



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0114902
(43) 공개일자 2019년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 10/0566 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0037115
(22) 출원일자 2019년03월29일
심사청구일자 2019년03월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-067961 2018년03월30일 일본(JP)

(71) 출원인
도요타 지도샤 (주)
일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지
(72) 발명자
오야마 유타카
일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지, 도요
타 지도샤 (주) 내
요코야마 유지
일본국 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006,
파나소닉 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인(유)화우

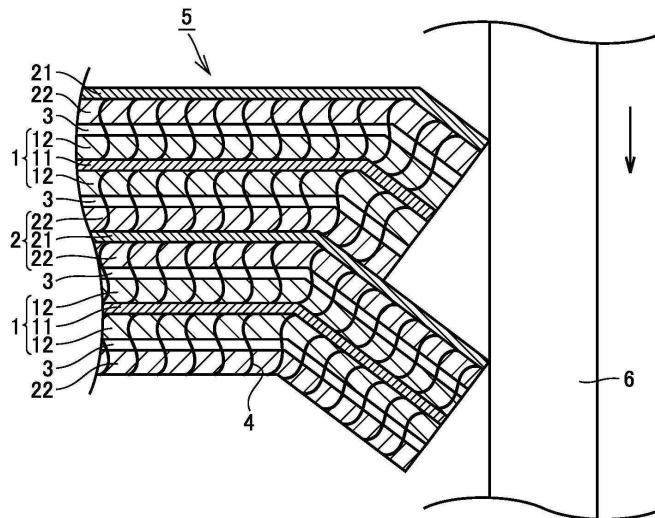
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 비수 전해질 이차전지, 및, 비수 전해질 이차전지의 제조 방법

(57) 요약

비수 전해질 이차전지는 전극군과 전해액을 구비한다. 전극군은, 정극 집전체 및 정극 합재층을 포함하는 정극과, 부극 집전체 및 부극 합재층을 포함하는 부극과, 세퍼레이터를 포함한다. 전극군이 셀룰로오스 나노 파이버를 포함한다. 정극 집전체와 정극 합재층의 사이의 박리강도, 및, 부극 집전체와 부극 합재층의 사이의 박리강도 중 적어도 어느 것이, 세퍼레이터와 정극 합재층의 사이의 박리강도, 및, 세퍼레이터와 부극 합재층의 사이의 박리강도의 양방보다 작다. 상기 2개의 박리강도 중, 큰 쪽의 값이 작은 쪽의 값의 1.5배 이상이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/058 (2019.01)

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 2300/0045 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전극군과 전해액을 구비하는 비수 전해질 이차전지로서,

상기 전극군은, 정극 집전체 및 상기 정극 집전체의 표면에 마련된 정극 합재층을 포함하는 정극과, 부극 집전체 및 부극 합재층을 포함하는 부극과, 상기 정극과 상기 부극 사이에 개재하는 세퍼레이터를 포함하며,

상기 전극군이 셀룰로오스 나노 파이버를 포함하고,

상기 정극 집전체와 상기 정극 합재층의 사이의 박리강도, 및, 상기 부극 집전체와 상기 부극 합재층의 사이의 박리강도 중 적어도 어느 것이, 상기 세퍼레이터와 상기 정극 합재층의 사이의 박리강도, 및, 상기 세퍼레이터와 상기 부극 합재층의 사이의 박리강도의 양방보다 작고,

상기 정극 집전체와 상기 정극 합재층의 사이의 박리강도, 및, 상기 부극 집전체와 상기 부극 합재층의 사이의 박리강도 중, 큰 쪽의 값이 작은 쪽의 값의 1.5배 이상인, 비수 전해질 이차전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

추가로 이온 액체를 포함하는, 비수 전해질 이차전지.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 전극군 중의 상기 셀룰로오스 나노 파이버의 함유율은, 상기 전극군 중의 공공의 총 체적에 대하여 10 체적% 이상 30 체적% 이하인, 비수 전해질 이차전지.

청구항 4

제 1 항에 기재된 비수 전해질 이차전지의 제조 방법으로서,

상기 전극군을 케이스에 수납하는 공정과,

이온 액체와, 상기 이온 액체에 용해된 상기 셀룰로오스 나노 파이버를 포함하는 셀룰로오스 나노 파이버 용액을, 상기 전극군에 함침시키는 공정과,

상기 전해액을 상기 케이스 내에 주입하는 공정을 이 순서로 포함하고,

상기 셀룰로오스 나노 파이버 용액에 있어서의 상기 셀룰로오스 나노 파이버의 함유율은, 상기 이온 액체의 양에 대하여 4 질량% 이상인, 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노 파이버 용액에 있어서의 상기 셀룰로오스 나노 파이버의 함유율은, 상기 이온 액체의 양에 대하여 20 질량% 미만인, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 개시는 비수 전해질 이차전지 및 비수 전해질 이차전지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

[0002] 일본 공개특허 특개2017-130451호 공보에는, 비수 전해질 이차전지에 있어서, 전극 합체의 바인더로서 셀룰로오스 나노 파이버를 이용함으로써, 전극 활물질의 입자 사이를 강고하게 밀착할 수 있고, 또한 전극 활물질을 집전체에 강고하게 밀착할 수 있다고 기재되어 있다.

발명의 내용

[0003] 일본 공개특허 특개2017-130451호 공보에 개시되는 비수 전해질 이차전지에서는, 도 2에 나타난 바와 같이, 못(6)이 검정 화살표의 방향으로 관통되고, 전극(정극(1) 및 부극(2)) 및 세퍼레이터(3)를 뚫고나갈 때에, 주로 전극과 세퍼레이터(3) 사이에서 박리가 생기는 경우가 있다(도 2에서는, 주로 부극(2)과 세퍼레이터(3) 사이에서 박리가 생기고 있다). 이 경우, 도 2에 나타난 바와 같이, 정극(1)(정극 집전체(11))과 부극(2)(부극 집전체(21))의 양방(兩方)이 못(6)에 접촉할 가능성이 높기 때문에, 그에 의해 단락 전류(흰색 화살표)가 발생하고, 발열에 이르는 것이 예상된다.

[0004] 본 개시의 목적은, 못 관통시에 있어서의 단락 전류의 발생을 억제할 수 있는 비수 전해질 이차전지를 제공하는 것이다.

