



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월10일  
(11) 등록번호 10-2817471  
(24) 등록일자 2025년06월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 27/18 (2006.01) C08F 214/28 (2006.01)  
H01G 11/56 (2013.01) H01G 9/20 (2006.01)  
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/0565 (2010.01)  
H01M 6/18 (2006.01) H01M 8/1039 (2016.01)  
H01M 8/1048 (2016.01)
- (52) CPC특허분류  
C08L 27/18 (2013.01)  
C08F 214/28 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7041636
- (22) 출원일자(국제) 2021년04월28일  
심사청구일자 2022년11월28일
- (85) 번역문제출일자 2022년11월28일
- (65) 공개번호 10-2023-0003129
- (43) 공개일자 2023년01월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/017014
- (87) 국제공개번호 WO 2021/221113  
국제공개일자 2021년11월04일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2020-081427 2020년05월01일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2010142108 A\*  
JP2019513875 A\*  
JP2019525971 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

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

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 하승규

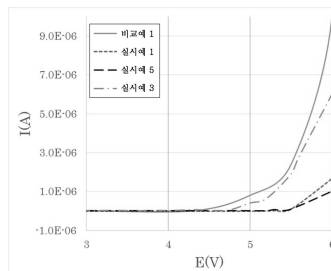
(54) 발명의 명칭 복합체, 폴리머 전해질, 전기 화학 디바이스, 폴리머계 고체 전지 및 액추에이터

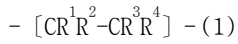
(57) 요약

폴리머계 고체 전지에 있어서, 전해질로서 적합하게 사용할 수 있는 복합체, 및 상기 복합체를 사용한 각종 전기 화학 디바이스를 제공한다. 불소 함유 공중합체, 알칼리 금속염 및 이온 액체를 포함하는 복합체이며, 상기 불소 함유 공중합체는, 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위:

(뒷면에 계속)

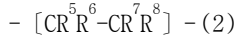
대표도





(식 중 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는, 서로 독립적으로, H, F, Cl, CF<sub>3</sub>, OR<sup>10</sup> (R<sup>10</sup>은 탄소수 1 내지 8의 유기기)이다. 단, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup> 중 적어도 하나는 F이다) 및

일반식 (2)로 표시되는 구조 단위:



(식 중, R<sup>5</sup> 내지 R<sup>8</sup>은, 서로 독립적으로, H, F, 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 불소 원자 이외의 헤테로 원자를 포함하는 관능기, 또는, 상기 관능기를 포함하는 기이다. 단, R<sup>5</sup> 내지 R<sup>8</sup> 중 적어도 하나는, 불소 원자 이외의 헤테로 원자를 포함하는 관능기 또는 상기 관능기를 포함하는 기이다.)를 필수로 하는 불소 함유 공중합체이고, 휘발 성분이 복합체 전체에 대하여 0.1질량% 이하인 것을 특징으로 하는 복합체.

(52) CPC특허분류

- HO1G 11/56 (2023.08)
- HO1G 9/2009 (2013.01)
- HO1M 10/0525 (2013.01)
- HO1M 10/0565 (2013.01)
- HO1M 6/183 (2013.01)
- HO1M 8/1039 (2013.01)
- HO1M 8/1048 (2013.01)
- YO2E 60/10 (2020.08)
- YO2E 60/50 (2020.08)

**후지와라 가에**

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타구 나카자끼  
니시 2초메 4반 12고 우메다센터빌딩 다이킨 고교  
가부시킴가이사 내

(72) 발명자

**야마다 다카야**

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타구 나카자끼  
니시 2초메 4반 12고 우메다센터빌딩 다이킨 고교  
가부시킴가이사 내

명세서

청구범위

청구항 1

불소 함유 공중합체, 알칼리 금속염 및 이온 액체를 포함하는 복합체이며,

상기 불소 함유 공중합체는,

일반식 (1)로 표시되는 구조 단위:



(식 중  $\text{R}^1$  내지  $\text{R}^4$ 는, 서로 독립적으로, H, F, Cl,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OR}^{10}$  ( $\text{R}^{10}$ 은 탄소수 1 내지 8의 유기기)이다. 단,  $\text{R}^1$  내지  $\text{R}^4$  중 적어도 하나는 F이다.) 및

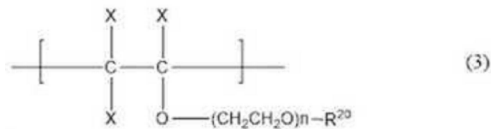
일반식 (2)로 표시되는 구조 단위:



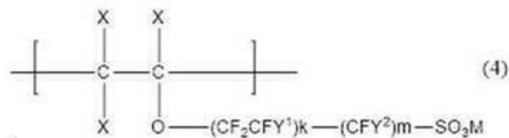
(식 중,  $\text{R}^5$  내지  $\text{R}^8$ 은, 서로 독립적으로, H, F, 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 불소 원자 이외의 헤테로 원자를 포함하는 관능기, 또는, 상기 관능기를 포함하는 기이다. 단,  $\text{R}^5$  내지  $\text{R}^8$  중 적어도 하나는, 불소 원자 이외의 헤테로 원자를 포함하는 관능기 또는 상기 관능기를 포함하는 기이다.)를 필수로 하는 불소 함유 공중합체이고,

휘발 성분이 복합체 전체에 대하여 0.1질량% 이하이고,

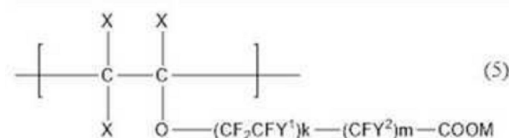
상기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위는, 비닐피롤리돈, 비닐알코올, 일반식 (3)으로 표시되는 단량체, 및, 일반식 (4)로 표시되는 단량체, 및, 일반식 (5)로 표시되는 단량체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나이며,



(일반식 (3) 중, X는 H 또는 F를 나타내고, n은 1 내지 8의 정수를 나타낸다.  $\text{R}^{20}$ 은, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 나타낸다.)



(일반식 (4) 중, X는 H 또는 F를 나타내고,  $\text{Y}^1$ 은, F, Cl 또는  $\text{CF}_3$ 을 나타내고,  $\text{Y}^2$ 는 F 또는 Cl을 나타내고, k 및 m은 0 내지 2의 정수를 나타낸다. M은, 알칼리 금속을 나타낸다.)



(일반식 (5) 중, X는 H 또는 F를 나타내고,  $\text{Y}^1$ 은, F, Cl 또는  $\text{CF}_3$ 을 나타내고,  $\text{Y}^2$ 는 F 또는 Cl을 나타내고, k 및

m은 0 내지 2의 정수를 나타낸다. M은, 알칼리 금속을 나타낸다.)

상기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위와 상기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위의 몰비((1)/(2))는 0.07 내지 1.86 범위인 것을 특징으로 하는 복합체.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위는, 테트라플루오로에틸렌 단위인 복합체.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서,

불소 함유 공중합체는, 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위의 함유량이 1 내지 60몰%, 상기 일반식 (2)로 표시되는 구성 단위의 함유량이 40 내지 99몰%의 조성 범위인 복합체.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서,

불소 함유 공중합체는, 가교쇄를 갖는 복합체.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서,

알칼리 금속염은, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiTFSI, LiFSI, LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, 및, LiBOB로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 리튬염인 복합체.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서,

알칼리 금속염은, 불소 함유 공중합체에 대하여 0.1 내지 90질량%의 비율로 포함되는 것인 복합체.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서,

이온 액체는, 유기 양이온으로서 1-부틸-3-메틸이미다졸륨(BMI) 양이온, 또는, N-메틸-N-부틸-피롤리듐(Pyr14) 양이온, 음이온으로서 BF<sub>4</sub> 음이온, 또는, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(TFSI) 음이온을 조합한 것으로부터 선택되는 적어도 1종인 복합체.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서,

이온 액체는, 불소 함유 공중합체에 대하여 1.0 내지 500질량%의 비율로 포함되는 것인 복합체.

**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 있어서,

난연성인 복합체.

**청구항 11**

제1항 또는 제2항에 기재된 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리머 전해질.

**청구항 12**

제11항에 기재된 폴리머 전해질을 구비하는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

**청구항 13**

제11항에 기재된 폴리머 전해질을 구비하는 것을 특징으로 하는 폴리머계 고체 전지.

**청구항 14**

제13항에 있어서,  
리튬 이온 이차 전지인 폴리머계 고체 전지.

**청구항 15**

제11항에 기재된 폴리머 전해질을 구비하는 것을 특징으로 하는 액추에이터.

**발명의 설명**

**기술 분야**

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

**배경 기술**

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

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

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

[0005] 특허문헌 3에는, 플루오로모노머와 아미드기를 갖는 중합성 비닐 화합물의 공중합체를 필수로 하는 불소 함유 공중합체가 개시되어 있다.

[0006] 특허문헌 4에는, 불소 함유 모노머에 기초하는 중합 단위와 -SO<sub>3</sub>Li기를 측쇄에 갖는 중합 단위로 이루어지는 불소 함유 공중합체가 개시되어 있다.

[0007] 특허문헌 5에는, 불소 함유 올레핀 단위 및 비닐알코올 단위를 갖는 중합체가 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 국제 공개 제1999/028916호
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2001-35534호 공보
- (특허문헌 0003) 국제 공개 2016/133206호
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2011-174032호
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2014-168951호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본 개시는, 폴리머계 고체 전지에 있어서, 전해질로서 적합하게 사용할 수 있는 복합체, 및 상기 복합체를 사용한 각종 전기 화학 디바이스를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 본 개시는,

[0011] 불소 함유 공중합체, 알칼리 금속염 및 이온 액체를 포함하는 복합체이며,

[0012] 상기 불소 함유 공중합체는,

[0013] 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위:



[0015] (식 중 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는, 서로 독립적으로, H, F, Cl, CF<sub>3</sub>, OR<sup>10</sup> (R<sup>10</sup>은 탄소수 1 내지 8의 유기기)이다. 단, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup> 중 적어도 하나는 F이다) 및

[0016] 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위:

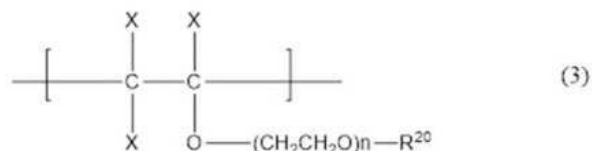


[0018] (식 중, R<sup>5</sup> 내지 R<sup>8</sup>은, 서로 독립적으로, H, F, 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 불소 원자 이외의 헤테로 원자를 포함하는 관능기, 또는, 상기 관능기를 포함하는 기이다. 단, R<sup>5</sup> 내지 R<sup>8</sup> 중 적어도 하나는, 불소 원자 이외의 헤테로 원자를 포함하는 관능기 또는 상기 관능기를 포함하는 기이다.)를 필수로 하는 불소 함유 공중합체이고,

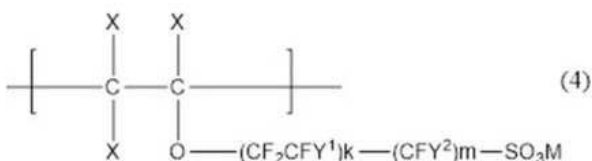
[0019] 휘발 성분이 복합체 전체에 대하여 0.1질량% 이하인 것을 특징으로 하는 복합체이다.

