



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0032902
(43) 공개일자 2017년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 10/04 (2015.01)
H01M 2/26 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 10/0413 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7004611
(22) 출원일자(국제) 2015년08월21일
심사청구일자 2017년02월20일
(85) 번역문제출일자 2017년02월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/073460
(87) 국제공개번호 WO 2016/031688
국제공개일자 2016년03월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-170622 2014년08월25일 일본(JP)
JP-P-2014-170626 2014년08월25일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 지도우샤 가부시키키가이샤
일본 가나가와켄 요코하마시 가나가와쑤 다까라쵸
2반지
(72) 발명자
오사와 야스히코
일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아
오야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 지테크
자이산부 내
사토우 하지메
일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아
오야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 지테크
자이산부 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 성재동

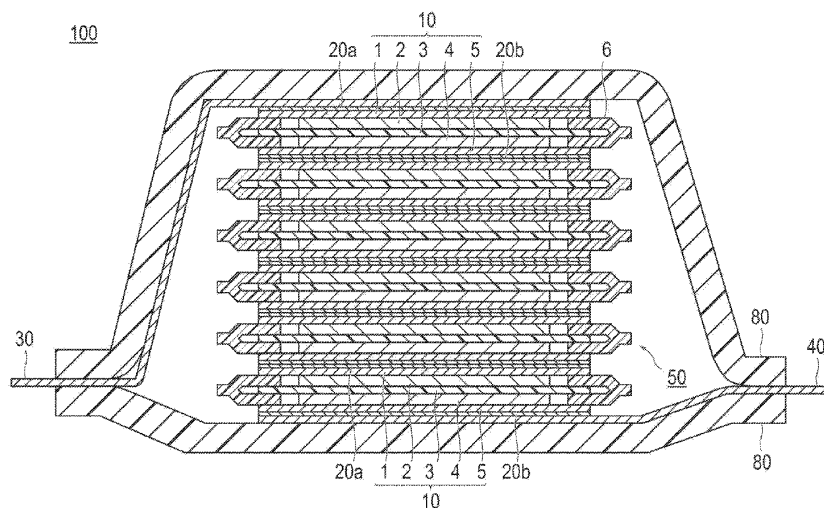
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 적층형 전지 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 정극 집전체와, 정극 활물질층과, 전해질층과, 부극 활물질층과, 부극 집전체를 순차 적층하여 이루어지는 복수의 단전지층을, 전기적으로 직렬로 적층하여 이루어지는 발전 요소와, 상기 발전 요소가 내부에 배치되는 외장체를 갖고, 상기 정극 집전체 및 상기 부극 집전체 중, 적어도 하나는 도전성을 갖는 수지층을 포함하고, 상기 발전 요소는, 상기 수지층을 포함하는 단전지층의 외표면측에, 상기 수지층에 인접하는 저항 저감층을 더 갖는, 적층형 전지에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 수지 집전체를 사용한 적층형 이차 전지에 있어서, 출력 성능을 향상시키는 수단이 제공된다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 2/26 (2013.01)
H01M 4/667 (2013.01)
H01M 2220/20 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
Y02T 10/7011 (2013.01)

(72) 발명자

아카마 히로시

일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아오
야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 지테크자
이산부 내

호리에 히데아키

일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아오
야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 지테크자
이산부 내

미즈노 유스케

일본 6050995 교토 교토시 히가시야마쿠 이쿄노모
토쵸 11-1 산요 케미칼 인더스트리즈 가부시키키가이
샤 내

후쿠모토 히로시

일본 6050995 교토 교토시 히가시야마쿠 이쿄노모
토쵸 11-1 산요 케미칼 인더스트리즈 가부시키키가이
샤 내

오쿠라 마사토시

일본 6050995 교토 교토시 히가시야마쿠 이쿄노모
토쵸 11-1 산요 케미칼 인더스트리즈 가부시키키가이
샤 내

신도 야스히로

일본 6050995 교토 교토시 히가시야마쿠 이쿄노모
토쵸 11-1 산요 케미칼 인더스트리즈 가부시키키가이
샤 내

츠도 야스히로

일본 6050995 교토 교토시 히가시야마쿠 이쿄노모
토쵸 11-1 산요 케미칼 인더스트리즈 가부시키키가이
샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

정극 집전체와, 정극 활물질층과, 전해질층과, 부극 활물질층과, 부극 집전체를 순차 적층하여 이루어지는 복수의 단전지층을, 전기적으로 직렬로 적층하여 이루어지는 발전 요소와,

상기 발전 요소가 내부에 배치되는 외장체

를 갖고,

상기 정극 집전체 및 상기 부극 집전체 중, 적어도 하나는 도전성을 갖는 수지층을 포함하고,

상기 발전 요소는, 상기 수지층을 포함하는 단전지층의 외표면측에, 상기 수지층에 인접한 저항 저감층을 더 갖는, 적층형 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 저항 저감층의 양면이 상기 수지층에 인접하고 있는, 적층형 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 발전 요소의 최외층에 배치된 최외층 집전체와 전기적으로 접속되고, 상기 발전 요소를 끼움 지지하는 한 쌍의 집전판을 더 갖고,

상기 최외층 집전체 중 적어도 한쪽은 도전성을 갖는 최외층 수지층을 포함하고,

상기 저항 저감층은, 상기 최외층 수지층과 상기 집전판의 사이에 배치되어 이루어지는, 적층형 전지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저항 저감층을 구성하는 도전성 재료의, 인접하는 상기 수지층과의 접촉 저항이 2Ω 이하인, 적층형 전지.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저항 저감층은, 금속 재료 또는 탄소 재료를 포함하는, 적층형 전지.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저항 저감층은, 증착, 스퍼터, 이온 플레이팅 및 도금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 방법에 의해 형성되어 이루어지는, 적층형 전지.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저항 저감층은, 각각 독립적으로, 철(Fe), 카드뮴(Cd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 주석(Sn), 납(Pb), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 구리(Cu), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 및 이들로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 주성분으로 하는 합금과, 도전성 카본으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 도전성 재료를 포함하는, 적층형 전지.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저항 저감층의 구성 재료는, 각각 독립적으로, 니켈(Ni), 구리(Cu) 및 티타늄(Ti)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 적층형 전지.

청구항 9

정극 집전체와, 정극 활물질층과, 전해질층과, 부극 활물질층과, 부극 집전체를 순차 적층하여 이루어지는 복수의 단전지층을, 전기적으로 직렬로 적층하여 발전 요소를 제작하는 공정과,

상기 발전 요소를 외장체의 내부에 봉입하는 공정을 포함하고,

상기 정극 집전체 및 상기 부극 집전체 중, 적어도 하나는 도전성을 갖는 수지층을 포함하며,

상기 발전 요소를 제작하는 공정은, 상기 수지층을 포함하는 집전체를 갖는 단전지층을, 인접하는 단전지층과 저항 저감층을 개재하여 적층하는 것을 포함하는, 적층형 전지의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 적층형 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어, 환경·에너지 문제의 해결을 위해, 다양한 전기 자동차의 보급이 기대되고 있다. 이들 전기 자동차의 보급의 키를 쥐는 모터 구동용 전원 등의 차량 탑재 전원으로서, 이차 전지의 개발이 예의 행해지고 있다. 그러나, 전기 자동차가 널리 보급되기 위해서는, 전지를 고성능으로 하여, 보다 저렴하게 할 필요가 있다. 또한, 전기 자동차에 대해서는, 1 충전 주행 거리를 가솔린 엔진 차에 가깝게 할 필요가 있어, 보다 높은 에너지 밀도를 갖는 전지가 요망되고 있다. 따라서, 특히 고용량, 고출력을 기대할 수 있는 이차 전지 등의 비수전해 질 이차 전지가 주목을 받고 있다.

[0003] 그리고, 상기 이차 전지는, 고출력화 등, 더 한층의 전지의 출력 특성의 향상을 목적으로 하여, 각 부재(집전체나 활물질층 등)에 대하여 다양한 검토가 행해져 왔다. 예를 들어, 이차 전지의 중량당 출력 밀도 향상을 목적으로 하여, 일본 특허공개 제2006-190649호 공보(미국 특허공보 제2008/220330호에 대응)에서는, 고분자 재료 및 도전성 필러를 포함하는 집전체(이하, 「수지 집전체」라고도 칭함)를 쌍극형 이차 전지의 집전체로서 사용하는 것이 제안되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 상기 일본 특허공개 제2006-190649호 공보(미국 특허공보 제2008/220330호에 대응)에 기재된 기술에서는, 전지의 출력이 불충분하며, 출력 특성의 더 한층의 향상이 요구되고 있었다.

[0005] 따라서 본 발명은, 적층형 이차 전지에 있어서, 출력 특성을 향상시키는 수단을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은, 예의 연구를 거듭하였다. 그 결과, 단전지층을 복수 적층하여 이루어지는 적층형 전지에 있어서, 도전성을 갖는 수지층을 포함하는 단전지층의 외표면층에, 당해 수지층에 인접하는 저항 저감층을 형성함으로써, 상기 과제가 해결될 수 있음을 알게 되었다.

[0007] 즉, 본 발명에 의하면, 정극 집전체와, 정극 활물질층과, 전해질층과, 부극 활물질층과, 부극 집전체를 순차 적층하여 이루어지는 복수의 단전지층을, 전기적으로 직렬로 적층하여 이루어지는 발전 요소를 갖는 적층형 전지가 제공된다. 상기 적층형 전지에 있어서, 상기 발전 요소는 외장체 내에 배치되어 있다. 여기서, 정극 집전체 및 부극 집전체 중, 적어도 하나는 도전성을 갖는 수지층을 포함하고 있다. 그리고, 상기 적층형 전지는,

수지층을 포함하는 단전지층의 외표면층에, 당해 수지층에 인접한 저항 저감층을 더 갖는 것을 특징으로 한다.

도면의 간단한 설명

[0008]

도 1은, 본 발명의 제1 실시 형태인 적층형(편평형) 비쌍극형 리튬 이온 이차 전지를 모식적으로 나타낸 단면 개략도이다.

도 2는, 도 1의 적층형 전지에 포함되는 단전지층을 모식적으로 나타낸 단면도이다.

도 3은, 본 발명의 비교예에 따른 적층형 전지를 모식적으로 나타낸 단면도이다.

도 4는, 아세틸렌 블랙을 20질량% 포함하는 폴리프로필렌으로 이루어지는 수지층의 표면을, 상방 45° 방향에서 관찰한 주사형 전자 현미경(SEM)의 사진이다.

도 5는, 도 4에 도시한 수지층의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다.

도 6은, 아세틸렌 블랙을 20질량% 포함하는 폴리프로필렌으로 이루어지는 수지층의 표면에, 저항 저감층으로서 아세틸렌 블랙층을 형성한 전극을 나타내는 단면 SEM 사진이다.

도 7은, 아세틸렌 블랙을 20질량% 포함하는 폴리프로필렌으로 이루어지는 수지층의 표면에, 증착에 의해 백금으로 이루어지는 저항 저감층을 형성한 최외층 집전체의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다.

도 8은, 본 발명의 제2 실시 형태에 따른, 적층형(편평형) 쌍극형 리튬 이온 이차 전지를 모식적으로 나타낸 단면 개략도이다.

도 9는, 도 1 및 도 8에 도시한 리튬 이온 이차 전지의 외관을 나타낸 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009]

이하, 본 발명의 실시 형태를 설명한다. 그러나, 본 발명은 이하의 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 도면의 설명에 있어서 동일한 요소에는 동일한 부호를 부여하고, 중복되는 설명을 생략한다. 또한, 도면의 치수 비율은, 설명의 사정상 과장되어 있으며, 실제의 비율과는 상이한 경우가 있다.

[0010]

《적층형 전지》

[0011]

본 발명은, 정극 집전체와, 정극 활물질층과, 전해질층과, 부극 활물질층과, 부극 집전체를 순차 적층하여 이루어지는 복수의 단전지층을, 전기적으로 직렬로 적층하여 이루어지는 발전 요소가 외장체 내에 봉입되어 이루어지는 적층형 전지에 관한 것이다. 즉 상기 단전지층을 전기적으로 직렬로 접속되도록 적층하여 이루어지는 발전 요소가 외장체 내에 봉입되어 이루어지는 적층형 전지에 관한 것이다. 상기 정극 집전체 및 부극 집전체 중, 적어도 하나는 도전성을 갖는 수지층을 포함하고 있다. 그리고, 당해 수지층을 포함하는 단전지층의 외표면층에, 당해 수지층에 인접하는 저항 저감층이 배치되어 있다. 또한, 본 명세서에서는, 도전성을 갖는 수지층을 단순히 「도전성 수지층」 또는 「수지층」이라고도 칭한다.

[0012]

「저항 저감층」이란, 당해 저항 저감층이 배치된 경우에, 당해 저항 저감층을 개재하지 않고 수지층과 외장체 내에 봉입되어 있는 다른 부재가 접속된 경우와 비교하여, 전지의 내부 저항이 작아지는 층을 의미한다. 여기서, 상기 「다른 부재」란, 구체적으로는, 단전지층을 구성하는 집전체나, 집전판과 같은, 수지층과 전기적으로 접속될 수 있는 부재를 의미한다. 이러한 저항 저감층을 정극 집전체 및/또는 부극 집전체에 포함되는 수지층에 인접하도록 배치함으로써, 종래의 적층형 전지와 비교하여, 내부 저항이 유의하게 저감되고, 그 결과, 출력 특성이 향상된다.

[0013]

저항 저감층은, 단전지층의 외표면층이며, 적어도 하나의 수지층에 인접하도록 배치되어 있으면 되며, 다양한 배치 형태를 취할 수 있다. 예를 들어, 저항 저감층의 양면이 수지층에 인접하여 배치되어 있어도 된다. 이러한 배치 형태는, 즉, 단전지층이, 저항 저감층을 개재하여 인접하는 단전지층과 전기적으로 접속되어 있는 형태이다. 또한, 본 발명에 따른 전지는, 발전 요소의 최외층에 배치된 최외층 집전체와 전기적으로 접속되고, 상기 발전 요소를 끼움 지지하는 한 쌍의 집전판을 더 갖고 있어도 된다. 그리고, 최외층 집전체 중 적어도 한쪽이 최외층 수지층을 포함하는 구성에 있어서, 저항 저감층이, 상기 최외층 수지층과 집전판의 사이에 배치되어 있어도 된다. 이러한 배치 형태는, 즉, 가장 외측에 배치된 단전지층이, 저항 저감층을 개재하여 집전판과 전기적으로 접속되어 있는 형태이다.

[0014]

이하에서는, 상기 실시 형태에 대하여, 예시를 하면서 설명한다. 또한, 본 발명은, 이하에 설명하는 형태로

한정되는 것은 아니며, 본 발명의 범위 내에서 다른 다양한 실시 형태가 가능하다. 적층형 전지는, 적층형의 리튬 이온 이차 전지이면 바람직하다. 이하, 본 실시 형태에 따른 적층형 리튬 이온 이차 전지의 구조에 대하여 설명한다. 또한, 본 명세서에서는, 적층형 리튬 이온 이차 전지를 단순히 「적층형 전지」라고 칭하는 경우가 있다.

[0015] <제1 실시 형태: 비쌍극형 이차 전지>

[0016] 본 발명의 제1 실시 형태는, 도 1에 예시된 바와 같이, 복수의 단전지층이, 전기적으로 직렬로 접속되도록 적층되어 이루어지는 발전 요소가 순차 적층되어 이루어지는 적층형(편평형) 전지이다. 또한, 복수의 단전지층의 사이에는, 저항 저감층이 배치되어 있다. 저항 저감층은, 당해 저항 저감층이 배치된 경우에, 당해 저항 저감층을 개재하지 않고 단전지층(보다 구체적으로는, 단전지층을 구성하는 도전성 수지층)끼리가 접속된 경우와 비교하여, 전지의 내부 저항이 작아지는 도전성 재료로 구성되어 이루어진다. 저항 저감층은, 당해 저항 저감층과 인접하는 도전성 수지층보다도 전기 저항률이 작은 재료를 포함하고 있으면 바람직하다.

[0017] 본 실시 형태에 있어서, 적층형 전지는, 단전지층이 직렬로 적층된 형태를 가지면서도, 쌍극형 전극을 갖는 쌍극형 전지가 아닌 이차 전지(즉, 비쌍극형 전지)이면 바람직하다. 여기서, 「비쌍극형」이란, 쌍극형 전극을 갖고 있지 않음을 의미한다. 이하, 본 실시 형태에 따른 비쌍극형 리튬 이온 이차 전지의 구조에 대하여 설명한다.

[0018] 도 1은, 본 발명의 일 실시 형태인 적층형(편평형)의 비쌍극형 전지를 모식적으로 나타낸 단면도이다.

[0019] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 실시 형태의 적층형 전지(100)는, 실제로 충방전 반응이 진행되는 대략 직사각형의 발전 요소(50)가, 외장체인 라미네이트 필름(80)의 내부에 밀봉된 구조를 갖는다. 여기서, 발전 요소(50)는, 정극 집전체(1)와, 정극 활물질층(2)과, 전해질층(3)과, 부극 활물질층(4)과, 부극 집전체(5)가 이 순서로 적층되어 이루어지는 단전지층(10)이 복수 적층됨으로써 형성되어 있다. 그리고, 발전 요소(50)는, 단전지층(10)의 외표면측에, 정극 집전체(1) 및 부극 집전체(5)에 각각 인접하는 저항 저감층(20a, 20b)을 더 포함하고 있다. 단전지층(10)에 있어서는, 전해질층(3)의 외주에 시일부(6)가 설치되어 있다.

[0020] 발전 요소(50)에 있어서, 서로 인접하는 단전지층(10)은, 전기적으로 직렬로 되도록 적층되어 있다. 즉, 하나의 단전지층(10)의 정극 집전체(1)와, 다른 단전지층(10)의 부극 집전체(5)가 전기적으로 접속되도록, 인접하여 적층되어 있다. 이와 같이, 본 실시 형태에 따른 적층형 전지(100)에 포함되는 발전 요소(50)는, 복수의 단전지층(10)이 전기적으로 직렬 접속되어 이루어지는 구성을 가짐으로써, 쌍극형 이차 전지와 같이, 고전압화할 수 있다.

[0021] 도 1에서는, 단전지층(10)이 6층 적층되어 이루어지는 발전 요소(50)를 도시하고 있지만, 발전 요소(50)를 제작할 때, 단전지층(10)의 적층 횟수(적층 수)는, 원하는 전압에 따라서 적절히 조절된다.

[0022] 본 실시 형태의 적층형 전지(100)에 있어서, 복수 있는 정극 집전체(1) 및 부극 집전체(5)는, 도전성 수지층을 갖는 수지 집전체이다. 이와 같이, 수지 집전체를 사용함으로써, 적층형 전지(100)의 경량화를 도모할 수 있다.

[0023] 그리고, 본 실시 형태의 적층형 전지(100)에 있어서, 서로 인접하는 단전지층(10)끼리는, 그 외측 표면측에, 정극 집전체(1) 및 부극 집전체(5)에 각각 인접하는 저항 저감층(20a, 20b)이 형성되어 있으며, 당해 저항 저감층(20a, 20b)을 개재하여 적층되어 있다. 또한, 단전지층(10)이 복수 적층되어 이루어지는 발전 요소(50)와, 정극 집전판(30) 및 부극 집전판(40)의 사이에는, 저항 저감층(20a, 20b)이 각각 배치되어 있다. 또한, 본 발명에 따른 적층형 전지(100)에서는, 반드시 모든 단전지층(10)이 저항 저감층(20a, 20b)을 개재하여 적층되어 있을 필요는 없으며, 수지 집전체를 포함하는 단전지층이, 인접하는 단전지층과 저항 저감층을 개재하여 전기적으로 접속되어 있으면 된다.

[0024] 또한, 인접하는 단전지 층간에 개재하는 저항 저감층은 1층이어도 된다. 1층의 저항 저감층을 개재하여 단전지층(10)끼리를 적층하는 경우에는, 적층형 전지(100)의 경량화가 도모되는 점이나, 계면을 저감시킬 수 있기 때문에, 내구성의 점에서 바람직하다.

[0025] 즉, 본 실시 형태의 적층형 전지(100)에 있어서, 적어도 하나의 수지 집전체를 포함하는 단전지층이, 인접하는 단전지층과, 적어도 1층의 저항 저감층을 개재하여 전기적으로 접속되어 있으면 된다.

[0026] 상기 구성을 갖는 적층형 전지(100)는, 독립적으로 기능할 수 있는 단전지층(10)이 적층되어 있기 때문에, 쌍극형 이차 전지와 비교하여, 생산 효율이 우수하다. 예를 들어, 일본 특허공개 제2005-276486호 공보에 예시된

바와 같은 쌍극형 전극을 복수 적층하여 이루어지는 쌍극형 이차 전지의 제조는, 주로 이하와 같은 공정을 거침으로써 행해진다. 우선, 집전체의 한쪽 면에 정극 활물질층, 다른 쪽 면에 부극 활물질층을 형성함으로써 쌍극형 전극을 제조한다. 이어서, 당해 쌍극형 전극을, 세퍼레이터를 개재하여 복수 적층하여 발전 요소를 형성한 후, 당해 발전 요소를 외장체에서 밀봉함으로써, 쌍극형 이차 전지가 제조된다.

[0027] 이와 같이, 쌍극형 전극을 사용하여 제조되는 쌍극형 이차 전지는, 최종적으로 얻어진 쌍극형 이차 전지를 평가할 때까지는, 가령 쌍극형 전극의 일부에 결함이 있던 경우이더라도, 이것을 판별할 수 없다는 문제점이 있다. 따라서, 쌍극형 전극을 전기적으로 직렬로 적층시켜 이루어지는 발전 요소를 갖는 쌍극형 이차 전지는, 그 제조시의 수율이 양호하지 않은 경우가 있다.

[0028] 따라서, 본 발명자들은, 이차 전지의 다른 형태(구성)로서, 정극 집전체와, 정극 활물질층과, 전해질층과, 부극 활물질층과, 부극 집전체를 갖는 단전지층을 복수, 직렬로 적층한다고 하는, 신규의 구성을 갖는 적층형 전지에 대하여 검토하였다. 이와 같은 적층형 전지는, 상기의 쌍극형 이차 전지와는 달리, 단전지층(단셀)마다 전지 특성을 제작·평가 가능하기 때문에, 적층형 전지의 발전 요소(50)를 구축하기 전의 단계에서, 단전지층을 개별로 평가할 수 있다. 따라서, 이 과정에 있어서, 결함이 있는 단전지층(10)을 제외할 수 있기 때문에, 제조시의 수율이 좋아, 생산성이 우수하다는 이점이 있다.