[0005] 이하에, 본 개시의 기술적 구성 및 작용 효과가 설명된다. 단, 본 개시의 작용 메커니즘은 추정을 포함하고 있다. 작용 메커니즘의 정부(正否)에 의해 특허청구 범위가 한정되어서는 안된다.

[0006] [1] 비수 전해질 이차전지는 전극군과 전해액을 구비한다.

[0007] 전극군은, 정극 집전체 및 정극 집전체의 표면에 마련된 정극 합재층을 포함하는 정극과, 부극 집전체 및 부극 합재층을 포함하는 부극과, 정극과 부극 사이에 개재하는 세퍼레이터를 포함한다.

[0008] 전극군이 셀룰로오스 나노 파이버를 포함한다.

[0009] 정극 집전체와 정극 합재층의 사이의 박리강도, 및, 부극 집전체와 부극 합재층의 사이의 박리강도 중 적어도 어느 것이, 세퍼레이터와 정극 합재층의 사이의 박리강도, 및, 세퍼레이터와 부극 합재층의 사이의 박리강도의 양방보다 작다.

[0010] 정극 집전체와 정극 합재층의 사이의 박리강도, 및, 부극 집전체와 부극 합재층의 사이의 박리강도 중, 큰 쪽의 값이 작은 쪽의 값의 1.5배 이상이다.

[0011] 도 1은 본 개시의 작용 메커니즘을 설명하기 위한 전극군의 단면 개념도이다. 또한, 도 1은 전극군(5)의 일부의 두께 방향의 단면의 개념도이며, 본 개시의 비수 전해질 이차전지(이하, 「전지」라고 간략하게 기재되는 경우가 있음)에 못(6)이 검정 화살표의 방향으로 관통되고, 전극(정극(1) 및 부극(2)) 및 세퍼레이터(3)를 뚫고나간 상태를 나타내고 있다.

[0012] 도 1을 참조하여, 상기 [1]에 기재된 비수 전해질 이차전지에서는, 셀룰로오스 나노 파이버(4)가 다공질인 전극 합재층(정극 합재층(12), 부극 합재층(22)) 및 세퍼레이터(3)의 세공(細孔)의 내벽에 결합함으로써, 전극 합재층과 세퍼레이터(3)의 사이(정극 합재층(12)과 세퍼레이터(3)의 사이, 및, 부극 합재층(22)과 세퍼레이터(3)의 사이)의 접합 강도가 높여져 있다. 또한, 도 1은 개념도이며, 도 1에 그려진 셀룰로오스 나노 파이버(4)는, 그 사이즈보다 짧은 복수의 셀룰로오스 나노 파이버끼리가 이어져 있는 상태를 모식적으로 나타내고 있다. 따라서, 도 1에 그려진 셀룰로오스 나노 파이버(4)의 사이즈는, 실제의 셀룰로오스 나노 파이버의 섬유 직경 및 섬유 길이와는 관계가 없다.

[0013] 한편, 표면이 평활하고 치밀한(구멍이 없는) 전극 집전체(정극 집전체(11), 부극 집전체(21))에 대해서는, 셀룰로오스 나노 파이버에 의한 접합 강도의 향상 효과가 작기 때문에, 전극 집전체와 전극 합재층의 사이(정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이, 및, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이)의 접합 강도는 높여지지 않고, 전극 합재층과 세퍼레이터(3)의 사이의 접합 강도보다 작아진다. 이 때문에, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이, 및, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이 중 어느 것이, 전극군(5)에 있어서 가장 접합 강도(박리강도)가 작은 계면으로 된다. 따라서, 전극군(5)에 못(6)이 관통되었을 때에, 가장 박리강도가 작은 계면(도 1에서는, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22) 사이)에만 박리가 생길 가능성이 높다. 이 경우, 도 1에 나타난 바와 같이, 반드시 정극(1)이 부극(2) 사이에 끼워진 상태가 될 가능성이 높기 때문에, 못(6)과 접촉하는 것이 부극(2)만으로 될 가능성이 높고, 정극(1)과 부극(2)의 양방이 못(6)에 접촉하는 것에 의한 단락 전류의 발생이 억제된다. 이와 같이, 전극군(5)에 있어서의 못(6)과의 접촉 개소가 제어됨으로써, 못 관통시의 단락 전류의 발생을 억제할 수 있다.