[0020] 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위는, 테트라플루오로에틸렌 단위인 것이 바람직하다.

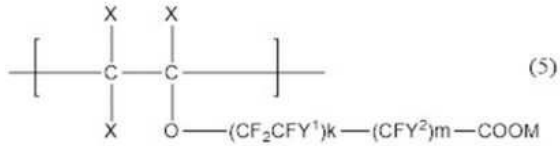
[0021] 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위는, 비닐피롤리돈, 비닐알코올, 일반식 (3)으로 표시되는 단량체, 및, 일반식 (4)로 표시되는 단량체, 및, 일반식 (5)로 표시되는 단량체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 것이 바람직하다.



[0023] 일반식 (3) 중, X는 H 또는 F를 나타내고, n은 1 내지 8의 정수를 나타낸다. R<sup>20</sup>은, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 나타낸다.



[0025] 일반식 (4) 중, X는 H 또는 F를 나타내고, Y<sup>1</sup>은, F, Cl 또는 CF<sub>3</sub>을 나타내고, Y<sup>2</sup>는 F 또는 Cl을 나타내고, k 및 m은 0 내지 2의 정수를 나타낸다. M은, 알칼리 금속을 나타낸다.



- [0026]
- [0027] 일반식 (5) 중, X는 H 또는 F를 나타내고, Y<sup>1</sup>은, F, Cl 또는 CF<sub>3</sub>을 나타내고, Y<sup>2</sup>는 F 또는 Cl을 나타내고, k 및 m은 0 내지 2의 정수를 나타낸다. M은, 알칼리 금속을 나타낸다.
- [0028] 불소 함유 공중합체는, 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위의 함유량이 1 내지 60몰%, 상기 일반식 (2)로 표시되는 구성 단위의 함유량이 40 내지 99몰%의 조성 범위인 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 불소 함유 공중합체는, 가교쇄를 갖는 것이어도 된다.
- [0030] 상기 알칼리 금속염은, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiTFSI, LiFSI, LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, 및, LiBOB로부터 선택되는 적어도 1종의 리튬염인 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 알칼리 금속염은, 불소 함유 공중합체에 대하여 0.1 내지 90질량%의 비율로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0032] 이온 액체는, 유기 양이온으로서 1-부틸-3-메틸이미다졸륨(BMI) 양이온, 또는, N-메틸-N-부틸-피롤리듐(Pyr14) 양이온, 음이온으로서 BF<sub>4</sub> 음이온, 또는, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(TFSI) 음이온을 조합한 것으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0033] 이온 액체는, 불소 함유 공중합체에 대하여 1.0 내지 500질량%의 비율로 포함되는 것인 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 복합체는, 난연성인 것이 바람직하다.
- [0035] 본 개시는, 상술한 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리머 전해질이기도 하다.
- [0036] 본 개시는, 상기 폴리머 전해질을 구비하는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스이기도 하다.
- [0037] 본 개시는, 상기 폴리머 전해질을 구비하는 것을 특징으로 하는 폴리머계 고체 전지이기도 하다.
- [0038] 상기 폴리머계 고체 전지는, 리튬 이온 이차 전지인 것이 바람직하다.
- [0039] 본 개시는, 상기 폴리머 전해질을 구비하는 것을 특징으로 하는 액추에이터이기도 하다.

**발명의 효과**

- [0040] 본 개시의 복합체는, 내산화성, 난연성 등이 우수한 공중합체 조성물이므로, 고체 이차 전지 등의 전기 화학 디바이스에 있어서의 전해질로서 적합하게 사용할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0041] 도 1은 실시예에 있어서의 내산화성의 평가 결과를 도시하는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0042] 이하, 본 개시를 상세하게 설명한다.
- [0043] 근년, 고체 전지의 일종으로서 폴리머계 고체 전지의 개발이 행해져 왔다. 상기 폴리머계 고체 전지는, 통상 폴리머, 전해질, 첨가제, 가소제, 전해액 등을 포함하는 폴리머 전해질을 구비한 것이며, 누액의 위험성이 없다는 점에서 높은 안전성을 갖는다는 장점이 있다.
- [0044] 상기 폴리머 전해질에 사용되는 폴리머로서, 불소 함유 중합체의 개발도 행해져 왔다. 불소 함유 중합체는, 내산화성, 난연성 등이 우수한 성분이므로, 발화하기 어려운, 롤 투 롤 방식을 적용할 수 있는 등의 이점을 갖는다. 본 개시는, 불소 함유 중합체로서의 성능을 갖고, 또한, 난연성이 우수한 복합체를 개발하는 것을 목적으로 한 것이다.

- [0045] (불소 함유 공중합체)

[0046] 본 개시의 복합체는, 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위:



[0048] (식 중 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는, 서로 독립적으로, H, F, Cl, CF<sub>3</sub>, OR<sup>10</sup>(R<sup>10</sup>은 탄소수 1 내지 8의 유기기. 단, 불소 이외의 헤테로 원자를 포함하는 것을 제외한다)이다. 단, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup> 중 적어도 하나는 F이다) 및

[0049] 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위:



[0051] (식 중, R<sup>5</sup> 내지 R<sup>8</sup>은, 서로 독립적으로, H, F, 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 불소 원자 이외의 헤테로 원자를 포함하는 관능기, 또는, 상기 관능기를 포함하는 기이다. 단, R<sup>5</sup> 내지 R<sup>8</sup> 중 적어도 하나는, 불소 원자 이외의 헤테로 원자를 포함하는 관능기 또는 상기 관능기를 포함하는 기이다.)를 필수로 하는 불소 함유 공중합체를 함유한다.

[0052] 헤테로 원자를 포함하는 관능기를 갖는 구조 단위를 갖는 중합체는, 알칼리 금속염의 용해능이 양호한 것이다. 이에 의해, 폴리머 전해질로서 우수한 성능을 갖는 복합체로 할 수 있다. 또한, 이러한 폴리머 전해질은, 각종 전기 화학 디바이스에 있어서 적합하게 사용할 수 있다.

[0053] 본 개시에 있어서의 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위는, 불소 수지에 있어서 널리 사용되는 일반적인 단량체에서 유래되는 구조이다. 당해 구성 단위로서 구체적으로는, 테트라플루오로에틸렌, 불화비닐리덴, 퍼플루오로알킬비닐에테르, 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐 등을 들 수 있다.

[0054] 본 개시의 중합체는, 상술한 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위에 대하여 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위를 병용한 공중합체이다.



[0056] 일반식 (2)로 표시되는 구성 단위는, 헤테로 원자를 갖는 관능기를 갖는 것이다. 또한, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위로 표시되는 것은, 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위에 해당하지 않는다.

[0057] 상기 헤테로 원자는, 불소 원자 이외이면 되지만, 할로젠 원자 이외의 헤테로 원자인 것이 바람직하고, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 규소 원자, 붕소 원자 및 인 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 2종 이하인 것이 보다 바람직하고, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 및 규소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 2종 이하인 것이 더욱 바람직하고, 산소 원자 및 질소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 2종 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0058] 또한, 「2종 이하」는, 1종 또는 2종을 의미한다.

[0059] 또한, 동일종의 헤테로 원자를 1관능기 중에 복수 갖는 것이어도 된다. 또한, 상기 「헤테로 원자」는, 불소 원자 이외의 것이지만, 「헤테로 원자를 갖는 관능기」는 「헤테로 원자」와 불소 원자의 양쪽을 갖는 것이어도 된다.

[0060] 이러한 헤테로 원자를 갖는 관능기가 존재함으로써, 불소 함유 중합체와 알칼리 금속염이나 이온 액체의 친화성이 높아지게 되어, 양호한 도전성을 갖는 고체 전해질을 얻을 수 있다.

[0061] 상기 헤테로 원자를 갖는 관능기로서는, 수산기(카르복실기 중의 수산기는 제외한다. 이하 동일함), 카르복실기, 우레탄기, 아미드기, 카르보닐기, 카르보네이트기, 에스테르기, 에테르기, 아미노기, 이소시아네이트기, -COOCO-로 표시되는 기, 머캡토기, 실릴기, 실라네이트기, 에폭시기, 시아노기 등을 들 수 있다.

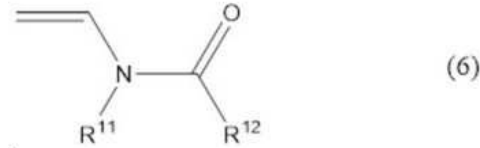
[0062] 상기 관능기로서는, 그 중에서도, 수산기, 아미드기, 에테르기 및, 에스테르기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0063] 상기 헤테로 원자를 갖는 관능기는, 헤테로 원자를 갖는 관능기를 갖는 단량체에서 유래되는 구조이다. 이하, 특히 적합한 관능기인 수산기, 아미드기, 에테르기 및, 에스테르기의 상술한 일반식 (2)의 구조에 대해서, 각각 유래하는 단량체의 구조로서 상세하게 설명한다.

[0064] 상기 아미드기 함유 단량체로서는, N-비닐-β-프로피오락탐, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐-γ-발레로락탐, N-비닐

-2-피페리돈, N-비닐-헵토락탐 등의 N-비닐락탐 화합물, N-비닐포름아미드, N-메틸-N-비닐아세트아미드 등의 비환상의 N-비닐아미드 화합물, N-알릴-N-메틸포름아미드, 알릴 요소 등의 비환상의 N-알릴아미드 화합물, 1-(2-프로페닐)-2-피롤리돈 등의 N-알릴락탐 화합물, (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드 등의 아크릴아미드 화합물을 들 수 있다.

[0065] 상기 아미드기 함유 단량체로서는, 또한, 하기 일반식 (6)



[0066]

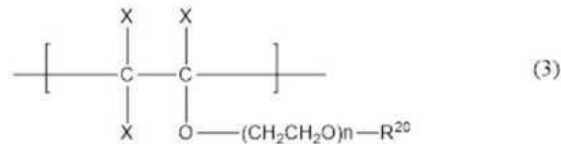
[0067] (일반식 (6) 중, R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>는 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기)으로 나타내어지는 화합물 등을 들 수 있다.

[0068] 상기 식에 있어서, R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>는 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0069] 상기 아미드기 함유 단량체로서는, 그 중에서도, N-비닐락탐 화합물 또는 비환상의 N-비닐아미드 화합물이 바람직하고, N-비닐-β-프로피오락탐, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐-γ-발레로락탐, N-비닐-2-피페리돈, 및 N-비닐-헵토락탐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하고, N-비닐-2-피롤리돈, 및 N-비닐-2-피페리돈으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 더욱 바람직하고, N-비닐-2-피롤리돈이 특히 바람직하다.