[0029] 그리고, 본 발명자들은, 출력 특성의 향상을 목적으로 하여, 일본 특허공개 제2006-190649호 공보(미국 특허공보 제2008/220330호에 대응)에 개시된 수지 집전체를, 상기 단전지층을 적층시켜 이루어지는 적층형 전지에 적용하는 것을 시도하였다. 그러한 바, 수지 집전체를 상기 구성의 적층형 전지에 단순히 적용하는 것만으로는, 여전히 충분한 출력 특성을 얻을 수 없다는 문제점이 있다는 사실을 알게 되었다. 즉, 수지 집전체를 포함하는 단전지층(10)을 적층하는 경우, 직접 단전지층(10)끼리를 적층한 구성으로 한 것만으로는, 출력 특성이 불충분하다는 사실이 판명되었다. 따라서, 본 발명자들은, 이 문제를 상세히 검토하고, 하나의 단전지층(10)을 구성하는 수지 집전체와, 다른 단전지층(10)을 구성하는 집전체(수지 집전체이더라도 됨) 사이의 접촉 저항이 높은 것이 원인의 하나라고 추측하였다.

[0030] 이로 인해, 본 발명자들은, 집전체 간에 있어서의 전기적 접촉에 대하여 주목하였다. 도 4는, 수지 집전체의 일례로서, 고분자 재료인 폴리프로필렌(PP)과, 도전성 필러인 아세틸렌 블랙을 포함하는 수지 집전체의 표면을 관찰한 것이다. 보다 구체적으로는, 도 4는, 도전성 필러로서 아세틸렌 블랙을 20질량% 포함하는 폴리프로필렌(PP)으로 이루어지는 수지의 표면을, 수평 방향에 대하여 상방 45° 방향에서 관찰한 주사형 전자 현미경(SEM)의 사진이다. 도 4 중, 회색 보이는 것이 아세틸렌 블랙이며, 검게 보이는 것이 폴리프로필렌이다. 도 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 집전체를 구성하는 PP의 표면에는 1 μ m 정도의 요철이 있고, 그 요철의 여기저기에서 아세틸렌 블랙이 노출되어 있다. 또한, 수지 집전체는, 미시적으로 보면 전체적으로 「굴곡」이 있으며, 반드시 균일하게 평활한 표면을 갖는 것이 아님을 알게 되었다.

[0031] 이와 같은 관찰 결과로부터, 본 발명자들은, 이하와 같이 추측하였다. 즉, 도전성 수지층을 갖는 수지 집전체의 표면에 존재하는 요철이나, 수지 집전체 자체의 굴곡 때문에, 단전지층(10)끼리를 적층한 경우, 한쪽의 단전지층(10)의 정극 집전체(1)와, 이것에 인접하는 단전지층(10)의 부극 집전체(5)가 접촉하는 면적이 작아진다. 따라서, 수지 집전체의 표면은, 다른 집전체에 대하여, 일부 점접촉밖에 할 수 없고, 2차원적 및 3차원적으로 충분히 접촉할 수 없다. 그 결과, 수지 집전체를 사용한 경우에는, 전기적 접촉이 취하기 어려워져서, 접촉 저항이 커지게 되는 것이 아닐까라고 추측한 것이다.

[0032] 도 5는, 동일한 집전체의 단면을 마찬가지로 SEM으로 관찰한 사진이지만, 집전체 내부에 아세틸렌 블랙이 많이 존재하고 있으며, 표면에 노출되어 있는 아세틸렌 블랙의 비율은 적은 것이 판명되었다. 따라서, 수지 집전체를 구성하는 수지가 도전성의 고분자를 포함하는 경우보다도, 도전성을 갖지 않는 고분자와, 아세틸렌 블랙과 같은 도전성 필러를 포함하는 경우, 상기의 접촉 저항의 문제는 보다 현저해진다고 생각된다.

[0033] 또한, 이와 같은 관찰 결과로부터, 본 발명자들은, 수지 집전체와, 당해 수지 집전체에 인접하여 배치되는 부재(다른 수지 집전체나 집전판)가 일부 점접촉하고, 2차원적 또는 3차원적으로 충분히 접촉할 수 없기 때문에, 전기적 접촉이 취하기 어려워져서, 접촉 저항이 커지게 되는 것이 아닐까라고 추측하였다. 또한, 점접촉에서는, 진동 등에 의해 수지 집전체가 집전판으로부터 탈리하는 등, 전기적인 접촉이 불안정하게 되어, 전지의 성능을 유지할 수 없는(내구성이 떨어지는) 경우가 있다고 추측하였다.

[0034] 이러한 문제를 해결하기 위해서, 본 발명자들은 예의 검토하였다. 그 결과, 이하의 (a) 및 (b) 중 적어도 한쪽의 구성을 채용함으로써, 도전성 수지층(수지 집전체)과, 당해 수지층에 인접하는 부재(다른 수지 집전체나 집

전판)의 2차원적/3차원적인 접촉이 증가하고, 전기적 접촉이 향상되어, 접촉 저항이 작아진다는 사실을 알게 되었다:

- [0035] (a) 저항 저감층을 개재하여 수지 집전체와 다른 집전체(수지 집전체)가 적층되어 있다;
- [0036] (b) 최외층 집전체를 구성하는 도전성 수지층의 표면(즉, 발진 요소와 집전판의 사이)에, 저항 저감층이 배치되어 있다.
- [0037] 도 6은, 아세틸렌 블랙을 20질량% 포함하는 폴리프로필렌으로 이루어지는 수지 집전체의 표면에, 저항 저감층으로서 아세틸렌 블랙층을 형성한 전기적 접속 구조의 일부를 나타내는 단면 SEM 사진이다. 도 6에 도시한 전기적 접속 구조 부분에 있어서, 수지 집전체(도 6의 「20% AB/PP」) 중의 아세틸렌 블랙(AB)과, 그 표면 위에 설치된 아세틸렌 블랙층(도 6의 「AB층」)이 밀하게 접촉하고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같이, AB층과 같은 저항 저감층을 단전지 층간에 배치함으로써, 도전성 수지층을 갖는 집전체와, 이것에 적층되는 집전체와의 2차원적/3차원적인 접촉을 증가시키고, 접촉 저항을 저감시킬 수 있다.
- [0038] 또한, 도 7은, 아세틸렌 블랙을 20질량% 포함하는 폴리프로필렌으로 이루어지는 수지층의 표면에, 증착에 의해 백금으로 이루어지는 저항 저감층을 형성한 최외층 집전체의 단면을 나타내는 SEM 사진이다. 도 7에 있어서, 수지층 중의 아세틸렌 블랙(AB)과, 그 표면 위에 설치된 저항 저감층이 밀하게 접촉하고 있다는 사실을 알 수 있다. 이와 같은 저항 저감층을 형성함으로써, 도전성 필러를 포함하는 수지층과 집전판의 2차원적/3차원적인 접촉을 증가시키고, 접촉 저항을 저감시킬 수 있다. 이에 의해, 전지의 내부 저항을 저감할 수 있고, 나아가서는 출력 특성을 향상시키는 것이 가능하게 된다. 또한, 상기는 추측이며, 본 발명은 상기에 의해 한정되지 않는다.
- [0039] 또한, 도 1에서는, 모든 단전지층(10)이, 저항 저감층(20a, 20b)을 개재하여 적층된 구성이 도시되어 있지만, 상기 형태로 한정되지 않는다. 적층형 전지에 있어서, 수지 집전체를 포함하는 단전지층과, 이것에 인접하는 단전지층이 저항 저감층을 개재하여 적층되어 있으면 된다. 단, 경량화나 제조 효율의 관점에서, 정극 집전체(1) 및 부극 집전체(5)는, 모두가 수지 집전체이면 바람직하다. 따라서, 적층형 전지(100)에 있어서, 바람직하게는 모든 단전지층(10)의 사이에 저항 저감층이 배치된다. 이때, 저항 저감층은, 그 양면이 정극 집전체(1) 및 부극 집전체(5)에 인접하여 배치되어 있으면 바람직하다. 또한, 도 1에서는, 인접하는 단전지층(10)끼리의 사이에 2층의 저항 저감층(20a, 20b)이 배치되어 이루어지는 형태를 도시하고 있지만, 기능적인 관점에서 저항 저감층(20a, 20b)을 하나의 층으로 간주하고, 도 1의 구성도 또한, 「저항 저감층의 양면이 도전성 수지층에 인접하여 배치되어 있는 형태」에 포함하는 것으로 한다.
- [0040] 또한, 저항 저감층은, 단전지층(10)끼리 사이뿐만 아니라, 정극 집전체(1)와 정극 활물질층(2)의 사이, 또는 부극 집전체(5)와 부극 활물질층(4)의 사이에 배치되어 있어도 된다. 즉, 정극 집전체(1)의 한쪽 면에 제1 정극 저항 저감층이 형성되고, 다른 쪽 면에 제2 정극 저항 저감층 및 정극 활물질층(2)이 순서대로 형성되어 있어도 된다. 또한 마찬가지로, 부극 집전체(5)의 한쪽 면에 제1 부극 저항 저감층이 형성되고, 다른 쪽 면에 제2 부극 저항 저감층 및 부극 활물질층(4)이 순서대로 형성되어 있어도 된다. 이와 같은 형태로 함으로써, 각 활물질층과 집전체 사이의 접촉 저항을 경감시킬 수 있다.
- [0041] 상기 발진 요소(50)는, 사용할 때의 외부로부터의 충격, 환경 열화의 영향을 받기 쉽기 때문에, 이들을 방지할 필요가 있다. 따라서, 발진 요소(50)는, 라미네이트 필름(80) 내에 감압 봉입된다. 그리고, 정극 집전판(30) 및 부극 집전판(40)을 라미네이트 필름(80)의 외부로 취출한 구조로 하는 것이 바람직하다.
- [0042] 도 1에서는, 최상부에 배치된 단전지층(10)의 정극 집전체(1)(최외층 집전체) 및 최하부에 배치된 단전지층(10)의 부극 집전체(5)(최외층 집전체)가, 각각 저항 저감층(20a) 및 저항 저감층(20b)을 개재해서 정극 집전판(30) 및 부극 집전판(40)에 적층되어 있다. 즉, 저항 저감층(20a)은, 정극 집전체(1)(최외층 집전체)와 정극 집전판(30)의 사이에 설치되어 있으며, 저항 저감층(20b)은, 부극 집전체(5)(최외층 집전체)와 부극 집전판(40)의 사이에 배치되어 있다. 그리고, 이들 정극 집전판(30) 및 부극 집전판(40)이 각각 라미네이트 필름(80)의 단부에 끼워지도록 하여 라미네이트 필름(80)의 외부로 도출되는 구조를 나타내고 있다. 또한, 다른 형태로서, 발진 요소(50)의 최외층에 위치하는 정극측 및 부극측의 최외층 집전체를 각각 연장 설치하고, 당해 연장 설치된 부분을 각각, 라미네이트 필름(80)의 단부에 끼워지도록 하여 라미네이트 필름(80)의 외부로 도출한 구조로 해도 된다.
- [0043] 본 실시 형태의 적층형 전지(100)는, 발진 요소(50)를 구성하는 단전지층(10)이 각각 별체로 형성되어 있으며, 각각의 단전지층(10)이 개별로 2차 전지로서 기능할 수 있는 점을 특징의 하나로 하고 있다. 이하, 적층형 전

지(100)의 발전 요소(50)를 구성하는 단전지층(10)에 대하여, 도 2를 참조하여 설명한다. 도 2는, 도 1의 적층형 전지에 포함되는 단전지층을 모식적으로 나타낸 단면도이다.

[0044] 도 2에 도시한 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 적층형 전지(100)의 단전지층(10)은, 정극과, 전해질층(3)과, 부극을 적층한 구성을 갖고 있다. 정극은, 정극 집전체(1)의 편면에 정극 활물질층(2)이 배치된 구조를 갖는다. 부극은, 부극 집전체(5)의 편면에 부극 활물질층(4)이 배치된 구조를 갖는다. 그리고, 단전지층(10)에 있어서는, 1개의 정극 활물질층(2)과 이것에 인접하는 부극 활물질층(4)이 전해질층(3)을 개재해서 대향하도록 하여, 부극, 전해질층 및 정극이 이 순서로 적층되어 있다. 즉, 단전지층(10)은, 정극 집전체(1)와, 정극 활물질층(2)과, 전해질층(3)과, 부극 활물질층(4)과, 부극 집전체(5)가 순차 적층된 구조를 갖는다. 이에 의해, 정극, 전해질층(3) 및 부극은, 1개의 단전지층(10)을 구성하고, 당해 단전지층(10)만으로 전지 특성을 평가하는 것이 가능하게 된다. 그 결과, 발전 요소(50)를 조립하기 전에, 결함 부분을 갖는 단전지층(10)을 제외할 수 있어, 적층형 전지(100)의 제조에 있어서의 수율을 향상시킬 수 있다.

[0045] 또한, 이하에서 상세히 설명하지만, 전해질층(3)의 종류(형태)는, 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 비수 전해액을 세퍼레이터에 함침시킨 액체 전해질형 전지, 중합체 전지라고도 칭해지는 고분자 겔 전해질형 전지 및 고체 고분자 전해질(전고체 전해질)형 전지의 어느 쪽에도 적용될 수 있다. 고분자 겔 전해질 및 고체 고분자 전해질에 관해서는, 이들을 단독으로 사용할 수도 있고, 이들 고분자 겔 전해질이나 고체 고분자 전해질을 세퍼레이터에 함침시켜서 사용할 수도 있다. 이러한 형태에 있어서는, 도 1에 있어서 도시된 바와 같이, 시일부(6)가 전해질층(3)의 외주에 설치되어 있으면 바람직하다. 시일부(6)를 설치함으로써, 전해질층(3)으로부터의 전해액의 누설에 의한 액락을 방지할 수 있다. 시일부(6)의 설치에 의해, 장기간의 신뢰성 및 안전성이 확보되어, 고품질의 적층형 전지(100)가 제공될 수 있다.

[0046] 이하, 본 실시 형태에 따른 적층형 전지(100)를 구성하는 각 부재에 대하여 각각 설명한다.

[0047] 또한, 본 명세서 중, 「집전체」라 기재하는 경우, 정극 집전체, 부극 집전체의 양쪽을 가리키는 경우도 있고, 하나만을 가리키는 경우도 있다. 마찬가지로, 「활물질층」이라고 기재하는 경우, 정극 활물질층, 부극 활물질층의 양쪽을 가리키는 경우도 있고, 한쪽만을 가리키는 경우도 있다. 마찬가지로, 「활물질」이라고 기재하는 경우, 정극 활물질, 부극 활물질의 양쪽을 가리키는 경우도 있고, 한쪽만을 가리키는 경우도 있다.

[0048] [집전체(도전성을 갖는 수지층)]

[0049] 집전체는, 한쪽 면으로부터, 다른 쪽 면으로 전자의 이동을 매개하는 기능을 갖는다.

[0050] 본 실시 형태에 따른 적층형 전지를 구성하는 복수의 단전지층은, 전지의 경량화의 관점에서 적어도 하나가 도전성 수지층을 갖는 수지 집전체를 갖는다. 따라서, 적층형 전지에 있어서, 정극 집전체 및 부극 집전체 중 적어도 하나가 도전성 수지층을 갖는 수지 집전체이면 된다. 단, 경량화나 제조 효율의 관점에서는, 하나의 단전지층에 있어서, 정극 집전체 및 부극 집전체가 수지 집전체이면 바람직하다. 또한, 적층형 전지를 구성하는 모든 단전지층에 있어서, 정극 집전체 및 부극 집전체가 수지 집전체이면 보다 바람직하다.

[0051] 여기서, 수지 집전체의 표면 요철이나 굴곡 등에 의한 접촉 저항의 문제점은, 적층되는 집전체의 양쪽이 수지 집전체인 경우, 특히 현저해진다. 그러나, 전술한 바와 같이, 수지 집전체를 포함하는 단전지층과, 이것에 인접하는 다른 단전지층이, 저항 저감층을 개재하여 전기적으로 접속됨으로써, 접촉 저항의 문제를 해소할 수 있다. 따라서, 수지 집전체에 의한 경량화의 효과를 얻음과 함께, 또한 출력 특성을 향상시키는 것이 가능하게 된다.

[0052] 본 실시 형태에 있어서, 도전성 수지층을 구성하는 재료는, 도전성 고분자여도 되고, 도전성을 갖지 않는 고분자여도 된다. 도전성 고분자 또는 도전성을 갖지 않는 고분자에 필요에 따라서 도전성 필러가 첨가된 수지가 사용된다. 또한, 당해 고분자는 단독이어도 또는 2종 이상 혼합해도 사용할 수 있다. 또한, 당해 고분자는 시판품이어도 되고 합성품이어도 된다.

[0053] 도전성 고분자는, 도전성을 갖고, 전하 이동 매체로서 사용할 수 있는 이온에 관하여 전도성을 갖지 않는 재료로부터 선택된다. 이들 도전성 고분자는, 공액한 폴리엔계가 에너지대를 형성하여 도전성을 나타낸다고 생각되고 있다. 대표적인 예로서는 전해 콘덴서 등으로 실용화가 진행되고 있는 폴리엔계 도전성 고분자를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리옥사디아졸 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 전자 전도성 및 전지 내에서 안정적으로 사용할 수 있다는 관점에서, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌이 보다 바람직하다.

- [0054] 도전성을 갖지 않는 고분자 재료의 예로서는, 예를 들어 폴리에틸렌(PE)[고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 등], 폴리프로필렌(PP), 폴리스티렌(PS), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르니트릴(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리아미드(PA), 폴리아미드이미드(PAI), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸아크릴레이트(PMA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리염화비닐(PVC), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리염화비닐리덴(PVDC) 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 이들 재료는 전위창이 매우 넓어 정극 전위, 부극 전위 중 어디에 대해서도 안정적이며, 또한 경량이기 때문에, 전지의 고출력 밀도화가 가능하게 된다. 그 중에서도, 사용하는 전해액에 대한 내구성의 관점에서, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 다양한 폴리올레핀이나 그것들의 공중합체와 혼합물이 바람직하다.
- [0055] 또한, 도전성 수지층은, 도전성의 고분자 재료를 포함하는 수지 집전체의 도전성을 향상시키는 목적, 혹은, 도전성을 갖지 않는 고분자 재료를 포함하는 수지 집전체에 도전성을 부여할 목적으로부터, 도전성 필러를 포함하고 있으면 바람직하다. 도전성 필러는, 도전성을 갖는 재료로부터 선택된다. 바람직하게는, 도전성 수지층 내의 이온 투과를 억제하는 관점에서, 전하 이동 매체로서 사용할 수 있는 이온에 관하여 전도성을 갖지 않는 재료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0056] 구체적으로는, 카본 재료, 알루미늄(Al), 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 철(Fe), 백금(Pt), 크롬(Cr), 주석(Sn), 인듐(In), 안티몬(Sb), 티타늄(Ti), 니켈(Ni) 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 이들 도전성 필러는 1종 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상 병용해도 된다. 또한, 스테인리스(SUS) 등의 이들의 합금재가 사용되어도 된다. 내식성의 관점에서, 바람직하게는 알루미늄, 스테인리스, 카본 재료, 니켈, 보다 바람직하게는 카본 재료 또는 니켈, 특히 바람직하게는 카본 재료이다. 또한, 이들 도전성 필러는, 입자계 세라믹 재료나 수지 재료의 주위에, 상기에서 나타내는 금속을 도금 등으로 코팅한 것이어도 된다.
- [0057] 상기 카본 재료로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 발칸(등록상표), 블랙 펄(등록상표), 카본 나노파이버, 케첸 블랙(등록상표), 카본 나노 튜브, 카본 나노 혼, 카본 나노 벌룬, 하드 카본, 및 풀러렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다. 이들 카본 재료는 전위창이 매우 넓어, 정극 전위 및 부극 전위의 양쪽에 대하여 폭넓은 범위에서 안정적이며, 또한 도전성이 우수하다. 또한, 카본 재료는 매우 경량이기 때문에, 질량의 증가가 최소한으로 된다. 또한, 카본 재료는, 전극의 도전 보조제로서 사용되는 경우가 많기 때문에, 이들 도전 보조제와 접촉해도, 동일 재료이기 때문에 접촉 저항이 매우 낮아진다. 또한, 카본 재료를 도전성 필러로서 사용하는 경우에는, 카본 재료의 표면에 소수성 처리를 실시함으로써 전해질의 친숙성을 낮추어, 집전체의 공공에 전해질이 스며들기 어려운 상황을 만드는 것도 가능하다.
- [0058] 또한, 본 형태의 전지가 리튬 이온 이차 전지이며, 부극 활물질의 충방전 전위가, Li의 석출 전위에 가까운 경우에는, 카본 재료 등의 도전성 필러는, 충방전에 의해 Li 이온의 삽입이 일어나 팽창하기 때문에 집전체를 손상시킬(집전체에 손상을 미칠) 가능성이 있다. 그로 인해, 부극에 대면하는 집전체의 도전성 필러는 리튬화가 일어나지 않는 Ni, Cu, Fe, SUS 등의 재료가 바람직하다. 또한, 이들 재료로 표면을 피복한 도전성 필러도 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0059] 도전성 필러의 형상은, 특별히 제한은 없으며, 입자상, 분말상, 섬유상, 판상, 피상, 포상, 또는 메시상 등의 공지된 형상을 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 광범위하게 걸쳐서 도전성을 부여하고 싶은 경우에는, 입자상의 도전성 필러를 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 특정 방향으로의 도전성을 보다 향상시키고 싶은 경우에는, 섬유상 등의 형상에 일정한 방향성을 갖는 도전성 필러를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0060] 도전성 필러의 평균 입자경(1차 입자의 평균 입자경)은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 0.01 내지 10 μm , 보다 바람직하게는 0.01 내지 1 μm 정도인 것이 바람직하다. 또한, 본 명세서 중에 있어서, 특별히 기재하지 않는 한, 「입자경」이란, 그 입자의 윤곽선 상의 임의의 2점 간의 거리 중, 최대의 거리 L을 의미한다. 「평균 입자경」의 값으로서, 주사형 전자 현미경(SEM)이나 투과형 전자 현미경(TEM) 등의 관찰 수단을 이용하여, 수 내지 수십 시야 중에 관찰되는 입자의 입자경 평균값으로서 산출되는 값을 채용하는 것으로 한다.
- [0061] 도전성 필러가 섬유상인 경우, 그 평균 섬유 길이는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 0.1 내지 100 μm 인 것이 바람직하다. 또한, 본 명세서 중에 있어서, 평균 섬유 길이는, 주사형 전자 현미경(SEM)이나 투과형 전자 현미경(TEM) 등의 관찰 수단을 이용하여, 수 내지 수십 시야 중에 관찰되는 섬유의 섬유 길이 평균값으로서 산출되는 값을 채용하는 것으로 한다. 또한, 도전성 필러가 섬유상인 경우의, 그 평균 직경도 또한 상기와 마찬가지로 하여 산출된다. 평균 직경도 또한, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 0.01 내지 1 μm 인 것이 바람직하다.
- [0062] 도전성 수지층 중의 고분자 재료의 함유량은 특별히 제한되지 않는다. 도전성 수지층에 있어서, 고분자 재료와

함께 도전성 필러를 포함하는 경우, 고분자 재료의 함유량은, 도전성 수지층 중의 고분자 재료와 도전성 필러의 합계량을 100질량부로 하여, 바람직하게는 10 내지 95질량부이며, 보다 바람직하게는 12 내지 95질량부이며, 보다 더 바람직하게는 12 내지 90질량부이며, 보다 더 바람직하게는 50 내지 90질량부이며, 특히 바람직하게는 60 내지 90질량부이다.

