 프레스 성형되어도 된다.

[0180] (2) 정극 활물질층을 구성하는 정극 활물질 등을 용매에 분산시켜 정극 슬러리를 얻는다. 이 경우에 사용되는 용매로는, 특별히 한정되는 것은 아니며, 물이나 각종 유기 용매를 사용할 수 있고, N-메틸피롤리돈 (NMP) 이어도 된다. 그 후, 닥터 블레이드 등을 사용하여, 정극 슬러리를 정극 집전체 혹은 후술하는 전해질층의 표면에 도공하고, 그 후 건조시킴으로써, 정극 집전체 혹은 전해질층의 표면에 정극 활물질층을 형성하여, 정극으로 한다. 여기서, 정극 활물질층은 프레스 성형되어도 된다.

[0181] (3) 부극과 정극으로 전해질층을 사이에 끼워 넣도록 각 층을 적층하여, 부극 집전체, 부극 활물질층, 전해질층, 정극 활물질층 및 정극 집전체를 이 순서로 갖는 적층체를 얻는다. 전해질층은, 예를 들어 황화물 고체 전해질과 PPPE 와 바인더를 포함하는 전해질 합체를 성형하여 얻어진 것이어도 되고, 프레스 성형되어 얻어진 것이어도 된다. 여기서, 추가로 적층체가 프레스 성형되어도 된다. 적층체에는 필요에 따라서 단자 등의 그 밖의 부재가 장착된다.

[0182] (4) 적층체를 전지 케이스에 수용하여 밀봉함으로써, 이차 전지가 얻어진다.

[0183] 3. 보충

[0184] 본 개시의 기술은, 리튬 이온 이차 전지만 아니라, 리튬 이온 이차 전지 이외의 이차 전지 (예를 들면, 나트륨 이온 이차 전지) 등에도 적용될 수 있다. 단, 본 개시의 기술은, 리튬 이온 이차 전지에 적용된 경우에,

한층 높은 효과가 발휘되기 쉽다.

[0185] 실시예

[0186] 이하, 실시예를 나타내면서, 본 개시의 기술에 대해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 개시의 기술은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0187] 1. 전해질층 (세퍼레이터층) 의 제작

[0188] 유기 용매 중에, 황화물 고체 전해질 (LiI-LiBr-Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) 과, 바인더 (PVdF) 와, 첨가 성분 (스티렌부타디엔 고무 (SBR), 폴리에틸렌옥사이드 (PEO), 또는 PFPE) 을 첨가하고, 초음파 호모게나이저를 사용하여 이들을 혼련함으로써, 전해질 슬러리를 얻었다. 얻어진 전해질 슬러리를 Al 박 상에 도공하고, 건조함으로써, Al 박 상에 전해질층을 형성하였다. 전해질층에 포함되는 황화물 고체 전해질, 바인더 및 첨가 성분의 체적 비율 (체적%) 은, 하기 표 1 에 나타내는 바와 같다. 또한, PFPE 는 하기 식 (I) (m/n 은 1.2, 수 평균 분자량은 5120, 말단 R 은 CF<sub>3</sub> 과 CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 이 평균하여 1 : 0.17 의 비율로 존재한다) 로 나타내는 화학 구조를 갖는 액체상인 것이다.

[0189] [화학식 1]



[0190]

[0191] 2. 전해질층의 두께 측정

[0192] 얻어진 전해질층을 Al 박과 함께 φ11.28 mm 로 펀칭함으로써, 측정 샘플을 얻었다. 얻어진 측정 샘플의 두께를, 마이크로미터를 사용하여 측정하였다. 측정된 두께로부터 Al 박의 두께를 차감함으로써, 전해질층의 두께를 측정하였다.

[0193] 3. 내전압성의 평가

[0194] φ11.28 mm 로 펀칭한 상기의 측정 샘플로부터 Al 박을 제거하여 전해질층을 얻은 다음, 당해 전해질층을 SUS 전극 사이에 끼워 넣었다. 이 상태에서 전압을 0V 로부터 110V 까지 소인 (掃引) 하였다. 이 때, 도 2 에 나타내는 바와 같이 전류가 상승하여 단락된 전압을 「내전압 (V)」 으로서 측정하였다.

[0195] 4. 이온 전도도의 평가

[0196] φ11.28 mm 로 펀칭한 상기의 측정 샘플을 2 개 준비하고, 전해질층끼리를 첩합하여, 2 장의 Al 박을 제거한 후, 카본 코트 Al 박 사이에 끼워 넣고, 또한 SUS 전극으로 양면을 집진할 수 있도록 한 다음에, 교류 임피던스 법에 의해 저항 측정을 실시하였다. 얻어진 나이퀴스트 플롯으로부터, 300 kHz 의 실축 절편의 저항값을 읽어내고, 이것과 전해질층의 두께로부터 이온 전도도를 산출하였다.

[0197] 5. 평가 결과

[0198] 평가 결과를 하기 표 1 에 나타낸다. 또한, 표 1 에 있어서, 이온 전도도의 평가 결과에 대해서는, 비교예 1 의 이온 전도도를 100 으로서 상대화하여 나타내고 있다.