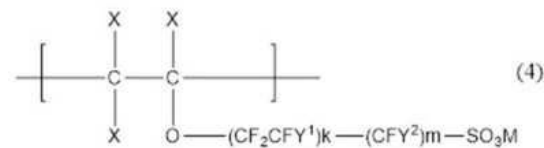
[0070] 상기 에테르기 함유 단량체로서는, 상기 일반식 (1)에 있어서의 OR<sup>10</sup>으로 나타내어지는 관능기는 제외되는 것이다. 또한, 상기 에테르기는, 수소의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환되어 있어도 된다.

[0071] 상기 에테르기 함유 단량체로서는, 일반식 (3)으로 표시되는 단량체, 일반식 (4)로 표시되는 단량체 및 일반식 (5)로 표시되는 단량체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나에서 유래되는 구조인 것이 바람직하다.



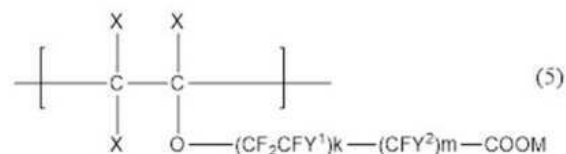
[0072]

[0073] 일반식 (3) 중, X는 H 또는 F를 나타내고, n은 1 내지 8의 정수를 나타낸다. R<sup>20</sup>은, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 나타낸다.



[0074]

[0075] 일반식 (4) 중, X는 H 또는 F를 나타내고, Y<sup>1</sup>은, F, Cl 또는 CF<sub>3</sub>을 나타내고, Y<sup>2</sup>는 F 또는 Cl을 나타내고, k 및 m은 0 내지 2의 정수를 나타낸다. M은, 알칼리 금속을 나타낸다.



[0076]

[0077] 일반식 (5) 중, X는 H 또는 F를 나타내고, Y<sup>1</sup>은, F, Cl 또는 CF<sub>3</sub>을 나타내고, Y<sup>2</sup>는 F 또는 Cl을 나타내고, k 및 m은 0 내지 2의 정수를 나타낸다. M은, 알칼리 금속을 나타낸다.

- [0078] 상기 일반식 (3)으로 표시되는 구조를 발생하는 단량체로서는, 2-히드록시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜모노비닐에테르, 트리에틸렌글리콜모노비닐에테르, 테트라에틸렌글리콜모노비닐에테르, 펜타에틸렌글리콜모노비닐에테르, 헥사에틸렌글리콜모노비닐에테르, 헵타에틸렌글리콜모노비닐에테르, 옥타에틸렌글리콜모노비닐에테르, 2-메톡시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜메틸비닐에테르, 트리에틸렌글리콜메틸비닐에테르, 테트라에틸렌글리콜메틸비닐에테르, 펜타에틸렌글리콜메틸비닐에테르, 헥사에틸렌글리콜메틸비닐에테르, 헵타에틸렌글리콜메틸비닐에테르, 옥타에틸렌글리콜메틸비닐에테르 등을 들 수 있다.
- [0079] 상기 일반식 (4)로 표시되는 구조를 발생하는 단량체로서는, 트리플루오로비닐옥시테트라플루오로에탄술폰산리튬(CF<sub>2</sub>CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Li) 등을 들 수 있다.
- [0080] 상기 일반식 (5)로 표시되는 구조를 발생하는 단량체로서는, 트리플루오로비닐옥시테트라플루오로프로판산리튬(CF<sub>2</sub>CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOLi) 등을 들 수 있다.
- [0081] 상기 불소 함유 공중합체는, 이온 전도성 및 내전압성이 한층 향상된다는 점에서, 전체 구조 단위에 대하여, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위(이하, 구조 단위 (1))가 99.9 내지 0.1몰%, 상기 일반식 (2)로 표시되는 구성 단위(이하, 구조 단위 (2))가 0.1 내지 99.9몰%인 것이 바람직하다. 또한, 상기 구조 단위 (1)이 65 내지 7몰%, 상기 구조 단위 (2)가 35 내지 93몰%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 구조 단위 (1)이 55 내지 15몰%, 상기 구조 단위 (2)가 45 내지 85몰%인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 구조 단위 (1)이 50 내지 20몰%, 상기 구조 단위 (2)가 50 내지 80몰%인 것이 특히 바람직하다.
- [0082] 또한 특히 상기 구조 단위 (1)과 상기 구조 단위 (2)의 몰비((1)/(2))는 0.07 내지 1.86의 범위인 것이 바람직하고, 0.17 내지 1.23의 범위인 것이 보다 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 0.25 내지 1.00의 범위이다.
- [0083] 상기 불소 함유 공중합체는, 실질적으로 상기 구조 단위 (1) 및 (2)만을 포함하는 것이어도 된다.
- [0084] 상기 불소 함유 공중합체는, 본 개시의 복합체의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 상기 구조 단위 (1) 및 (2) 이외의 다른 구조 단위를 갖고 있어도 된다. 상기 다른 구조 단위로서는, 상술한 일반식 (1)로 나타내어지는 구조 이외의 다른 플루오로모노머에서 유래되는 구조, 상술한 헤테로기 함유 단량체 이외의 관능기 함유 단량체, 할로겐 원자 및 수산기를 포함하지 않는 올레핀, 장쇄 탄화수소기를 갖는 비닐모노머 등에 기초하는 구조 단위를 들 수 있다. 상기 다른 구조 단위의 함량은, 0 내지 50몰%여도 되고, 0 내지 40몰%여도 되고, 0 내지 30몰%여도 되고, 0 내지 15몰%여도 되고, 0 내지 5몰%여도 된다.
- [0085] 상기 구조 단위 (1) 및 (2) 이외의 구조를 발생하는 다른 플루오로모노머로서는, (1) sp<sup>2</sup> 혼성 탄소 원자에 결합한 불소 원자를 갖는 탄소수 3 이상의 올레핀(단, 구조 단위 (1) 및 (2)를 발생하는 단량체를 제외한다), (2) 일반식: CH<sub>2</sub>=CH-Rf(식 중, Rf는 플루오로알킬기)로 표시되는 모노머, (3) 일반식: CH<sub>2</sub>=CH-ORf(식 중, Rf는 플루오로알킬기)로 표시되는 모노머 등을 들 수 있다.
- [0086] 상기 플루오로알킬기로서는, 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지된 플루오로알킬기가 바람직하다.
- [0087] 상기 다른 플루오로모노머로서는, 트리플루오로스티렌, 일반식: CH<sub>2</sub>=CFRf<sup>1</sup>(식 중, Rf<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지된 플루오로알킬기)로 표시되는 플루오로모노머, 플루오로알킬비닐에테르, 플루오로알킬에틸렌, 트리플루오로프로필렌, 펜타플루오로프로필렌, 트리플루오로부텐, 테트라플루오로이소부텐, 헥사플루오로이소부텐, 트리플루오로스티렌 등이 바람직하다.
- [0088] 상기 할로겐 원자 및 수산기를 포함하지 않는 올레핀으로서, 에틸렌, 프로필렌, n-부텐, 이소부텐 등의 비불소계의 올레핀 등을 들 수 있다.
- [0089] 본 개시에 있어서는, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 기본으로 하는 공지된 불소 중합체에 있어서, 공중합 성분으로서 상기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위를 사용한 것으로 하는 것이 바람직하다. 이 때문에, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 사용하는 공중합 수지를 기본 골격으로 하는 것이어도 된다.
- [0090] 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 기본 골격으로 하는 불소 함유 중합체로서는, 불소 원자를 갖는 폴리머를 널리 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌 [TFE]/퍼플루오로(알킬비닐에테르)[PAVE] 공중합체[PFA], TFE/헥사플루오로프로필렌[HFP] 공중합체[FEP], 에틸렌[Et]/TFE 공중합체[ETFE], Et/TFE/HFP 공중합체[EFEP], 폴리클로로트리플루오로에틸렌[PCTFE], 클로로트리플루오로에틸렌[CTFE]/TFE 공중합체, Et/CTFE 공중합체, 폴리불화비닐[PVF], 폴리불화비닐리덴[PVdF], 비닐리덴플

루오라이드[VdF]/TFE 공중합체, VdF/HFP 공중합체, VdF/TFE/HFP 공중합체, VdF/HFP/(메트)아크릴산 공중합체, VdF/CTFE 공중합체, VdF/펜타플루오로프로필렌 공중합체, VdF/PAVE/TFE 공중합체 등의 불소 수지; 비닐리덴플루오라이드[VdF]계 불소 중합체, 테트라플루오로에틸렌[TFE]/프로필렌[Pr]계 불소 중합체, TFE/Pr/VdF계 불소 중합체, 에틸렌[Et]/헥사플루오로프로필렌[HFP]계 불소 중합체, Et/HFP/VdF계 불소 중합체, Et/HFP/TFE계 불소 중합체, 퍼플루오로 고무, 플루오로실리콘계 불소 중합체, 플루오로포스파젠계 불소 중합체 등의 불소 중합체를 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