[0063] 또한, 도전성 수지층 중의 도전성 필러의 함유량도 특별히 제한은 없다. 그러나, 도전성 필러의 함유량은, 도전성 수지층 중의 고분자 재료와 도전성 필러와의 합계량을 100질량부로 하여, 바람직하게는 5 내지 90질량부이며, 보다 바람직하게는 5 내지 88질량부이며, 보다 더 바람직하게는 5 내지 50질량부이며, 특히 바람직하게는 10 내지 40질량부이다. 이러한 양의 도전성 필러를 고분자 재료에 첨가함으로써, 집전체의 질량 증가를 억제하면서, 집전체에 충분한 도전성을 부여할 수 있다.

[0064] 상기 도전성 수지층에는, 고분자 재료 및 도전성 필러 외에, 다른 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 다른 첨가제의 예로서는, 무수 말레인 변성 폴리프로필렌 등의 카르복실산 변성 폴리프로필렌 등을 들 수 있다. 다른 첨가제의 첨가량으로서는, 특별히 제한되지 않지만, 고분자 재료와 도전성 필러의 합계 100질량부에 대하여 1 내지 25질량부가 바람직하다.

[0065] 도전성 수지층의 두께는, 바람직하게는 1 내지 200 μ m, 보다 바람직하게는 3 내지 150 μ m, 더 바람직하게는 5 내지 100 μ m이다.

[0066] 도전성 수지층의 제조 방법은, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 압출기 등에 의해, 고분자 재료, 도전성 필러, 및 필요에 따라 첨가제의 각 성분을 용융 혼련한 후, 용융 혼련 완료 재료를 열 프레스기에 의해 압연하는 방법을 들 수 있다.

[0067] 또한, 상기 집전체(도전성 수지층)는, 단층 구조여도 되고, 혹은 이들 재료로 이루어지는 층을 적절히 조합한 적층 구조여도 무방하다. 또는, 상기 집전체는, 상기 수지 집전체에 더하여, 다른 층을 갖고 있어도 된다. 다른 층으로서는, 예를 들어 금속층이 있다. 금속층은, 단전지 층간의 리튬 이온 이동을 차단하는 관점에서 바람직하다.

[0068] 또한, 단전지층이 수지 집전체를 포함할 때, 단전지층을 구성하는 2개의 집전체 중, 한쪽이 수지 집전체 이외에, 예를 들어 금속 집전체여도 된다. 정극 집전체 또는 부극 집전체가 금속 집전체인 경우, 공지된 금속 집전체를 사용할 수 있다. 예를 들어, 금속 집전체는, 알루미늄, 탄탈륨, 니오븀, 티타늄, 하프늄, 지르코늄, 아연, 텅스텐, 비스무트, 안티몬, 및 이들 중 1종 이상을 포함하는 합금과, 스테인리스 합금으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상으로 이루어지면 바람직하다. 또한, 그 두께도 특별히 제한되지 않으며, 공지된 것과 마찬가지로, 또는 적절히 변경하여 적용할 수 있다.

[0069] [저항 저감층]

[0070] 본 실시 형태에 따른 적층형 전지에 있어서, 도전성 수지층을 갖는 수지 집전체를 포함하는 단전지층은, 그 수지 집전체와 인접하여 배치되는 저항 저감층을 개재하여, 다른 단전지층과 전기적으로 접속되어 있다. 따라서, 저항 저감층은, 하나의 단전지층의 정극 집전체와, 다른 단전지층의 부극 집전체의 사이에, 각 집전체와 각각 맞닿아 배치된다. 당해 구성에 의해, 저항 저감층은 집전체에 대하여 효율적으로 또한 안정적으로 전기적 접속할 수 있기 때문에, 접촉 저항을 낮추어, 전지의 출력 성능을 향상시킬 수 있다.

[0071] 본 실시 형태의 저항 저감층은, 당해 저항 저감층을 개재하지 않고 수지층과 외장체 내에 봉입되어 있는 다른 부재(구체적으로는, 다른 단전지층을 구성하는 집전체나, 집전판과 같은, 수지층과 전기적으로 접속될 수 있는 부재)가 접속된 경우와 비교하여, 전지의 내부 저항이 작아지는 도전성 재료로 구성되어 이루어진다. 본 발명은, 전지의 출력 특성을 저하시키고 있는 원인이, 도전성을 갖는 수지층의 표면 요철에 있는 것을 본 발명자들이 처음으로 알아낸 것에 의한다. 따라서, 저항 저감층을 구성하는 도전성 재료는, 전지의 내부 저항을 작게 하는(즉, 수지층과, 당해 수지층과 전기적으로 접속될 수 있는 다른 부재와의 접촉 저항을 저감시키는) 것이면, 제한 없이 사용할 수 있다.

[0072] 수지층과, 당해 수지층과 전기적으로 접속될 수 있는 다른 부재 사이의 전기 저항은, 수지층, 집전판, 및 수지층과 집전판의 사이에 개재하는 부재를 구성하는 재료나 두께, 서로 인접하는, 수지층, 집전판, 및 수지층과 집전판의 사이에 개재하는 부재끼리의 접촉 저항이나 접촉 압력, 수지층의 요철 등의 요인에 따라 변화할 수 있다. 이들 요인 중, 특히 저항 저감층을 구성하는 도전성 재료를 적절히 선택함으로써, 본 발명의 적층형 이차 전지를 용이하게 제조하는 것이 가능하다.

- [0073] 저항 저감층의 재료(본 명세서 중, 단순히 「도전성 재료」라고도 칭함)로서는, 특별히 제한되지 않지만, 저항 저감층은, 상기 저항 저감층과 인접하는 정극 집전체 또는 부극 집전체보다도 전기 저항률이 작은 재료를 포함하고 있으면 바람직하다. 이와 같은 재료를 포함함으로써, 수지 집전체 사이의 접촉 저항을 작게 하고, 결과적으로 적층형 전지의 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 적층형 전지의 내부 저항을 작게 하고, 출력 특성을 향상시킬 목적으로, 저항 저감층의 체적 저항률은, 당해 저항 저감층과 인접하는 정극 집전체 또는 부극 집전체의 그것보다도 작으면 바람직하다.
- [0074] 보다 바람직한 형태로서는, 본 형태의 저항 저감층을 구성하는 도전성 재료의, 당해 저항 저감층과 인접하는 도전성 수지층과의 접촉 저항이 2Ω 이하이다. 당해 접촉 저항은, 보다 바람직하게는 1Ω 이하이고, 더 바람직하게는 0.7Ω 이하이고, 특히 바람직하게는 0.5Ω 이하이며, 가장 바람직하게는 0.25Ω 이하이다. 이와 같은 재료로 이루어지는 저항 저감층이면, 전지의 내부 저항을 보다 한층 저감시키는 것이 가능하다. 또한, 본 명세서에 있어서, 저항 저감층과 수지 집전체(도전성 수지층)의 접촉 저항은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정되는 값을 채용한다. 또한, 상기 접촉 저항의 값은 작은 편이 바람직하다.
- [0075] 특히, 수지 집전체가 도전성 필러를 포함하는 경우, 도전성 재료로서는, 도전성 필러와의 접촉 저항이 작은 것이면 바람직하다. 따라서, 저항 저감층은, 금속 재료 또는 탄소 재료(도전성 카본)를 포함하고 있으면 바람직하다. 금속 재료 및 탄소 재료는, 전술한 수지 집전체에 대하여 접촉 저항이 작기 때문에, 저항 저감층을 구성하는 재료로서 적합하다. 그 중에서도, 도전성 재료로서 금속을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0076] 상기 도전성 재료로서, 저항 저감층은, 각각 독립적으로, 구체적으로는, 철(Fe); 카드뮴(Cd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 주석(Sn), 납(Pb), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 구리(Cu), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au) 등의 철(Fe)보다도 이온화 경향이 작은 금속; 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb); 및 이들로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 주성분으로 하는 합금[스테인리스(SUS) 등]; 및 도전성 카본으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하면 바람직하다. 또한, 어떤 원소를 「주성분으로 하는」이란, 당해 원소 이외의 원소를 포함해도 되는 것을 의미한다. 이때, 도전성 재료 중의 상기 특정한 원소(철; 철보다도 이온화 경향이 작은 금속; Ti, Zr, Ta, Nb 등)의 함유량(복수의 원소가 포함되는 경우에는, 그 합계량)은, 하기대로이면 바람직하다. 즉, 상기 특정한 원소가 도전성 재료의 전체 질량 100질량%(합금의 총 질량)에 대하여 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 90 내지 100질량%인 것이 특히 바람직하며, 95 내지 100질량%인 것이 가장 바람직하다.
- [0077] 상기 재료는, 절연성을 갖는 산화 피막이 형성하기 어렵고, 또한 산화 피막이 형성되었다고 해도 저항이 작기 때문에, 수지층 중에 포함되는 도전성 필러와의 전기적인 접촉을 장기간에 걸쳐서 유지할 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 도전성 재료 중에서도, 금속 재료로서는, 니켈(Ni), 구리(Cu), 및 티타늄(Ti)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하면 바람직하다. 또한, 저항 저감층의 구성 재료는, 니켈(Ni), 및 티타늄(Ti)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이면 바람직하다.
- [0079] 특히, 저항 저감층을 구성하는 도전성 재료로서 금속을 사용하고, 또한 증착, 스퍼터, 이온 플레이팅, 및 도금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 방법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명의 바람직한 일 형태에 의하면, 상기 저항 저감층은, 증착, 스퍼터, 이온 플레이팅, 및 도금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 방법에 의해 형성되어 이루어지고, 또한 당해 저항 저감층을 개재하지 않고 상기 수지층과 상기 집전판이 접촉된 경우와 비교하여, 전지의 내부 저항이 작아지는 금속으로 구성되어 이루어진다. 이와 같은 저항 저감층을 형성함으로써, 수지층과 집전체의 접촉을 증가시켜서, 전지의 내부 저항을 저감시킬 수 있다. 또한, 저항 저감층을 충분히 얇게 제막할 수 있기 때문에, 발전 요소(단전지층)의 경량화를 방해하지 않고, 높은 에너지 밀도를 갖는 전지로 하는 것이 가능하게 된다.
- [0080] 증착법으로서, 특별히 제한되지 않지만, 저항 가열법, 전자 빔법, 고주파 유도법, 레이저법 등을 들 수 있다.
- [0081] 스퍼터법으로서, 특별히 제한되지 않지만, 2극 DC 글로우 방전 스퍼터법, 마그네트론 스퍼터법, 이온빔 스퍼터법 등을 들 수 있다.
- [0082] 이온 플레이팅법으로서, 특별히 제한되지 않지만, RF 이온 플레이팅법, 저항 가열 이온 플레이팅법, 전자 빔 이온 플레이팅법 등을 들 수 있다.
- [0083] 도금법으로서, 특별히 제한되지 않지만, 무전해 도금법, 무전해 도금 후 전해 도금하는 방법 등을 들 수

있다.

- [0084] 이들 중, 공정의 간편함의 관점에서, 증착법, 스퍼터법이 바람직하다.
- [0085] 또한, 상기 도전성 카본의 구체예로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 발칸(등록상표), 블랙 펄(등록상표), 카본 나노 파이버, 케첸 블랙(등록상표), 카본 나노 튜브, 카본 나노 혼, 카본 나노 벌룬, 하드 카본 및 풀러렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다.
- [0086] 상기 도전성 재료 중에서도, 티타늄, 니켈, 구리, 금, 아세틸렌 블랙, 카본 나노 튜브, 카본 블랙으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하면 바람직하다.
- [0087] 또한, 도전성 수지층이 도전성 필러를 포함하는 경우, 도전성 재료로서, 도전성 필러와 동일한 재료를 사용할 수도 있다. 이와 같이, 저항 저감층과 도전성 필러를 동일한 재료로 하면, 접촉 저항을 작게 하는 것이 가능하다. 또한, 도전성 재료는, 정극 및 부극에 의해 적절히 선택되어도 된다.
- [0088] 또한, 상기 도전성 재료는, 1종을 단독으로 사용하거나 혹은 2종 이상의 혼합물 형태로 사용해도 된다.
- [0089] 또한, 본 형태의 적층형 이차 전지는, 복수의 저항 저감층(예를 들어, 정극측 및 부극측 양쪽의 최외층 집전체가 저항 저감층)을 갖고 있어도 된다. 이러한 경우에는, 그 2개의 저항 저감층은, 서로 동일한 도전성 재료로 구성되어 있어도 되고, 다른 도전성 재료로 구성되어 있어도 무방하다. 또한, 저항 저감층은, 단층만으로 구성되어 있어도 되고, 복수 적층된 구성을 갖고 있어도 된다. 또한, 후술하는 바와 같이, 저항 저감층은, 저항 저감층 본체 및 도전성 집착 부재를 포함하는 층으로 하여도 된다.
- [0090] 저항 저감층을 구성하는 도전성 재료의 미시적인 형상은, 특별히 제한은 없으며, 입자상, 분말상, 섬유상, 판상, 괴상, 포상, 또는 메시상 등의 공지된 형상을 적절히 선택할 수 있다.
- [0091] 도전성 재료의 평균 입자경(1차 입자의 평균 입자경)은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 0.01 내지 10 μm , 보다 바람직하게는 0.01 내지 1 μm 정도인 것이 바람직하다. 이와 같은 크기라면, 도전성 재료는 도전성 수지층 표면의 요철과 유효하게 접촉할 수 있다. 그 결과, 집전체와 저항 저감층의 전기적 접촉을 보다 높일 수 있다. 또한, 본 명세서 중에 있어서, 「입자경」 및 「평균 입자경」의 정의 및 측정 방법은 상기와 같다.
- [0092] 도전성 재료가 섬유상일 경우, 그 평균 섬유 길이는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 0.1 내지 100 μm 인 것이 바람직하다. 또한, 본 명세서 중에 있어서, 「평균 섬유 길이」의 측정 방법은 상기와 같다. 또한, 도전성 재료가 섬유상인 경우의, 그 평균 직경도 또한 특별히 제한되는 것은 아니지만, 0.001 내지 1 μm 인 것이 바람직하다. 이와 같은 크기이면, 섬유상의 도전성 재료는 집전체 표면의 요철과 유효하게 접촉할 수 있기 때문에, 집전체와 저항 저감층의 전기적 접촉을 보다 높일 수 있다. 또한, 도전성 재료가 섬유상일 경우에는, 소량의 첨가로도, 2차원적인(가로 방향의) 전기적 접촉을 증대할 수 있기 때문에, 바람직하다.
- [0093] 저항 저감층은, 상기 도전성 재료만으로 구성되어도 되고, 혹은 하기에 나타내는 바와 같이 다른 재료를 포함해도 된다.
- [0094] 예를 들어, 저항 저감층은, 도전성 재료의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 상기의 도전성 재료에 더하여, 점착제, 접착제, 도전성 고분자, 도전성을 갖지 않는 기타 고분자 등을 더 포함하여도 된다. 도전성 재료로서 도전성 카본을 사용하는 경우, 집전체와 저항 저감층의 밀착성의 관점에서, 저항 저감층은, 점착제 또는 접착제를 더 포함하면 바람직하다.
- [0095] 본 실시 형태에 있어서 사용 가능한 점착제나 접착제는, 특별히 제한되지 않으며, 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 아크릴계 점착제/접착제, 실리콘계 점착제/접착제, 비닐에테르계 점착제/접착제 등을 들 수 있다.
- [0096] 아크릴계 점착제/접착제로서는, (메트)아크릴산 n-부틸, (메트)아크릴산 헥실, (메트)아크릴산 2-디에틸부틸, (메트)아크릴산 이소옥틸, (메트)아크릴산 2-메톡시에틸, (메트)아크릴산 2-에틸헥실, (메트)아크릴산 데실, (메트)아크릴산 도데실, (메트)아크릴산 트리데실, (메트)아크릴산, 이타콘산, 말레산, 무수말레산, 아크릴산 히드록시에틸, 아크릴산 히드록시프로필, 아세트산 비닐, (메트)아크릴아미드, 디메틸(메트)아크릴아미드, (메트)아크릴산 메틸아미노에틸, (메트)아크릴산 메톡시에틸, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 부탄디올디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 등의 관능성 단량체의 공중합체를 사용할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 「(메트)아크릴레이트」는, 메타크릴레이트 및/또는 아크릴레이트를 가리키는 것이다.
- [0097] 실리콘계 점착제/접착제의 구체예로서는, 디메틸실록산 겜과 디메틸실록산 레진의 혼합물 및/또는 중합물에 의

해 구성되는 것을 사용한다.

- [0098] 비닐에테르계 점착제/접착제의 구체예로서는, 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, 부틸비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르 등의 단독 중합체 또는 이들 공중합체를 들 수 있다.
- [0099] 또한, 도전성 재료와 함께 사용 가능한 도전성 고분자도 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리옥사디아졸 등을 들 수 있다.
- [0100] 또한, 사용 가능한 도전성을 갖지 않는 고분자로서는, 폴리에틸렌[고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 등], 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르니트릴, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스티렌-부타디엔 고무, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리염화비닐, 폴리불화비닐리덴, 폴리염화비닐리덴 등을 들 수 있다. 상기 기타 성분은 단독이어도 또는 2종 이상 혼합하여 사용해도 된다.
- [0101] 또한, 점착제/접착제로서는, 시판중인 것을 사용해도 된다. 예를 들어, 산요카세이코교사 제조 폴리시크 310-S, AH-311, 410-SA, 430-SA, 470-S, 610-SA 등을 사용할 수 있다.
- [0102] 저항 저감층이 도전성 재료 이외의 재료(점착제, 접착제 등)를 더 포함하는 경우, 도전성 재료의 함유량은, 저항 저감층의 전체 질량에 대하여 2 내지 90질량부인 것이 바람직하고, 3 내지 85질량부인 것이 보다 바람직하고, 5 내지 75질량부인 것이 보다 더 바람직하며, 5 내지 60질량부인 것이 특히 바람직하다. 이와 같이, 도전성 재료 이외에, 저항 저감층이 점착제 등을 포함하는 경우, 집전체와 저항 저감층의 밀착성이 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0103] 상기 저항 저감층은 집전체 중 적어도 한쪽 면 위에 설치되지만, 그 면 방향의 형상은, 집전체의 전체면에 설치해도 되고, 도전성 수지층에 포함되는 도전성 필러와 전기적인 접촉을 행하기 위해 필요한 영역에만 설치해도 된다. 또한, 저항 저감층은, 집전체의 한쪽 면측에 배치되는 활물질층과 겹치는 범위에서, 집전체의 다른 쪽면에 형성되어 있어도 된다. 또한, 저항 저감층은, 면 방향으로 연속적으로 설치되어 있어도 되고, 부분적이거나 간헐적으로 설치되어 있어도 된다. 그 형상으로서, 그물눈 형상, 스트라이프 형상, 격자 형상, 도트 형상, 띠 형상 등의 각종 형상을 들 수 있다.
- [0104] 저항 저감층의 두께는, 특별히 제한되지 않지만, 저항 저감층이 도전성 재료로서의 금속으로 이루어지는 경우, 바람직하게는 5 내지 10,000nm(0.005 내지 10 μ m), 보다 바람직하게는 10 내지 10,000nm(0.01 내지 10 μ m), 보다 더 바람직하게는 50 내지 5,000nm(0.05 내지 5 μ m), 보다 바람직하게는 50 내지 1,000nm(0.05 내지 1 μ m), 더 바람직하게는 100 내지 500nm(0.1 내지 0.5 μ m)이다. 한편, 저항 저감층이 도전성 재료로서의 도전성 카본을 포함하는 경우, 그 두께는 100 내지 30,000nm(0.1 내지 30 μ m)이면 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, 저항 저감층은 충분한 도전성을 발휘할 수 있음과 함께, 불필요한 두께의 증가를 방지할 수 있다.
- [0105] 또한, 저항 저감층의 총 도포량(저항 저감층이 복수의 재료를 포함하는 경우, 이들 재료의 도포량 총합)은, 특별히 제한되지 않지만, 이하의 범위이면 바람직하다. 즉, 저항 저감층의 총 도포량은, 0.1 내지 10mg/cm²이면 바람직하고, 0.5 내지 5mg/cm²이면 보다 바람직하며, 1 내지 3mg/cm²이면 특히 바람직하다. 총 도포량을 0.1mg/cm² 이상으로 함으로써, 저항 저감층은 충분한 도전성을 나타낸다. 한편, 총 도포량을 10mg/cm² 이하로 함으로써, 불필요한 두께의 증가를 초래하지 않고, 적층형 전지의 경량화에 기여한다.
- [0106] 저항 저감층의 형성 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 진공 증착법이나 스퍼터법과 같은 기상법(건식법)이나, 도전성 재료를 포함하는 도포액을 도포하는 도포법(습식법)을 이용해서 형성할 수 있다. 또한, 저항 저감층의 형성 방법의 상세에 대해서는, 다음의 적층형 전지의 제조 방법의 항에서 상세히 설명한다.
- [0107] 또한, 이하에서는, 본 발명의 적층형 전지를 구성하는, 저항 저감층 및 집전체 이외의 부분(부재)의 바람직한 형태를 설명하지만, 이하의 각 부재(활물질층, 전해질층, 외장재)는 공지의 것과 마찬가지로, 혹은 이것을 적절히 수식하여 적용할 수 있다.
- [0108] [활물질층]
- [0109] 활물질층은, 활물질을 포함한다. 여기서, 활물질은, 충전 시에 이온을 흡장·방출하고, 전기 에너지를 만들어 낸다. 활물질에는, 방전 시에 이온을 흡장하여 충전 시에 이온을 방출하는 조성을 갖는 정극 활물질과, 방전 시에 이온을 방출하여 충전 시에 이온을 흡장할 수 있는 조성을 갖는 부극 활물질이 있다. 본 형태의 활물질층은, 활물질로서 정극 활물질을 사용하는 경우에는 정극 활물질층으로서 기능하고, 부극 활물질을 사용하는

경우에는 부극 활물질층으로서 기능한다. 본 명세서에서는, 정극 활물질 및 부극 활물질에 공통되는 사항에 대해서는, 단순히 「활물질」로서 설명한다.