- [0014] 단, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이의 접합 강도와, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이의 접합 강도와와 차가 동등 정도인 경우, 전극군(5)에 못(6)이 관통되었을 때에, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이, 및, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22) 사이의 양방에서 박리가 생길 가능성이 높아진다. 이 경우는, 정극(1)과 부극(2)의 양방이 못(6)에 접촉할 가능성이 높아져, 단락 전류가 발생하기 쉬워진다.
- [0015] 이 때문에, 상기 [1] 에 기재된 비수 전해질 이차전지에서는, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이의 박리강도, 및, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이의 박리강도 중, 큰 쪽의 값이 작은 쪽의 값의 1.5배 이상이도록 하여, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이의 접합 강도와, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이의 접합 강도에, 소정 이상의 차를 마련하고 있다. 이에 의해, 전극군(5)에 못(6)이 관통되었을 때에, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이, 및, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22) 사이 중, 어느 일방(一方)에서만 박리가 생길 가능성이 높아진다. 따라서, 도 1에 나타난 바와 같이, 못(6)과 접촉하는 것이 정극(1) 또는 부극(2)의 어느 일방만으로 될 가능성이 높아져, 정극(1)과 부극(2)의 양방이 못(6)에 접촉하는 것에 의한 단락 전류의 발생이 억제된다.
- [0016] 이상의 점 때문에, 본 개시의 비수 전해질 이차전지에 있어서는, 못 관통시의 단락의 발생이 억제된다.
- [0017] [2] 상기 [1] 에 기재된 비수 전해질 이차전지는, 이온 액체를 포함하고 있어도 된다.
- [0018] 셀룰로오스 나노 파이버가 용해된 이온 액체(셀룰로오스 나노 파이버 용액)를, 전극군에 함침시키는 공정을 거침으로써, 정극 합재층과 세퍼레이터(3)의 사이의 접합 강도를 높일 수 있고, 이 경우에 비수 전해질 이차전지 중에 이온 액체가 잔존하게 되기 때문이다.
- [0019] [3] 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 비수 전해질 이차전지에 있어서, 셀룰로오스 나노 파이버의 함유율은, 전극군 중의 공공(空孔)의 총 체적에 대하여 10 체적% 이상 30 체적% 이하인 것이 바람직하다.
- [0020] 셀룰로오스 나노 파이버의 함유량이 너무 적은 경우는, 못 관통시의 단락 억제 효과가 얻어지지 않고, 셀룰로오스 나노 파이버의 함유량이 너무 많은 경우는, Li 이온의 이동을 방해하여, 전지 저항이 증가할 우려가 있다.
- [0021] [4] 상기 [1] 에 기재된 비수 전해질 이차전지의 제조 방법.
- [0022] 당해 제조 방법은,
- [0023] 전극군을 케이스에 수납하는 공정과,
- [0024] 이온 액체와, 이온 액체에 용해된 셀룰로오스 나노 파이버를 포함하는 셀룰로오스 나노 파이버 용액을, 전극군에 함침시키는 공정과,
- [0025] 전해액을 케이스 내에 주입하는 공정을 이 순서로 포함한다.
- [0026] 셀룰로오스 나노 파이버 용액에 있어서의 셀룰로오스 나노 파이버의 함유율은, 이온 액체의 양에 대하여 4 질량% 이상이다.
- [0027] 상기 [4] 에 기재된 비수 전해질 이차전지의 제조 방법에 의하면, 셀룰로오스 나노 파이버 용액을 전극군(5)에 함침시킨 후에, 전해액을 케이스 내에 주입함으로써, 전해액이 빈(貧) 용매로서 기능하고, 셀룰로오스 나노 파이버가 석출된다. 이에 의해, 도 1에 나타난 바와 같이, 셀룰로오스 나노 파이버(4)가 다공질인 정극 합재층(정극 합재층(12), 부극 합재층(22)) 및 세퍼레이터(3)의 세공의 내벽에 결합함으로써, 정극 합재층과 세퍼레이터(3)의 사이의 접합 강도를 높일 수 있다.
- [0028] 또한, 셀룰로오스 나노 파이버의 함유량이 너무 적은 경우는, 못 관통시의 단락 억제 효과가 얻어지지 않기 때문에, 셀룰로오스 나노 파이버 용액에 있어서의 셀룰로오스 나노 파이버의 함유율은, 이온 액체의 양에 대하여 4 질량% 이상으로 되어 있다.
- [0029] [5] 상기 [4] 에 기재된 제조 방법에 있어서, 셀룰로오스 나노 파이버 용액에 있어서의 셀룰로오스 나노 파이버의 함유율은, 이온 액체의 양에 대하여 20 질량% 미만인 것이 바람직하다.
- [0030] 셀룰로오스 나노 파이버의 함유량이 너무 많은 경우는, Li 이온의 이동을 방해하여, 전지 저항이 증가할 우려가 있다.
- [0031] 이 발명의 상기 및 그 외의 목적, 특징, 국면 및 이점은, 첨부 도면과 관련하여 이해되는 이 발명에 관한 다음의 상세한 설명으로부터 명백하게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 개시의 작용 메커니즘을 설명하기 위한 전극군의 단면 개념도이다.
- 도 2는 종래의 비수 전해질 이차전지의 과제를 설명하기 위한 전극군의 단면 개념도이다.
- 도 3은 실시 형태의 비수 전해질 이차전지의 구성의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 4는 실시 형태의 전극군의 구성의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 5는 실시 형태의 정극의 구성의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 6은 실시 형태의 부극의 구성의 일례를 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하에, 본 개시의 실시 형태(본 명세서에서는 「본 실시 형태」라고 기재됨)가 설명된다. 단, 이하의 설명은 특허청구 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [0034] < 비수 전해질 이차전지 >
- [0035] 본 실시 형태의 비수 전해질 이차전지는 전극군과 전해액을 구비한다.
- [0036] 전극군은, 정극 집전체 및 정극 집전체의 표면에 마련된 정극 합재층을 포함하는 정극과, 부극 집전체 및 부극 합재층을 포함하는 부극과, 정극과 부극 사이에 개재하는 세퍼레이터를 포함한다.
- [0037] 전극군이 셀룰로오스 나노 파이버를 포함한다.
- [0038] 정극 집전체와 정극 합재층의 사이의 박리강도, 및, 부극 집전체와 부극 합재층의 사이의 박리강도 중 적어도 어느 것이, 세퍼레이터와 정극 합재층의 사이의 박리강도, 및, 세퍼레이터와 부극 합재층의 사이의 박리강도의 양방보다 작다.
- [0039] 정극 집전체와 정극 합재층의 사이의 박리강도, 및, 부극 집전체와 부극 합재층의 사이의 박리강도 중, 큰 쪽의 값이 작은 쪽의 값의 1.5배 이상이다.
- [0040] 이하에, 본 실시 형태의 비수 전해질 이차전지의 일례로서 리튬 이온 이차전지가 설명된다. 단, 본 실시 형태의 비수 전해질 이차전지는, 리튬 이온 이차전지에 한정되어서는 안된다. 본 실시 형태의 비수 전해질 이차전지는, 예를 들면, 나트륨 이온 이차전지, 리튬 금속 이차전지 등이어도 된다.
- [0041] 도 3은 본 실시 형태의 비수 전해질 이차전지의 구성의 일례를 나타내는 개략도이다.
- [0042] 전지(1000)의 외형은 각형(角形)이다. 즉, 전지(1000)는 각형 전지이다. 단, 본 실시 형태의 전지는 각형 전지에 한정되어서는 안된다. 본 실시 형태의 전지는 예를 들면, 원통형 전지여도 된다. 도 3에서는 도시되어 있지 않지만, 전지(1000)는 정극, 부극, 세퍼레이터 및 전해액을 적어도 포함한다.
- [0043] 《 케이스 》
- [0044] 전지(1000)는 케이스(1001)를 포함한다. 케이스(1001)는 밀폐되어 있다. 케이스(1001)는 예를 들면, 알루미늄(Al) 합금 등에 의해 구성될 수 있다. 단, 케이스(1001)가 밀폐될 수 있는 한, 케이스는 예를 들면, Al 라미네이트 필름제의 파우치 등이어도 된다. 즉, 본 실시 형태의 전지는 라미네이트형 전지여도 된다.
- [0045] 케이스(1001)는 용기(1002) 및 덮개(1003)를 포함한다. 덮개(1003)는 예를 들면, 레이저 용접에 의해 용기(1002)와 접합되어 있다. 덮개(1003)에는 정극 단자(901) 및 부극 단자(902)가 마련되어 있다. 덮개(1003)에는 주액구, 가스 배출 밸브, 전류 차단 기구(모두 도시 생략) 등이 더 마련되어 있어도 된다.
- [0046] 《 전극군 》
- [0047] 도 4는 본 실시 형태의 전극군의 구성의 일례를 나타내는 개략도이다.
- [0048] 전극군(5)은 권회형이다. 즉, 전극군(5)은 정극(1), 세퍼레이터(3), 부극(2) 및 세퍼레이터(3)가 이 순서로 적층되고, 또한 이들이 소용돌이 형상으로 권회됨으로써 형성되어 있다. 단, 본 실시 형태의 전극군은 권회형에 한정되어서는 안된다. 본 실시 형태의 전극군은 적층(스택)형이어도 된다. 적층형의 전극군은 예를 들면, 정극(1) 및 부극(2)의 사이에 세퍼레이터(3)가 끼워지면서, 정극(1) 및 부극(2)이 번갈아 적층됨으로써 형성될 수