- [0091] 이들 중에서도 테트라플루오로에틸렌을 기본 골격으로 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0092] 본 개시의 복합체에 배합되는 불소 함유 공중합체는, 가교쇄를 갖는 것이어도 된다. 가교쇄를 갖는 것으로 함으로써, 필름의 강도를 유지할 수 있는 점에서 바람직하다. 특히, 비닐피롤리돈, 트리에틸렌글리콜모노비닐에테르 등의 중합체는, 강도가 저하되기 쉬운 것인 점에서, 가교쇄를 일부에 갖는 것으로 하는 것이 바람직하다.
- [0093] 상기 불소 함유 공중합체는, 수 평균 분자량이 1만 내지 120만인 것이 바람직하다. 수 평균 분자량이 120만을 초과하면, 용해 점도가 현저하게 높아지기 때문에 가공성이 나빠지거나, 폴리머 전해질의 전기 전도도가 저하되거나 하므로 바람직하지 않다. 한편, 1만 미만이면, 폴리머 전해질의 기계적 강도가 현저하게 저하되므로 바람직하지 않다. 수 평균 분자량으로서, 특히 바람직하게는 4만 내지 110만이다.
- [0094] 상기 수 평균 분자량은, GPC(겔 투과 크로마토그래피)법에 의해 측정하는 값이며, 예를 들어, 이하에 나타내는 방법에 의해, 표준 폴리스티렌을 기준으로 하여 수 평균 분자량을 산출할 수 있다.
- [0095] TOSOH사제 HLC-8020을 사용하고, 칼럼은 폴리스티렌 겔제 MIX 칼럼(도소 GMH 시리즈, 30cm 사이즈)을 3개, 40℃, NMP(5mmol/L LiBr 함유) 용제, 유속 0.7mL/분으로 행할 수 있다. 샘플 농도는, 0.1질량%로 타입량은 500 μL로 행할 수 있다. 수 평균 분자량(폴리스티렌 환산)은, 바람직하게는, 10000 내지 120000이며, 보다 바람직하게는 40000 내지 110000이다.
- [0096] 이러한 불소계의 중합체를 기본 골격으로 함으로써, 난연성, 내산화성 등의 성능이 우수한 고체 전해질을 얻을 수 있다.
- [0097] 본 개시에 있어서, 불소 함유 공중합체의 조성은, 예를 들어, <sup>19</sup>F-NMR 측정에 의해 측정할 수 있다.
- [0098] 상기 불소 함유 중합체의 제조 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니며, 상술한 각 단량체를 목적으로 하는 불소 함유 중합체의 라디칼 중합 등의 방법에 의해 행할 수 있다.
- [0099] 라디칼 중합은, 중합 개시제를 첨가하여 행하는 것이 바람직하다. 중합 개시제로서는, 중합 온도에서 라디칼을 발생시킬 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 공지된 유용성 및 / 또는 수용성의 중합 개시제를 사용할 수 있다. 또한, 레독스 개시제를 사용해도 된다. 상기 중합 개시제의 농도는, 목적으로 하는 불소 함유 공중합체의 분자량, 반응 속도에 의해 적절히 결정된다.
- [0100] 라디칼 중합 개시제의 첨가량은, 특별히 한정되지는 않지만, 중합 속도가 현저하게 저하되지 않는 정도의 양(예를 들어, 수 ppm 대수 농도) 이상을 중합의 초기에 일괄적으로, 또는 축차적으로, 또는 연속해서 첨가하면 된다. 상한은, 장치면으로부터 중합 반응열을 제열할 수 있는 범위이다.
- [0101] 계면 활성제로서는, 비이온성 계면 활성제, 음이온성 계면 활성제, 양이온성 계면 활성제 등 일반적으로 공지된 재료를 사용할 수 있다. 첨가량(대중합수)은, 바람직하게는, 10 내지 5000ppm이다. 보다 바람직하게는 50 내지 5000ppm이다.
- [0102] 용매로서는, 연쇄 이동성을 갖지 않는 용매인 것이 바람직하다. 유화 중합 및 현탁 중합의 경우, 물, 물과 수용성 유기 용매의 혼합물, 또는, 물과 비수용성 유기 용매의 혼합물을 들 수 있다.
- [0103] 상기 중합에 있어서, 연쇄 이동제로서는, 예를 들어, 말론산디메틸, 말론산디에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 숙신산디메틸 등의 에스테르류 외에, 이소펜탄, 메탄, 에탄, 프로판, 이소프로판올, 아세톤, 각종 머캅탄, 사염화탄소, 시클로헥산 등을 들 수 있다.
- [0104] 연쇄 이동제로서 브롬 화합물 또는 요오드 화합물을 사용해도 된다. 브롬 화합물 또는 요오드 화합물을 사용하여 행하는 중합 방법으로서, 예를 들어, 실질적으로 무산소 상태에서, 브롬 화합물 또는 요오드 화합물의 존재하에, 가압하면서 물 매체 중에서 유화 중합을 행하는 방법을 들 수 있다(요오드 이동 중합법). 사용하는 브롬 화합물 또는 요오드 화합물의 대표예로서는, 예를 들어, 일반식:

- [0105]  $R^2I_xBr_y$
- [0106] (식 중, x 및 y는 각각 0 내지 2의 정수이며, 또한  $1 \leq x+y \leq 2$ 를 충족하는 것이고,  $R^2$ 는 탄소수 1 내지 16의 포화 혹은 불포화의 플루오로탄화수소기 또는 클로로플루오로탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 3의 탄화수소기이며, 산소 원자를 포함하고 있어도 된다)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 브롬 화합물 또는 요오드 화합물을 사용함으로써, 요오드 또는 브롬이 중합체에 도입되어, 가교점으로서 기능한다.
- [0107] 요오드 화합물로서는, 예를 들어, 1,3-디요오도페플루오로프로판, 2-요오도페플루오로프로판, 1,3-디요오도-2-클로로페플루오로프로판, 1,4-디요오도페플루오로부탄, 1,5-디요오도-2,4-디클로로페플루오로펜탄, 1,6-디요오도페플루오로헥산, 1,8-디요오도페플루오로옥탄, 1,12-디요오도페플루오로도데칸, 1,16-디요오도페플루오로헥사데칸, 디요오도메탄, 1,2-디요오도에탄, 1,3-디요오도-n-프로판,  $CF_2Br_2$ ,  $BrCF_2CF_2Br$ ,  $CF_3CFBrCF_2Br$ ,  $CFC1Br_2$ ,  $BrCF_2CFC1Br$ ,  $CFBrC1CFC1Br$ ,  $BrCF_2CF_2CF_2Br$ ,  $BrCF_2CFBrOCF_3$ , 1-브로모-2-요오도페플루오로에탄, 1-브로모-3-요오도페플루오로프로판, 1-브로모-4-요오도페플루오로부탄, 2-브로모-3-요오도페플루오로부탄, 3-브로모-4-요오도페플루오로부텐-1, 2-브로모-4-요오도페플루오로부텐-1, 벤젠의 모노요오도모노브로모 치환체, 디요오도모노브로모 치환체, 그리고 (2-요오도에틸) 및 (2-브로모에틸) 치환체 등을 들 수 있고, 이들 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 서로 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0108] 이들 중에서도 중합 반응성, 가교 반응성, 입수 용이성 등의 점에서, 1,4-디요오도페플루오로부탄, 1,6-디요오도페플루오로헥산, 2-요오도페플루오로프로판을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0109] 상기 불소 함유 공중합체는, 수성 분산액, 분말 등의 어떠한 형태여도 된다. 공중합체의 분말은, 유화 중합의 경우, 중합 후의 분산액을 응석시켜, 수세하고, 탈수하고, 건조시킴으로써 얻을 수 있다. 응석은, 황산알루미늄 등의 무기염 또는 무기산을 첨가하거나, 기계적인 전단력을 부여하거나, 분산액을 동결시킴으로써 행할 수 있다. 현탁 중합의 경우에는, 중합 후의 분산액으로부터 회수하고, 건조시킴으로써 얻을 수 있다. 용액 중합의 경우에는, 불소 함유 중합체를 포함하는 용액을 그대로 건조시켜서 얻을 수 있고, 빙용매를 적하하여 정제함으로써도 얻을 수 있다.
- [0110] 상기 불소 함유 공중합체는, 가교쇄를 갖는 것이어도 되는 것은, 상술한 바와 같다. 가교쇄를 갖는 것은, 그 형성 방법을 특별히 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 가교 개시제를 중합체와 혼합하고, 그 후, 복합체를 형성하는 어느 공정에 있어서 가열 또는 광조사를 행함으로써, 가교쇄를 형성시킨 것이어도 된다.
- [0111] 상기 가교 개시제로서는, 가교를 행할 때에 통상 사용되는 가교 개시제를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 클로로아세트페논, 디에톡시아세트페논,  $\alpha$ -아미노아세트페논 등의 아세트페논류 외에, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 등의 히드록시아세트페논류 등의 아세트페논계 개시제; 아미노페논계 개시제; 벤조인, 벤조인에테르, 벤질디메틸케탈 등의 벤조인계 개시제; 벤조페논, 벤조일벤조산, 히드록시벤조페논, 4-페닐벤조페논, 아크릴화벤조페논 등의 벤조페논계 개시제; 티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤 등의 티오크산톤계 개시제; 그 밖에  $\alpha$ -아실옥심에스테르, 아실포스핀옥사이드, 벤질, 캄포퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 미힐러케톤 등을 들 수 있다.
- [0112] 불소 중합체 조성물에 있어서의 가교 개시제의 배합량으로서는, 가교 가능한 불소 중합체 100질량부에 대하여 0.05 내지 10질량부인 것이 바람직하다. 가교 개시제의 배합량이 이러한 범위임으로써, 가교를 충분히 진행시킬 수 있다. 보다 바람직하게는 1 내지 5질량부이다.
- [0113] 상기 불소 중합체 조성물은, 필요에 따라서, 광증감제, 계면 활성제 등을 더 포함하는 것도 바람직하다.
- [0114] 상기 광증감제는, 광가교 개시제가 벤조페논계 개시제나 티오크산톤계 개시제인 경우에 사용하는 것이 바람직하고, 해당 광증감제로서는, 예를 들어, 지방족 아민계의 트리에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리이소프로판올아민 등; 방향족 아민계의 4,4'-디에틸아미노페논, 4-디메틸아미노벤조산에틸, 4-디메틸아미노벤조산(n-부톡시)에틸, 이 외에 2,4-디에틸티오크산톤 등을 들 수 있다.
- [0115] 불소 중합체 조성물에 광증감제를 첨가하는 경우의, 광증감제의 배합량으로서는, 광가교 가능한 불소 중합체 100질량부에 대하여 0.05 내지 20질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10질량부이며, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5질량부이다.
- [0116] 상기 불소 함유 공중합체로서는, 1층을 사용해도 되고, 2층 이상을 사용해도 된다. 특히, 분자 구조가 다른 2

종류의 공중합체를 병용하는 형태여도 된다. 상기 분자 구조가 다른 2종류의 공중합체를 병용하는 형태로서는, 분자 구조가 다른 공중합체 (I)를 2종류 사용하는 형태, 분자 구조가 다른 공중합체 (II)를 2종류 사용하는 형태, 1종류의 공중합체 (I)와 1종류의 공중합체 (II)를 병용하는 형태 등을 들 수 있다.