- [0110] 정극 활물질로서는, 예를 들어 LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{Li}(\text{Ni-Mn-Co})\text{O}_2$ 및 이들 전이 금속의 일부가 다른 원소에 의해 치환된 것 등의 리튬-전이 금속 복합 산화물, 리튬-전이 금속 인산 화합물, 리튬-전이 금속 황산 화합물 등을 들 수 있다. 이들 정극 활물질은, 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 무방하다. 바람직하게는, 용량, 출력 특성의 관점에서, 리튬-전이 금속 복합 산화물이, 정극 활물질로서 사용된다.
- [0111] 보다 바람직하게는 리튬과 니켈을 함유하는 복합 산화물이 사용되고, 더 바람직하게는 $\text{Li}(\text{Ni-Mn-Co})\text{O}_2$ 및 이들 전이 금속 일부가 다른 원소에 의해 치환된 것(이하, 단순히 「NMC 복합 산화물」이라고도 칭함)이 사용된다. NMC 복합 산화물은, 리튬 원자층과 전이 금속(Mn, Ni 및 Co가 규칙적으로 배치) 원자층이 산소 원자층을 개재하여 교대로 겹쳐진 층상 결정 구조를 갖고, 전이 금속 M의 1 원자당 1개의 Li 원자가 포함된다. 따라서, 취출할 수 있는 Li량이, 스페셜리 리튬망간 산화물의 2배, 즉 공급 능력이 2배가 되어, 높은 용량을 가질 수 있다.
- [0112] NMC 복합 산화물은, 전술한 바와 같이, 전이 금속 원소의 일부가 다른 금속 원소에 의해 치환되고 있는 복합 산화물도 포함한다. 그 경우의 다른 원소로서는, Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr, Cr, Fe, B, Ga, In, Si, Mo, Y, Sn, V, Cu, Ag, Zn 등을 들 수 있다. 바람직하게는, Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr, Cr이며, 보다 바람직하게는, Ti, Zr, P, Al, Mg, Cr이며, 사이클 특성 향상의 관점에서, 더 바람직하게는, Ti, Zr, Al, Mg, Cr이다.
- [0113] NMC 복합 산화물은, 이론 방전 용량이 높은 점에서, 바람직하게는 일반식 (1): $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_x\text{O}_2$ (단, 식 중, a, b, c, d, x는, $0.9 \leq a \leq 1.2$, $0 < b < 1$, $0 < c \leq 0.5$, $0 < d \leq 0.5$, $0 \leq x \leq 0.3$, $b+c+d=1$ 을 만족한다. M은 Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr, Cr로부터 선택되는 원소에서 적어도 1종류임)로 표현되는 조성을 갖는다. 여기서, a는, Li의 원자비를 나타내고, b는, Ni의 원자비를 나타내고, c는, Mn의 원자비를 나타내고, d는, Co의 원자비를 나타내며, x는, M의 원자비를 나타낸다. 사이클 특성의 관점에서는, 일반식 (1)에 있어서, $0.4 \leq b \leq 0.6$ 인 것이 바람직하다. 또한, 각 원소의 조성은, 예를 들어 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 분석법에 의해 측정할 수 있다.
- [0114] 일반적으로, 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)은, 재료의 순도 향상 및 전자 전도성 향상이라는 관점에서, 용량 및 출력 특성에 기여하는 것이 알려져 있다. Ti 등은, 결정 격자 중의 전이 금속을 일부 치환하는 것이다. 사이클 특성의 관점에서는, 전이 원소의 일부가 다른 금속 원소에 의해 치환되어 있는 것이 바람직하고, 특히 일반식 (1)에 있어서 $0 < x \leq 0.3$ 인 것이 바람직하다. Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr 및 Cr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 고용함으로써 결정 구조가 안정화되기 때문에, 그 결과, 충방전을 반복하여도 전지의 용량 저하를 방지할 수 있어, 우수한 사이클 특성을 실현할 수 있다고 생각된다.
- [0115] 더 바람직한 실시 형태로서는, 일반식 (1)에 있어서, b, c 및 d가, $0.44 \leq b \leq 0.51$, $0.27 \leq c \leq 0.31$, $0.19 \leq d \leq 0.26$ 인 것이, 용량과 수명 특성의 밸런스를 향상시킨다는 관점에서는 바람직하다. 예를 들어, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 는, 일반적인 민생 전지에서 실적이 있는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 등과 비교하여, 단위 질량당 용량이 크다. 또한, 에너지 밀도의 향상이 가능하게 됨으로써 컴팩트하고 또한 고용량의 전지를 제작할 수 있다는 이점을 갖고 있으며, 항속 거리의 관점에서도 바람직하다. 또한, 보다 용량이 크다는 점에서는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 가 보다 유리하며, 또한 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 는 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 정도로 우수한 수명 특성을 갖고 있다.
- [0116] 또한, 상기 이외의 정극 활물질이 사용되어도 되는 것은 물론이다.
- [0117] 한편, 바람직한 부극 활물질로서는, Si나 Sn 등의 금속, 혹은 TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 , 혹은 SiO_2 , SiO , SnO_2 등의 금속 산화물, $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 혹은 Li_7MnN 등의 리튬과 전이 금속의 복합 산화물, Li-Pb계 합금, Li-Al계 합금, Li, 또는 그래파이트(천연 흑연, 인조 흑연), 카본 블랙, 활성탄, 탄소 섬유, 코크스, 소프트 카본, 혹은 하드 카본 등의 탄소 재료 등을 들 수 있다. 또한, 부극 활물질은, 리튬과 합금화하는 원소를 포함하는 것이 바람직하다. 리튬과 합금화하는 원소를 사용함으로써, 탄소 재료에 비하여 높은 에너지 밀도를 갖는 고용량 및 우수한 출력 특성의 전지를 얻는 것이 가능하게 된다. 이들 부극 활물질은, 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 무방하다. 바람직하게는, 용량, 출력 특성의 관점에서, 탄소 재료가, 부극 활물질로서 사용

된다. 또한, 상기 이외의 부극 활물질이 사용되어도 되는 것은 물론이다.

- [0118] 상기 탄소 재료 이외의 활물질 재료(이하, 「비탄소계 활물질 재료」라고도 칭함)를 사용하는 경우, 당해 비탄소계 활물질 재료의 표면을 탄소 재료로 피복한 것을 활물질로서 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 형태에 의하면, 활물질끼리 사이나 활물질과 후술하는 도전 보조제의 사이에 도전 네트워크가 구축되고, 팽창·수축이 큰 활물질을 사용한 경우이더라도 전극 내의 도전 경로를 확보할 수 있다. 그 결과, 충방전을 반복한 경우이더라도 저항의 상승을 억제하는 것이 가능하게 된다. 더 바람직하게는, 전극의 에너지 밀도를 향상시키는 관점에서, 고용량의 리튬과 합금화하는 재료를 탄소 재료로 피복한 것을 활물질로서 사용한다. 이 경우의 탄소 재료 피복량은, 비탄소계 활물질 재료(입자)의 입자경에 따라서, 활물질끼리 또는 활물질과 도전 보조제 사이의 전기적 접촉이 양호해지는 양을 사용하면 된다. 바람직하게는, 피복된 활물질의 전체 질량에 대하여, 2 내지 20질량% 정도로 한다. 또한, 본 발명에 있어서 「피복」이란, 활물질의 전체면이 탄소 재료로 덮여 있는 형태에 더하여, 활물질의 표면 일부에 탄소 재료가 존재(부착)하고 있는 형태도 포함하는 것으로 한다.
- [0119] 상기 활물질의 평균 입자경은, 특별히 제한되지 않지만, 전지의 고용량화, 반응성, 사이클 내구성의 관점에서는, 바람직하게는 1 내지 100 μm , 보다 바람직하게는 1 내지 20 μm 이다. 이와 같은 범위이면, 이차 전지는, 고출력 조건하에서의 충방전 시에 있어서의 전지의 내부 저항의 증대가 억제되어, 충분한 전류를 취출할 수 있다. 또한, 활물질이 2차 입자일 경우에는 상기 2차 입자를 구성하는 1차 입자의 평균 입자경이 10nm 내지 1 μm 의 범위인 것이 바람직하다고 할 수 있지만, 본 형태에서는, 반드시 상기 범위로 제한되는 것은 아니다. 단, 제조 방법에도 의하지만, 활물질이 응집, 괴상 등에 의해 2차 입자화한 것이 아니어도 되는 것은 물론이다. 이러한 활물질의 입경 및 1차 입자의 입경은, 레이저 회절법을 이용해서 얻어진 메디안 직경을 사용할 수 있다. 또한, 활물질의 형상은, 그 종류나 제조 방법 등에 의해 취할 수 있는 형상이 상이하며, 예를 들어 구 형상(분말상), 판상, 바늘 형상, 기둥 형상, 각 형상 등을 들 수 있지만 이들로 한정되는 것은 아니며, 어느 것의 형상이라도 문제없이 사용할 수 있다. 바람직하게는, 충방전 특성 등의 전지 특성을 향상할 수 있는 최적의 형상을 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0120] 본 형태의 활물질층은, 필요에 따라서, 도전 보조제, 바인더, 전해질(중합체 매트릭스, 이온 전도성 중합체, 전해액 등), 이온 전도성을 높이기 위한 리튬염 등의 기타 첨가제를 더 포함한다. 단, 활물질층 중, 활물질로서 기능할 수 있는 재료의 함유량은, 85 내지 99.5질량%인 것이 바람직하다.
- [0121] 도전 보조제란, 활물질층의 도전성을 향상시키기 위해서 배합되는 첨가물을 의미한다. 도전 보조제로서는, 케첸 블랙(등록상표), 아세틸렌 블랙 등의 카본 블랙, 탄소 섬유 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 활물질층이 도전 보조제를 포함하면, 활물질층의 내부에 있어서의 도전 네트워크가 효과적으로 형성되고, 전지의 출력 특성의 향상에 기여할 수 있다. 여기서, 도전 보조제의 함유량은, 활물질층의 도전성을 원하는 정도로까지 향상할 수 있으면 특별히 제한되지 않지만, 활물질층 전량(고형분 환산, 단, 담체는 제외함)에 대하여, 0.5 내지 15질량%이며, 보다 바람직하게는 1 내지 10질량%인 것이 바람직하다.
- [0122] 바인더는, 활물질, 도전 보조제 등을 서로 결합시켜서, 활물질층의 구조나 도전 네트워크를 유지하는 기능을 갖는다. 바인더로서 사용되는 재료는, 특별히 한정되지 않지만, 부극 활물질을 포함하는 활물질층에 사용하는 경우에는, 수계 바인더를 포함하는 것이 바람직하다. 수계 바인더는, 결합력이 높고, 또한 원료로서의 물의 조달이 용이한 것 외에도, 건조 시에 발생하는 것은 수증기이기 때문에, 제조 라인으로의 설비 투자가 대폭으로 억제할 수 있어, 환경 부하의 저감을 도모할 수 있다는 이점이 있다.
- [0123] 수계 바인더란 물을 용매 또는 분산 매체로 하는 바인더를 의미하며, 구체적으로는 열가소성 수지, 고무 탄성을 갖는 중합체, 수용성 고분자 등 또는 이들의 혼합물이 해당한다. 여기서, 물을 분산 매체로 하는 바인더란, 라텍스 또는 에멀션이라 표현되는 전부를 포함하고, 물과 유화 또는 물에 현탁한 중합체를 가리키고, 예를 들어 자기 유화하는 시스템에 의해 유화 중합한 중합체 라텍스류를 들 수 있다.
- [0124] 수계 바인더로서는, 구체적으로는 스티렌계 고분자(스티렌-부타디엔 고무, 스티렌-아세트산 비닐 공중합체, 스티렌-아크릴 공중합체 등), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 메타크릴산메틸-부타디엔 고무, (메트)아크릴계 고분자(폴리에틸아크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이트, 폴리프로필아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트(메타크릴산 메틸 고무), 폴리프로필메타크릴레이트, 폴리이소프로필아크릴레이트, 폴리이소프로필메타크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 폴리헥실아크릴레이트, 폴리헥실메타크릴레이트, 폴리에틸헥실아크릴레이트, 폴리에틸헥실메타크릴레이트, 폴리라우릴아크릴레이트, 폴리라우릴메타크릴레이트 등), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리부타디엔, 부틸 고무, 불소 고무, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에피클로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 에틸렌-프로필렌-디

엔 공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로술포화 폴리에틸렌, 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지; 폴리비닐알코올(평균 중합도는, 적합하게는 200 내지 4000, 보다 적합하게는, 1000 내지 3000, 비누화도는 적합하게는 80몰% 이상, 보다 적합하게는 90몰% 이상) 및 그 변성체(에틸렌/아세트산 비닐=2/98 내지 30/70몰비의 공중합체의 아세트산 비닐 단위 중 1 내지 80몰%비누화물, 폴리비닐알코올의 1 내지 50몰% 부분 아세탈화물 등), 전분 및 그 변성체(산화전분, 인산에스테르화 전분, 양이온화 전분 등), 셀룰로오스 유도체(카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 및 이들의 염 등), 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산(염), 폴리에틸렌글리콜, (메트)아크릴아미드 및/또는 (메트)아크릴산염의 공중합체[(메트)아크릴아미드 중합체, (메트)아크릴아미드-(메트)아크릴산염 공중합체, (메트)아크릴산 알킬(탄소수 1 내지 4) 에스테르-(메트)아크릴산염 공중합체 등], 스티렌-말레산 염 공중합체, 폴리아크릴아미드의 만니히 변성체, 포르말린 축합형 수지(요소-포르말린 수지, 멜라민-포르말린 수지 등), 폴리아미드폴리아민 혹은 디알킬아민-에피클로로하이드린 공중합체, 폴리에틸렌이민, 카제인, 대두 단백질, 합성 단백질과, 만난 갈락탄 유도체 등의 수용성 고분자 등을 들 수 있다. 이들 수계 바인더는 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 무방하다.

[0125] 상기 수계 바인더는, 결합성의 관점에서, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 메타크릴산 메틸-부타디엔 고무, 및 메타크릴산 메틸 고무로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 고무계 바인더를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 결합성이 양호한 점에서, 수계 바인더는 스티렌-부타디엔 고무를 포함하는 것이 바람직하다.

[0126] 수계 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무를 사용하는 경우, 도포 시공성 향상의 관점에서, 상기 수용성 고분자를 병용하는 것이 바람직하다. 스티렌-부타디엔 고무와 병용하는 것이 적합한 수용성 고분자로서는, 폴리비닐알코올 및 그 변성체, 전분 및 그 변성체, 셀룰로오스 유도체(카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스 및 이들의 염 등), 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산(염), 또는 폴리에틸렌글리콜을 들 수 있다. 그 중에서도, 바인더로서, 스티렌-부타디엔 고무와, 카르복시메틸셀룰로오스(염)를 조합하는 것이 바람직하다. 스티렌-부타디엔 고무와, 수용성 고분자의 함유 질량비는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 스티렌-부타디엔 고무:수용성 고분자=1:0.1 내지 10인 것이 바람직하고, 0.5 내지 2인 것이 보다 바람직하다.

[0127] 상기 수계 바인더의 함유량은, 바인더의 총량에 대하여, 80 내지 100질량%인 것이 바람직하고, 90 내지 100질량%인 것이 바람직하며, 100질량%인 것이 바람직하다.

[0128] 또한, 상기 수계 바인더 이외의 바인더 재료로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르니트릴(PEN), 폴리아크릴로니트릴, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체, 폴리염화비닐, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물 등의 열가소성 고분자, 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(ECTFE), 폴리불화비닐(PVF) 등의 불소 수지, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌계 불소 고무(VDF-HFP계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-HFP-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-펜타플루오로프로필렌계 불소 고무(VDF-PFP계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-펜타플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-PFP-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-PFMVE-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-CTFE계 불소 고무) 등의 비닐리덴플루오라이드계 불소 고무, 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드, 스티렌-부타디엔 고무, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리아미드이미드인 것이 보다 바람직하다. 이들의 바람직한 바인더는, 내열성이 우수하고, 또한 전위창이 매우 넓어 정극 전위, 부극 전위 양쪽에 안정적이며 활물질층에 사용이 가능하게 된다. 이들 바인더는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 병용해도 된다.

[0129] 바인더의 함유량은, 활물질을 결합할 수 있는 양이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 활물질층 전량(고형분 환산, 단, 담체는 제외함)에 대하여, 0.5 내지 15질량%이며, 보다 바람직하게는 1 내지 10질량%이다.

- [0130] 상기 활물질을 구성하는 재료(활물질이나 도전 보조제 등)는, 발포 금속 담체에 담지되어 있어도 된다.
- [0131] 발포 금속 담체는, 판상의 발포 금속으로 구성되는 담체이다. 「발포 금속」이란, 내부에 다수의 공극을 갖는 코르크 모양의 금속이며, 메탈폼이라고도 칭해진다. 또한, 발포 금속 담체는, 시판품을 사용할 수 있는 외에, 폴리우레탄, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 발포 수지에 금속 도금을 실시한 후, 이것을 소성해서 수지를 분해·제거함으로써 얻을 수도 있다. 이때, 발포 수지로서는, 기공률이 높아, 열 분해되기 쉽기 때문에, 발포 우레탄을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0132] 발포 금속 담체를 구성하는 재료는 특별히 제한되지 않으며, 종래의 집전체 구성 재료로서 사용되고 있던 금속 재료를 마찬가지로 사용될 수 있다. 발포 금속 담체의 구성 재료의 일례로서는, 알루미늄, 니켈, 구리, 스테인리스 등을 들 수 있다.
- [0133] 발포 금속 담체의 발포성, 바꿔 말하면 공극률은 특별히 제한되지 않으며, 원하는 전지 용량을 얻기 위해서 필요한 활물질 등의 담지량이나 원하는 전극 성능 등을 고려하여 적절히 결정될 수 있다. 단, 발포 금속 담체의 공극률이 클수록, 담체의 체적이 전극 체적에 차지하는 비율이 저하되기 때문에, 활물질이 담지되기 위한 체적이나 리튬 이온의 확산 경로가 충분히 확보될 수 있다. 이러한 관점에서, 발포 금속 담체의 공극률은, 바람직하게는 90% 이상이다. 단, 발포 금속 담체의 공극률이 이들 범위에 포함되는 형태만으로 제한되지 않으며, 이들의 범위를 벗어나는 형태도 또한, 채용될 수 있다. 또한, 발포 금속 담체의 공극률 상한값에 대해서도 특별히 제한되지 않지만, 제조의 용이함이나 강도 등을 고려하면, 바람직하게는 98% 이하이다. 여기서, 본 원에 있어서의 「발포 금속 담체의 공극률」의 값으로서, 재료의 진밀도로부터 산출되는 진체적과 외관 체적의 비로부터 구해지는 값을 채용하는 것으로 한다. 또한, 발포 금속 담체가 갖는 공극부의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 어떠한 형상이어도 된다.
- [0134] 발포 금속 담체의 두께도 또한, 특별히 제한되지 않으며, 원하는 전지 용량을 얻기 위해서 필요한 활물질 등의 담지량 등을 고려하여 적절히 결정될 수 있다.
- [0135] 본 형태의 활물질층의 두께(발포 금속 담체의 두께)는, 특별히 한정되지 않으며, 전지에 대한 종래 공지된 지견이 적절히 참조되지만, 바람직하게는 0.1 내지 3mm이며, 보다 바람직하게는 0.5 내지 1.5mm이다. 활물질층의 두께가 0.1mm 이상이면, 전지 용량이 충분히 확보될 수 있다. 한편, 활물질층의 두께가 3mm 정도 이하이면, 전극 심부(집전체측)에 리튬 이온이 확산되기 어려워지는 것에 수반되는 내부 저항의 증대라는 문제의 발생이 억제될 수 있다.
- [0136] [전해질층]
- [0137] 본 형태의 전해질층에 사용되는 전해질은, 특별히 제한은 없지만, 전술한 비수전해질 이차 전지용 활물질층의 이온 전도성을 확보하는 관점에서, 액체 전해질, 겔 중합체 전해질, 또는 이온 액체 전해질이 사용된다.
- [0138] 액체 전해질은, 리튬 이온의 캐리어로서의 기능을 갖는다. 전해질층을 구성하는 액체 전해질은, 가소제인 유기 용매에 지지염인 리튬염이 용해된 형태를 갖는다. 사용되는 유기 용매로서는, 예를 들어 에틸렌카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC), 디메틸카르보네이트(DMC), 디에틸카르보네이트(DEC), 에틸메틸카르보네이트 등의 카르보네이트류가 예시된다. 또한, 리튬염으로서, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiTaF_6 , LiCF_3SO_3 등의 전극의 활물질층에 첨가될 수 있는 화합물이 마찬가지로 채용될 수 있다. 액체 전해질은, 전술한 성분 이외의 첨가제를 더 포함하여도 된다. 이러한 화합물의 구체예로서는, 예를 들어 비닐렌카르보네이트, 메틸비닐렌카르보네이트, 디메틸비닐렌카르보네이트, 페닐비닐렌카르보네이트, 디페닐비닐렌카르보네이트, 에틸비닐렌카르보네이트, 디에틸비닐렌카르보네이트, 비닐에틸렌카르보네이트, 1,2-디비닐에틸렌카르보네이트, 1-메틸-1-비닐에틸렌카르보네이트, 1-메틸-2-비닐에틸렌카르보네이트, 1-에틸-1-비닐에틸렌카르보네이트, 1-에틸-2-비닐에틸렌카르보네이트, 비닐비닐렌카르보네이트, 알릴에틸렌카르보네이트, 비닐옥시메틸에틸렌카르보네이트, 알릴옥시메틸에틸렌카르보네이트, 아크릴옥시메틸에틸렌카르보네이트, 메타크릴옥시메틸에틸렌카르보네이트, 에틸닐에틸렌카르보네이트, 프로파르길에틸렌카르보네이트, 에틸닐옥시메틸에틸렌카르보네이트, 프로파르길옥시메틸렌카르보네이트, 메틸렌에틸렌카르보네이트, 1,1-디메틸-2-메틸렌 에틸렌카르보네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 비닐렌카르보네이트, 메틸비닐렌카르보네이트, 비닐에틸렌카르보네이트가 바람직하고, 비닐렌카르보네이트, 비닐에틸렌카르보네이트가 보다 바람직하다. 이들 환식 탄산에스테르는, 1종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.
- [0139] 겔 중합체 전해질은, 이온 전도성 중합체로 이루어지는 매트릭스 중합체(호스트 중합체)에, 상기의 액체 전해질

이 주입되어 이루어지는 구성을 갖는다. 전해질로서 겔 중합체 전해질을 사용함으로써 전해질의 유동성이 없어지게 되어, 각 층 간의 이온 전도성을 차단함으로써 용이하게 되는 점에서 우수하다. 매트릭스 중합체(호스트 중합체)로서 사용되는 이온 전도성 중합체로서는, 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HEP), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 및 이들의 공중합체 등을 들 수 있다.