있다.

- [0049] 본 실시 형태에 있어서, 전극군(5)은 셀룰로오스 나노 파이버(이하, 「CNF」라고 간략하게 기재하는 경우가 있다.)를 포함한다. 즉, 전극군을 구성하는 정극 합재층(12), 부극 합재층(22) 및 세퍼레이터(3) 중 적어도 하나가 CNF를 포함한다. 전극군(5)이 CNF를 포함함으로써, 세퍼레이터(3)와 전극 합재층의 사이의 접합 강도(박리 강도)가 높아진다.
- [0050] 《 정극 》
- [0051] 도 5는 본 실시 형태의 정극의 구성의 일례를 나타내는 개략도이다.
- [0052] 전지(1000)는 정극(1)을 적어도 포함한다. 정극(1)은 띠 형상의 시트일 수 있다. 정극(1)은 정극 합재층(12) 및 정극 집전체(11)를 포함한다.
- [0053] (정극 집전체)
- [0054] 정극 집전체(11)는, 도전성을 갖는 전극 기재(基材)이다. 정극 집전체(11)는 예를 들면, 9 μm 이상 17 μm 이하의 두께를 가져도 된다. 정극 집전체(11)는 예를 들면, 순 Al 박, Al 합금 박 등이어도 된다.
- [0055] (정극 합재층)
- [0056] 정극 합재층(12)은 정극 집전체(11)의 표면에 형성되어 있다. 정극 합재층(12)은 예를 들면, 100 μm 이상 200 μm 이하의 두께를 가져도 된다. 정극 합재층(12)은 정극 활물질을 적어도 포함한다. 정극 합재층(12)은 예를 들면, 80 질량% 이상 98 질량% 이하의 정극 활물질, 1 질량% 이상 8 질량% 이하의 도전재, 0.5 질량% 이상 8 질량% 이하의 바인더, 및, 0.5 질량% 이상 4 질량% 이하의 CNF를 포함해도 된다.
- [0057] 정극 활물질은 특별히 한정되어서는 안된다. 정극 활물질은 예를 들면, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$, LiFePO_4 등이어도 된다. 1종의 정극 활물질이 단독으로 사용되어도 된다. 2종 이상의 정극 활물질이 조합되어 사용되어도 된다.
- [0058] 정극 활물질은 예를 들면, 1 μm 이상 30 μm 이하의 D50을 가져도 된다. 또한, 본 명세서에 있어서 「D50」이란, 레이저 회절 산란법에 의해서 얻어지는 체적 기준의 입자 직경 분포에 있어서 미립측으로부터의 적산 입자 체적이 전체 입자 체적의 50%가 되는 입자 직경을 나타낸다.
- [0059] 도전재 및 바인더는 특별히 한정되어서는 안된다. 도전재는 예를 들면, 아세틸렌 블랙(AB), 펄니스 블랙, 기상 성장 탄소 섬유(VGCF), 흑연 등이어도 된다. 바인더는 예를 들면, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 스티렌부타디엔고무(SBR), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등이어도 된다.
- [0060] (셀룰로오스 나노 파이버)
- [0061] 셀룰로오스 나노 파이버(CNF)는 셀룰로오스로 이루어진다.
- [0062] CNF의 섬유 직경은 1~1000 nm이며, 바람직하게는 1~100 nm이다. 세퍼레이터 및 전극 합재층의 세공의 직경은 10~1000 nm 정도이기 때문에, CNF의 섬유 길이가 그보다 작은 경우에, 세퍼레이터와 전극 합재층의 사이의 접합 강도를 높이는 효과가 충분히 발휘된다고 생각되기 때문이다. 또한, 섬유 직경이 nm 오더인 CNF 대신에, 섬유 직경이 μm 오더인 셀룰로오스 섬유를 이용한 경우는, 셀룰로오스 섬유가 전극 합재층 및 세퍼레이터(3)의 세공 내에 들어가지 않기 때문에, 전극 합재층과 세퍼레이터(3)의 접합 강도를 높이는 효과가 얻어지기 어렵다.
- [0063] CNF의 섬유 길이는, 특별히 한정되지 않고, CNF의 섬유 길이가 짧은 경우이더라도 CNF끼리가 이어져 길어지면, 세퍼레이터와 전극 합재층의 사이의 접합 강도를 높이는 효과는 발휘되기 때문에, 특별히 섬유 길이의 하한은 한정되지 않는다. 또한, CNF의 제법 상, 섬유 길이가 너무 긴 것은 제조할 수 없기 때문에, 섬유 길이는 예를 들면, 100 μm 이하이다.
- [0064] 본 실시 형태의 전지에 있어서, 셀룰로오스 나노 파이버의 함유율은, 전극군 중의 공공의 총 체적에 대하여 10 체적% 이상 30 체적% 이하인 것이 바람직하다. CNF의 함유량이 너무 적은 경우는, 못 관통시의 단락 억제 효과가 얻어지지 않고, CNF의 함유량이 너무 많은 경우는, Li 이온의 이동을 방해하여, 전지 저항이 증가할 우려가 있다.
- [0065] 또한, 전지에 있어서의 전극군(5) 중의 공공의 총 체적은, 전지로부터 추출된 전극군에 대하여, 공공 내의 액체(전해액, 이온 액체 등)를 원심분리에 의해서 제거한 후, (i) 분리한 전해액의 체적을 측정하거나, 또는, (ii)

