



(52) CPC특허분류

*H01M 10/054* (2013.01)

*H01M 10/0562* (2013.01)

*H01M 4/131* (2013.01)

*H01M 4/62* (2013.01)

*H01M 4/623* (2013.01)

*H01M 2004/028* (2013.01)

*H01M 2300/0045* (2013.01)

*H01M 2300/0085* (2013.01)

(72) 발명자

**가가 유스케**

일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1-6-6 가부시  
끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼 내

**나오에 가즈아키**

일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1-6-6 가부시  
끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼 내

**우네모토 아츠시**

일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1-6-6 가부시  
끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼 내

**모리시마 마코토**

일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1-6-6 가부시  
끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼 내

**니시무라 가츠노리**

일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1-6-6 가부시  
끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼 내

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

양극 활물질, 반고체 전해액 및 양극 바인더를 포함하고,

상기 양극 바인더는 불소계 수지를 포함하고,

상기 양극 합제층 중의 상기 양극 바인더의 함유량을 A, 상기 양극 합제층 중의 상기 반고체 전해액의 함유량을 상기 양극 바인더의 함유량으로 나눈 값을 B로 했을 경우,

$3.6 < 1.2 \times 10^2 A - B$ 를 충족시키는 양극 합제층.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 불소계 수지, P(VdF-HFP)인 양극 합제층.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 A는 3.0~14인 양극 합제층.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 B는 0.1~4인 양극 합제층.

**청구항 5**

양극 집전체와, 상기 양극 집전체의 표면에 형성된 양극 합제층을 갖고,

상기 양극 합제층이, 제1항에 기재된 양극 합제층인 양극.

**청구항 6**

양극과, 상기 양극의 표면에 형성된 반고체 전해질층을 갖고,

상기 양극이, 제5항에 기재된 양극인 반이차 전지.

**청구항 7**

양극과, 음극과, 상기 양극 및 상기 음극의 사이에 형성된 반고체 전해질층을 갖고,

상기 양극이, 제5항에 기재된 양극인 이차 전지.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 양극 합제층, 양극, 반이차 전지, 이차 전지에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 전극 페이스트에 이온 액체가 포함되어 있는 종래기술로서, 특허문헌 1에는 이하의 내용이 개시되어 있다. 비수전해질 이차 전지의 음극 전극의 제조에 사용하는 음극 페이스트로서, (A) 실리콘계 음극 활물질, (B) 폴리이미드 수지, 또는 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 결합제, 및 (C) 이온 액체를 함유하는 것임을 특징으로 하

는 음극 페이스트.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본국 특개2013-69517호 공보

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0004] 특허문헌 1의 양극 페이스트에서는, 바인더로서 불소계 수지가 아닌 폴리이미드 수지 또는 폴리아미드이미드 수지가 사용되고 있다. 이 때문에, 양극 집전체와 양극 합제층과의 밀착성을 충분히 확보할 수 없을 가능성이 있다.

[0005] 한편, 양극 페이스트의 바인더에 불소계 수지를 사용하면, 양극 집전체 표면에 형성된 불화알루미늄과 양극 합제층과의 결합성이 늘어, 양극 집전체와 양극 합제층과의 밀착성이 향상한다. 단, 양극 합제층의 바인더에 불소계 수지를 사용했을 경우에도, 양극 합제층 중의 바인더량이나 이온 도전 패스가 되는 용매량에 따라서는, 양극 집전체로부터 양극 합제층이 박리할 가능성이 있다.

[0006] 본 발명은, 양극 집전체로부터의 박리를 억제하는 양극 합제층, 양극, 반이차 전지 및 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 특징은, 예를 들면 이하와 같다.

[0008] 양극 활물질, 반고체 전해액 및 양극 바인더를 포함하고, 양극 바인더는 불소계 수지를 포함하고, 양극 합제층 중의 양극 바인더의 함유량을 A, 양극 합제층 중의 반고체 전해액의 함유량을 양극 바인더의 함유량으로 나눈 값을 B로 했을 경우,  $3.6 < 1.2 \times 10^2 A - B$ 를 충족시키는 양극 합제층과, 그것을 포함하는 양극, 반이차 전지 및 이차 전지.

#### 발명의 효과

[0009] 본 발명에 따라 양극 집전체로부터의 박리를 억제하는 양극 합제층, 양극, 반이차 전지 및 이차 전지를 제공할 수 있다. 상기한 것 이외의 과제, 구성 및 효과는 이하의 실시형태의 설명에 의해 분명해진다.