[0140] 겔 중합체 전해질의 매트릭스 중합체는, 가교 구조를 형성함으로써, 우수한 기계적 강도를 발현할 수 있다. 가교 구조를 형성시키기 위해서는, 적당한 중합 개시제를 사용하여, 고분자 전해질 형성용 중합성 중합체(예를 들어, PEO나 PPO)에 대하여 열 중합, 자외선 중합, 방사선 중합, 전자선 중합 등의 중합 처리를 실시하면 된다.

[0141] 이온 액체 전해질은, 이온 액체에 리튬염이 용해된 것이다. 또한, 이온 액체란, 양이온 및 음이온만으로 구성되는 염이며, 상온에서 액체인 일련의 화합물을 의미한다.

[0142] 이온 액체를 구성하는 양이온 성분은, 치환되어 있거나 또는 비치환된 이미다졸륨 이온, 치환되어 있거나 또는 비치환된 피리디늄 이온, 치환되어 있거나 또는 비치환된 피롤륨 이온, 치환되어 있거나 또는 비치환된 피라졸륨 이온, 치환되어 있거나 또는 비치환된 피롤리늄 이온, 치환되어 있거나 또는 비치환된 피롤리디늄 이온, 치환되어 있거나 또는 비치환된 피페리디늄 이온, 치환되어 있거나 또는 비치환된 트리아지늄 이온 및 치환되어 있거나 또는 비치환된 암모늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0143] 이온 액체를 구성하는 음이온 성분의 구체예로서는, 불화물 이온, 염화물 이온, 브롬화물 이온, 요오드화물 이온 등의 할로겐화물 이온, 질산이온(NO_3^-), 테트라플루오로 붕산 이온(BF_4^-), 헥사플루오로 인산 이온(PF_6^-), $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, AlCl_3^- , 락트산 이온, 아세트산 이온(CH_3COO^-), 트리플루오로아세트산 이온(CF_3COO^-), 메탄술폰산 이온(CH_3SO_3^-), 트리플루오로메탄술폰산 이온(CF_3SO_3^-), 비스(트리플루오로메탄술폰닐)이미드 이온($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), 비스(펜타플루오로에틸술폰닐)이미드 이온($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), $\text{BF}_3\text{C}_2\text{F}_5^-$, 트리스(트리플루오로메탄술폰닐)탄소산 이온($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$), 과염소산 이온(ClO_4^-), 디시아나미드 이온($(\text{CN})_2\text{N}^-$), 유기 황산 이온, 유기 술폰산 이온, R^1COO^- , $\text{HOOCR}^1\text{COO}^-$, $^-\text{OOCR}^1\text{COO}^-$, $\text{NH}_2\text{CHR}^1\text{COO}^-$ (이때, R^1 은 치환기이며, 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 에테르기, 에스테르기, 또는 아실기이며, 상기한 치환기는 불소 원자를 포함하고 있어도 됨) 등을 들 수 있다.

[0144] 바람직한 이온 액체의 예로서는, 1-메틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄술폰닐) 이미드, N-메틸-N-프로필피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄술폰닐) 이미드를 들 수 있다. 이들 이온 액체는, 1종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.

[0145] 이온 액체 전해질에 사용되는 리튬염은, 전술한 액체 전해질에 사용되는 리튬염과 마찬가지로이다. 또한, 당해 리튬염의 농도는, 0.1 내지 2.0M인 것이 바람직하고, 0.8 내지 1.2M인 것이 보다 바람직하다.

[0146] 또한, 이온 액체에 이하와 같은 첨가제를 첨가해도 된다. 첨가제를 포함함으로써, 높은 레이트에서의 충방전 특성 및 사이클 특성이 보다 향상될 수 있다. 첨가제로서는, 상기 액체 전해질에 포함되는 첨가제와 마찬가지로의 것을 사용할 수 있다. 첨가제의 구체적인 예로서는, 예를 들어 비닐렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, 메틸디글라임, 술폰란, 트리메틸 인산, 트리에틸 인산, 메톡시메틸에틸카르보네이트, 불소화 에틸렌카르보네이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 조합하여 사용해도 된다. 첨가제를 사용하는 경우의 사용량은, 이온 액체에 대하여, 바람직하게는 0.5 내지 10질량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5질량%이다.

[0147] 또한, 전해질층에 세퍼레이터를 사용해도 된다. 세퍼레이터는, 전해질을 유지해서 정극과 부극 사이의 리튬 이온 전도성을 확보하는 기능, 및 정극과 부극 사이의 격벽으로서의 기능을 갖는다. 특히 전해질로서 액체 전해질, 이온 액체 전해질을 사용하는 경우에는, 세퍼레이터를 사용하는 것이 바람직하다.

[0148] 세퍼레이터의 형태로서는, 예를 들어 상기 전해질을 흡수 유지하는 중합체나 섬유로 이루어지는 다공성 시트의 세퍼레이터나 부직포 세퍼레이터 등을 들 수 있다.

[0149] 중합체 내지 섬유로 이루어지는 다공성 시트의 세퍼레이터로서는, 예를 들어 미다공질(미다공막)을 사용할 수 있다. 상기 중합체 내지 섬유로 이루어지는 다공성 시트의 구체적인 형태로서는, 예를 들어 폴리에틸렌(PE),

폴리프로필렌(PP) 등의 폴리올레핀; 이들을 복수 적층한 적층체(예를 들어, PP/PE/PP의 3층 구조를 한 적층체 등), 폴리아미드, 아라미드, 폴리불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HFP) 등의 탄화수소계 수지, 유리 섬유 등으로 이루어지는 미다공질(미다공막) 세퍼레이터를 들 수 있다.

- [0150] 미다공질(미다공막) 세퍼레이터의 두께로서, 사용 용도에 따라 상이한 점에서 일의적으로 규정할 수는 없다. 일례를 나타내면, 전기 자동차(EV)나 하이브리드 전기 자동차(HEV), 연료 전지 자동차(FCV) 등의 모터 구동용 이차 전지 등의 용도에 있어서는, 단층 혹은 다층에서 4 내지 60 μm 인 것이 바람직하다. 상기 미다공질(미다공막) 세퍼레이터의 미세 구멍 직경은, 최대로 1 μm 이하(통상, 수십 nm 정도의 구멍 직경임)인 것이 바람직하다.
- [0151] 부직포 세퍼레이터로서는, 먼, 레이온, 아세테이트, 나일론, 폴리에스테르; PP, PE 등의 폴리올레핀; 폴리아미드, 아라미드 등 종래 공지된 것을, 단독 또는 혼합하여 사용한다. 또한, 부직포의 벌크 밀도는, 함침시킨 고분자 겔 전해질에 의해 충분한 전지 특성이 얻어지는 것이면 되며, 특별히 제한되어야 할 것은 아니다. 또한, 부직포 세퍼레이터의 두께는, 전해질층과 동일하면 되며, 바람직하게는 5 내지 200 μm 이며, 특히 바람직하게는 10 내지 100 μm 이다.
- [0152] 또한, 세퍼레이터로서는 다공질 기체에 내열 절연층이 적층된 세퍼레이터(내열 절연층을 구비한 세퍼레이터)인 것이 바람직하다. 내열 절연층은, 무기 입자 및 바인더를 포함하는 세라믹층이다. 내열 절연층을 구비한 세퍼레이터는 융점 또는 열 연화점이 150 $^{\circ}\text{C}$ 도 이상, 바람직하게는 200 $^{\circ}\text{C}$ 이상인 내열성이 높은 것을 사용한다. 내열 절연층을 가짐으로써, 온도 상승 시에 증대되는 세퍼레이터의 내부 응력이 완화되기 때문에 열 수축 억제 효과가 얻어질 수 있다. 그 결과, 전지의 전극 간 쇼트의 유발을 방지할 수 있기 때문에, 온도 상승에 의한 성능 저하가 일어나기 어려운 전지 구성이 된다. 또한, 내열 절연층을 가짐으로써, 내열 절연층을 구비한 세퍼레이터의 기계적 강도가 향상되어, 세퍼레이터의 파손이 일어나기 어렵다. 또한, 열 수축 억제 효과 및 기계적 강도의 높이로부터, 전지의 제조 공정에서 세퍼레이터가 커팅하기 어려워진다.
- [0153] 내열 절연층에 있어서의 무기 입자는, 내열 절연층의 기계적 강도나 열 수축 억제 효과에 기여한다. 무기 입자로서 사용되는 재료는 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들어, 규소, 알루미늄, 지르코늄, 티타늄의 산화물(SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2), 수산화물 및 질화물과 이들의 복합체를 들 수 있다. 이들 무기 입자는, 베마이트, 제올라이트, 아파타이트, 카올린, 멀라이트, 스피넬, 올리빈, 마이카 등의 광물자원 유래의 것이어도 되고, 인공적으로 제조된 것이어도 된다. 또한, 이들 무기 입자는 1종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다. 이들 중, 비용의 관점에서, 실리카(SiO_2) 또는 알루미늄(Al_2O_3)을 사용하는 것이 바람직하고, 알루미늄(Al_2O_3)을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0154] 내열성 입자의 도포량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 5 내지 15g/ m^2 인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 충분한 이온 전도성이 얻어지고, 또한 내열 강도를 유지하는 점에서 바람직하다.
- [0155] 내열 절연층에 있어서의 바인더는, 무기 입자끼리나, 무기 입자와 수지 다공질 기체층을 접촉시키는 역할을 갖는다. 당해 바인더에 의해, 내열 절연층이 안정적으로 형성되고, 또한 다공질 기체층 및 내열 절연층의 사이의 박리를 방지한다.
- [0156] 내열 절연층에 사용되는 바인더는, 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 폴리아크릴로니트릴, 셀룰로오스, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체, 폴리염화비닐, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐(PVF), 아크릴산 메틸 등의 화합물이 바인더로서 사용될 수 있다. 이 중, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 아크릴산 메틸 또는 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 화합물은, 1종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.
- [0157] 내열 절연층에 있어서의 바인더의 함유량은, 내열 절연층 100질량%에 대하여, 2 내지 20질량%인 것이 바람직하다. 바인더의 함유량이 2질량% 이상이면 내열 절연층과 다공질 기체층 사이의 박리 강도를 높일 수 있어, 세퍼레이터의 내진동성을 향상시킬 수 있다. 한편, 바인더의 함유량이 20질량% 이하이면, 무기 입자의 간극이 적절하게 유지되기 때문에, 충분한 리튬 이온 전도성을 확보할 수 있다.
- [0158] 내열 절연층을 구비한 세퍼레이터의 열 수축률은, 150 $^{\circ}\text{C}$, 2gf/ cm^2 조건하에서, 1시간 유지 후에 MD, TD 모두 10% 이하인 것이 바람직하다. 이와 같은 내열성이 높은 재질을 사용함으로써 정극 발열량이 높아지게 되어 전지 내부 온도가 150 $^{\circ}\text{C}$ 에 도달하여도 세퍼레이터의 수축을 유효하게 방지할 수 있다. 그 결과, 전지의 전극 간 쇼트의 유발을 방지할 수 있기 때문에, 온도 상승에 의한 성능 저하가 일어나기 어려운 전지 구성이 된다.

- [0159] [정극 집전판 및 부극 집전판]
- [0160] 집전판(30, 40)을 구성하는 재료는, 특별히 제한되지 않으며, 리튬 이온 이차 전지의 집전판으로서 종래 사용되고 있는 공지된 고도전성 재료가 사용될 수 있다. 집전판의 구성 재료로서는, 예를 들어 알루미늄, 구리, 티타늄, 니켈, 스테인리스강(SUS), 이들 합금 등의 금속 재료가 바람직하다. 경량, 내식성, 고도전성의 관점에서, 보다 바람직하게는 알루미늄, 구리이다. 또한, 정극 집전판(30)과 부극 집전판(40)은, 동일한 재료가 사용되어도 되고, 서로 다른 재료가 사용되어도 된다.
- [0161] 또한, 집전판과 상기 최외층 집전체를, 필요에 따라 도전성 접착 부재에 의해 접합해도 된다. 도전성 접착 부재를 사용해서 접합함으로써, 집전판과 최외층 집전체의 전기적 접촉의 면 내 변동을 저감시킬 수 있다.
- [0162] [정극 리드 및 부극 리드]
- [0163] 또한, 도시는 생략하였지만, 집전체(7)와 집전판(30, 40)의 사이를 정극 리드나 부극 리드를 개재해서 전기적으로 접속해도 된다. 정극 및 부극 리드의 구성 재료로서는, 공지된 리튬 이온 이차 전지에 있어서 사용되는 재료가 마찬가지로 채용될 수 있다. 또한, 외장으로부터 취출된 부분은, 주변 기기나 배선 등에 접촉해서 누전하거나 하여 제품(예를 들어, 자동차 부품, 특히 전자 기기 등)에 영향을 주지 않도록, 내열 절연성의 열 수축 튜브 등에 의해 피복하는 것이 바람직하다.
- [0164] [시일부]
- [0165] 시일부(절연층)는, 집전체끼리의 접촉이나 단전지층의 단부에 있어서의 단락을 방지하는 기능을 갖는다. 시일부를 구성하는 재료로서는, 절연성, 고체 전해질의 탈락에 대한 시일성이나 외부로부터의 수분의 투습에 대한 시일성(밀봉성), 전지 동작 온도하에서의 내열성 등을 갖는 것이면 된다. 예를 들어, 아크릴 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리이미드 수지, 고무(에틸렌-프로필렌-디엔 고무: EPDM), 등이 사용될 수 있다. 또한, 이소시아네이트계 접착제나, 아크릴 수지계 접착제, 시아노아크릴레이트계 접착제 등을 사용해도 되고, 핫 멜트 접착제(우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 폴리올레핀 수지) 등을 사용해도 된다. 그 중에서도, 내식성, 내약품성, 제작 용이(제작성), 경제성 등의 관점에서, 폴리에틸렌 수지나 폴리프로필렌 수지가, 절연층의 구성 재료로서 바람직하게 사용되고, 비결정성 폴리프로필렌 수지를 주성분으로 하는 에틸렌, 프로필렌, 부텐을 공중합한 수지를 사용하는 것이, 바람직하다.
- [0166] [외장체(전지 외장체)]
- [0167] 전지 외장체[라미네이트 필름(80)]로서는, 공지된 금속 캔 케이스를 사용할 수 있는 외에, 발전 요소를 덮을 수 있는, 알루미늄을 포함하는 라미네이트 필름을 사용한 주머니 형상의 케이스가 사용될 수 있다. 당해 라미네이트 필름에는, 예를 들어 PP, 알루미늄, 나일론을 이 순서로 적층하여 이루어지는 3층 구조의 라미네이트 필름 등을 사용할 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 고출력화나 냉각 성능이 우수하고, EV, HEV용 대형 기기용 전지에 적합하게 이용할 수 있다는 관점에서, 라미네이트 필름이 바람직하다. 또한, 외부로부터 걸리는 발전 요소로의 균압을 용이하게 조정할 수 있어, 원하는 전해질층 두께로 조정 용이하기 때문에, 외장체는 알루미늄을 포함하는 라미네이트 필름이 보다 바람직하다.
- [0168] [셀 사이즈]
- [0169] 도 9는, 도 1 및 후술하는 도 8에 도시한 리튬 이온 이차 전지의 외관을 나타낸 사시도이다.
- [0170] 도 9에 도시한 바와 같이, 편평한 이차 전지(100)(또는 200)에서는, 직사각 형상의 편평한 형상을 갖고 있으며, 그 양측부로부터는 전력을 취출하기 위한 정극 탭(58), 부극 탭(59)이 인출되어 있다. 발전 요소(50)는, 이차 전지(100)(또는 200)의 전지 외장체[라미네이트 필름(80)]에 의해 감싸고, 그 주위는 열 융착되어 있으며, 발전 요소(50)(또는 150)는, 정극 탭(58) 및 부극 탭(59)을 외부로 인출한 상태에서 밀봉되어 있다. 여기서, 발전 요소(50)(또는 150)는, 앞에서 설명한 도 1 및 이하에서 설명하는 도 8에 도시한 이차 전지(100)(또는 200)의 발전 요소(50)(또는 150)에 상당하는 것이다.
- [0171] 또한, 본 발명에 따른 적층형 이차 전지는, 적층형의 편평한 형상의 것으로 제한되는 것은 아니다. 권회형의 쌍극형 이차 전지에서는, 원통형 형상의 것이어도 되고, 이러한 원통형 형상의 것을 변형시켜서, 직사각 형상의 편평한 형상으로 한 것이어도 되는 등, 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 원통형의 형상의 것에서는, 그 외장체에, 라미네이트 필름을 사용해도 되고, 종래의 원통 캔(금속 캔)을 사용해도 되는 등, 특별히 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 발전 요소가 알루미늄 라미네이트 필름으로 외장된다. 당해 형태에 의해, 경량화가 달성될 수 있다. 또한, 권회형의 리튬 이온 전지에서는, 탭으로 바뀌어서, 예를 들어 원통 캔(금속 캔)을 이용해

서 단자를 형성하면 된다.

- [0172] 또한, 도 9에 도시한 탭(58, 59)의 취출에 관해서도, 특별히 제한되는 것은 아니다. 정극 탭(58)과 부극 탭(59)을 동일한 변으로부터 인출하도록 해도 되고, 정극 탭(58)과 부극 탭(59)을 각각 복수로 나누어, 각 변으로부터 취출하도록 해도 되는 등, 도 9에 도시한 것으로 제한되는 것이 아니다.
- [0173] 《적층형 전지의 제조 방법》
- [0174] 적층형 전지의 제조 방법(이하, 단순히 「제조 방법」이라고도 칭함)은, 상기 구성을 갖는 복수의 단전지층을, 수지 집전체에 맞닿은 저항 저감층을 개재하여 전기적으로 직렬로 접속되도록 적층할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 따라서, 본 실시 형태의 적층형 전지의 제조 방법은, 이하의 공정을 포함한다. 우선, 정극 집전체와, 정극 활물질층과, 전해질층과, 부극 활물질층과, 부극 집전체가 순차 적층되어 이루어지는 복수의 단전지층을, 전기적으로 직렬로 접속되도록 적층하여 발전 요소를 제작한다. 계속해서, 상기 발전 요소를 외장체의 내부에 봉입한다. 그리고 이때, 상기 발전 요소를 제작하는 공정은, 도전성 수지층을 갖는 집전체를 갖는 단전지층을, 인접하는 단전지층과 저항 저감층을 개재하여 적층하는 것을 포함한다. 또한, 정극 집전체 및 상기 부극 집전체 중 적어도 하나는 도전성을 갖는 수지층을 포함하고 있다.
- [0175] 이와 같은 제조 방법에서는, 미리 단전지층이 제작되어 있으며, 당해 단전지층은 개개의 전지 특성이 평가 가능하다. 따라서, 적층형 전지를 조립하기 전의 단계에서, 결함이 있는 단전지층을 배제할 수 있다. 그리고, 수지 집전체를 포함하는 단전지층을 단순히 적층하는 것이 아니라, 수지 집전체에 맞닿은 저항 저감층을 개재함으로써, 수지 집전체를 포함하는 것에 기인하는 접촉 저항의 증대를 억제할 수 있다.
- [0176] 본 형태에 따른 제조 방법은, 예를 들어 이하와 같은 수순으로 행할 수 있다. 우선, 미리 단전지층을 복수 제작하고, 이들 단전지층에 포함되는 정극 집전체 및/또는 부극 집전체의 표면에 저항 저감층을 형성한다. 계속해서, 저항 저감층을 구비한 단전지층을 복수, 전기적으로 직렬이 되도록 적층하여 발전 요소를 형성하고, 상기 발전 요소를 외장체 내에 봉입한다.
- [0177] 또한, 본 형태에 따른 제조 방법은, 상기 이외에도, 이하와 같은 수순으로 행해도 된다. 우선, 단전지층의 제작 시, 미리 정극 집전체 및/또는 부극 집전체의 표면(활물질층이 적층되는 면과는 반대측의 면)에 저항 저감층을 형성해 둔다. 그리고, 활물질층 및 전해질층을 적층할 때, 저항 저감층이 외측에 배치되도록 하여 단전지층을 제작한다. 이때, 저항 저감층, 정극 집전체, 정극 활물질층, 전해질층, 부극 활물질층, 부극 집전체층, 저항 저감층의 순서로 적층되게 된다. 또한, 저항 저감층은, 각 단전지층당 1층 설치되어 있으면 되며, 반드시 상기와 같이 정극 집전체 및 부극 집전체의 양쪽에 구비되어 있을 필요는 없다. 계속해서, 당해 저항 저감층을 구비한 단전지층을 복수, 전기적으로 직렬이 되도록 적층하여 발전 요소를 형성하고, 상기 발전 요소를 외장체 내에 봉입한다.
- [0178] 상기의 2종류의 수순 중, 저항 저감층의 형성 방법의 다양성, 작업 효율 등을 고려하면, 후자의 편이 바람직하다. 또한, 단전지층을 조립한 후에 저항 저감층을 형성하는 공정을 행하는 것보다도, 미리 저항 저감층이 구비된 집전체를 활물질층 등에 적층하는 쪽이, 단전지층의 특성을 저하시키기 어렵다고 하는 관점에서도 바람직하다.
- [0179] 따라서, 본 형태에 따른 제조 방법에 대하여, 이하에서는, 미리 집전체 위에 저항 저감층을 형성한 후, 단전지층을 제작하고, 당해 저항 저감층을 구비한 단전지층을 적층하는 수순에 대하여 설명한다.
- [0180] 저항 저감층의 형성 방법은, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 (1) 저항 저감층을 건식 또는 습식 제막법에 의해 형성하는 방법, (2) 저항 저감층을 집전체 위에 전사하는 방법, (3) 저항 저감층과 집전체를 도전성 접착 부재에 의해 접합하는 방법, (4) 도전성 재료를 포함하는 도포액을 집전체 위에 도포해서 저항 저감층을 형성하는 방법 등을 들 수 있다. 이들 각 방법의 상세에 대하여, 이하에서 상세히 설명한다.
- [0181] [(1) 건식 또는 습식 제막법에 의해 집전체 위에 저항 저감층을 형성하는 방법]
- [0182] 본 방법에서는, 집전체 위에, 스퍼터링법, 증착법, 이온 플레이팅법 등의 건식 제막법이나, 도금법 등의 습식 제막법을 이용하여 직접 저항 저감층을 형성한다.
- [0183] 스퍼터법으로서는, 특별히 제한되지 않지만, 2극 DC 글로우 방전 스퍼터법, 마그네트론 스퍼터법, 이온빔 스퍼터법 등을 들 수 있다.
- [0184] 증착법으로서는, 특별히 제한되지 않지만, 저항 가열법, 전자 빔법, 고주파 유도법, 레이저법 등을 들 수 있다.