전극군의 구성 재료를 화학 분석에 의해 특정하고, 그 비중과 전극군의 체적으로부터 계산함으로써, 측정 가능하다. 또, 전극군(5) 중의 CNF의 함유량은, 전지로부터 추출된 전극군에 대하여, 전극군의 구성 재료를 화학 분석에 의해 특정하고, 그 비중과 전극군의 체적으로부터 계산함으로써, 측정 가능하다.

[0066] 《 부극 》

[0067] 도 6은 본 실시 형태의 부극의 구성의 일례를 나타내는 개략도이다. 전지(1000)는 부극(2)을 적어도 포함한다. 부극(2)은 띠 형상의 시트일 수 있다. 부극(2)은 부극 집전체(21) 및 부극 합재층(22)을 포함한다.

[0068] (부극 합재층)

[0069] 부극 합재층(22)은 부극 집전체(21)의 표면에 형성되어 있다. 부극 합재층(22)은 부극 집전체(21)의 표리 양면에 형성되어 있어도 된다. 부극 합재층(22)은 예를 들면, 80 μm 이상 250 μm 이하의 두께를 가져도 된다. 부극 합재층(22)은 부극 활물질을 적어도 포함한다. 부극 합재층(22)은 예를 들면, 90 질량% 이상 99질량% 이하의 부극 활물질, 0.5 질량% 이상 6 질량% 이하의 바인더, 및, 0.5 질량% 이상 4 질량% 이하의 CNF를 포함해도 된다.

[0070] 부극 활물질은, 전하 담체(본 실시 형태에서는 리튬 이온)를 전기 화학적으로 흡장하고, 방출한다. 부극 활물질은 특별히 한정되어서는 안된다. 부극 활물질은 예를 들면, 인조 흑연, 천연 흑연, 소프트 카본, 하드 카본, 규소, 산화규소, 규소기 합금, 주석, 산화 주석, 주석기 합금 등이어도 된다. 1종의 부극 활물질이 단독으로 사용되어도 된다. 2종 이상의 부극 활물질이 조합되어 사용되어도 된다. 바인더도 특별히 한정되어서는 안된다. 바인더는 예를 들면, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 및 스티렌부타디엔고무(SBR) 등이어도 된다. 부극 활물질은 예를 들면, 1 μm 이상 30 μm 이하의 D50을 가져도 된다.

[0071] (부극 집전체)

[0072] 부극 집전체(21)는, 도전성을 갖는 전극 기재이다. 부극 집전체(21)는 예를 들면, 5 μm 이상 50 μm 이하의 두께를 가져도 되고, 7 μm 이상 12 μm 이하의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 부극 집전체(21)는 예를 들면, 순 구리(Cu) 박, Cu 합금 박 등이어도 된다.

[0073] 《 세퍼레이터 》

[0074] 도 4는 본 실시 형태의 전극군(5)의 구성의 일례를 나타내는 개략도이다. 도 4에 나타내는 바와 같이, 전지(1000)는 세퍼레이터(3)를 포함할 수 있다. 세퍼레이터(3)는 정극(1) 및 부극(2)의 사이에 배치되어 있다.

[0075] 세퍼레이터(3)는, 전기절연성의 다공질막(다공질 필름)이며, 전체의 형상은 띠 형상이다. 세퍼레이터(3)는 정극(1) 및 부극(2)을 전기적으로 절연하고 있다. 세퍼레이터(3)는 예를 들면, PE제, PP제 등의 다공질 필름이어도 된다.

[0076] 세퍼레이터(3)는 CNF를 포함하고 있어도 된다. 세퍼레이터(3)는 예를 들면, 0.5 질량% 이상 5 질량% 이하의 CNF를 포함하고 있어도 된다.

[0077] 세퍼레이터(3)는 예를 들면, 단층 구조를 가져도 된다. 세퍼레이터(3)는 예를 들면, PE제 또는 PP제의 다공질 필름만으로 구성되어 있어도 된다. 세퍼레이터(3)는 예를 들면, 다층 구조를 가져도 된다. 예를 들면, PP제의 다공질 필름, PE제의 다공질 필름 및 PP제의 다공질 필름이 이 순서로 적층됨으로써 형성되어 있어도 된다. 세퍼레이터(3)는, 그 표면에 내열층을 포함해도 된다. 내열층은 내열 재료를 포함하는 층이다. 내열 재료는 예를 들면, 알루미늄, 폴리이미드 등이어도 된다.

[0078] 세퍼레이터(3)는 예를 들면, 5 μm 이상 30 μm 이하의 두께를 가져도 되고, 10 μm 이상 30 μm 이하의 두께를 갖는 것이 바람직하다.

[0079] 《 전해액 》

[0080] 전지(1000)는 전해액을 포함할 수 있다. 전해액은 리튬(Li)염 및 용매를 적어도 포함한다. 전해액은 예를 들면, 0.5 mol/L 이상 2 mol/L 이하의 Li염을 포함해도 된다. Li염은 지지 전해질이다. Li염은 용매에 용해되어 있다. Li염은 예를 들면, LiPF_6 , LiFSI , LiBF_4 , $\text{Li}[\text{N}(\text{FSO}_2)_2]$, $\text{Li}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ 등이어도 된다. 1종의 Li염이 단독으로 사용되어도 된다. 2종 이상의 Li염이 조합되어 사용되어도 된다.

[0081] 용매는 비프로톤성이다. 즉, 본 실시 형태의 전해액은 비수 전해질이다. 용매는 예를 들면, 환상 카보네이트 및 선상 카보네이트의 혼합물이어도 된다. 혼합비는 예를 들면, 「환상 카보네이트:선상 카보네이트=1:9~

5:5(체적비)」여도 된다.