#### 도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명이 적용되는 이차 전지의 일례의 단면도.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 도면 등을 이용하여, 본 발명의 실시형태에 대해서 설명한다. 이하의 설명은 본 발명의 내용의 구체예를 나타내는 것이며, 본 발명이 이들 설명에 한정되는 것이 아니고, 본 명세서에 개시되는 기술적 사상의 범위 내에 있어서 당업자에 의한 다양한 변경 및 수정이 가능하다. 또한, 본 발명을 설명하기 위한 전체 도면에 있어서, 동일한 기능을 갖는 것은, 동일한 부호를 부여하고, 그 반복되는 설명은 생략할 경우가 있다.

[0012] 본 명세서에 기재되는 「~」는, 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용한다. 본 명세서에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 하나의 수치 범위에서 기재된 상한값 또는 하한값은, 다른 단계적으로 기재되어 있는 상한값 또는 하한값으로 치환해도 된다. 본 명세서에 기재되는 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 실시예 중에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다.

[0013] 본 명세서에서는, 이차 전지로서 리튬 이온 이차 전지를 예로 하여 설명한다. 리튬 이온 이차 전지란, 전해질 중에 있어서의 전극에의 리튬 이온의 흡장·방출에 의해, 전기 에너지를 저장 또는 이용 가능하게 하는 전기 화학 디바이스이다. 이것은, 리튬 이온 전지, 비수전해질 이차 전지, 비수전해질 이차 전지의 다른 명칭으로 불

리고 있으며, 어느 전지도 본 발명의 대상이다. 본 발명의 기술적 사상은, 나트륨 이온 이차 전지, 마그네슘 이온 이차 전지, 칼슘 이온 이차 전지, 아연 이차 전지, 알루미늄 이온 이차 전지 등에 대해서도 적용할 수 있다.

- [0014] 도 1은 본 발명이 적용되는 이차 전지의 일례의 단면도이다. 도 1은 적층형의 이차 전지이며, 이차 전지(100)는, 양극(100), 음극(200), 반고체 전해질층(300) 및 그것들을 수용하는 외장체(500)를 갖는다. 외장체(500)의 재료로서는, 알루미늄, 스테인리스강, 니켈 도금강 등, 비수전해질에 대하여 내식성이 있는 재료에서 선택할 수 있다. 본 발명은, 권회형(捲回型)의 이차 전지에도 적용할 수 있다.
- [0015] 이차 전지(1000) 내에서 양극(100), 반고체 전해질층(300), 음극(200)으로 구성되는 전극체(400)가 적층되어 있다. 양극(100) 또는 음극(200)을 전극 또는 이차 전지용 전극이라고 할 경우가 있다. 양극(100), 음극(200), 또는 반고체 전해질층(300)을 이차 전지용 시트라고 할 경우가 있다. 반고체 전해질층(300) 및 양극(100) 또는 음극(200)이 일체 구조로 되어 있는 것을 반이차 전지라고 할 경우가 있다.
- [0016] 양극(100)은, 양극 집전체(120) 및 양극 합제층(110)을 갖는다. 양극 집전체(120)의 양면에 양극 합제층(110)이 형성되어 있다. 음극(200)은, 음극 집전체(220) 및 음극 합제층(210)을 갖는다. 음극 집전체(220)의 양면에 음극 합제층(210)이 형성되어 있다. 양극 합제층(110) 또는 음극 합제층(210)을 전극 합제층, 양극 집전체(120) 또는 음극 집전체(220)를 전극 집전체라고 할 경우가 있다.
- [0017] 양극 집전체(120)는 양극 탭부(130)를 갖는다. 음극 집전체(220)는 음극 탭부(230)를 갖는다. 양극 탭부(130) 또는 음극 탭부(230)를 전극 탭부라고 할 경우가 있다. 전극 탭부에는 전극 합제층이 형성되어 있지 않다. 단, 이차 전지(1000)의 성능에 악영향을 주지 않는 범위에서 전극 탭부에 전극 합제층을 형성해도 된다. 양극 탭부(130) 및 음극 탭부(230)는, 외장체(500)의 외부에 돌출해 있으며, 돌출한 복수의 양극 탭부(130)끼리, 복수의 음극 탭부(230)끼리, 예를 들면 초음파 접합 등으로 접합됨으로써, 이차 전지(1000) 내에서 병렬 접속이 형성된다. 본 발명은, 이차 전지(1000) 중에서 전기적인 직렬 접속을 구성시킨 바이폴라형의 이차 전지에도 적용할 수 있다.
- [0018] 양극 합제층(110)은, 양극 활물질, 양극 도전제, 양극 바인더를 갖는다. 음극 합제층(210)은, 음극 활물질, 음극 도전제, 음극 바인더를 갖는다. 반고체 전해질층(300)은, 반고체 전해질 바인더 및 반고체 전해질을 갖는다. 반고체 전해질은, 담지(擔持) 입자 및 반고체 전해액을 갖는다. 양극 활물질 또는 음극 활물질을 전극 활물질, 양극 도전제 또는 음극 도전제를 전극 도전제, 양극 바인더 또는 음극 바인더를 전극 바인더라고 할 경우가 있다.
- [0019] 전극 합제층의 세공(細孔)에 반고체 전해액을 충전시켜도 된다. 이 경우, 외장체(500)의 비어 있는 1번이나 주액공으로부터 이차 전지(1000)에 반고체 전해액을 주입하고, 전극 합제층의 세공에 반고체 전해액을 충전시킨다. 이 경우, 반고체 전해질에 포함되는 담지 입자를 요하지 않고, 전극 합제층 중의 전극 활물질이나 전극 도전제 등의 입자가 담지 입자로서 기능하여, 그것들의 입자가 반고체 전해액을 유지한다. 전극 합제층의 세공에 반고체 전해액을 충전하는 다른 방법으로서, 반고체 전해질, 전극 활물질, 전극 도전제, 전극 바인더를 혼합한 슬러리를 조제하고, 조제한 슬러리를 전극 집전체 상에 함께 도포하는 방법 등이 있다.
- [0020] 반고체 전해질층(300)에 미다공막(微多孔膜) 등의 세퍼레이터를 사용해도 된다. 세퍼레이터로서, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀이나 글래스 섬유 등을 이용할 수 있다. 세퍼레이터에 미다공막이 사용될 경우, 외장체(500)의 비어 있는 1번이나 주액공으로부터 이차 전지(1000)에 반고체 전해액을 주입함으로써, 반고체 전해질층(300)에 반고체 전해액이 충전된다.
- [0021] 양극(100), 음극(200) 및 반고체 전해질층(300) 중 어느 하나이거나, 두 개 이상에 반고체 전해질이 포함되어 있어도 된다.
- [0022] <전극 도전제>
- [0023] 전극 합제층에 포함되는 전극 도전제는, 전극 합제층의 도전성을 향상시킨다. 전극 도전제로서는, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연 등이 호적(好適)하게 사용되지만, 이것에 한정되지 않는다.
- [0024] <양극 활물질>
- [0025] 귀(貴)의 전위를 나타내는 양극 활물질은, 충전 과정에 있어서 리튬 이온이 탈리하고, 방전 과정에 있어서 음극 합제층의 음극 활물질로부터 탈리한 리튬 이온이 삽입된다. 양극 활물질의 재료로서, 전이 금속을 포함하는 리