- [0117] (알칼리 금속염)
- [0118] 본 개시의 복합체는, 알칼리 금속염을 함유하는 것이다.
- [0119] 알칼리 금속염은 MX로 나타낼 수 있고, M은 알칼리 금속, X는 반대의 음이온이 되는 물질이다. 상기 알칼리 금속염은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합물의 형태로 사용해도 된다.
- [0120] 상기 알칼리 금속염으로서, 리튬염(즉, LiX로 표시되는 화합물)인 것이 특히 바람직하다.
- [0121] 상기 리튬염으로서 임의의 것을 사용할 수 있고, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다. 예를 들어, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiAlF<sub>4</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiTaF<sub>6</sub>, LiWF<sub>7</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, LiI, LiBr, LiCl, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, Li<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, Li<sub>2</sub>PFO<sub>3</sub>, LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 등의 무기 리튬염;
- [0122] LiWOF<sub>5</sub> 등의 텅스텐산 리튬류;
- [0123] HCO<sub>2</sub>Li, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li, CH<sub>2</sub>FCO<sub>2</sub>Li, CHF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Li, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Li, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Li, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Li, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Li 등의 카르복실산 리튬염류;
- [0124] FSO<sub>3</sub>Li, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, CH<sub>2</sub>FSO<sub>3</sub>Li, CHF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Li, 리튬메틸술포에이트, 리튬에틸술포에이트(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>Li), 리튬2,2,2-트리플루오로에틸술포에이트 등의 S=O기를 갖는 리튬염류;
- [0125] LiTFSI, LiFSI, LiN(FCO)<sub>2</sub>, LiN(FCO)(FSO<sub>2</sub>), LiN(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(FSO<sub>2</sub>)(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>), LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 리튬비스퍼플루오로에탄술포닐이미드, 리튬환상1,2-퍼플루오로에탄디술포닐이미드, 리튬환상1,3-퍼플루오로프로판디술포닐이미드, 리튬환상1,2-에탄디술포닐이미드, 리튬환상1,3-프로판디술포닐이미드, 리튬환상1,4-퍼플루오로부탄디술포닐이미드, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(FSO<sub>2</sub>), LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>), LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>), LiN(POF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 등의 리튬이미드 염류;
- [0126] LiC(FSO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, LiC(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 등의 리튬메티드염류;
- [0127] 그 외, 식: LiPF<sub>a</sub>(C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)<sub>6-a</sub>(식 중, a는 0 내지 5의 정수이며, n은 1 내지 6의 정수이다)로 표시되는 염(예를 들어 LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, LiPF<sub>3</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, LiPF<sub>5</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>), LiPF<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiPF<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, LiPF<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiPF<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiBF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, LiBF<sub>3</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, LiBF<sub>3</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, LiBF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, LiBF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 등의 불소 함유 유기 리튬염류, LiBOB, LiTDI, LiSCN, LiB(CN)<sub>4</sub>, LiB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), LiP(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>b</sub>H<sub>12-b</sub>(b는 0 내지 3의 정수) 등을 들 수 있다.
- [0128] 그 중에서도, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiTaF<sub>6</sub>, LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, FSO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, LiN(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(FSO<sub>2</sub>)(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>), LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 리튬환상1,2-퍼플루오로에탄디술포닐이미드, 리튬환상1,3-퍼플루오로프로판디술포닐이미드, LiC(FSO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, LiC(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, LiBF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, LiBF<sub>3</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, LiTFSI, LiFSI, LiBOB, LiTDI 등이 출력 특성이나 하이 레이트 충방전 특성, 고온 보존 특성, 사이클 특성 등을 향상시키는 효과가 있는 점에서 특히 바람직하고, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiTFSI, LiFSI, LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, 및 LiBOB로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 리튬염이 가장 바람직하다.
- [0129] 이들 전해질염은 단독으로 사용해도, 2종 이상을 병용해도 된다. 2종 이상을 병용하는 경우의 바람직한 일례는, LiPF<sub>6</sub>과 LiBF<sub>4</sub>의 병용이나, LiTFSI와 LiFSI의 병용이며, 고온 보존 특성, 부하 특성이나 사이클 특성을 향상시키는 효과가 있다.
- [0130] 본 개시의 복합체에 있어서, 상기 알칼리 금속염의 배합량은, 복합체 전체 100질량%에 대하여 0.1질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0질량% 이상이다. 또한, 90질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80질량% 이하, 더욱 바람직하게는 70질량% 이하, 특히 바람직하게는 5질량% 이하이다.

- [0131] 또한, 다른 일례는, 무기 리튬염과 유기 리튬염의 병용이며, 이 양자의 병용은, 고온 보존에 의한 열화를 억제하는 효과가 있다. 유기 리튬염으로서는,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ , 리튬환상1,2-퍼플루오로에탄디술포닐이미드, 리튬환상1,3-퍼플루오로프로판디술포닐이미드,  $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiBF}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  등인 것이 바람직하다. 이 경우에는, 복합체 전체 100질량%에 대한 유기 리튬염의 비율은, 바람직하게는, 0.1질량% 이상, 특히 바람직하게는 0.5질량% 이상이며, 또한, 바람직하게는, 30질량% 이하, 특히 바람직하게는 20질량% 이하이다.
- [0132] 복합체 중의 이들 알칼리 금속염의 농도는, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 한 특별히 제한되지 않는다. 복합체의 전기 전도율을 양호한 범위로 하고, 양호한 전지 성능을 확보하는 점에서, 복합체 중의 리튬의 총 몰 농도는, 바람직하게는, 0.3mol/L 이상, 보다 바람직하게는 0.4mol/L 이상, 더욱 바람직하게는 0.5mol/L 이상이며, 또한, 바람직하게는, 5.0mol/L 이하, 보다 바람직하게는 4.5mol/L 이하, 더욱 바람직하게는 4.0mol/L 이하이다.
- [0133] 리튬의 총 몰 농도가 너무 낮으면, 복합체의 전기 전도율이 불충분한 경우가 있고, 한편, 농도가 너무 높으면, 점도 상승 때문에 전기 전도도가 저하되는 경우가 있어, 전지 성능이 저하되는 경우가 있다.
- [0134] (이온 액체)
- [0135] 본 개시의 복합체는, 이온 액체를 더 포함한다.
- [0136] 상기 「이온 액체」란, 유기 양이온과 음이온을 조합한 이온을 포함하는 액체이다. 이온 액체를 포함함으로써, 이온 전도도를 높일 수 있다. 또한, 증기압이 거의 없고, 불연성인 것도 바람직한 특징이다.
- [0137] 유기 양이온으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 디알킬이미다졸륨 양이온, 트리알킬이미다졸륨 양이온 등의 이미다졸륨 이온; 테트라알킬암모늄 이온; 알킬피리디늄 이온; 디알킬피롤리디늄 이온; 및 디알킬피페리디늄 이온을 들 수 있다.
- [0138] 이들 유기 양이온의 카운터가 되는 음이온으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어,  $\text{PF}_6^-$  음이온,  $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$  음이온,  $\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3^-$  음이온,  $\text{BF}_4^-$  음이온,  $\text{BF}_2(\text{CF}_3)_2^-$  음이온,  $\text{BF}_3(\text{CF}_3)^-$  음이온, 비스옥살라토붕산 음이온,  $\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2^-$  음이온, Tf(트리플루오로메탄술포닐) 음이온, Nf(노나플루오로부탄술포닐) 음이온, 비스(플루오로술포닐)이미드 음이온, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(TFSI) 음이온, 비스(헵타플루오로에탄술포닐)이미드 음이온, 디시아노아민 음이온, 할로젠화물 음이온을 사용할 수 있다.
- [0139] 상기 이온 액체로서는, 유기 양이온으로서 1-부틸-3-메틸이미다졸륨(BMI) 양이온, 또는, N-메틸-N-부틸-피롤리딘(Pyr14) 양이온, 음이온으로서  $\text{BF}_4^-$  음이온, 또는, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(TFSI) 음이온을 조합한 것으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0140] 그 중에서도, TFSI가 특히 바람직하다.
- [0141] 또한, 상기 이온 액체는, 유점성 결정에 해당하지 않는 것인 것이 바람직하다. 유점성 결정은, 3차원적인 위치에 규칙성이 있지만, 입자의 배향에 규칙성이 없는 상태를 의미하는 것이다.
- [0142] 상기 이온 액체의 함유량은, 불소 함유 불소 공중합체에 대하여 1.0 내지 500질량%인 것이 바람직하다. 상기 하한은, 10질량%가 보다 바람직하고, 상기 상한은, 300질량%가 보다 바람직하다.
- [0143] (그 밖의 첨가제)
- [0144] 그 밖의 첨가제로서, 도전성의 향상을 위해  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등의 금속 필러를 첨가해도 된다. 상기 첨가제의 함유량은, 불소 함유 불소 공중합체에 대하여 0.1 내지 10질량%인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 0.2 내지 5질량%이다.
- [0145] 본 개시의 복합체는, 휘발 성분이 복합체 전체에 대하여 0.1질량% 이하이다. 이러한 매우 휘발 성분이 적은 것으로 함으로써, 장기 신뢰성이라고 하는 이점을 갖는 것이다.
- [0146] 본 개시의 복합체는, 난연성의 것인 것이 바람직하다. 난연성임으로써, 각종 전기 화학 디바이스에 있어서 안전하게 사용할 수 있는 점에서 특히 바람직하다.
- [0147] 또한, 「난연성」이란, 이하에서 상세하게 설명하는 실시예에 있어서의 난연성의 평가에 있어서, 불꽃으로부터의 옮겨붙음이 없었다는 평가 결과가 얻어지는 것을 의미한다.

- [0148] 휘발 성분량을 0.1질량% 이하로 함으로써, 높은 이온 전도성과, 우수한 내산화성, 난연성, 내열성, 성막성을 겸비하는 것이다. 지금까지의 폴리머계 고체 전지의 전해질로서 사용되어 온 폴리머 조성물은, 휘발 성분량이 10질량% 정도로 본 개시의 복합체보다도 많은 휘발 성분을 포함하는 것이었다. 이 때문에, 사용 온도 범위가 한정되고, 장기 신뢰성이 떨어지는 등의 단점을 갖는다.
- [0149] 상기 복합체의 휘발 성분량을 해당 범위 내로 조절하는 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 박막상으로 얻어진 복합체 필름을 가열 감압하고, 건조시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0150] 또한, 본 개시에 있어서의 휘발 성분량은, 실시예에 있어서 후술하는 방법에 의해 구한 값이다.
- [0151] (제조 방법)
- [0152] 상기 복합체의 제조 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 임의의 방법으로 조제할 수 있다. 예를 들어, 상기 불소 함유 공중합체, 알칼리 금속염, 이온 액체, 필요에 따라서 첨가제 등을 용매로 슬러리화하고, 얻어진 슬러리를 박막상으로 도포하여 건조시키는 공정에 의해 얻을 수 있다.
- [0153] 이러한 슬러리를 형성하기 위한 용매로서는, 상술한 각 성분을 용해 또는 분산시키는 것이 가능한 용매이면, 그 종류에 특별히 제한은 없으며, 수계 용매와 유기계 용매 중 어느 쪽을 사용해도 된다. 수계 용매로서는, 예를 들어, 물, 알코올과 물의 혼합매 등을 들 수 있다. 유기계 용매로서는, 예를 들어, 헥산 등의 지방족 탄화수소류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메틸나프탈렌 등의 방향족 탄화수소류; 퀴놀린, 피리딘 등의 복소환 화합물; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산은 등의 케톤류; 아세트산메틸, 아크릴산메틸 등의 에스테르류; 디에틸렌트리아민, N,N-디메틸아미노프로필아민 등의 아민류; 디에틸에테르, 프로필렌옥사이드, 테트라히드로푸란(THF) 등의 에테르류; N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 헥사메틸포스포르아미드, 디메틸술폰 등 비프로톤성 극성 용매 등을 들 수 있다.
- [0154] (전기 화학 디바이스)
- [0155] 본 개시의 복합체는, 각종 전기 화학 디바이스를 전해질로서 적합하게 사용할 수 있다. 해당 복합체를 포함하는 폴리머 전해질을 구비한 전기 화학 디바이스도 본 개시 중 하나이다.
- [0156] 상기 전기 화학 디바이스로서는 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 전기 화학 디바이스에 적용할 수 있다. 구체적으로는, 리튬 이온 전지 등의 이차 전지, 리튬 전지 등의 일차 전지, 나트륨 이온 전지, 마그네슘 이온 전지, 라디칼 전지, 태양 전지(특히 색소 증감형 태양 전지), 연료 전지;
- [0157] 리튬 이온 캐패시터, 하이브리드 캐패시터, 전기 화학 캐패시터, 전기 이중층 캐패시터 등의 캐패시터; 실린더, 요동 모터, 모터 등의 액추에이터;
- [0158] 알루미늄 전해 콘덴서, 탄탈 전해 콘덴서 등의 각종 콘덴서;
- [0159] 일렉트로믹 소자, 전기 화학 스위칭 소자, 각종 전기 화학 센서 등을 들 수 있다.
- [0160] 그 중에서도, 고용량이며 출력이 크기 때문에, 다량의 금속 이온의 이동에 의한 체적 변화가 큰 것이 되는 이차 전지에도 적합하게 사용할 수 있다.
- [0161] (이차 고체 전지)
- [0162] 본 개시는, 상술한 본 개시의 복합체를 폴리머 전해질로서 구비하는 이차 고체 전지이기도 하다.
- [0163] 본 개시의 이차 고체 전지는, 정극 또는 부극 활물질, 결합제, 및 집전체를 포함하는 정극 및 부극, 그리고 당해 정극 및 당해 부극의 사이에 개재되는 상기 복합체를 포함하는 폴리머 전해질층을 구비하는 폴리머계 고체 전지이다. 이러한 이차 고체 전지로서는 리튬 이온 전지인 것이 바람직하다.
- [0164] 상기 정극 활물질 및 부극 활물질로서는 특별히 한정되지 않고, 납 전지, 니켈 카드뮴 전지, 니켈 수소 전지, 리튬 이온 전지, 알칼리 금속 황 전지 등의 이차 전지, 전기 이중층 캐패시터 등의 공지된 전기 화학 디바이스에 사용되고 있는 것을 들 수 있다.
- [0165] (정극)
- [0166] 상기 정극 활물질로서는 특별히 한정되지 않고, 공지된 전기 화학 디바이스에 사용되는 것을 들 수 있다. 리튬 이온 이차 전지의 정극 활물질에 대하여 구체적으로 설명하면, 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 것이면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 리튬 함유 전이 금속 복합 산화물, 리튬 함유 전이 금속 인산 화합