[0082] 환상 카보네이트는 예를 들면, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 등이어도 된다. 1종의 환상 카보네이트가 단독으로 사용되어도 된다. 2종 이상의 환상 카보네이트가 조합되어 사용되어도 된다.

[0083] 쇠상 카보네이트는 예를 들면, 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디에틸카보네이트(DEC) 등이어도 된다. 1종의 쇠상 카보네이트가 단독으로 사용되어도 된다. 2종 이상의 쇠상 카보네이트가 조합되어 사용되어도 된다.

[0084] 용매는 예를 들면, 락톤, 환상 에테르, 쇠상 에테르, 카르본산 에스테르 등을 포함해도 된다. 락톤은 예를 들면, γ -부티로락톤(GBL), δ -발레로락톤 등이어도 된다. 환상 에테르는 예를 들면, 테트라히드로푸란(THF), 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산 등이어도 된다. 쇠상 에테르는 1,2-디메톡시에탄(DME) 등이어도 된다. 카르본산 에스테르는 예를 들면, 메틸포르메이트(MF), 메틸아세테이트(MA), 메틸프로피오네이트(MP) 등이어도 된다.

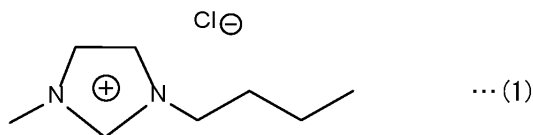
[0085] 전해액은, Li염 및 용매에 추가하여, 각종의 기능성 첨가제를 더 포함해도 된다. 전해액은 예를 들면, 1 질량% 이상 5 질량% 이하의 기능성 첨가제를 포함해도 된다. 기능성 첨가제로서는 예를 들면, 가스 발생제(과충전 첨가제), SEI(solid electrolyte interface)막 형성제 등을 들 수 있다. 가스 발생제는 예를 들면, 시클로헥실 벤젠(CHB), 비페닐(BP) 등이어도 된다. SEI막 형성제는 예를 들면, 비닐렌카보네이트(VC), 비닐에틸렌카보네이트(VEC), $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, LiPO_2F_2 , 프로판술통(PS), 에틸렌설파이트(ES) 등이어도 된다.

[0086] (이온 액체)

[0087] 전지(1000)는 이온 액체를 더 포함하고 있어도 된다. 전극 합재층과 세퍼레이터(3)의 사이의 접합 강도를 높이는 방법으로서, 후술하는 바와 같이, CNF가 용해된 이온 액체(셀룰로오스 나노 파이버 용액)를, 전극군(5)에 함침시키는 공정을 거치는 방법을 이용할 수 있고, 이 경우에 전지 중에 이온 액체가 잔존하게 되기 때문이다.

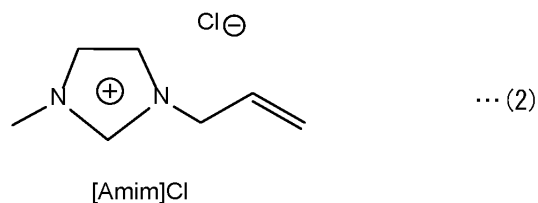
[0088] 이온 액체는, 액체로 존재하는 염(산 유래의 음 이온(아니온)과 염기 유래의 양 이온(카티온)이 이온 결합한 화합물)이다. 이온 액체는, 셀룰로오스를 용해하는 것이 가능한 것이면, 특별히 한정되지 않는다. 셀룰로오스를 용해 가능한 이온 액체로서는, 예를 들면, 하기 식 (1)~(6)으로 나타내어지는 이온 액체를 들 수 있다.

[0089] [화학식 1]



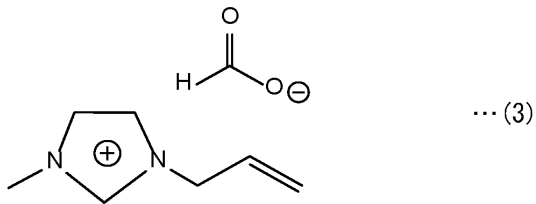
[0090] $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$

[0091] [화학식 2]



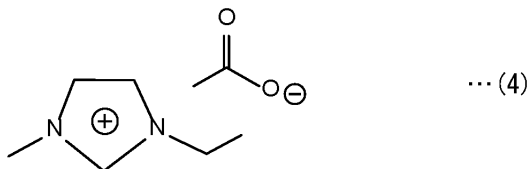
[0092]

[0093] [화학식 3]



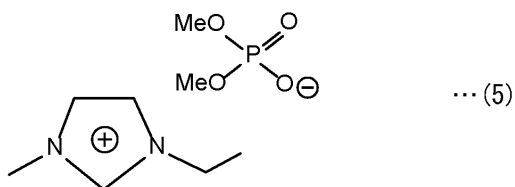
[0094] [Amim][HCO₂]

[0095] [화학식 4]



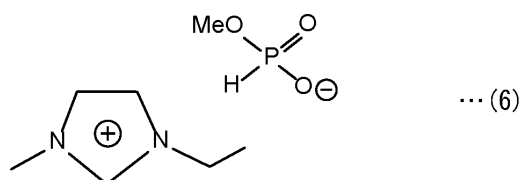
[0096] [C₂mim][MeCO₂]

[0097] [화학식 5]



[0098] [C₂mim][(MeO)₂PO₂]

[0099] [화학식 6]



[0100] [C₂mim][(MeO)(H)PO₂]

[0101] 이온 액체로서, 시판품을 이용해도 되고, 예를 들면, 고에이화학공업주식회사 제의 ILA48-32(셀룰로오스 용해 이온 액체)를 적합하게 이용할 수 있다. 또한, ILA48-32는, 제4급 암모늄 카티온과 카르본산 아니온을 포함하는 이온 액체이다.

[0102] 전지에 사용되는 이온 액체의 양은, 케이스 내에 주입되는 전해액의 양에 대하여 25~75 질량%여도 된다. 또한, 이온 액체에 용해시키는 CNF의 양은, 이온 액체만의 양에 대하여 1~30 질량%여도 된다.

[0103] 또한, CNF 및 이온 액체는 NMR에 의해 동정(同定) 가능하다.