튴 복합 산화물이 바람직하고, 구체예로서는,  $\text{LiMO}_2$ , Li 과잉 조성의  $\text{Li}[\text{LiM}]_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiM}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMPO}_4$ ,  $\text{LiMVO}_x$ ,  $\text{LiMBO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (단,  $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}, \text{Ta}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{W}$  및  $\text{Ru}$  등을 적어도 1종류 이상 포함함)를 들 수 있다. 또한, 이들 재료에 있어서의 산소의 일부를 불소 등, 다른 원소로 치환해도 된다. 또한, 황,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{TiSe}_2$  등의 칼코게나이드나,  $\text{V}_2\text{O}_5$  등의 바나듐계 산화물,  $\text{FeF}_3$  등의 할라이드, 폴리 음이온을 구성하는  $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  등, 퀴논계 유기 결정 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 화학 조성에 있어서의 리튬이나 음이온량은 상기 정비(定比) 조성으로부터 어긋나 있어도 된다.

[0026] <양극 바인더>

[0027] 양극 바인더는, 양극(100) 중의 양극 활물질이나 양극 도전제 등을 결합시킨다. 양극 바인더로서는, 불소계 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 불소계 수지로서, 폴리불화비닐, 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체(P(VdF-HFP))를 들 수 있다. 이들 양극 바인더를 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다. 전극 바인더에 P(VdF-HFP)를 포함함으로써, 양극(100)과 음극(200)과 합쳐 전지를 구성했을 때에, P(VdF-HFP)의 공극(空隙)에 반고체 전해액이 담지되어, 양호한 전지 특성을 나타낸다.

[0028] <양극 집전체(120)>

[0029] 양극 집전체(120)로서, 두께가  $1\sim 100\mu\text{m}$ 인 알루미늄박, 혹은 두께가  $10\sim 100\mu\text{m}$ , 공경  $0.1\sim 10\text{mm}$ 의 구멍을 갖는 알루미늄계 천공박(穿孔箔), 익스팬드 메탈 등, 표면에 불소계의 피막을 형성하는 재료가 사용된다.