- [0185] 이온 플레이팅법으로서는, 특별히 제한되지 않지만, RF 이온 플레이팅법, 저항 가열 이온 플레이팅법, 전자 빔 이온 플레이팅법 등을 들 수 있다.
- [0186] 도금법으로서는, 특별히 제한되지 않지만, 무전해 도금법, 무전해 도금 후 전해 도금하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0187] 이들 중에서도, 도전성 수지층 중에 포함될 수 있는 도전성 필러와 저항 저감층이 보다 접촉하기 쉬워지게 되어, 접촉 저항이 보다 저감한다는 점에서, 스퍼터링법, 증착법을 이용하면 바람직하다.
- [0188] 상기 방법에 있어서의 저항 저감층의 형성 조건으로서는, 상기한 바와 같은 저항 저감층이 집전체 위에 형성할 수 있는 조건이면 특별히 제한되지 않으며, 공지된 조건이 사용되고, 사용되는 저항 저감층의 재료의 종류에 의해 적절히 선택하면 된다.
- [0189] 본 방법은, 저항 저감층이 수지 등을 포함하지 않는 경우, 즉, 도전성 재료로서의 금속만으로 이루어지는 저항 저감층의 형성하는 경우에 유용하다.
- [0190] [(2) 저항 저감층을 집전체 위에 전사하는 방법]
- [0191] 본 방법에서는, 집전체와는 별도로 제작한 저항 저감층을 집전체 위에 전사한다.
- [0192] 집전체와는 별도로 저항 저감층을 제작하는 방법으로서는, 예를 들어, 폴리이미드 필름 등의 내열성 필름 위에, 도전성 재료를 포함하는 잉크를 도포하여 건조하여 얻는 방법을 들 수 있다. 또한, 저항 저감층이 도전성 재료와 고분자 재료를 포함하는 경우에는, 본 방법을 채용하는 것이 바람직하고, 이때, 당해 저항 저감층은, 도전성 재료와 고분자 재료를 용융 혼합한 후, 용융 혼련 완료 재료를 열 프레스기로 압연하는 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0193] 상기 잉크에 사용되는 용매로서는, 예를 들어 아세톤 등의 케톤류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소 용매, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭시드(DMSO), 테트라히드로푸란(THF), 아세토니트릴 등의 극성 용매 등을 사용할 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 혼합하여 사용해도 된다.
- [0194] 상기 잉크 중의 도전성 재료의 농도는, 특별히 제한되지 않는다. 도포 방법도 특별히 제한되지 않으며, 브러시에 의한 도포, 바 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 잉크젯법 등을 들 수 있다. 도전성 재료의 적절한 도포량은, 도전성 재료의 종류에 따라 상이하여, 일률적으로는 말할 수 없지만, 활물질층과의 접촉 저항이 작고, 게다가 활물질층과 다소 겹칠 수 있지만, 활물질층의 두께에 대하여 너무 두껍지 않은 양으로 하는 것이 바람직하다. 건조 온도, 건조 시간은 특별히 제한되지 않지만, 사용하는 용매에 따라서 재료의 열화가 일어나지 않는 범위에서 적절히 결정하면 된다.
- [0195] 상기 건조 후, 얻어진 저항 저감층(용융 혼합 및 압연에 의해 얻어진 저항 저감층도 포함함)의 집전체 위로의 전사 방법으로서, 공지된 열 롤 장치, 열 프레스 장치 등을 사용한 열 프레스 등의 방법을 들 수 있다. 또한, 열 프레스를 행하지 않아도 저항 저감층을 집전체 위에 형성할 수 있지만, 도전성 필러와 저항 저감층의 전기적인 접촉을 보다 효율적으로 행하고, 접촉 저항을 보다 저감시킨다는 관점에서, 열 프레스를 행하는 것이 바람직하다.
- [0196] 열 프레스의 조건의 일례를 들면, 수지 집전체에 포함되어 있는 고분자 재료가 폴리프로필렌의 경우에는, 170 내지 200℃의 온도 범위에서 도전성 수지층이 얇아지지 않는 가압 조건에 의해 행하는 것이 바람직하다. 특히, 수지 집전체에 포함되어 있는 고분자 재료의 용점보다도 조금만 높은 온도로 열 프레스를 행하는 것이 바람직하다. 이와 같은 온도 범위이면, 고분자 재료의 적어도 일부가 용융하고, 도전성 수지층 중의 도전성 필러와 저항 저감층이 전기적으로 접촉하기 쉬워지기 때문에 바람직하다. 또한, 열 프레스를 행함으로써, 저항 저감층의 적어도 일부가 도전성 수지층의 표면에 깊이 박혀 있는 구조를 형성할 수 있다. 이러한 구조이면, 집전체 중의 도전성 필러와 저항 저감층이 보다 더 접촉하기 쉬워지게 되고, 접촉 저항이 보다 더 저감되어, 전지의 출력 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0197] 내열성 필름 위에 저항 저감층을 제작한 경우에는, 전사 후, 내열성 필름을 박리함으로써, 저항 저감층을 집전체 위에 형성할 수 있다.
- [0198] [(3) 저항 저감층 본체와 집전체를 도전성 접착 부재에 의해 접합하는 방법]
- [0199] 본 방법에서는, 도전성 수지층을 갖는 집전체와는 별도로 제작한 저항 저감층 본체를, 집전체 위에 도전성 접착

부재를 사용해서 접합한다. 집전체와는 별도로 저항 저감층 본체를 제조하는 방법으로서, 상기의 항에서 설명한 내용과 마찬가지로이기 때문에, 여기서는 설명을 생략한다. 이와 같이, 저항 저감층 본체와, 도전성 접착 부재에 의해 도전성 수지층을 형성해도 된다.

- [0200] 도전성 접착 부재는, 열 중합 가능한 중합기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 단량체 또는 올리고머, 도전성 물질, 중합 개시제 등을 포함한다.
- [0201] 상기 단량체 또는 올리고머의 예로서는, 예를 들어 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트 등의 2관능(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트 등의 3관능(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트 등의 4관능(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 상기 외에, 우레탄(메트)아크릴레이트 등의 단량체, 이들 공중합체 올리고머나 아크릴로니트릴과의 공중합체 올리고머를 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 도전성 접착 부재는, 상기 「저항 저감층」의 항에서 설명한 점착제/점착제로서 예시한 것도 포함할 수 있다.
- [0202] 또한, 도전성 물질로서는, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙(등록상표), 카본 블랙, 그래파이트, 기상 성장 카본 섬유, 카본 나노 튜브 등의 카본 재료나, 금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 마그네슘 등의 금속 분말을 들 수 있다. 중합 개시제로서는, 디쿠밀퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시벤조에이트, t-부틸히드로퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 쿠멘히드로퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시피발레이트 등을 들 수 있다.
- [0203] 상기의 단량체 혹은 올리고머, 도전성 물질 및 중합 개시제는, 각각 단독으로 사용해도 되고 2종 이상 혼합하여 사용해도 된다.
- [0204] 이와 같은 제조 방법의 경우에는, 접촉 저항의 면 내 변동이 저감된다.
- [0205] [(4) 도전성 재료를 포함하는 도포액을 도포해서 저항 저감층을 형성하는 방법]
- [0206] 본 방법에서는, 도전성 재료를 포함하는 도포액을 집전체 위에 도포하여 저항 저감층을 형성한다.
- [0207] 여기서, 저항 저감층에 포함되는 도전성 재료의 종류 등은, 상기 「저항 저감층」의 항에서 설명한 내용과 마찬가지로이기 때문에, 여기서는 설명을 생략한다.
- [0208] 도전성 재료를 포함하는 도포액에 사용되는 용매로서는, 특별히 제한되지 않고, 상기 (2)에 있어서의 잉크용 용매와 마찬가지로의 것이 적합하게 사용된다. 또한, 후술하는 바와 같이, 도전성 재료 이외의 다른 성분을 더 포함하고, 당해 다른 성분은 도전성 재료를 분산 가능한 경우에는, 용매를 첨가하지 않아도 된다.
- [0209] 상기 도포액 중의 도전성 재료의 농도는, 특별히 제한되지 않지만, 2 내지 50질량%인 것이 바람직하다. 도포 방법도 특별히 제한되지 않으며, 브러시에 의한 도포, 바 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 잉크젯법 등을 들 수 있다.
- [0210] 상기 도포액은, 저항 저감층과 집전체의 밀착성의 관점에서, 도전성 재료 이외에도, 점착제(원료) 또는 점착제(원료), 중합 개시제 등의 다른 성분을 더 포함하고 있으면 바람직하다.
- [0211] 점착제(원료) 및 점착제(원료)로서는, 특별히 제한되지 않으며, 공지된 점착제(원료)/점착제(원료)를 사용할 수 있다. 저항 저감층에 포함될 수 있는 점착제/점착제의 예는 상기 「저항 저감층」의 항에서 설명한 내용과 마찬가지로이기 때문에, 여기서는 설명을 생략한다.
- [0212] 또한, 저항 저감층을 형성하기 위한 도포액에 포함되는 점착제 원료 및 점착제 원료도 또한 특별히 제한되지 않으며, 상기 점착제/점착제의 원료로 되는 화합물(단량체나 올리고머) 외에, 상기의 (3)에서 도전성 접착 부재가 원료로서 예시된 화합물이 사용된다. 당해 화합물은, 열 중합 가능한 중합기를 갖는 단량체이면 바람직하다.
- [0213] 또한 점착제/점착제의 원료로 되는 화합물을 도포액이 포함하는 경우에 있어서, 중합 개시제를 더 포함하고 있으면 바람직하다. 당해 중합 개시제로서는, 상기의 (3)에서 중합 개시제로서 예시된 화합물이 사용된다.
- [0214] 상기의 단량체 혹은 올리고머, 도전성 물질, 및 중합 개시제는, 각각 단독으로 사용해도 되고 2종 이상 혼합하여 사용해도 된다.

- [0215] 도포액 중의 상기 접착제/점착제의 원료로 되는 화합물의 농도는, 특별히 제한되지 않지만, 50 내지 95질량%인 것이 바람직하다. 또한, 나아가 도포액 중의 중합 개시제의 농도는, 0.1 내지 10질량%인 것이 바람직하고, 1 내지 10질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0216] 상기 도포액을, 집전체 중 적어도 한쪽 면에 도포한 후, 예를 들어 30 내지 110℃의 온도 범위에서, 0.1 내지 3 시간, 보다 바람직하게는 0.5 내지 3시간 유지함으로써, 집전체 위에 저항 저감층을 형성할 수 있다. 필요에 따라서, 건조 시 또는 건조 후에 집전체마다 가압해도 된다. 또한, 도포액 중에 접착제/점착제의 원료로 되는 화합물을 포함하는 경우에는, 건조 시의 온도를 적절히 조절함으로써, 원료 화합물을 중합시키면 바람직하다.
- [0217] 상기의 수순에 의해 저항 저감층을 제작한 후, 또한 집전체와 저항 저감층과의 친숙성을 좋게 하기 위해서, 일정한 온도로 유지해도 된다. 예를 들어, 저항 저감층을 형성한 집전체를, 30 내지 70℃의 온도 범위에서, 0.5 내지 3시간 유지하면 바람직하다. 이와 같은 조작을 행함으로써, 출력 성능을 보다 향상시키는 효과가 기대된다.
- [0218] 상기와 같이 하여, 저항 저감층을 집전체 위에 형성한 후, 집전체에 있어서, 저항 저감층이 형성된 면과는 반대측의 면 위에 활물질층을 적층한다. 그리고, 저항 저감층이 구비된 집전체를 사용하여, 단전지층을 제작하고, 당해 단전지층을 적층함으로써 발전 요소가 제작된다. 또한, 이 발전 요소는, 외장체 내에 봉입된다. 여기서, 저항 저감층이 구비된 집전체에 활물질층을 적층하는 공정 이후에 있어서, 그 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법을 마찬가지로 하여 혹은 적절히 수식해서 적용할 수 있다.
- [0219] 저항 저감층을 형성하는 방법으로서, 상기 (1) 내지 (4)의 방법 중에서도, (1), (2) 또는 (4)의 방법이 바람직하다. 즉, 일 실시 형태에 따른 적층형 전지의 제조 방법은, 집전체 위에 건식 또는 습식 제막법에 의해 저항 저감층을 형성하는 공정(저항 저감층 형성 공정 1)을 포함하는 것이 바람직하다. 그 후, 상기 집전체를 포함하는 단전지층을 형성하는 공정(단전지층 형성 공정) 및 상기 단전지층을 전기적으로 직렬로 복수 적층하는 발전 요소를 제작하고, 상기 발전 요소를 외장체 내에 배치하는 공정(적층형 전지 제작 공정)을 포함하는 것이 바람직하다(방법 I). 또한, 다른 실시 형태에 따른 적층형 전지의 제조 방법은, 저항 저감층을 집전체 위에 전사하는 공정(저항 저감층 형성 공정 2)을 포함하고 있어도 된다. 그 후, 상기 단전지층 형성 공정 및 적층형 전지 제작 공정이 행해진다(방법 II). 또한 다른 실시 형태에 따른 적층형 전지의 제조 방법은, 도전성 재료를 포함하는 도포액을 집전체 위에 도포해서 저항 저감층을 형성하는 공정(저항 저감층 형성 공정 3)을 포함하고 있어도 된다. 그 후, 상기 단전지층 형성 공정 및 적층형 전지 제작 공정이 행해진다(방법 III).
- [0220] 상기의 방법에 의해 얻어지는 적층형 전지는, 집전체와 저항 저감층과의 밀착성이 양호해진다. 그 결과, 수지 집전체 중의 도전성 필러와 저항 저감층과의 전기적인 접촉이 효율적이고 또한 안정적으로 형성되며, 접촉 저항이 보다 저감되어, 우수한 출력 성능을 발휘할 수 있다.
- [0221] 또한, 저항 저감층이 2층 이상의 적층 구조를 취할 경우, 적어도 2층의 저항 저감층은, 도전성 접착 부재에 의해 접합해서 이루어지는 것이 바람직하다. 도전성 접착 부재를 사용해서 접합함으로써, 접촉 저항의 면 내 변동을 저감시킬 수 있다. 이 때 사용되는 도전성 접착 부재로서는, 상기 (3)의 항에서 설명한 것과 마찬가지로의 것이 사용되고, 특별히 제한되지 않는다.
- [0222] 상기와 같이 제조되는 본 발명의 적층형 전지는, 리튬 이온 이차 전지에 적합하게 사용된다. 여기서, 상기 리튬 이온 이차 전지에 있어서, 전극 이외의 주요한 구성 부재(활물질층, 전해질층, 집전판, 리드, 외장체 등)에 대해서는, 종래 공지된 지견이 적절히 채용된다. 또한, 상기의 리튬 이온 이차 전지는, 종래 공지된 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0223] <제2 실시 형태: 쌍극형 이차 전지>
- [0224] 본 발명의 제2 실시 형태는, 도 8에 예시되는 바와 같은 쌍극형 이차 전지이다. 쌍극형 이차 전지는, 집전체의 한쪽 면에 정극 활물질층, 다른 쪽 면에 부극 활물질층이 형성된 쌍극형 전극이 전해질층을 개재하여 복수 적층되어 이루어지는 적층체를 포함하는 발전 요소가, 외장체의 내부에 봉입되어 이루어지는 쌍극형 이차 전지이다. 당해 쌍극형 이차 전지는, 발전 요소의 최외층에 배치된 한 쌍의 최외층 집전체와, 최외층 집전체와 전기적으로 접속되고, 발전 요소를 끼움 지지하는 한 쌍의 집전판을 갖는다. 또한, 최외층 집전체 중 적어도 한쪽은, 정극 활물질층 또는 부극 활물질층이 형성되지 않은 면층에 있어서, 저항 저감층이 배치되어 있다. 즉, 최외층 집전체 중 적어도 한쪽은, 최표면층에, 저항 저감층이 도전성을 갖는 수지층과 인접하도록 배치되어 이루어진다. 그리고, 저항 저감층은, 당해 저항 저감층을 개재하지 않고 수지층과 집전판이 접속된 경우와 비교하여, 전지의 내부 저항이 작아지는 도전성 재료로 구성되어 이루어진다.

- [0225] 상기 일본 특허공개 제2006-190649호 공보(미국 특허공보 제2008/220330호에 대응)에 기재된 종래 기술에 의하면, 이차 전지의 중량당 출력 밀도 향상을 목적으로 하여, 고분자 재료 및 도전성 필러를 포함하는 수지 집전체를 사용하는 것이 제안되어 있다. 그러나, 수지 집전체를 최외층 집전체 및 최외층 집전체 이외의 집전체로서 사용한 경우에, 전지의 출력 특성이 불충분하다는 사실을 알게 되었다. 따라서, 본 발명자들이 이 문제를 상세히 검토한 바, 최외층에 위치하는 수지 집전체와 집전판 사이의 접촉 저항이 높은 것이 하나의 원인이며, 이것이 전지의 내부 저항의 증대에 크게 영향을 미치고 있다고 추측하였다. 이로 인해, 본 발명자들은, 수지 집전체(도전성을 갖는 수지층)와 집전판의 전기적 접촉에 대하여 주목하고, 본 실시 형태를 완성시키기에 이르렀다.
- [0226] 본 실시 형태의 전지에 의하면, 쌍극형 이차 전지에 있어서, 최외층 집전체의 도전성을 갖는 수지층의 표면에 저항 저감층을 형성함으로써, 전지의 내부 저항이 저감되어, 출력 특성을 향상시키는 것이 가능하게 된다.
- [0227] 본 명세서에서는, 쌍극형 이차 전지를 단순히 「쌍극형 전지」라고도 칭한다.
- [0228] 도 8은, 본 발명의 일 실시 형태에 따른, 편평형(적층형) 쌍극형 리튬 이온 이차 전지(이하, 단순히 「쌍극형 이차 전지」라고도 칭함)의 기본 구성을 나타내는 단면 개략도이다. 또한, 도 1에 의해 설명한 제1 실시 형태의 전지에 있어서 사용된 부재와 공통되는 부재에는 동일한 부호를 부여한다.
- [0229] 도 8에 도시한 쌍극형 이차 전지(200)는, 실제로 충방전 반응이 진행되는 대략 직사각형의 발전 요소(150)가, 전지 외장재인 라미네이트 필름(80)의 내부에 밀봉된 구조를 갖는다.
- [0230] 도 8에 도시한 바와 같이, 본 형태의 쌍극형 이차 전지(200)의 발전 요소(150)는, 집전체(7)의 한쪽 면에 전기적으로 결합한 정극 활물질층(2)이 형성되고, 집전체(7)의 반대측 면에 전기적으로 결합한 부극 활물질층(4)이 형성된 복수의 쌍극형 전극(25)을 갖는다. 본 형태에서는, 정극 활물질층(2) 또는 부극 활물질층(4) 중 적어도 한쪽, 바람직하게는 부극 활물질층(4), 보다 바람직하게는 정극 활물질층(2) 및 부극 활물질층(4)의 양쪽이 도 8에 도시한 전극 활물질층으로 구성된다. 각 쌍극형 전극(25)은, 전해질층(3)을 개재하여 적층되어서 발전 요소(150)를 형성한다. 또한, 전해질층(3)은, 기재로서의 세퍼레이터의 먼 방향 중앙부가 전해질이 유지되어 이루어지는 구성을 갖는다. 이때, 하나의 쌍극형 전극(25)의 정극 활물질층(2)과 상기 하나의 쌍극형 전극(25)에 인접하는 다른 쌍극형 전극(25)의 부극 활물질층(4)이 전해질층(3)을 개재해서 마주 향하도록, 각 쌍극형 전극(25) 및 전해질층(3)이 교대로 적층되어 있다. 즉, 하나의 쌍극형 전극(25)의 정극 활물질층(2)과 상기 하나의 쌍극형 전극(25)에 인접하는 다른 쌍극형 전극(25)의 부극 활물질층(4)의 사이에 전해질층(3)이 끼워져서 배치되어 있다.
- [0231] 인접하는 집전체(7), 정극 활물질층(2), 전해질층(3), 및 부극 활물질층(4)은, 하나의 단전지층(110)을 구성한다. 또한, 집전체(7)는, 하나의 단전지층의 정극 집전체와, 당해 단전지층에 인접하는 다른 단전지층의 부극 집전체를 겸한다. 따라서, 쌍극형 이차 전지(200)는, 단전지층(110)이 적층되어 이루어지는 구성을 갖는다고도 할 수 있다. 또한, 전해질층(3)으로부터의 전해액의 누설에 의한 액락을 방지할 목적으로, 단전지층(110)의 외주부에는 시일부(절연층)(16)가 배치되어 있다. 또한, 발전 요소(150)의 최외층에 위치하는 최외층 집전체[최외층 정극 집전체(7a) 및 최외층 부극 집전체(7b)]에는, 편면에만 정극 활물질층(2) 또는 부극 활물질층(4)이 각각 형성되어 있다.
- [0232] 또한, 도 8에 도시한 쌍극형 이차 전지(200)에서는, 정극측의 최외층 집전체[최외층 정극 집전체(7a)]에 인접하도록 정극 집전판(30)이 배치되고, 이것이 연장되어 전지 외장재인 라미네이트 필름(80)으로부터 도출하고 있다. 또한, 최외층 정극 집전체(7a)와 정극 집전판(30)은, 저항 저감층(20c)을 개재하여 인접하도록 배치되어 있다. 한편, 부극측의 최외층 집전체[최외층 부극 집전체(7b)]에 인접하도록 부극 집전판(40)이 배치되고, 마찬가지로 이것이 연장되어 라미네이트 필름(80)으로부터 도출하고 있다. 또한, 최외층 부극 집전체(7b)와 부극 집전판(40)은, 저항 저감층(20c)을 개재하여 인접하도록 배치되어 있다.
- [0233] 본 형태에 있어서, 정극측 및 부극측의 양쪽의 최외층 집전체[최외층 정극 집전체(7a) 및 최외층 부극 집전체(7b)]에는, 그 표면에, 각각 저항 저감층(20c)이 적층된 구성을 갖는다. 전술한 정극 활물질층(2) 또는 부극 활물질층(4)은, 최외층 집전체[최외층 정극 집전체(7a) 및 최외층 부극 집전체(7b)]의 내표면측에 형성되어 있으며, 그 반대측에 저항 저감층(7a, 7b)이 정극 집전판(30) 또는 부극 집전판(40)과 접하도록 각각 배치되어 있다. 단, 본 발명은, 이와 같은 형태만으로 제한되지 않으며, 정극측 또는 부극측 중 어느 한쪽의 최외층 집전체의 표면에 저항 저감층(7a 또는 7b)이 적층된 구성을 갖고 있으면 된다.
- [0234] 도 8에 도시한 쌍극형 이차 전지(200)에 있어서는, 통상 각 단전지층(110)의 주위에 시일부(16)가 설치된다. 이 시일부(16)는, 전지 내에서 인접하는 집전체(7)끼리가 접촉되거나, 발전 요소(150)에 있어서의 단전지층

(110)의 단부의 근소한 불일치 등에 기인하는 단락이 일어나거나 하는 것을 방지할 목적으로 설치된다. 이러한 시일부(16)의 설치에 의해, 장기간의 신뢰성 및 안전성이 확보되어, 고품질의 쌍극형 이차 전지(200)가 제공될 수 있다.