[0104] NMR로서는 H-NMR(예를 들면, 일본전자 제 SpectrometerZ) 등을 이용할 수 있다.

[0105] (박리강도)

[0106] 본 실시 형태에서는, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이의 박리강도, 및, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이의 박리강도 중 적어도 어느 것이, 세퍼레이터(3)와 정극 합재층(12)의 사이의 박리강도, 및, 세퍼레이터(3)와 부극 합재층(22)의 사이의 박리강도의 양방보다 작다. 이에 의해, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이, 및, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이 중 어느 것이, 못(6)이 관통되었을 때에, 전극

군(5)에 있어서 가장 벗겨지기 쉬운 계면으로 된다.

- [0107] 또, 「세퍼레이터(3)와 정극 합재층(12)의 사이의 박리강도, 및, 세퍼레이터(3)와 부극 합재층(22)의 사이의 박리강도 중, 작은 쪽의 값」이, 「정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이의 박리강도, 및, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이의 박리강도 중, 작은 쪽의 값」의 1.5배 이상인 것이 바람직하다. 즉, [세퍼레이터(3)와 전극 합재층의 사이의 박리강도 중 정·부극에서 작은 쪽의 값] / [전극 집전체와 전극 합재층의 사이의 박리강도 중 정·부극에서 작은 쪽의 값] (이하, 「세퍼레이터/집전체 박리강도비」라고 한다.)이, 1.5 이상인 것이 바람직하다. 이 경우, 보다 확실하게, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이, 및, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이 중 어느 것이, 못(6)이 관통되었을 때에, 전극군(5)에 있어서 가장 벗겨지기 쉬운 계면으로 된다.
- [0108] 본 실시 형태에 있어서, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이의 박리강도, 및, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이의 박리강도 중, 큰 쪽의 값이 작은 쪽의 값의 1.5배 이상이다. 즉, [전극 집전체와 전극 합재층의 사이의 박리강도 중 정·부극에서 큰 쪽의 값] / [전극 집전체와 전극 합재층의 사이의 박리강도 중 정·부극에서 작은 쪽의 값] (이하, 「정·부극간 박리강도비」라고 한다.)이, 1.5 이상이다.
- [0109] 이에 의해, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이의 접합 강도와, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이의 접합 강도에, 소정 이상의 차가 마련된다. 이에 의해, 전극군(5)에 못(6)이 관통되었을 때에, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이, 및, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)과의 사이 중, 어느 일방만에서 박리가 생길 가능성이 높아진다. 이에 의해, 정극(1)과 부극(2)의 양방이 못(6)에 접촉하는 것에 의한 단락 전류의 발생이 억제된다.
- [0110] 정·부극간 박리강도비를 1.5 이상으로 하는 방법으로서, 예를 들면, 정극(1)과 부극(2)에서, 전극 합재층 중의 바인더의 배합률에 차이를 두는 방법, 세퍼레이터(3)에 적층하기 전의 전극의 프레스의 강도에 차이를 두는 (전극 합재층의 다공도에 차이를 두는) 방법 등을 들 수 있다.
- [0111] < 비수 전해질 이차전지의 제조 방법 >
- [0112] 상기의 본 실시 형태의 비수 전해질 이차전지의 제조 방법은, 적어도 이하의 전극군 수납 공정과, CNF 용액 함침 공정과, 전해액 주입 공정을 이 순서로 포함한다.
- [0113] (전극군 수납 공정)
- [0114] 본 공정에서는 전극군을 케이스에 수납한다.
- [0115] (CNF 용액 함침 공정)
- [0116] 본 공정에서는, 이온 액체와, 이온 액체에 용해된 셀룰로오스 나노 파이버(CNF)를 포함하는 셀룰로오스 나노 파이버 용액(CNF 용액)을, 전극군(5)에 함침시킨다. 셀룰로오스는, 일반적인 전해액에는 용해되지 않고, 이온 액체에는 용해 가능하다.
- [0117] 여기서, 「셀룰로오스 나노 파이버 용액을, 전극군(5)에 함침시킨다」란, CNF 용액을 정극 합재층(12), 부극 합재층(22) 및 세퍼레이터(3)의 적어도 하나에 함침시키는 것을 의미한다. 세퍼레이터(3)와 전극 합재층의 사이의 접합 강도를 보다 확실하게 높이는 관점에서는, CNF 용액을 정극 합재층(12), 부극 합재층(22) 및 세퍼레이터(3)의 모두에 함침시키는 것이 바람직하다.
- [0118] 본 공정의 구체예로서, 예를 들면, (전해액의 주입 전에,) CNF 용액을 전극군(5)이 수납된 케이스(1001) 내에 주입하고, 소정 시간, 전극군(5)이 CNF 용액에 침지된 상태를 유지함으로써, CNF 용액을, 전극군(5)에 함침시킬 수 있다.
- [0119] 또, 다른 구체예로서, 예를 들면, CNF를 전극군(5)(정극 합재층(12), 부극 합재층(22) 및 세퍼레이터(3)의 적어도 하나)의 재료에 배합하거나, 또는, 정극 합재층(12), 부극 합재층(22) 및 세퍼레이터(3)의 적어도 하나에 도포해 두고, (전해액의 주입 전에,) 이온 액체를 전극군(5)이 수납된 케이스(1001) 내에 주입함으로써, 전극군 내의 CNF가 이온 액체에 용해된다. 그 후, 소정 시간, 전극군(5)이 CNF 용액에 침지된 상태를 유지함으로써, CNF 용액을, 전극군(5)에 함침시킬 수 있다.
- [0120] 이들 태양도 포함시켜, CNF 용액을, 전극군(5)에 함침시킬 수 있는 공정이라면, 본 공정에 포함된다.
- [0121] CNF 용액에 있어서의 CNF의 함유율은, 이온 액체의 양에 대하여 4 질량% 이상이다. CNF의 함유량이 너무 적은

경우는, 못 관통시의 단락 억제 효과가 얻어지지 않기 때문이다.