[0030] <음극 활물질>

[0031] 음극 활물질은, 방전 과정에 있어서 리튬 이온이 탈리하고, 충전 과정에 있어서 양극 합제층(110) 중의 양극 활물질로부터 탈리한 리튬 이온이 삽입된다. 비(卑)의 전위를 나타내는 음극 활물질의 재료로서, 예를 들면, 탄소계 재료(예를 들면, 흑연, 이(易)흑연화 탄소 재료, 비정질 탄소 재료, 유기 결정, 활성탄 등), 도전성 고분자 재료(예를 들면, 폴리아센, 폴리파라페닐렌, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌), 리튬 복합 산화물(예를 들면, 티탄산리튬:  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 나  $\text{Li}_2\text{TiO}_4$  등), 금속 리튬, 리튬과 합금화하는 금속(예를 들면, 알루미늄, 실리콘, 주석 등)을 적어도 1종류 이상 포함함)이나 이들 산화물을 사용할 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다.

[0032] <음극 바인더>

[0033] 음극 바인더는, 음극(200) 중의 음극 활물질이나 음극 도전제 등을 결합시킨다. 음극 바인더로서는, 스티렌-부타디엔 고무, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리불화비닐리덴(PVDF) 및 이들 혼합물 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다.

[0034] <음극 집전체(220)>

[0035] 음극 집전체(220)로서, 두께가  $1\sim 100\mu\text{m}$ 인 구리박, 두께가  $1\sim 100\mu\text{m}$ , 공경  $0.1\sim 10\text{mm}$ 인 구리계 천공박, 익스팬드 메탈, 발포 금속판 등이 사용된다. 구리 외에, 스테인리스강, 티타늄, 니켈 등도 적용할 수 있다.

[0036] <전극>

[0037] 전극 활물질, 전극 도전제, 전극 바인더 및 유기 용매를 혼합한 전극 슬러리를, 닥터 블레이드법, 디핑법, 스프레이법 등의 도공 방법에 의해 전극 집전체에 부착시킴으로써 전극 합제층이 제작된다. 그 후, 유기 용매를 제거하기 위해 전극 합제층을 건조하고, 롤 프레스에 의해 전극 합제층을 가압 성형함으로써 전극이 제작된다. 전극 슬러리에 반고체 전해액 또는 반고체 전해질을 포함해도 된다. 도포부터 건조까지를 복수회 행함으로써, 복수의 전극 합제층을 전극 집전체에 적층시켜도 된다.

[0038] 전극 합제층의 두께는, 전극 활물질의 평균 입경 이상으로 하는 것이 바람직하다. 전극 합제층의 두께가 작으면, 인접하는 전극 활물질간의 전자 전도성이 악화할 가능성이 있다. 전극 활물질 분말 중에 전극 합제층의 두께 이상의 평균 입경을 갖는 조립(粗粒)이 있을 경우, 체 분급, 풍류 분급 등에 의해 조립을 미리 제거하여, 전극 합제층의 두께 이하의 입자로 하는 것이 바람직하다.

[0039] <양극(100)>

[0040] 양극 슬러리(양극 합제층(110))에 반고체 전해액이 포함되어 있을 경우, 양극 슬러리 중의 양극 바인더의 함유

량을 A, 양극 슬러리 중의 반고체 전해액의 함유량을 양극 바인더의 함유량 A로 나눈 값(양극 슬러리 중의 반고체 전해액의 함유량 / 양극 바인더의 함유량 A)을 B로 했을 경우,  $3.6 < 1.2 \times 10^2 A-B$ , 바람직하게는  $4.7 < 1.2 \times 10^2 A-B$ 로 하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 양극 집전체(120)와 양극 합제층(110)이 충분히 밀착할 뿐인 양극 바인더가 양극 집전체(120)와 양극 합제층(110)의 계면에 배치되어, 양극 집전체(120)로부터의 박리를 억제하는 양극 합제층(110)을 제공할 수 있다.

[0041] A는 3~14가 바람직하고, 3~6이 보다 바람직하다. 양극 바인더 및 반고체 전해질의 함유량에 따라, 양극 합제층(110)에 포함되는 양극 활물질 등의 함유량이 결정된다. A가 14보다 크면, 양극(100) 내에 함유 가능한 양극 활물질량이 줄어, 이차 전지(1000)의 에너지 밀도가 저하할 가능성이 있다. A가 3보다 작으면, 양극 집전체(120)와 양극 합제층(110)과의 밀착성이 저감할 가능성이 있다.

[0042] B는 0.1~4가 바람직하고, 0.5~3이 보다 바람직하다. B가 4보다 크면, 양극(100) 내에 함유 가능한 양극 활물질량이 줄어들어, 이차 전지(1000)의 에너지 밀도가 저하할 가능성이 있다.