표 1

	고체 전해질		바인더		첨가 성분		공극 (체적%)	두께 (μm)	내전압 (V)	이온 전도도
	종류	체적 비율 (체적%)	종류	체적 비율 (체적%)	종류	체적 비율 (체적%)				
비교예1	황화물	87	PVdF	1	-	0	12	50	61.2	100.0
비교예2	황화물	87	PVdF	13	-	0	0	50	64.3	55.1
비교예3	황화물	80	PVdF	20	-	0	0	50	68.6	37.1
비교예4	황화물	87	PVdF	1	SBR	12	0	50	67.7	48.9
비교예5	황화물	87	PVdF	1	PEO	8	4	50	31.7	36.0
실시예1	황화물	74	PVdF	1	PFPE	25	0	50	69.6	97.5
실시예2	황화물	87	PVdF	1	PFPE	12	0	50	73.2	99.3
실시예3	황화물	87	PVdF	1	PFPE	8	4	50	66.6	100.1
실시예4	황화물	87	PVdF	1	PFPE	3	9	50	63.3	100.0
실시예5	황화물	87	PVdF	1	PFPE	1	11	50	61.4	99.5

[0199]

- [0200] 표 1 에 나타내는 결과로부터 이하와 같이 말할 수 있다.
- [0201] (1) 비교예 1 에 대해서는, 전해질층이 첨가 성분을 포함하지 않아, 충분한 내전압성이 얻어지지 않았다.
- [0202] (2) 비교예 2 ~ 4 에 대해서는, 전해질층이 PVdF 나 SBR 을 다량으로 포함함으로써 전해질층의 내전압성이 향상되었지만, 전해질층의 이온 전도성이 저하되었다. PVdF 나 SBR 은, 모두 바인더로서 기능하는 것이지만, 전해질층에 있어서 바인더를 증가시켰다고 해도, 내전압성과 이온 전도성의 양립은 어려운 것을 알 수 있다.
- [0203] (3) 비교예 5 에 대해서는, 전해질층이 첨가 성분으로서 PEO 를 포함함으로써, 전해질층의 내전압성이 오히려 저하되고, 또한, 이온 전도성도 저하되었다.
- [0204] (4) 이에 비해, 실시예 1 ~ 5 에 대해서는, 전해질층이 첨가 성분으로서 PFPE 를 포함함으로써, 전해질층의 내전압성이 향상됨과 함께, 충분한 이온 전도성을 유지할 수 있었다. PFPE 는, 우수한 절연성을 가짐과 함께, 황화물 고체 전해질과의 반응성이 낮은 것으로 생각된다. 실시예 1 ~ 5 와 같은 높은 내전압성 및 이온 전도성을 갖는 전해질층을 구비하는 이차 전지는, 낮은 저항을 갖는 것이 되기 쉬워, 전지 성능이 높아지기 쉬운 것이라고 할 수 있다.
- [0205] 또한, 상기 실시예에서는, 특정한 화학 구조를 갖는 PFPE 를 예시했지만, PFPE 의 화학 구조는 이것에 한정되지 않는다. 또한, 상기 실시예에서는, 황화물 고체 전해질로서 특정한 화학 조성을 갖는 것을 예시하였지만, 황화물 고체 전해질의 화학 조성은 이것에 한정되지 않는다. 나아가, 상기의 실시예에서는, 바인더로서 PVdF 를 예시했지만, 전해질층에 포함될 수 있는 바인더는 PVdF 에 한정되지 않고, 이것 이외의 다양한 바인더를 사용해도 되며, 혹은 바인더를 사용하지 않아도 된다.
- [0206] 이상과 같이, 이하의 구성을 구비하는 이차 전지는, 전해질층에 있어서의 내전압성 및 이온 전도성이 양립되기 쉬워, 우수한 성능을 발휘할 수 있는 것으로 생각된다.
- [0207] (1) 정극, 전해질층 및 부극을 갖는 것.
- [0208] (2) 전해질층이, 황화물 고체 전해질과, 소정의 퍼플루오로폴리에테르를 포함하는 것.

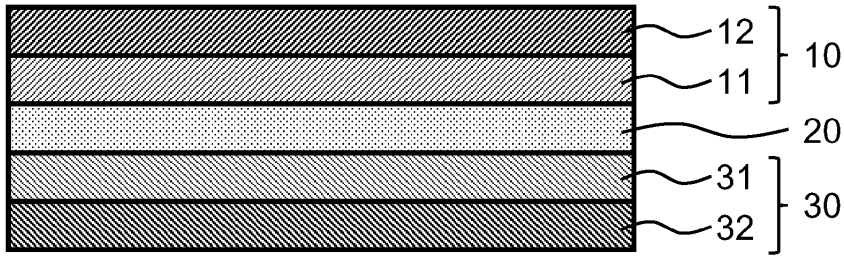
**부호의 설명**

- [0209] 10 : 정극
- 11 : 정극 활물질층
- 12 : 정극 집전체
- 20 : 전해질층
- 30 : 부극
- 31 : 부극 활물질층
- 32 : 부극 집전체
- 100 : 이차 전지

도면

도면1

100



도면2