물, 황계 재료, 도전성 고분자 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 정극 활물질로서는, 리튬 함유 전이 금속 복합 산화물, 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물이 바람직하고, 특히 고전압을 만들어 내는 리튬 함유 전이 금속 복합 산화물이 바람직하다.

[0167] 리튬 함유 전이 금속 복합 산화물의 전이 금속으로서 V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등이 바람직하고, 리튬 전이 금속 복합 산화물의 구체예로서는, LiCoO<sub>2</sub> 등의 리튬·코발트 복합 산화물, LiNiO<sub>2</sub> 등의 리튬·니켈 복합 산화물, LiMnO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 등의 리튬·망간 복합 산화물, 이들 리튬 전이 금속 복합 산화물의 주체가 되는 전이 금속 원자의 일부를 Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Si 등의 다른 금속으로 치환한 것 등을 들 수 있다. 상기 치환한 것으로서는, 리튬·니켈·망간 복합 산화물, 리튬·니켈·코발트·알루미늄 복합 산화물, 리튬·니켈·코발트·망간 복합 산화물, 리튬·망간·알루미늄 복합 산화물, 리튬·티타늄 복합 산화물 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.10</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>, LiMn<sub>1.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, LiNi<sub>0.82</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub> 등을 들 수 있다.

[0168] 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물의 전이 금속으로서 V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등이 바람직하고, 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물의 구체예로서는, 예를 들어, LiFePO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, LiFeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 등의 인산 철류, LiCoPO<sub>4</sub> 등의 인산 코발트류, 이들 리튬 전이 금속 인산 화합물의 주체가 되는 전이 금속 원자의 일부를 Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Nb, Si 등의 다른 금속으로 치환한 것 등을 들 수 있다.

[0169] 특히, 고전압, 고에너지 밀도, 혹은, 충방전 사이클 특성 등의 관점에서, LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNi<sub>0.82</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>, LiFePO<sub>4</sub>가 바람직하다.

[0170] 상기 황계 재료로서는, 황 원자를 포함하는 재료를 예시할 수 있고, 단체 황, 금속 황화물, 및 유기 황 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 단체 황이 보다 바람직하다. 상기 금속 황화물은 금속 다황화물이어도 된다. 상기 유기 황 화합물은, 유기 다황화물이어도 된다.

[0171] 상기 금속 황화물로서는, LiS<sub>x</sub>(0<x≤8)로 표시되는 화합물; Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>(0<x≤8)로 표시되는 화합물; TiS<sub>2</sub>나 MoS<sub>2</sub> 등의 이차원 층상 구조를 갖는 화합물; 일반식 Me<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(Me는 Pb, Ag, Cu를 비롯한 각종 전이 금속)로 표시되는 강고한 삼차원 골격 구조를 갖는 셰브렐 화합물 등을 들 수 있다.

[0172] 상기 유기 황 화합물로서는, 카본 술피드 화합물 등을 들 수 있다.

[0173] 상기 유기 황 화합물은, 카본 등의 세공을 갖는 재료에 담지시켜서, 탄소 복합 재료로서 사용하는 경우가 있다. 탄소 복합 재료 중에 포함되는 황의 함유량으로서, 사이클 성능이 한층 우수하고, 과전압이 더욱 저하된다는 점에서, 상기 탄소 복합 재료에 대하여 10 내지 99질량%가 바람직하고, 20질량% 이상이 보다 바람직하고, 30질량% 이상이 더욱 바람직하고, 40질량% 이상이 특히 바람직하고, 또한, 85질량% 이하가 바람직하다.

[0174] 상기 정극 활물질이 상기 황 단체인 경우, 상기 정극 활물질에 포함되는 황의 함유량은, 상기 황 단체의 함유량과 동등하다.

[0175] 도전성 고분자로서는, p-도핑형의 도전성 고분자나 n-도핑형의 도전성 고분자를 들 수 있다. 도전성 고분자로서는, 폴리아세틸렌계, 폴리페닐렌계, 복소환 폴리머, 이온성 폴리머, 래더 및 네트워크상 폴리머 등을 들 수 있다.

[0176] 또한, 본 개시에 있어서, 정극 활물질은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 다른 조성 또는 다른 분체 물성 중 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0177] 상기 정극은, 결합제, 증점제, 도전 보조제 등을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0178] 상기 결합제로서는, 전극 제조 시에 사용하는 용매나 전해액에 대하여 안전한 재료이면, 임의의 것을 사용할 수 있고, 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, SBR(스티렌·부타디엔 고무), 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리이미드, 방향족 폴리이미드, 셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, NBR(아크릴로니트릴-부타디엔 고무), 불소 고무, 에틸렌-프로필렌고무, 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합

체 또는 그 수소 첨가물, EPDM(에틸렌·프로필렌·디엔 3원 공중합체), 스티렌·에틸렌·부타디엔·에틸렌 공중합체, 스티렌·이소프렌·스티렌 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물, 신디오택틱-1,2-폴리부타디엔, 폴리아세트산비닐, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 프로필렌· $\alpha$ -올레핀 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드, 비닐리덴플루오라이드·테트라플루오로에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체, 알칼리 금속 이온(특히 리튬 이온)의 이온 전도성을 갖는 고분자 조성물 등을 들 수 있다. 또한, 이들 물질은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0179] 상기 결합체의 함유량은, 정극 활물질층 중의 결합체의 비율로서, 통상 0.1질량% 이상, 바람직하게는, 1질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.5질량% 이상이고, 또한, 통상 80질량% 이하, 바람직하게는, 60질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40질량% 이하, 가장 바람직하게는 10질량% 이하이다. 결합체의 비율이 너무 낮으면, 정극 활물질을 충분히 유지할 수 없어 정극의 기계적 강도가 부족하고, 사이클 특성 등의 전지 성능을 악화시켜 버리는 경우가 있다. 한편, 너무 높으면, 전지 용량이나 도전성의 저하로 이어지는 경우가 있다.

[0180] 상기 증점제로서는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시메틸 셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화 스타치, 인산화 스타치, 카제인 및 이들의 염 등을 들 수 있다. 1종을 단독으로 사용해도, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0181] 정극 활물질에 대한 증점제의 비율은, 통상 0.1질량% 이상, 바람직하게는, 0.2질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3질량% 이상이고, 또한, 통상 5질량% 이하, 바람직하게는, 3질량% 이하, 보다 바람직하게는 2질량% 이하의 범위이다. 이 범위를 하회하면, 현저하게 도포성이 저하되는 경우가 있다. 상회하면, 정극 활물질층에 차지하는 활물질의 비율이 저하되어, 전지의 용량이 저하되는 문제나 정극 활물질간의 저항이 증대되는 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0182] 도전 보조제로서는, 전해질의 도전성을 향상시킬 수 있으면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등의 카본 블랙; 다층 카본 나노튜브, 단층 카본 나노튜브, 카본 나노파이버, 그래핀, 및 기상 성장 탄소 섬유(VGCF) 등의 탄소 섬유; SUS분, 알루미늄분 등의 금속 분말; 등을 들 수 있다.

[0183] (부극)

[0184] 부극은, 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층과, 집전체로 구성된다. 상기 부극 활물질로서는 특별히 한정되지 않고, 공지된 전기 화학 디바이스에 사용되는 것을 들 수 있다. 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질에 대하여 구체적으로 설명하면, 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 것이면, 특별히 제한은 없다. 구체 예로서는, 탄소질 재료, 합금계 재료, 리튬 함유 금속 복합 산화물 재료, 도전성 고분자 등을 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 임의로 조합하여 병용해도 된다.

[0185] 리튬을 흡장·방출 가능한 탄소질 재료로서는, 다양한 원료로부터 얻은 이흑연성 피치의 고온 처리에 의해 제조된 인조 흑연 혹은 정제 천연 흑연, 또는, 이들 흑연에 피치 그 밖의 유기물로 표면 처리를 실시한 후 탄화하여 얻어지는 것이 바람직하고, 천연 흑연, 인조 흑연, 인조 탄소질 물질 그리고 인조 흑연질 물질을 400 내지 3200℃의 범위에서 1회 이상 열처리한 탄소질 재료, 부극 활물질층이 적어도 2종류 이상의 다른 결정성을 갖는 탄소질을 포함하고, 또한/또는 그 다른 결정성의 탄소질이 접하는 계면을 갖고 있는 탄소질 재료, 부극 활물질층이 적어도 2종 이상의 다른 배향성의 탄소질이 접하는 계면을 갖고 있는 탄소질 재료로부터 선택되는 것이, 초기 불가역 용량, 고전류 밀도 충방전 특성의 밸런스가 좋아 보다 바람직하다. 또한, 이들 탄소 재료는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0186] 상기의 인조 탄소질 물질 그리고 인조 흑연질 물질을 400 내지 3200℃의 범위에서 1회 이상 열처리한 탄소질 재료로서는, 카본 나노튜브, 그래핀, 석탄계 코크스, 석유계 코크스, 석탄계 피치, 석유계 피치 및 이들 피치를 산화 처리한 것, 니들 코크스, 피치 코크스 및 이들을 일부 흑연화한 탄소제, 퍼니스 블랙, 아세틸렌 블랙, 피치계 탄소 섬유 등의 유기물의 열분해물, 탄화 가능한 유기물 및 이들의 탄화물, 또는 탄화 가능한 유기물을 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 퀴놀린, n-헥산 등의 저분자 유기 용제에 용해시킨 용액 및 이들의 탄화물 등을 들 수 있다.