[0235] 단전지층(110)의 적층 횟수는, 원하는 전압에 따라서 조절한다. 또한, 쌍극형 이차 전지(200)에서는, 전지의 두께를 최대한 얇게 해도 충분한 출력을 확보할 수 있으면, 단전지층(110)의 적층 횟수를 적게 해도 된다. 쌍극형 이차 전지(200)에서도, 사용할 때의 외부로부터의 충격, 환경 열화를 방지하기 위해서, 발전 요소(150)를 전지 외장재인 라미네이트 필름(80)에 감압 봉입하고, 정극 집전판(30) 및 부극 집전판(40)을 라미네이트 필름(80)의 외부로 취출한 구조로 하는 것이 좋다.

[0236] 또한, 본 실시 형태에 있어서 전지를 구성하는 각 부재(각 집전체, 각 활물질층, 전해질층, 집전판, 시일부 및 라미네이트 필름 등)는, 상기의 실시 형태(제1 실시 형태)에 있어서 설명한 각 부재와 마찬가지로의 것을 사용 가능하다.

[0237] 또한, 저항 저감층의 제조 방법도 또한, 상기 제1 실시 형태에 따른 것과 마찬가지로의 방법을 채용할 수 있으며, 그 이외의 제조 공정은, 쌍극형 이차 전지의 제조 방법에 대하여 공지된 것을 적절히 사용할 수 있다.

[0238] <<조전지>>

[0239] 조전지는, 전지를 복수 개 접속하여 구성된다. 상세하게는 적어도 2개 이상 사용하여, 직렬화 혹은 병렬화 혹은 그 양쪽으로 구성되는 것이다. 직렬, 병렬화함으로써 용량 및 전압을 자유롭게 조절하는 것이 가능해진다.

[0240] 전지가 복수, 직렬로 또는 병렬로 접속해서 장탈착 가능한 소형의 조전지를 형성할 수도 있다. 그리고, 이 장탈착 가능한 소형의 조전지를 또한 복수, 직렬로 또는 병렬로 접속하여, 고체적 에너지 밀도, 고체적 출력 밀도가 구해지는 차량 구동용 전원이나 보조 전원에 적합한 대용량, 대출력을 갖는 조전지를 형성할 수도 있다. 몇 개의 전지를 접속해서 조전지를 제작하거나, 또한 몇 단의 소형 조전지를 적층하여 대용량의 조전지를 제작할지는, 탑재되는 차량(전기 자동차)의 전지 용량이나 출력에 따라서 정하면 된다.

[0241] <<차량>>

[0242] 상기 전극을 갖는 리튬 이온 이차 전지는, 전기 자동차나 하이브리드 전기 자동차, 연료 전지 차나 하이브리드 연료 전지 자동차 등의 고질량 에너지 밀도, 고질량 출력 밀도 등이 구해지는 차량 구동용 전원이나 보조 전원으로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0243] 구체적으로는, 전지 또는 이들을 복수 개 조합하여 이루어지는 조전지를 차량에 탑재할 수 있다. 이러한 전지를 탑재하면 EV 주행 거리가 긴 플러그인 하이브리드 전기 자동차나, 일 충전 주행 거리가 긴 전기 자동차를 구성할 수 있다. 전지 또는 이들을 복수 개 조합하여 이루어지는 조전지를, 예를 들어 자동차라면 하이브리드차, 연료 전지차, 전기 자동차[모두 사륜차(승용차, 트럭, 버스 등의 상용차, 경자동차 등) 외에, 이륜차(바이크)나 삼륜차를 포함함]에 사용할 수 있다. 단, 용도가 자동차로 한정되는 것이 아니라, 예를 들어 다른 차량, 예를 들어 전철 등의 이동체의 각종 전원이어도 적용은 가능하며, 무정전 전원 장치 등의 적재용 전원으로서 이용하는 것도 가능하다.

[0244] 실시예

[0245] 본 발명의 효과를, 이하의 실시예 및 비교예를 이용하여 설명한다. 단, 본 발명의 기술적 범위가 이하의 실시예만으로 제한되는 것은 아니다. 또한, 이하에 있어서, 특별히 기재하지 않는 한, 조작은, 실온(25℃)에서 행하였다.

[0246] [실시예 1-1]

[0247] (1) 수지 집전체의 제작

[0248] (a) 수지층의 제작

[0249] 폴리프로필렌[상품명 「선알로머(등록상표) PL500A」, 선알로머사 제조] 75질량부, 아세틸렌 블랙(AB)[상품명 「덴카블랙(등록상표) HS-100」, 덴키카가쿠교사 제조, 1차 입자의 평균 입자경: 36nm] 20질량부, 및 분산제[산요카세이코교사 제조, 상품명 「유맥스(등록상표) 1001」, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌] 5질량부를, 180℃, 100rpm, 체류 시간 10분의 조건에서 펠리타이저를 사용해서 용융 혼련하고, 수지 집전체용 펠릿을 얻었다. 얻어진 수지 집전체용 펠릿을 사용하여, 열 프레스기에 의해 압연함으로써, 두께 100μm의 수지층(「20wt %AB-PP

」라고도 칭함)을 얻었다.

[0250] (b) 저항 저감층의 형성

[0251] 상기 수지층의 편면에, 스퍼터링법에 의해 Ni로 이루어지는 저항 저감층을 형성하였다. 또한, 접촉 저항 측정 용에, 수지층의 양면에 저항 저감층을 형성한 것을 제작하였다. 이때, Ni층(금속 박막)의 두께는 200nm(편면)가 되도록 하였다.

[0252] (2) 적층형 이차 전지의 제작

[0253] (a) 각 구성 부재의 제작

[0254] (정극 활물질층의 제작)

[0255] 정극 활물질층에 사용하는 골격재로서는, 미츠비시머테리얼사 제조의 발포 알루미늄(호칭 구멍 직경: 600 μ m, 기공률: 90%, 두께: 1mm)을 사용하였다.

[0256] 정극 활물질층의 제작을 위해서, 활물질로서 LiCoO₂(LCO)(닛폰카가쿠코교사 제조 상품명 「셀 시드 C-8G」), 도전 보조제로서 아세틸렌 블랙(AB)[상품명 「텐카블랙(등록상표) HS-100」, 텐카카가쿠코교사 제조, 1차 입자의 평균 입자경: 36nm), 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVdF), 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 사용하여, 전극 슬러리를 조제하였다. 이때, LCO:AB:PVdF=90:5:5(질량비)로서 전극 슬러리를 조제하였다. 미리 6cm×6cm로 잘라내어 둔, PET 필름 위의 발포 알루미늄에, 얻어진 전극 슬러리를, 소정량 도포·건조하여, 가볍게 프레스하여 정극 활물질층으로 하였다. 또한, 도포는 간이 다이 코터를 사용하여 행하였다. 이때의 LiCoO₂(LCO)의 면 밀도는 40mg/cm²였다.

[0257] (부극 활물질층의 제작)

[0258] 다음의 점을 변경한 것을 제외하고는, 상기 정극 활물질층의 제작과 마찬가지로 하여 부극 활물질층을 제작하였다. 골격재로서는, 세이렌사 제조의 니켈 도금 발포 우레탄(형식번호 Si-70-500T, 두께 0.7mm)을 6.5cm×6.5cm의 크기로 잘라내어 사용하였다. 부극 활물질로서 하드 카본[구레하 배터리 머테리얼즈 재팬사 제조 상품명 「카보트론(등록상표) PS(F)」, 「HC」라고 약칭함]을 사용하여, HC:PVdF=90:10(질량비)으로서 전극 슬러리를 조제하였다. 이 전극 슬러리를, 상기 니켈 도금 발포 우레탄에 도포·건조하였다. 이때의 하드 카본(HC)의 면 밀도는, 20mg/cm²였다.

[0259] (b) 전지의 제작

[0260] (6셀 적층형 전지의 제작)

[0261] 처음에, 적층형 전지의 단전지층(단셀 유닛)을 다음과 같이 제작하였다. 우선, 전술한 바와 같이 제작한 수지 집전체(20wt %AB-PP, 100 μ m 두께, Ni층이 편면에 형성된 것)를, 8.0cm×8.0cm로 잘라내었다. 이 수지 집전체에 대하여, 외측이 9.0cm×9.0cm이며, 내측이 7.0cm×7.0cm의 구멍이 뚫려 있는, 시일용 프레임형 PP 필름(두께: 100 μ m)을 히트 실러로 수지 집전체(Ni층이 형성되지 않은 면)의 외주부에 접착하였다. 이와 같이 수지 집전체에 시일 필름을 접합한 것을, 2조 준비하였다.

[0262] 다음으로, 전술한 바와 같이 준비한 수지 집전체막(시일 필름 구비), 정극 활물질층, 세퍼레이터(7.5cm×7.5cm, 두께 25 μ m의 폴리프로필렌의 미다공막) 2매, 부극 활물질층, 수지 집전체막(시일 필름 구비)을 이 순서로 적층하고, 적층체를 형성하였다. 또한, 이때, Ni층은 적층체의 외측(즉, 정극 활물질층이나 부극 활물질층이 배치된 측과는 반대측)에 배치되도록 적층하였다.

[0263] 상기과 같이 제작한 적층체에 대하여, PP 필름(시일 필름)의 삼방을 히트 시일하였다. 이것을 80℃에서 1일간, 진공 가열 건조한 후, 전해액을 소정량 주액하고, 나머지 한 변을 진공 히트 시일하여 단전지층(단셀)을 형성하였다. 이때, 전해액으로서, 1M LiPF₆을 에틸렌카르보네이트(EC)와 디메틸카르보네이트(DMC)의 혼합 용매(체적비 3:7)로 용해한 용액을 사용하였다.

[0264] 상기과 같이 하여 제작된 단전지층(단셀)을, 전기적으로 직렬이 되도록 6조 적층하고, 발전 요소를 형성하였다. 이때, 6조 적층한 단전지층(발전 요소)의 아래(부극측)에는, 부극측의 전류 취출용 니켈판을 배치하였다. 한편, 적층한 단전지층의 상부(정극측)에는, 정극측의 전류 취출용 알루미늄판을 배치하였다. 그리고, 1번으로부터 외측으로 정부극용 2개의 단자가 취출되어 있으며, 3번이 개방된 알루미늄 라미네이트팩용 재료를 사용하여, 상기의 적층한 6조의 단전지층을 수용하고, 이 알루미늄 라미네이트팩에 1번을 남겨서 히트 시일하였다.

계속해서 나머지 한 변을 진공 시일하고, 대기압이 적층형 전지 셀에 걸리도록 하였다. 상기 수순에 의해, 도 1에 도시된 구성을 갖는 적층형 전지(1-1)를 얻었다.

[0265] [실시예 1-2]

[0266] 실시예 1-1에 있어서, 수지 집전체의 외측 표면에 형성한 Ni층 대신에 티타늄(Ti)층을 형성한 것 이외에는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 적층형 전지(1-2)를 제작하였다. 또한, 이때, Ti층은 증착에 의해 형성하고, 그 두께는 200nm로 하였다.

[0267] [실시예 1-3]

[0268] 실시예 1-1에 있어서, 수지 집전체의 외측 표면에 형성한 Ni층 대신에 하기와 같은 아세틸렌 블랙(AB)을 사용한 저항 저감층을 형성한 것 이외에는 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 적층형 전지(1-3)를 제작하였다.

[0269] AB를 사용한 저항 저감층이 형성된 수지 집전체는, 하기와 같이 제작하였다. 먼저, 아세틸렌 블랙(AB)(상품명 「텐카 블랙(등록상표) HS-100」, 텐키카가쿠교사 제조, 1차 입자의 평균 입자경: 36nm)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)으로 분산하여, 분산액을 조제하였다(AB의 농도: 3질량%). 이어서, 이 분산액을, 아세틸렌 블랙의 도포량(면 밀도)이 0.25mg/cm²가 되도록, 폴리이미드[캡톤(등록상표), 도레이 듀폰사 제조] 필름의 위에 도포하였다. 그 후, 90℃, 3시간으로 건조하여 도막을 형성하였다. 계속해서, 상기 도막을 수지 집전체의 편면에 접합하고, 180℃에서 열 프레스 물을 거친 후, 폴리이미드 필름을 제거하였다. 이에 의해, 수지 집전체의 편측 표면에 저항 저감층으로서의 AB층(두께: 약 1μm)이 형성되었다.

[0270] [실시예 1-4]

[0271] 실시예 1-1에 있어서, 수지 집전체의 외측 표면에 형성한 Ni층 대신에 하기와 같은 카본 나노 튜브(CNT)를 사용한 저항 저감층을 형성한 것 이외에는 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 적층형 전지(1-4)를 제작하였다.

[0272] CNT를 사용한 저항 저감층이 형성된 수지 집전체는, 하기와 같이 제작하였다. 우선, 카본 나노 튜브(씨나노사 제조, 상품명: F1oTube9000, 평균 직경: 10 내지 15nm, 평균 섬유 길이: 10μm) 7질량부를, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 70질량부, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트 18질량부 및 중합 개시제로서의 t-부틸퍼옥시 피발레이트 5질량부와 교반 혼합하고, 분산시켜서 분산액을 조제하였다. 이어서, 이 분산액을, CNT 및 수지(트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트의 공중합체)의 합계량이 1.5mg/cm²가 되도록, 수지 집전체의 위에 도포하였다. 그 후, 75℃에서 2시간 반 유지하는 조작에 의해 중합을 행하고, 이에 의해, 저항 저감층으로서의 CNT층(두께: 약 20μm)이 형성되었다. 또한, 본 실시예에서는, 각 단전지층을 중첩시킨 후, 적층한 층끼리를 친숙해지게 하는 것을 목적으로 하여 이것을 45℃에서 1시간 유지하는 조작을 더 행하고, 적층형 전지(1-4)를 제작하였다.

[0273] [실시예 1-5]

[0274] 실시예 1-4에 있어서, 저항 저감층의 형성 시, 하기와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1-4와 마찬가지로 하여, 적층형 전지(1-5)를 제작하였다.

[0275] 저항 저감층을 형성하기 위한 분산액 재료로서, CNT 이외의 성분을 변경하였다. 구체적으로는, 카본 나노 튜브(실시예 1-4의 것과 동일) 7질량부를, 아크릴산2-에틸헥실 72질량부, 아크릴산 4질량부, 아세트산 비닐 15질량부 및 중합 개시제로서의 t-부틸퍼옥시피발레이트 3질량부와 교반 혼합하고, 분산시켜서 분산액을 조제하였다. 이 분산액을, CNT 및 수지(아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산, 아세트산 비닐)의 합계량이 1.5mg/cm²가 되도록, 수지 집전체의 위에 도포하였다. 그 후, 75℃에서 2시간 반 유지하는 조작에 의해 중합을 행하고, 이에 의해, 저항 저감층으로서의 CNT층(두께: 약 20μm)이 형성되었다.

[0276] [실시예 1-6]

[0277] 실시예 1-5에 있어서, 저항 저감층의 형성 시, 하기와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1-5와 마찬가지로 하여, 적층형 전지(1-6)를 제작하였다.

[0278] 저항 저감층을 형성하기 위한 분산액 재료를 변경하였다. 구체적으로는, 아세틸렌 블랙(AB)(실시예 1-3의 것과 동일) 20질량부 및 점착제(산요카세이코교사 제조: 폴리시크 AH-311) 80질량부를, 톨루엔 500질량부에 분산시켜서 분산액을 조제하였다. 이 분산액을, AB 및 점착제의 합계량이 2.0mg/cm²가 되도록, 수지 집전체의 위에 도포하였다. 이에 의해, 저항 저감층으로서의 AB층이 형성되었다(두께: 약 20μm). 또한, 본 실시예에서는, 110℃에서 용매(톨루엔)를 건조시킨 후의 수지 집전체를 사용해서 각 단전지층을 작성하고, 단전지층을 적층하여 적

층형 전지(1-6)를 제작하였다.

[비교예 1-1]

실시에 1-1에 있어서, 수지 집전체의 표면에 Ni층을 형성하지 않은 것 이외에는, 실시에 1-1과 마찬가지로 하여 비교 적층형 전지(1-1)를 제작하였다. 즉, 도 3에 도시한 구성의 적층형 전지를 제작하였다.

<저항 저감층과 수지층과의 사이의 접촉 저항 측정>

상기 실시예 및 비교예에 대하여, 저항 저감층과 수지층 사이의 접촉 저항 측정을 행하였다. 직경 20mm의 2매의 금도금 디스크에 저항 저감층을 형성한 수지 집전체의 샘플(접촉 저항 측정용 집전체 샘플)을 사이에 끼우고, 1kg/cm²의 일정 하중을 가하였다. 교류 임피던스 측정 장치에서, 4 단자법에 의해 주파수를 10kHz로 내리고, 임피던스의 실수 성분이 충분히 일정해진 1061Hz일 때의 실축의 저항값을 채용하였다. 수지층만의 벌크의 저항은, 폭 1cm의 직사각형의 샘플을 만들고, 4 단자법에 의해 마찬가지로 하여 저항 측정을 행하였다. 그리고, 수지 집전체의 벌크 저항을 면적 환산한 값(0.013Ω)은 작지만, 형식적으로 상기의 측정값(저항 저감층을 형성한 수지 집전체의 샘플 측정값)으로부터 차감하여, 편축의 면에 있어서의 접촉 저항을 산출하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 측정되는 저항값은, [수지 집전체의 벌크 저항+2×접촉 저항(수지 집전체/저항 저감층)+2×접촉 저항(저항 저감층/금도금 디스크)]이므로, 이 값으로부터 수지 집전체의 벌크 저항을 차감하여, 2로 나눈 값을 표 1의 접촉 저항으로서 나타내었다. 접촉 저항(저항 저감층/금도금 디스크)은, 상대적으로 작으므로, 실질적으로 접촉 저항(수지 집전체/저항 저감층)에 상당한다고 생각할 수 있다.

<전지의 내부 저항의 측정>

상기 실시예 및 비교예에 있어서 제작한 적층형 전지에 대하여, 내부 저항을 하기와 같이 평가하였다.

단전지충(단셀) 유닛의 정극 재료의 용량을 145mAh/g로 간주하여 0.1C로 되는 전류 레이트로, 24.6V(단셀 당 평균 4.1V)까지 CC-CV에 의해 15시간 충전하였다. 계속해서, 0.1C에서 CC에 의해 15.0V 컷오프로 방전한 후, 다시 동일한 조건으로 충전하여 AC 임피던스를 측정하고, 0.1Hz에서의 저항값을 구하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 표 중의 「-」는, 저항 저감층을 형성하고 있지 않기 때문에, 측정하지 않았음을 나타낸다.

표 1

	저항 저감층의 형태	접촉 저항 [Ω]	저항 저감층의 두께	내부 저항 [Ω]
실시예 1-1	Ni 스퍼터	0.12	200nm	22.9
실시예 1-2	Ti 증착	0.25	200nm	23.1
실시예 1-3	AB 접착	0.50	1μm	23.1
실시예 1-4	CNT 함유 접착제	0.35	20μm	22.5
실시예 1-5	CNT 함유 점착제	0.37	20μm	23.5
실시예 1-6	AB 함유 점착제	0.28	20μm	23.0
비교예 1-1	없음	—	—	32.6

표 1의 결과로부터, 저항 저감층을 형성하여 단전지충(단셀)을 적층한 형태(실시예)에서는, 저항 저감층을 형성하지 않은 형태(비교예)와 비교하여, 내부 저항이 작아지는 것을 나타내었다. 당해 결과는, 본 발명에 따른 전지가, 출력 특성이 우수함을 의미한다.

보다 구체적으로는, 내부 저항값에 대하여, 실시예 1-4와 비교예 1-1 사이에서 가장 차가 크고, 비교예 1-1은 실시예 1-4와 비교하여 약 1.4배로 되었다.

또한, 대략은 아니지만, 내부 저항의 값은 저항 저감층의 접촉 저항값과 관계하고 있으며, 접촉 저항값이 작은 경우, 내부 저항값도 작아지는 경향이 보였다.

실시예 1-1의 결과로부터, 이온화 경향이 작은 Ni를 사용함으로써, 내부 저항의 저감이 가능하다고 추측된다. 한편, 실시예 1-2에서는, Ti의 이온화 경향은 작지 않지만, Ti 자체의 성질(내식성이 좋고, 두꺼운 산화 피막을 형성하기 어려움) 때문에, 수지 집전체와의 접촉 저항이 작아졌다고 생각된다.

또한, 저항 저감층을 구성하는 재료로서, 도전성의 탄소 재료를 사용함으로써, 다양한 형태로(접합이나 점착제를 사용하는, 등), 내부 저항값의 저감 효과가 얻어지는 것도 나타났다.