[0043] <담지 입자>

[0044] 전극 중에 반고체 전해질을 담지시키기 위해, 전극 중에 담지 입자를 포함할 수도 있다. 담지 입자로서는, 전기 화학적 안정성의 관점에서, 절연성 입자이며 유기 용매 또는 이온 액체를 포함하는 반고체 전해액에 불용(不溶)인 것이 바람직하다. 담지 입자로서, 예를 들면, 실리카(SiO<sub>2</sub>) 입자, γ-알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 입자, 세리아(CeO<sub>2</sub>) 입자, 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>) 입자 등의 산화물 무기 입자를 바람직하게 사용할 수 있다. 담지 입자로서 고체 전해질을 사용해도 된다. 고체 전해질로서는, 예를 들면, Li-La-Zr-O 등의 산화물계 고체 전해질이나 Li<sub>10</sub>Ge<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>12</sub> 등의 황화물계 고체 전해질 등의 무기계 고체 전해질의 입자를 들 수 있다.

[0045] 반고체 전해액의 유지량은 담지 입자의 비표면적에 비례한다고 생각되기 때문에, 담지 입자의 일차 입자의 평균 입경은, 1nm~10μm가 바람직하다. 담지 입자의 일차 입자의 평균 입경이 10μm보다 크면, 담지 입자가 충분한 양의 반고체 전해액을 적절하게 유지할 수 없어 반고체 전해질의 형성이 곤란해질 가능성이 있다. 또한, 담지 입자의 일차 입자의 평균 입경이 1nm보다 작으면, 담지 입자간의 표면간력이 커져 담지 입자끼리 응집하기 쉬워져, 반고체 전해질의 형성이 곤란해질 가능성이 있다. 담지 입자의 일차 입자의 평균 입경은, 1nm~50nm가 보다 바람직하고, 1nm~10nm가 더 바람직하다. 담지 입자의 일차 입자의 평균 입경은, 레이저 산란법을 이용한 공지의 입경 분포 측정 장치를 사용하여 측정할 수 있다.

[0046] <반고체 전해액>

[0047] 반고체 전해액은, 반고체 전해질 용매, 임의의 저점도 유기 용매를 갖는다. 반고체 전해질 용매는, 이온 액체 또는 이온 액체와 유사한 성질을 나타내는 에테르계 용매 및 용매화 전해질염의 혼합물(착체)을 갖는다. 이온 액체 또는 에테르계 용매를 주용매라고 할 경우가 있다. 이온 액체란, 상온(常溫)에서 양이온과 음이온으로 해리(解離)하는 화합물로서, 액체의 상태를 유지하는 것이다. 이온 액체는, 이온성 액체, 저융점 용융염 혹은 상온 용융염이라고 할 경우가 있다. 반고체 전해질 용매는, 대기중에서의 안정성이나 이차 전지 내에서의 내열성의 관점에서, 저휘발성, 구체적으로는 실온에 있어서의 증기압이 150Pa 이하인 것이 바람직하다.

[0048] 전극 합제층에 반고체 전해액이 포함되어 있을 경우, 전극 합제층 중의 반고체 전해액의 함유량은 20체적%~40체적%인 것이 바람직하다. 반고체 전해액의 함유량이 20체적%보다 적을 경우, 전극 합제층 내부에서의 이온 전도 경로가 충분히 형성되지 않아 레이트 특성이 저하할 가능성이 있다. 또한, 반고체 전해액의 함유량이 40체적%보다 많을 경우, 전극 합제층으로부터 반고체 전해액이 누출될 가능성이 있는 것에 더해, 활물질이 불충분해져 에너지 밀도의 저하를 초래할 가능성이 있다.

[0049] 이온 액체는 양이온 및 음이온으로 구성된다. 이온 액체로서는, 양이온종에 따라, 이미다졸륨계, 암모늄계, 피롤리디늄계, 피페리디늄계, 피리디늄계, 모르폴리늄계, 포스포늄계, 설포늄계 등으로 분류된다. 이미다졸륨계 이온 액체를 구성하는 양이온에는, 예를 들면, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨(1-ethyl-3-methylimidazolium)이나 1-부틸-3-메틸이미다졸륨(1-butyl-3-methylimidazolium)(BMI) 등의 알킬이미다졸륨 양이온 등이 있다. 암모늄계 이온 액체를 구성하는 양이온에는, 예를 들면, N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄(N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium)(DEME)이나 테트라알킬암모늄(tetraalkylammonium) 등 외에, N,N,N-트리메틸-N-프로필암모늄(N,N,N-trimethyl-N-propylammonium) 등의 알킬암모늄 양이온이 있다. 피롤리디늄계 이온 액체를 구성하는 양이온에는, 예를 들면, N-메틸-N-프로필피롤리디늄(N-methyl-N-