[0187] 상기 부극 활물질로서 사용되는 금속 재료(단, 리튬 티타늄 복합 산화물을 제외함)로서는, 리튬을 흡장·방출 가능하면, 리튬 단체, 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 합금, 또는 그들의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 황화물 혹은 인화물 등의 화합물 중 어느 것이어도 되고, 특별히 제한되지 않는다. 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 합금으로서, 13족 및 14족의 금속·반금속 원소를 포함하는 재료인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 알루미늄, 규소 및 주석(이하, 「특정 금속 원소」라고 약기)의 단체 금속 및 이들 원자를 포함하는 합금

또는 화합물이다. 이들은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

- [0188] 특정 금속 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 원자를 갖는 부극 활물질로서는, 어느 1종의 특정 금속 원소의 금속 단체, 2종 이상의 특정 금속 원소를 포함하는 합금, 1종 또는 2종 이상의 특정 금속 원소와 그 밖의 1종 또는 2종 이상의 금속 원소를 포함하는 합금, 그리고, 1종 또는 2종 이상의 특정 금속 원소를 함유하는 화합물, 및 그 화합물의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 황화물 혹은 인화물 등의 복합 화합물을 들 수 있다. 부극 활물질로서 이들 금속 단체, 합금 또는 금속 화합물을 사용함으로써 전지의 고용량화가 가능하다.
- [0189] Li와 합금화 가능한 금속 입자는, 종래 공지된 어느 것도 사용 가능하지만, 용량과 사이클 수명의 점에서, 금속 입자는, 예를 들어, Fe, Co, Sb, Bi, Pb, Ni, Ag, Si, Sn, Al, Zr, Cr, P, S, V, Mn, Nb, Mo, Cu, Zn, Ge, In, Ti 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 또는 그 화합물인 것이 바람직하다. 또한, 2종 이상의 금속을 포함하는 합금을 사용해도 되고, 금속 입자가, 2종 이상의 금속 원소에 의해 형성된 합금 입자여도 된다. 이들 중에서도, Si, Sn, As, Sb, Al, Zn 및 W로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 또는 그 금속 화합물이 바람직하다.
- [0190] 금속 화합물로서, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물 등을 들 수 있다. 또한, 2종 이상의 금속을 포함하는 합금을 사용해도 된다.
- [0191] 또한, 이들 복합 화합물이, 금속 단체, 합금 또는 비금속 원소 등의 수종의 원소와 복잡하게 결합한 화합물도 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 규소나 주석에서는, 이들 원소와 부극으로서 작동하지 않는 금속의 합금을 사용할 수 있다. 예를 들어, 주석의 경우, 주석과 규소 이외에서 부극으로서 작용하는 금속과, 또한 부극으로서 동작하지 않는 금속과, 비금속 원소의 조합으로 5 내지 6종의 원소를 포함하는 복잡한 화합물도 사용할 수 있다.
- [0192] Li와 합금 가능한 금속 입자 중에서도, Si 또는 Si 금속 화합물이 바람직하다. Si 금속 화합물은, Si 금속 산화물인 것이 바람직하다. Si 또는 Si 금속 화합물은, 고용량화의 점에서 바람직하다. 본 명세서에서는, Si 또는 Si 금속 화합물을 총칭하여 Si 화합물이라고 칭한다. Si 화합물로서는, 구체적으로는,  $SiO_x$ ,  $SiN_x$ ,  $SiC_x$ ,  $SiZ_xO_y$  ( $Z=C, N$ ) 등을 들 수 있다. Si 화합물은, 바람직하게는, Si 금속 산화물이며, Si 금속 산화물은, 일반적으로 나타내면  $SiO_x$ 이다. 이 일반식  $SiO_x$ 는, 이산화  $Si(SiO_2)$ 와 금속  $Si(Si)$ 를 원료로 하여 얻어지지만, 그 x의 값은 통상  $0 \leq x < 2$ 이다.  $SiO_x$ 는, 흑연과 비교하여 이론 용량이 크고, 또한 비정질 Si 혹은 나노 사이즈의 Si 결정은, 리튬 이온 등의 알칼리 이온의 출입이 쉬워, 고용량을 얻는 것이 가능해진다.
- [0193] Si 금속 산화물은, 구체적으로는,  $SiO_x$ 라고 표시되는 것이며, x는  $0 \leq x < 2$ 이고, 보다 바람직하게는, 0.2 이상, 1.8 이하, 더욱 바람직하게는, 0.4 이상, 1.6 이하, 특히 바람직하게는, 0.6 이상, 1.4 이하이고, X=0이 특히 바람직하다. 이 범위이면, 고용량인 동시에, Li와 산소의 결합에 의한 불가역 용량을 저감시키는 것이 가능해진다.
- [0194] 또한, Si 또는 Sn을 제1 구성 원소로 하고, 그것에 더하여 제2, 제3 구성 원소를 포함하는 복합 재료를 들 수 있다. 제2 구성 원소는, 예를 들어, 코발트, 철, 마그네슘, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 니켈, 구리, 아연, 갈륨 및 지르코늄 중 적어도 1종이다. 제3 구성 원소는, 예를 들어, 붕소, 탄소, 알루미늄 및 인 중 적어도 1종이다.
- [0195] 부극 활물질로서 사용되는 리튬 함유 금속 복합 산화물 재료로서는, 리튬을 흡장·방출 가능하면, 특별히 제한되지 않지만, 고전류 밀도 충방전 특성의 점에서 티타늄 및 리튬을 함유하는 재료가 바람직하고, 보다 바람직하게는 티타늄을 포함하는 리튬 함유 복합 금속 산화물 재료가 바람직하고, 리튬과 티타늄의 복합 산화물(이하, 「리튬 티타늄 복합 산화물」이라고 약기)이 더욱 바람직하다. 즉, 스피넬 구조를 갖는 리튬 티타늄 복합 산화물을, 전지용 부극 활물질에 함유시켜서 사용하면, 출력 저항이 크게 저감하므로 특히 바람직하다.
- [0196] 상기 리튬 티타늄 복합 산화물로서는, 일반식:
- [0197]  $Li_xTi_yM_zO_4$
- [0198] [식 중, M은, Na, K, Co, Al, Fe, Ti, Mg, Cr, Ga, Cu, Zn 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다.]
- [0199] 로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

- [0200] 상기 조성 중에서도,
- [0201] (i)  $1.2 \leq x \leq 1.4$ ,  $1.5 \leq y \leq 1.7$ ,  $z=0$
- [0202] (ii)  $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $1.9 \leq y \leq 2.1$ ,  $z=0$
- [0203] (iii)  $0.7 \leq x \leq 0.9$ ,  $2.1 \leq y \leq 2.3$ ,  $z=0$
- [0204] 의 구조가, 전지 성능의 밸런스가 양호하므로 특히 바람직하다.
- [0205] 상기 화합물의 특히 바람직한 대표적인 조성은, (i)에서는  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ , (ii)에서는  $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ , (iii)에서는  $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ 이다. 또한,  $Z \neq 0$ 의 구조에 대해서는, 예를 들어,  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ 를 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0206] 상기 부극은, 결정체, 증점체, 도전 보조제를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0207] 상기 결정체로서는, 상술한, 정극에 사용할 수 있는 결정체와 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 부극 활물질에 대한 결정체의 비율은, 0.1질량% 이상이 바람직하고, 0.5질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.6질량% 이상이 특히 바람직하고, 또한, 20질량% 이하가 바람직하고, 15질량% 이하가 보다 바람직하고, 10질량% 이하가 더욱 바람직하고, 8질량% 이하가 특히 바람직하다. 부극 활물질에 대한 결정체의 비율이, 상기 범위를 상회하면, 결정체량이 전지 용량에 기여하지 않는 결정체 비율이 증가하여, 전지 용량의 저하를 초래하는 경우가 있다. 또한, 상기 범위를 하회하면, 부극 전극의 강도 저하를 초래하는 경우가 있다.
- [0208] 특히, SBR로 대표되는 고무상 고분자를 주요 성분으로 함유하는 경우에는, 부극 활물질에 대한 결정체의 비율은, 통상 0.1질량% 이상이며, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 0.6질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또한, 통상 5질량% 이하이고, 3질량% 이하가 바람직하고, 2질량% 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 폴리불화비닐리덴으로 대표되는 불소계 고분자를 주요 성분으로 함유하는 경우에는 부극 활물질에 대한 비율은, 통상 1질량% 이상이며, 2질량% 이상이 바람직하고, 3질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또한, 통상 15질량% 이하이고, 10질량% 이하가 바람직하고, 8질량% 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 폴리아크릴산으로 대표되는 비불소계 고분자를 주요 성분으로 함유하는 경우에는 부극 활물질에 대한 비율은, 통상 0.1질량% 이상이며, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 0.6질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또한, 통상 5질량% 이하이고, 3질량% 이하가 바람직하고, 2질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0209] 상기 증점체로서는, 상술한, 정극에 사용할 수 있는 증점체와 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 부극 활물질에 대한 증점체의 비율은, 통상 0.1질량% 이상이며, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 0.6질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또한, 통상 5질량% 이하이고, 3질량% 이하가 바람직하고, 2질량% 이하가 더욱 바람직하다. 부극 활물질에 대한 증점체의 비율이, 상기 범위를 하회하면, 현저하게 도포성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 상기 범위를 상회하면, 부극 활물질층에 차지하는 부극 활물질의 비율이 저하되어, 전지의 용량이 저하되는 문제나 부극 활물질간의 저항이 증대되는 경우가 있다.
- [0210] 도전 보조체로서는, 전해질의 도전성을 향상시킬 수 있으면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 상술한 정극에 사용할 수 있는 증점체와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0211] 상기 집전체(정극 집전체 및 부극 집전체)로서는, 예를 들어, 철, 스테인리스강, 구리, 알루미늄, 니켈, 티타늄 등의 금속박 또는 금속망 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 정극 집전체로서는 알루미늄박 등이 바람직하고, 부극 집전체로서는 동박 등이 바람직하다.
- [0212] (이차 고체 전지의 제조 방법)
- [0213] 본 개시의 이차 고체 전지의 제조 방법으로서 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 전극의 제조 방법으로서, 예를 들어, 결정체를 분산매에 용해 또는 분산시킨 용액 또는 분산액에 상기 전극 활물질을 분산, 혼합시켜서 전극 합제를 조제한다. 얻어진 전극 합제를, 금속박 또는 금속망 등의 집전체에 균일하게 도포, 건조, 필요에 따라서 프레스하여 집전체 상에 얇은 전극 합제층을 형성하고 박막상 전극으로 한다.
- [0214] 그 밖에, 예를 들어, 결정체와 전극 활물질을 먼저 혼합한 후, 상기 분산매를 첨가하고 합제를 제작해도 된다. 또한, 결정체와 전극 활물질을 가열 용융하고, 압출기로 압출하여 박막의 합제를 제작해 두고, 도전성 접착제나 범용성 유기 용제를 도포한 집전체 상에 접합하여 전극 시트를 제작할 수도 있다. 또한, 미리 예비 성형한 전극 활물질에 결정체의 용액 또는 분산액을 도포해도 된다.