- [0292] [실시에 2-1]
- [0293] (1) (최외층) 집전체의 제작
- [0294] (a) 수지층의 제작
- [0295] 폴리프로필렌(PP; 선알로머 PL500A(상품명), 선알로머사 제조) 75질량%, 아세틸렌 블랙[AB; 덴카 블랙(등록상표) NH-100, 덴키카가쿠사 제조) 20질량%, 분산제(유맥스 1001, 산요카세이코교사 제조) 5질량%를, 180℃, 100rpm, 체류 시간 10분의 조건에서, 펠리타이저로 용융 혼련하여 수지 집전체용 펠릿을 얻었다. 얻어진 수지 집전체용 펠릿을 사용하여, 압출 성형기로 제막하고, 막 두께 100 μ m의 수지층(20질량% AB/PP)을 얻었다. 또한, 상기 각 성분의 양은 혼합비를 나타내고, 폴리프로필렌, 아세틸렌 블랙 및 분산제의 합계가 100질량%이다.
- [0296] 또한, 후술하는 쌍극형 이차 전지에 있어서, 최외층 집전체 이외의 집전체로서, 당해 수지층만(다음의 저항 저감층이 형성되어 있지 않음)을 사용하였다.
- [0297] (b) 저항 저감층의 형성
- [0298] 상기 [실시에 1-1]의 (b) 저항 저감층의 제작에 기재된 방법과 마찬가지로 하여 Ni로 이루어지는 저항 저감층(막 두께 200nm)을 형성하고, 최외층 집전체를 완성시켰다. 또한, 상기 [실시에 1-1]과 마찬가지로, 수지층의 양면에, 스퍼터에 의해 Ni로 이루어지는 저항 저감층(막 두께 200nm)을 형성하고, 후술하는 접촉 저항 측정용 집전체로 하였다.
- [0299] (2) 쌍극형 이차 전지의 제작
- [0300] (a) 각 구성 부재의 제작
- [0301] 전술한 수지층만으로 이루어지는(저항 저감층이 형성되지 않은) 집전체를, 8.0cm×8.0cm로 잘라내고, 이 양면에, 외측이 9.0cm×9.0cm이고 내측이 7.0cm×7.0cm의 구멍이 뚫려 있는 시일용 프레임형 PP 필름을 히트 실러로 접착하였다.
- [0302] 마찬가지로, 전술한 최외층 집전체를 8.0cm×8.0cm로 잘라내고, 수지층측(저항 저감층이 형성되지 않은 면측)에, 외측이 9.0cm×9.0cm이고 내측이 7.0cm×7.0cm의 구멍이 뚫려 있는 시일용 프레임형 PP 필름을 히트 실러로 접착하였다.
- [0303] 상기 [실시에 1-1]의 (정극 활물질층의 제작)에 기재된 방법에 있어서, 도전 보조제를 변경하고, 덴카 블랙(등록상표) HS-100 대신에 덴카 블랙(등록상표) NH-100을 사용한 것 이외에는, [실시에 1-1]과 마찬가지로의 방법에 의해, 정극 활물질층을 형성하였다. 또한, 정극 활물질층 중의 LiCoO₂의 면 밀도는 40mg/cm²였다.
- [0304] 또한, 상기 [실시에 1-1]의 (부극 활물질층의 제작)에 기재된 방법과 마찬가지로 하여, 부극 활물질층을 형성하였다.
- [0305] (b) 전지의 제작
- [0306] 상기에서 제작한, 최외층 집전체, 정극 활물질층, 세퍼레이터(7.5cm×7.5cm의 폴리프로필렌의 미다공막) 2매, 부극 활물질층, 집전체(저항 저감층이 형성되지 않음), 정극 활물질층, 세퍼레이터 2매, 부극 활물질층, 최외층 집전체를 순차 적층하였다. 또한, 최외층 집전체는, 수지층이 정극 활물질층 또는 부극 활물질층과 접하도록 배치하였다. 그리고, 시일용 PP 필름의 3변을 히트 시일하고, 이것을 80℃에서 1일 진공 가열 건조하였다.
- [0307] 전해액으로서, 에틸렌카르보네이트(EC): 디에틸카르보네이트(DEC)=3:7(체적비)의 혼합 용매에 LiPF₆을 1M의 농도로 용해시킨 용액을 조제하였다. 당해 전해액을, 상기 적층체의 미시일 부분으로부터 주액 후, 진공 히트 시일하고, 2개의 단전지층(2 셀)으로 이루어지는 발전 요소를 작성하였다.
- [0308] 이 발전 요소의 정극 활물질층과 접하는 측의 최외층 집전체의 표면(저항 저감층의 표면)에, 정극 집전판으로서, 전류 취출용의 가늘고 긴 탭을 남긴 200 μ m 두께의 Al판을 중첩하였다. 한편, 부극 활물질층과 접하는 측의 최외층 집전체의 표면(저항 저감층의 표면)에, 부극 집전판으로서, 전류 취출용의 가늘고 긴 탭을 남긴 200 μ m 두께의 Ni판을 중첩하였다. 그리고, 각각의 전류 취출용의 가늘고 긴 탭 부분에 시일 필름을 감아서, 외장체인 알루미늄 라미네이트 필름의 1번으로부터 도출시켜서, 당해 라미네이트 필름을 감압하에서 밀봉하고, 쌍극형 이차 전지(2-1)를 완성시켰다.

- [0309] [실시예 2-2]
- [0310] 상기 저항 저감층의 형성에 있어서, 증착에 의해 Ti로 이루어지는 저항 저감층(막 두께 200nm)을 형성한 것 이외에는, 실시예 2-1과 마찬가지로의 방법으로 쌍극형 이차 전지(2-2)를 제작하였다.
- [0311] [실시예 2-3]
- [0312] 상기 전지의 제작에 있어서, 발전 요소와 집전판을 접속하는 방법을 이하와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 2-1과 마찬가지로의 방법으로 쌍극형 이차 전지(2-3)를 제작하였다.
- [0313] 발전 요소의 정극 활물질층과 접하는 측의 최외층 집전체의 표면(저항 저감층의 표면)과, 정극 집전판으로서의 전류 취출용의 가늘고 긴 탭을 남긴 200 μ m 두께의 Al판을, 도전성 접착제(CIRCUITWORKS, 도전성 에폭시 접착제 CW2400)를 개재하여 적층시켰다. 마찬가지로, 부극 활물질층과 접하는 측의 최외층 집전체의 표면(저항 저감층의 표면)과, 부극 집전판으로서의 전류 취출용의 가늘고 긴 탭을 남긴 200 μ m 두께의 Ni판을, 상기 도전성 접착제를 개재하여 적층시켰다. 그리고, 각각의 전류 취출용의 가늘고 긴 탭 부분에 시일 필름을 감아서, 외장체인 알루미늄 라미네이트 필름의 1번으로부터 도출시키고, 당해 라미네이트 필름을 감압하에서 밀봉하였다. 그리고, 실온(25℃)에서 1기압의 압력을 가하여 도전성 접착제를 1일 상온 경화시키고, 쌍극형 이차 전지(2-3)를 완성시켰다.
- [0314] [실시예 2-4]
- [0315] 상기 저항 저감층의 형성에 있어서, 수지층의 표면에, 스퍼터링에 의해 Al로 이루어지는 저항 저감층(막 두께 200nm)을 형성한 것 이외에는, 실시예 2-1과 마찬가지로의 방법으로 쌍극형 이차 전지(2-4)를 제작하였다.
- [0316] [실시예 2-5]
- [0317] 상기 저항 저감층의 형성에 있어서, 수지층의 표면에, [실시예 1-6]과 동일한 방법에 의해 저항 저감층을 형성한 것 이외에는, 실시예 2-1과 마찬가지로의 방법으로 쌍극형 이차 전지(2-5)를 제작하였다.
- [0318] [비교예 2-1]
- [0319] 최외층 집전체의 형성에 있어서, 저항 저감층을 형성하지 않은 것 이외에는, 실시예 2-1과 마찬가지로의 방법으로 비교 쌍극형 이차 전지(2-1)를 제작하였다.
- [0320] [참고예 1]
- [0321] 상기 저항 저감층의 형성에 있어서, 수지층의 표면에, 스퍼터링에 의해 Cu로 이루어지는 저항 저감층(막 두께 200nm)을 형성한 것 이외에는, 실시예 2-1(실시예 1-1)과 마찬가지로의 방법으로 접촉 저항 측정용 집전체를 제작하였다.
- [0322] [참고예 2]
- [0323] 상기 저항 저감층의 형성에 있어서, 수지층의 표면에, 증착에 의해 Fe로 이루어지는 저항 저감층(막 두께 200nm)을 형성한 것 이외에는, 실시예 2-1(실시예 1-1)과 마찬가지로의 방법으로 접촉 저항 측정용 집전체를 제작하였다.
- [0324] <저항 저감층과 수지층 사이의 접촉 저항 측정>
- [0325] 상기 실시예, 비교예 및 참고예에 대하여, 상기 실시예 1-1 등에 대하여 행한 접촉 저항의 측정 방법과 마찬가지로 하여 평가를 행하였다.
- [0326] 또한, 접촉 저항 측정용 집전체 샘플 대신에, 상기 수지층과 Al판(두께: 20 μ m)을 중첩시킨 것을 사용해서 접촉 저항을 측정한 바, 접촉 저항은 64.0[Ω]이었다.
- [0327] <전지의 내부 저항의 측정>
- [0328] 상기 실시예 및 비교예에 있어서 제작한 쌍극형 전지에 대하여, 내부 저항을 하기와 같이 평가하였다.
- [0329] 상기 쌍극형 이차 전지를 0.1C로 되는 전류 레이트로, 8.4V(단셀 4.2V)까지 CC-CV에 의해 15시간 충전하고, 0.1C에서 CC에 의해 5.0V 컷오프로 방전 후, 다시 동일한 조건으로 충전하여 교류 임피던스를 측정하였다. 그리고, 0.1Hz에서의 저항값을 전지의 내부 저항으로 하였다. 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

	저항 저감층 (도전성 재료/형성 방법)	접촉 저항 [Ω]	내부 저항 [Ω]	비고
실시에 2-1	Ni/스퍼터	0.12	7.6	
실시에 2-2	Ti/증착	0.25	7.7	
실시에 2-3	Ni/스퍼터	0.12	7.7	최외층 집전체와 집전판을 도전성 접착제를 개재하여 고정
실시에 2-4	Al/스퍼터	8.0	8.7	
실시에 2-5	아세틸렌 블랙/도포	9.2	9.9	
비교예 2-1	없음	—	13.0	
참고예 2-1	Cu/스퍼터	0.18		
참고예 2-2	Fe/증착	0.50		

[0330]

[0331]

상기 표 2의 결과로부터, 저항 저감층을 갖는 최외층 집전체를 사용한 본 발명의 전지는, 내부 저항이 유의하게 저감되는 것을 나타내었다. 당해 결과는, 본 발명의 전지가, 출력 특성이 우수함을 의미한다. 이것은, 도전성을 갖는 수지층의 표면 요철에 기인하는 접촉 저항의 증대가, 저항 저감층을 형성함으로써 억제되었기 때문이라고 생각되었다.

[0332]

또한, 저항 저감층과 수지층 사이의 접촉 저항이 2[Ω] 이하인 실시예 2-1 내지 2-3의 전지는, 실시예 2-4와 비교하여, 특히 전지의 내부 저항이 저감되어 있으며, 보다 한층 출력 특성이 우수한 것을 나타내었다. 이것은, 실시예 2-1 내지 2-3의 저항 저감층을 구성하는 Ni 및 Ti는, 산화 피막이 발생하기 어렵기 때문에, 보다 한층 접촉 저항이 억제되었기 때문이라고 생각되었다.

[0333]

또한, 실시예 2-3의 전지에서는, 최외층 집전체와 집전판을 도전성 접착제를 개재하여 고정하고 있지만, 실시예 2-1과의 대비로부터, 도전성 접착제의 유무에 의해서도, 전지의 내부 저항(출력 특성)에 큰 차이가 보이지 않는다는 사실을 알게 되었다.

[0334]

또한, 실시예 2-5의 결과로부터, 저항 저감층을 구성하는 재료로서, 도전성의 탄소 재료를 사용함으로써, 다양한 형태로(접합이나 접착제를 사용하는, 등), 내부 저항값의 저감 효과가 얻어지는 것도 나타내었다.

[0335]

본 출원은, 2014년 8월 25일에 출원된 일본 특허 출원번호 제2014-170622호 및 2014년 8월 25일에 출원된 일본 특허 출원번호 제2014-170626호에 기초하고 있으며, 그 개시 내용은, 참조로써 전체적으로 포함되어 있다.

부호의 설명

[0336]

100, 200, 100': 적층형 전지(적층형 리튬 이온 이차 전지)

80: 라미네이트 필름(전지 외장체)

50, 150, 50': 발진 요소

10, 110: 단전지층

1: 정극 집전체

2: 정극 활물질층

3: 전해질층

4: 부극 활물질층

5: 부극 집전체

6, 16: 시일부

7: 집전체

7a: 최외층 정극 집전체

7b: 최외층 부극 집전체

20a, 20b, 20c: 저항 저감층

25: 쌍극형 전극

30: 정극 집전판

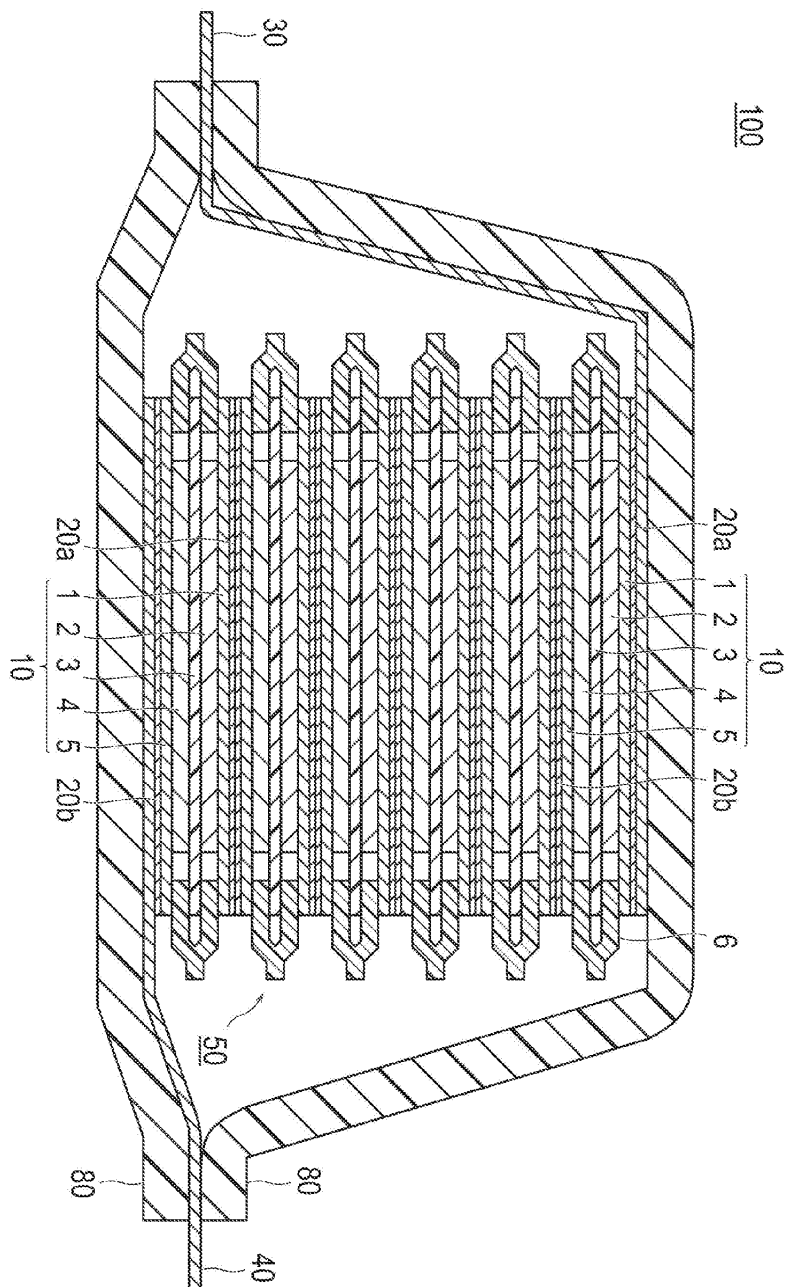
40: 부극 집전판

58: 정극 탭

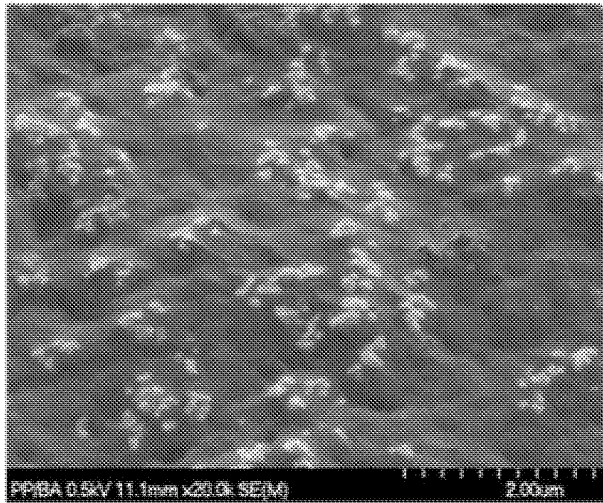
59: 부극 탭

도면

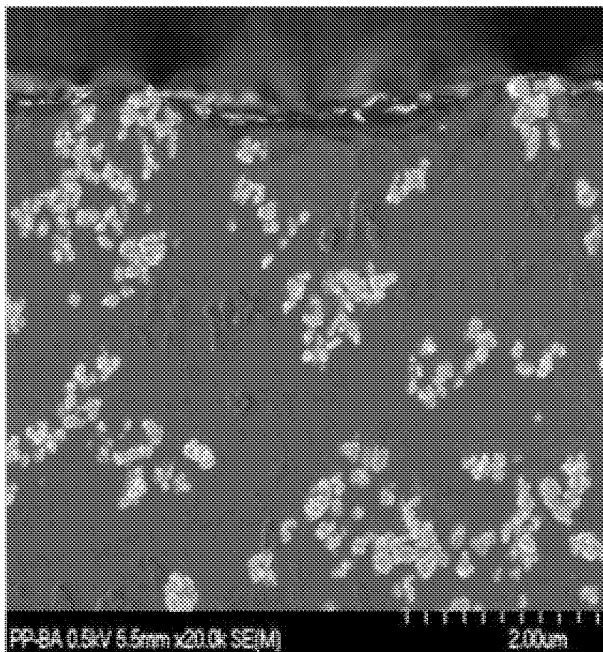
도면1



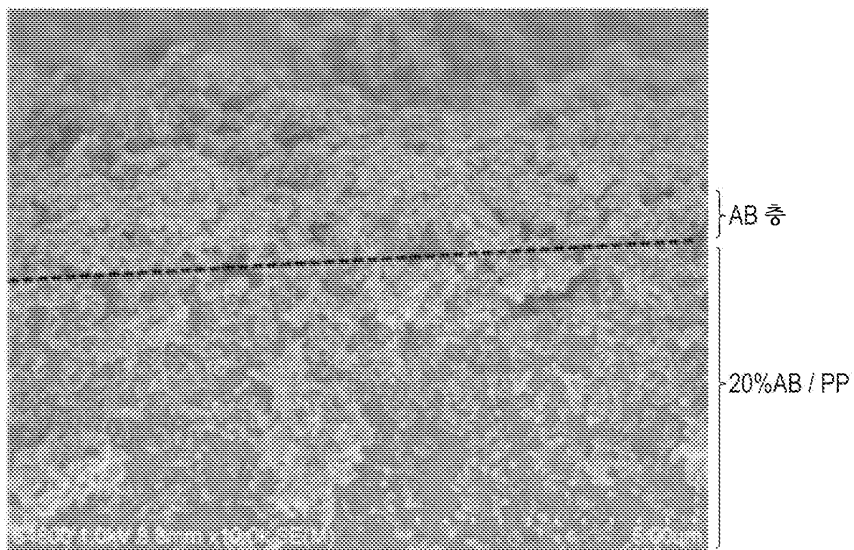
도면4



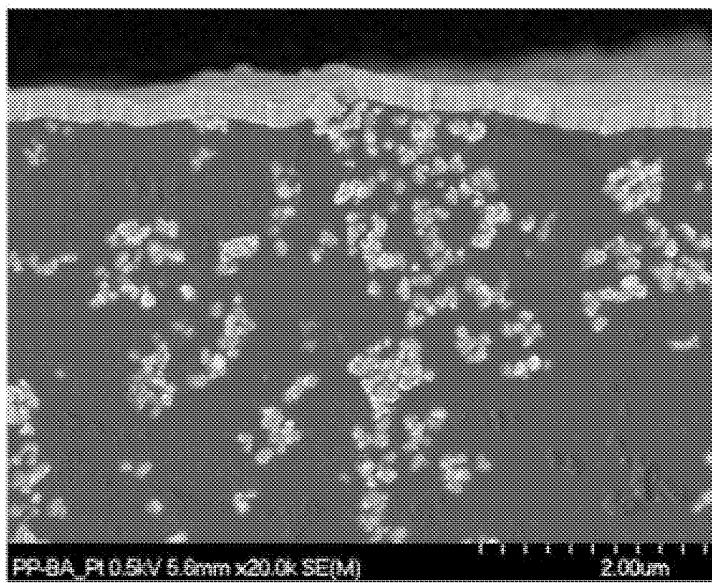
도면5



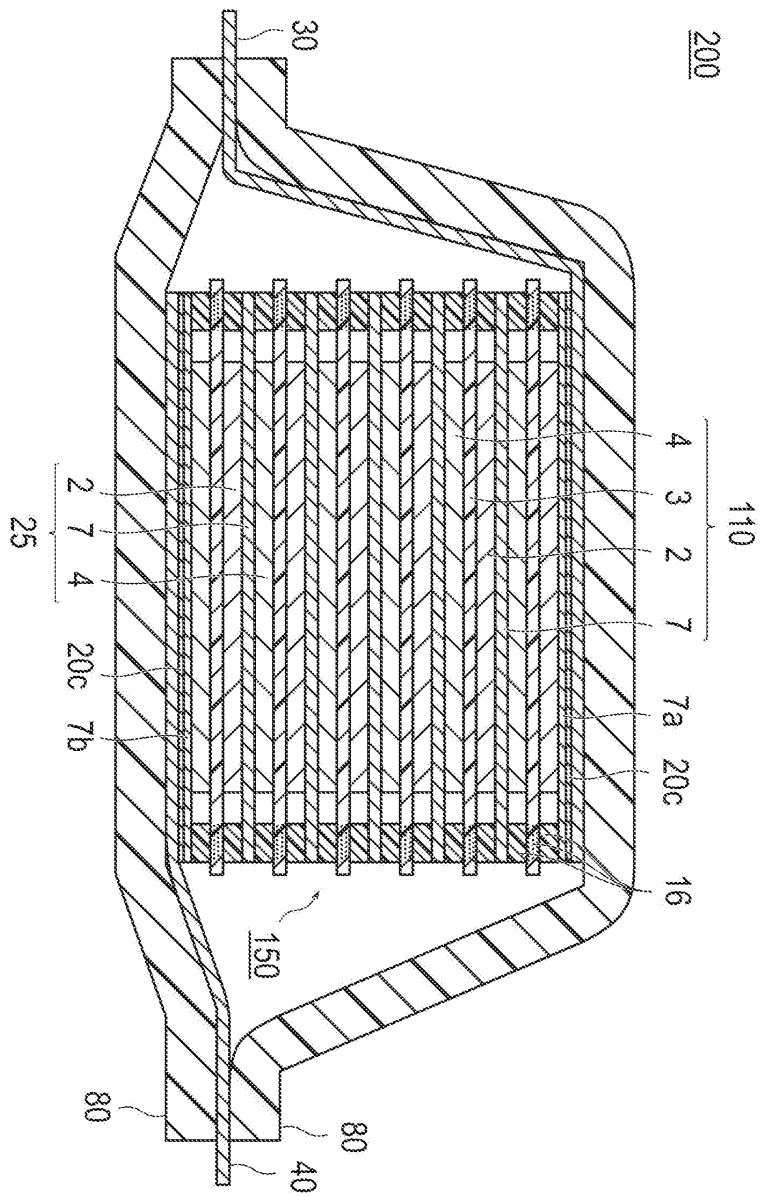
도면6



도면7



도면8



도면9

100(200)