propylpyrrolidinium)(Py13)이나 1-부틸-1-메틸피롤리디늄(1-butyl-1-methylpyrrolidinium) 등의 알킬피롤리디늄 양이온 등이 있다. 피페리디늄계 이온 액체를 구성하는 양이온에는, 예를 들면, N-메틸-N-프로필피페리디늄(N-methyl-N-propylpiperidinium)(PP13)이나 1-부틸-1-메틸피페리디늄(1-butyl-1-methylpiperidinium) 등의 알킬피페리디늄 양이온 등이 있다. 피리디늄계 이온 액체를 구성하는 양이온에는, 예를 들면, 1-부틸피리디늄(1-butylpyridinium)이나 1-부틸-4-메틸피리디늄(1-butyl-4-methylpyridinium) 등의 알킬피리디늄 양이온 등이 있다. 모르폴리늄계 이온 액체를 구성하는 양이온에는, 예를 들면, 4-에틸-4-메틸모르폴리늄(4-ethyl-4-methylmorpholinium) 등의 알킬모르폴리늄 등이 있다. 포스포늄계 이온 액체를 구성하는 양이온에는, 예를 들면, 테트라부틸포스포늄(tetrabutylphosphonium)이나 트리부틸메틸포스포늄(tributylmethylphosphonium) 등의 알킬포스포늄 양이온 등이 있다. 설포늄계 이온 액체를 구성하는 양이온에는, 예를 들면, 트리메틸설포늄(trimethylsulfonium)이나 트리부틸설포늄(tributhylsulfonium) 등의 알킬설포늄 양이온 등이 있다. 이들 양이온과 쌍이 되는 음이온으로서는, 예를 들면, 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)(TFSI), 비스(플루오로설포닐)이미드(bis(fluorosulfonyl)imide), 테트라플루오로보레이트(tetrafluoroborate)(BF<sub>4</sub>), 헥사플루오로포스페이트(hexafluorophosphate)(PF<sub>6</sub>), 비스(펜타플루오로에탄설포닐)이미드(bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide)(BETI), 트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate)(트리플레이트), 아세테이트(acetate), 디메틸포스페이트(dimethyl phosphate), 디시아나미드(dicyanamide), 트리플루오로(트리플루오로메틸)보레이트(trifluoro(trifluoromethyl)borate) 등이 있다. 이들 이온 액체를 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다.

[0050] 이온 액체에 전해질염을 포함해도 된다. 전해질염으로서, 용매에 균일하게 분산할 수 있는 것을 사용할 수 있다. 양이온이 리튬, 상기 음이온으로 이루어지는 것을 리튬염으로서 사용할 수 있고, 예를 들면, 리튬비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI), 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI), 리튬비스(펜타플루오로에탄설포닐)이미드(LiBETI), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF<sub>4</sub>), 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF<sub>6</sub>), 리튬트리플레이트 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다. 이들 전해질염을 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다.

[0051] 에테르계 용매는, 용매화 전해질염과 용매화 이온 액체를 구성한다. 에테르계 용매로서, 이온 액체와 유사한 성질을 나타내는 공지(公知)의 글라이머(R-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-R'(R, R'는 포화탄화수소, n은 정수)로 표시되는 대칭 글리콜디에테르의 총칭)을 이용할 수 있다. 이온 전도성의 관점에서, 테트라글라이머(테트라에틸렌디메틸글리콜, G4), 트리글라이머(트리에틸렌글리콜디메틸에테르, G3), 펜타글라이머(펜타에틸렌글리콜디메틸에테르, G5), 헥사글라이머(헥사에틸렌글리콜디메틸에테르, G6)를 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 에테르계 용매로서, 크라운에테르((-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>(n은 정수)로 표시되는 대환상(大環狀) 에테르의 총칭)를 이용할 수 있다. 구체적으로는, 12-크라운-4, 15-크라운-5, 18-크라운-6, 디벤조-18-크라운-6 등을 바람직하게 사용할 수 있지만, 이것에 한하지 않는다. 이들 에테르계 용매를 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다. 용매화 전해질염과 착체 구조를 형성할 수 있는 점에서, 테트라글라이머, 트리글라이머를 사용하는 것이 바람직하다.

[0052] 용매화 전해질염으로서는, LiFSI, LiTFSI, LiBETI 등의 리튬염을 이용할 수 있지만, 이것에 한하지 않는다. 반고체 전해질 용매로서, 에테르계 용매 및 용매화 전해질염의 혼합물을 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다.