- [0215] 실시예
- [0216] 이하, 본 개시를 실시예에 기초하여 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 있어서는 특별히 언급하지 않는 경우는, 「부」 「%」는 각각 「질량부」 「질량%」를 나타낸다.
- [0217] 실시예 1
- [0218] 폴리머 1로서, 테트라플루오로에틸렌 및 N-비닐-2-피롤리돈의 공중합체(조성비 48:52(몰비))를 사용하였다. 폴리머 1 및, 폴리머 1에 대하여 알칼리 금속염으로서 LiTFSI를 20질량%, 이온 액체로서 BMI-TFSI를 60질량%를 디메틸포름아미드(DMF)에 용해시켜 폴리머 전해질 용액을 조제하였다. 애플리케이션을 사용하여 폴리머 전해질 용액을 동박에 캐스트하고, 건조 후 60 $\mu$ m 정도의 두께가 되도록 조정하였다. 캐스트한 폴리머 전해질 용액을, 100 $^{\circ}$ C에서 24시간 감압 건조함으로써, 복합체 필름 1을 제작하였다.
- [0219] 실시예 2
- [0220] 폴리머 2로서, 테트라플루오로에틸렌 및 N-비닐-2-피롤리돈의 공중합체(조성비 36:64(몰비))를 사용하였다. 폴리머 2 및, 폴리머 2에 대하여 알칼리 금속염으로서 LiTFSI를 20질량%, 이온 액체로서 BMI-TFSI를 60질량%를 디메틸포름아미드(DMF)에 용해시켜 폴리머 전해질 용액을 조제하고, 실시예 1과 마찬가지로 복합체 필름 2를 제작하였다.
- [0221] 실시예 3
- [0222] 폴리머 3으로서, 테트라플루오로에틸렌 및 트리에틸렌글리콜모노비닐에테르의 공중합체(조성비 51:49(몰비))를 사용하였다. 폴리머 3 및, 폴리머 3에 대하여 알칼리 금속염으로서 LiTFSI를 20질량%, 이온 액체로서 BMI-TFSI를 60질량%, 벤조페논을 1질량% 디메틸포름아미드(DMF)에 용해시켜 폴리머 전해질 용액을 조제하였다. 애플리케이션을 사용하여 폴리머 전해질 용액을 동박에 캐스트하고, 건조 후 60 $\mu$ m 정도의 두께가 되도록 조정하였다. 캐스트한 폴리머 전해질 용액을, 100 $^{\circ}$ C에서 24시간 감압 건조하고, 7분 30초간 UV를 조사함으로써, 복합체 필름 3을 제작하였다.
- [0223] 실시예 4
- [0224] 폴리머 4로서, 테트라플루오로에틸렌 및 트리플루오로비닐옥시테트라플루오로에탄술폰산리튬의 공중합체(조성비 50:50(몰비))를 사용하였다. 폴리머 4 및, 폴리머 4에 대하여 알칼리 금속염으로서 LiTFSI를 20질량%, 이온 액체로서 BMI-TFSI를 60질량%를 디메틸포름아미드(DMF)에 용해시키고, 실시예 1과 마찬가지로 복합체 필름 4를 제작하였다.
- [0225] 실시예 5
- [0226] 폴리머 5로서, 테트라플루오로에틸렌 및 트리플루오로비닐옥시테트라플루오로프로판산리튬의 공중합체(조성비 30:70(몰비))를 사용하였다. 폴리머 5 및, 폴리머 5에 대하여 알칼리 금속염으로서 LiTFSI를 20질량%, 이온 액체로서 BMI-TFSI를 60질량%를 디메틸포름아미드(DMF)에 용해시키고, 실시예 1과 마찬가지로 복합체 필름 5를 제작하였다.
- [0227] 비교예 1
- [0228] 폴리머 6으로서, 폴리에틸렌옥시드를 사용하였다. 알칼리 금속염으로서 LiTFSI를 20질량%, 이온 액체로서 BMI-TFSI를 60질량%를 디메틸포름아미드(DMF)에 용해시키고, 실시예 1과 마찬가지로 복합체 필름 6을 제작하였다.
- [0229] (휘발 성분량의 측정)
- [0230] 상술한 바와 같이 제작한 복합체 필름을, 또한 100 $^{\circ}$ C에서 48시간 가열 감압하고, 건조 전후의 질량 변화로부터 휘발 성분량을 산출하였다.
- [0231] (연소성 시험)
- [0232] 제작한 복합체 필름을 라이터의 불꽃에 3초 노출시키고, 눈으로 보아 불길이 옮겨붙기 쉬움과 연소성을 관찰하였다.
- [0233] 옮겨붙지 않은 경우, 난연성이라고 판단하였다.

[0234] (이온 전도도의 측정)

[0235] 본 측정용 샘플로서, 실시예 1 내지 5, 비교예 1과 마찬가지로의 복합체를 사용하였다. 복합체 필름을  $\Phi 13\text{mm}$ 의 사이즈로 편칭하고, 스테인레스 스틸을 작용 전극 및 상대 전극으로 하여, 2극식 셀을 제작하였다. 제작한 전지는  $60^\circ\text{C}$ 로 설정한 항온조 내에서 복소 교류 임피던스 측정 장치에 동선을 사용하여 접속하고, 전해질과 전극을 충분히 융합시키기 위해 3시간 방치한 후, 측정하고, 하기 식으로부터 이온 전도도를 산출하였다.

[0236]  $\sigma = C/R$  ( $C=1/S$ )

[0237] 여기서 1은 시료의 두께, S는 그 면적, R은 저항을 나타낸다.

[0238] 표 2의 결과로부터, 실시예 1 내지 5의 복합체 필름은, 폴리머계 고체 전지의 전해질로서 충분한 이온 전도도를 나타내는 것을 알 수 있었다.

[0239] (내산화성의 평가)

[0240] LSV(Linear Sweep Voltammetry)법에 의해 복합체 필름의 내산화성을 평가하였다. LSV 측정은 프로필렌카르보네이트를 용매로 하여, 3질량%의 LITFSI를 넣은 용액을 사용하였다. 이 용액에 상기 폴리머(실시예 1, 4, 비교예 1)를 1질량% 첨가한 것의 2종의 조정을 행하였다. 측정 용기에 미리 조정된 각 측정 용액을 넣고, 작용극에 백금 전극을, 대향 전극 및 참조극에 리튬 금속을 침지한 것을 LSV 측정용 셀로 하고, OCV(open circuit voltage)로부터 스위프 속도  $5\text{mV/s}$ 로 산화측에  $8\text{V}$ (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )까지 전위를 스위프시켜 측정하였다. 결과를 도 1에 도시한다. 실시예 1, 3, 5는, 높은 내산화성을 갖는 것이 나타내어졌다.

표 1

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

[0241]

표 2

	전해질	이온 전도도 ( $\text{S/cm}$ )
실시예 1	복합체 필름 1	$1.2 \times 10^{-8}$
실시예 2	복합체 필름 2	$1.4 \times 10^{-8}$
실시예 3	복합체 필름 3	$2.3 \times 10^{-7}$
실시예 4	복합체 필름 4	$1.7 \times 10^{-8}$
실시예 5	복합체 필름 5	$1.5 \times 10^{-7}$

[0242]

[0243] (리튬 이온 이차 전지의 제작)

[0244] [정극의 제작]

[0245] 정극 활물질로서의  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC) 95질량%와, 도전재로서의 아세틸렌 블랙 3질량%와, 결합제로서의 폴리불화비닐리덴(PVdF) 2질량%를, N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여, 슬러리화하였다. 얻어진 슬러리를, 미리 도전 보조제를 도포한 두께  $15\mu\text{m}$ 의 알루미늄박의 편면에 도포하여, 건조시키고, 프레스기로 롤 프레스한 것을, 잘라내서 정극 1로 하였다. 정극 활물질로서  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LNMO)를 사용하는 것 이외는 상기와 마찬가지로 하여, 정극 2를 제작하였다.

- [0246] [부극의 제작]
- [0247] 탄소질 재료(그래파이트) 98질량부에, 증점제 및 바인더로서, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 수성 디스퍼전(카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 농도 1질량%) 1질량부 및 스티렌-부타디엔 고무의 수성 디스퍼전(스티렌-부타디엔 고무의 농도 50질량%) 1질량부를 첨가하고, 디스퍼저로 혼합하여 슬러리화하였다. 얻어진 슬러리를 두께 10 $\mu$ m의 동박에 도포하여 건조시키고, 프레스기로 압연한 것을, 잘라내어 부극으로 하였다.
- [0248] [알루미늄 라미네이트 셀의 제작]
- [0249] 상기의 정극, 복합체 필름 1 또는 3 또는 5, 부극을 대향시켜, 롤 프레스기로 압연을 행하여, 밀착성을 높였다.
- [0250] 그 후, 펀칭하고, 전극 탭을 설치하고, 밀봉하여 예비 충전 후에 에이징을 행하고, 설계 용량이 1Ah인 리튬 이온 이차 전지 1을 제작하였다. 정극 2를 사용하는 것 이외는 상기와 마찬가지로 하여, 리튬 이온 이차 전지 2를 제작했다.
- [0251] [초기 방전 용량의 평가]
- [0252] 상기에서 제조한 이차 전지 1을 판 사이에 끼워 가압한 상태에서, 25 $^{\circ}$ C에서, 0.1C에 상당하는 전류로 전지는 4.2V까지 정전류-정전압 충전했다. 상기에서 제조한 이차 전지 2를 판 사이에 끼워 가압한 상태에서, 25 $^{\circ}$ C에서, 0.1C에 상당하는 전류로 전지는 4.8V까지 정전류-정전압 충전했다.
- [0253] (못 관통 시험)
- [0254] 제작한 리튬 이온 이차 전지 1 및 2를 25 $^{\circ}$ C 분위기 중의 수평대에 고정하고, 전지의 중앙부를 향하여 전지 상방으로부터, 직경 3mm $\phi$ 의 세라믹 못을 80mm/s의 못 관통 속도로 못 관통 시험을 행하여, 모습의 관찰과 온도 측정을 행하였다.
- [0255] 복합체 필름 1, 3, 5를 사용하여 제작한 전지는 모두 발연, 파열 및 발화의 모습은 관찰되지 않고, 전지 표면의 온도 변화는 5 $^{\circ}$ C 이내였다.
- [0256] 이상으로부터, 안전성이 높은 전지로 되어 있는 것을 확인하였다.
- 산업상 이용가능성**
- [0257] 본 개시의 복합체는, 폴리머계 고체 전지의 전해질로서 적합하게 사용할 수 있다. 얻어진 폴리머계 고체 전지는, 난연성, 내산화성 등이 우수하다.

도면

도면1