[0053] 반고체 전해액에 있어서의 주용매의 중량 비율은 특별히 한정되지 않지만, 전지 안정성 및 고속 충방전의 관점에서 반고체 전해액 중의 용매의 총합에 접하는 주용매의 중량 비율은 30%~70%, 특히 40%~60%, 더욱이 45%~55%인 것이 바람직하다.

[0054] <반고체 전해질 바인더>

[0055] 반고체 전해질 바인더는, 불소계의 수지가 호적하게 사용된다. 불소계의 수지로서는, PVdF나 P(VdF-HFP)가 호적하게 사용된다. 이들 반고체 전해질 바인더를 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다. PVdF나 P(VdF-HFP)를 사용함으로써, 반고체 전해질층(300)과 전극 집전체의 밀착성이 향상하기 때문에, 전지 성능이 향상한다.

[0056] <반고체 전해질>

[0057] 반고체 전해액이 담지 입자에 담지 또는 유지됨으로써 반고체 전해질이 구성된다. 반고체 전해질의 제작 방법으로서, 반고체 전해액과 담지 입자를 특정한 체적 비율로 혼합하고, 메탄올 등의 유기 용매를 첨가·혼합하여, 반고체 전해질의 슬러리를 조합한 후, 슬러리를 살레에 펼쳐, 유기 용매를 유거(留去)하여 반고체 전해질의 분말을 얻는 것 등을 들 수 있다.

- [0058] <반고체 전해질층(300)>
- [0059] 반고체 전해질층(300)은, 양극(100)과 음극(200) 사이에 리튬 이온을 전달시키는 매체가 된다. 반고체 전해질층(300)은 전자의 절연체로서도 기능하여, 양극(100)과 음극(200)의 단락(短絡)을 방지한다.
- [0060] 반고체 전해질층(300)의 제작 방법으로서, 반고체 전해질의 분말을 성형 다이스 등으로 펠렛상으로 압축 성형하는 방법이나, 반고체 전해질 바인더를 반고체 전해질의 분말에 첨가·혼합하여, 시트화하는 방법 등이 있다. 반고체 전해질에 반고체 전해질 바인더의 분말을 첨가·혼합함으로써, 유연성이 높은 시트상의 반고체 전해질층(300)을 제작할 수 있다. 또한, 반고체 전해질에, 분산 용매에 반고체 전해질 바인더를 용해시킨 결합제의 용액을 첨가·혼합하고, 분산 용매를 유거함으로써, 반고체 전해질층(300)을 제작할 수 있다. 반고체 전해질층(300)은, 전극 상에 도포 및 건조함으로써 제작해도 된다.
- [0061] 반고체 전해질층(300) 중의 반고체 전해액의 함유량은 70체적%~90체적%인 것이 바람직하다. 반고체 전해액의 함유량이 70체적%보다 작을 경우, 전극과 반고체 전해질층(300)과의 계면 저항이 증가할 가능성이 있다. 또한, 반고체 전해액의 함유량이 90체적%보다 클 경우, 반고체 전해질층(300)으로부터 반고체 전해액이 누출되어 버릴 가능성이 있다.
- [0062] [실시예]
- [0063] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것이 아니다.
- [0064] <실시예 1>
- [0065] 양극 활물질로서 LiNiMnCoO<sub>2</sub>, 전극 도전제로서 아세틸렌 블랙, 반고체 전해액으로서 LiTFSI, G4, 실리카, 양극 바인더로서 PVdF를 각각 84:7:0:9의 비율(질량%)로 혼합했다. 그 다음에, 용매로서 n-메틸피롤리돈을 사용하여 혼합 재료의 점도를 적절하게 조정했다. 그 다음에, 콤팩 코터로 15 $\mu$ m 두께의 알루미늄박(양극 집전체(120))에, 편면 도포량이 18.7mg/cm<sup>2</sup>가 되도록, n-메틸피롤리돈을 포함하는 혼합 재료를 도포하고, 양극 합제층(110)을 제작했다. 알루미늄박에 도포된 양극 합제층(110)을 120℃에서 건조시켜, 양극 합제층(110)으로부터 n-메틸피롤리돈을 제거했다. 그 다음에, 양극 합제층(110)의 밀도가 2.47g/cc가 되도록, 양극 합제층(110)에 핸드 프레스를 실시하고, 양극(100)을 제작했다.
- [0066] 제작한 양극(100)에 대해서, 양극 집전체(120)로부터의 양극 합제층(110)의 박리의 유무를 목시(目視)에 의해 확인했다. 박리의 모드로서는, 양극 합제층(110)의 단부(端部)가 양극 집전체(120)로부터 뜨는 케이스, 양극 합제층(110)의 단부가 벗겨지는 케이스, 양극 합제층(110)과 양극 집전체(120)의 일부가 박리하는 케이스, 양극 합제층(110) 전체가 양극 집전체(120)로부터 박리되는 케이스 등이 있다. 후술하는 표 1에 실시예 1의 양극 합제층 및 양극의 구성과 박리 시험의 결과를 나타낸다.
- [0067] <실시예 2~17>
- [0068] 양극 합제층 및 양극의 구성을 표 1과 같이 하여 실시예 1과 마찬가지로 박리 시험의 평가를 행했다. 표 1에 실시예 2~17의 양극 합제층 및 양극의 구성과 박리 시험의 결과를 나타낸다.
- [0069] <비교예 1~2>
- [0070] 양극 합제층 및 양극의 구성을 표 1과 같이 하여 실시예 1과 마찬가지로 박리 시험의 평가를 행했다. 표 1에 비교예 1~2의 양극 합제층 및 양극의 구성과 박리 시험의 결과를 나타낸다.

[0071]

[표 1]

	양극 합체층의 구성						양극의 구성		박리 시험
	활물질 (질량%)	도전재 (질량%)	반고체 전해액 (질량%)	A: 바인더 함유량 (질량%)	B: 반고체 전해액 함유량 /바인더 함유량 A	1.2 × 10 <sup>2</sup> A-B	양면 도공량 (mg/cm <sup>2</sup> )	밀도 (g/cc)	
실시예 1	84	7	0	9	0	10.8	37.5	2.47	합격
실시예 2	76	7	8	9	1	9.9	32.8	2.7	합격
실시예 3	69	6	12	13	1	14.9	33.8	2.72	합격
실시예 4	76	7	8	9	1	9.9	33.8	2.73	합격
실시예 5	83	8	4	5	1	4.9	29.1	2.35	합격
실시예 6	69	6	12	13	1	14.9	34.6	2.54	합격
실시예 7	76	7	8	9	1	9.9	32.8	2.49	합격
실시예 8	83	8	4	5	1	4.9	32.7	2.68	합격
실시예 9	69	6	12	13	1	14.9	31.9	2.66	합격
실시예 10	76	7	8	9	1	9.9	33.5	2.66	합격
실시예 11	83	8	4	5	1	4.9	32.6	2.23	합격
실시예 12	74	6	12	8	2	8	35.5	2.82	합격
실시예 13	74	6	14	6	2	4.9	34.2	2.67	합격
실시예 14	76	7	8	9	1	9.9	34.8	2.63	합격
실시예 15	76	7	10	7	1	7	36.5	2.77	합격
실시예 16	76	7	8	9	1	9.9	33.3	2.64	합격
실시예 17	84	7	0	9	0	10.8	37.5	2.47	합격
비교예 1	74	6	15	5	3	2	30.8	2.53	불합격
비교예 2	76	7	12	5	2	3.6	36.3	2.83	불합격

[0072]

[0073] <결과 및 고찰>

[0074] 표 1에 나타내는 바와 같이, 비교예 1 및 비교예 2에서 제작한 양극(100)에 있어서, 양극 합체층(110) 도포 후에 양극 집전체(120)로부터의 박리가 발생했다. 비교예 1에서는, 양극(100)을 16φ의 펀치로 뚫을 때에 양극 합체층(110)의 단부가 양극 집전체(120)로부터 벗겨졌다. 비교예 2에서는, 펀치로 뚫은 양극(100)에 프레스한 후에, 양극 합체층(110) 전체가 양극 집전체(120)로부터 박리했다. 한편으로, 실시예 1~17에 나타낸 양극(100)에 있어서는 박리가 발생하지 않았다.

[0075] 이상, 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 양극 집전체로부터의 박리를 억제하는 양극 합체층, 양극, 반이차 전지 및 이차 전지를 제공할 수 있는 것이 실증되었다.

[0076] 또, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되는 것이 아니고, 다양한 변형예가 포함된다. 예를 들면, 상기한 실시예는 본 발명을 이해하기 쉽게 설명하기 위해 상세하게 설명한 것이며, 반드시 설명한 모든 구성을 구비하는 것에 한정되는 것이 아니다. 또한, 어떤 실시예의 구성의 일부를 다른 실시예의 구성으로 치환하는 것이 가능하며,

어떤 실시예의 구성에 다른 실시예의 구성을 더하는 것도 가능하다. 또한, 각 실시예의 구성의 일부에 대해서, 다른 구성의 추가·삭제·치환을 하는 것이 가능하다.

**부호의 설명**

- 100: 양극      110: 양극 합제층
- 120: 양극 집전체      130: 양극 탭부
- 200: 음극      210: 음극 합제층
- 220: 음극 집전체      230: 음극 탭부
- 300: 반고체 전해질층      400: 전극체
- 500: 외장체      1000: 이차 전지

**도면**

**도면1**