- [0122] CNF 용액에 있어서의 CNF의 함유율은, 이온 액체의 양에 대하여 20 질량% 미만인 것이 바람직하다. CNF의 함유량이 너무 많은 경우는, Li 이온의 이동을 방해하여, 전지 저항이 증가할 우려가 있다.
- [0123] 전극군(5) 중의 CNF의 함유량의 조정은, CNF 용액의 농도, 세퍼레이터(3) 및 전극 합재층 내로의 CNF의 배합량 등을 조정함으로써, 행하는 것이 가능하다.
- [0124] 또한, 전극군(5) 전체를 CNF에 의해 강화하면, 전극 합재층과 전극 집전체 사이의 접합 강도는 상대적으로 약해진다. CNF는, 전극 집전체 이외의 부재(세퍼레이터(3) 및 전극 합재층)와 같은 다공질체에 대해서는, 부재간의 접합 강도를 높이는 효과를 발휘하지만, 전극 집전체(금속박)의 표면과 같은 평활면에 대해서는, 접합 강도를 높이는 효과를 발휘할 수 없기 때문이다.
- [0125] 또, 세퍼레이터(3)와 전극 합재층과의 접착 강도를 높이는 그 외의 방법으로서, 세퍼레이터(3)를 전극 합재층으로 파고들어가게 하여 앵커 효과를 얻거나, 접착 기능이 높은 접착제를 이용하여 세퍼레이터(3)와 전극 합재층을 접착하는 방법도 생각할 수 있다. 그러나, 그 경우는, 전극 합재층 중의 전극 활물질의 표면을 세퍼레이터(3)나 접착제가 덮어 버리기 때문에, 전지 저항이 증가한다. 이에 비하여, 본 실시 형태에 있어서는, CNF를 이용하여 세퍼레이터(3)와 전극과의 접착 강도를 높임으로써, 공극을 확보하면서 접착 강도를 향상할 수 있기 때문에, 전지 저항의 증가를 억제할 수 있다.
- [0126] (전해액 주입 공정)
- [0127] 본 공정에서는 전해액을 케이스 내에 주입한다.
- [0128] 상기의 CNF 함침 공정에서, CNF 용액을 전극군(5)에 함침시킨 후에, 전해액 주입 공정에서, 전해액을 케이스(1001) 내에 주입함으로써, 전해액이 빈 용매로서 기능하고, CNF가 전극군의 세공 내 등에 석출된다. 이에 의해, 도 1에 나타난 바와 같이, CNF(4)가 다공질인 전극 합재층(정극 합재층(12), 부극 합재층(22)) 및 세퍼레이터(3)의 세공의 내벽에 결합함으로써, 전극 합재층과 세퍼레이터(3)의 사이의 접합 강도가 높아진다.
- [0129] < 용도 등 >
- [0130] 본 실시 형태의 전지(1000)는, 못 관통시에 있어서의 전지 온도 상승이 억제되고 있다고 기대된다. 이러한 특성이 살려지는 용도로서는, 예를 들면, 하이브리드 자동차(HV), 플러그인 하이브리드 자동차(PHV), 전기 자동차(EV) 등의 구동용 전원 등을 들 수 있다. 단, 본 실시 형태의 전지(1000)의 용도는 차량 탑재 용도에 한정되어서는 안된다. 본 실시 형태의 전지(1000)는 모든 용도에 적용 가능하다.
- [0131] [실시예]
- [0132] 이하에, 본 개시의 실시예가 설명된다. 단, 이하의 설명은 특허청구 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [0133] < 비교예 1 >
- [0134] 1. 정극의 제작
- [0135] 이하의 재료가 준비되었다.
- [0136] 정극 활물질: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM)
- [0137] 도전재: AB
- [0138] 바인더: PVDF
- [0139] 용매: NMP
- [0140] 정극 집전체: Al 박(두께: 20 μm)
- [0141] 플래니터리 믹서에 의해, NCM, AB, PVDF 및 NMP가 혼합되었다. 이에 의해 정극 합재 슬러리가 조제되었다. 정극 합재 슬러리의 고형분 조성은, 질량비로 「NCA:AB:PVDF=100:10:3」으로 되었다. 다이 코터에 의해, 정극 합재 슬러리가 정극 집전체(11)의 표면(표리 양면)에 도포되고, 건조됨으로써, 정극 합재층(12)이 형성되었다.
- [0142] 롤 압연기에 의해, 정극 합재층(12) 및 정극 집전체(11)가 압축되었다. 이상으로 정극(1)이 제작되었다. 정극(1)은 70 μm 의 두께를 갖는다. 또한, 정극 합재층(12)은 사방 30 mm의 범위에 형성되었다.

- [0143] 2. 부극의 제작
- [0144] 이하의 재료가 준비되었다.
- [0145] 부극 활물질: 흑연(입경(D50): 20 μm)
- [0146] 증점제: CMC
- [0147] 바인더: SBR
- [0148] 용매: 물
- [0149] 부극 집전체: Cu 박(두께: 10 μm)
- [0150] 플래니터리 믹서에 의해, 흑연, CMC, SBR 및 물이 혼합되었다. 이에 의해 부극 합제 슬러리가 조제되었다. 부극 합제 슬러리의 고형분 조성은, 질량비로 「흑연:CMC:SBR=100:1:1」로 되었다. 다이 코터에 의해, 부극 합제 슬러리가 부극 집전체(21)의 표면(표리 양면)에 도포되고, 건조됨으로써, 부극 합제층(22)이 형성되었다.
- [0151] 롤 압연기에 의해, 부극 합제층(22) 및 부극 집전체(21)가 압축되었다. 이상으로 부극(2)이 제작되었다. 부극(2)은 80 μm 의 두께를 갖는다. 또한, 부극 합제층(22)은 사방 32 mm의 범위에 형성되었다.
- [0152] 3. 세퍼레이터의 준비
- [0153] 세퍼레이터(3)로서, 폴리프로필렌(PP)/폴리에틸렌(PE)/폴리프로필렌(PP)의 3층 구조를 갖는 다공질 필름이 준비되었다.
- [0154] 4. 전지의 조립
- [0155] 정극 집전체(11) 및 부극 집전체(21)의 각각에 집전 리드 선이 접속되었다. 정극(1), 세퍼레이터(3) 및 부극(2)이 이 순서로 적층됨으로써, 1매의 정극(1), 1매의 세퍼레이터(3) 및 1매의 부극(2)으로 이루어지는 전극군(5)이 형성되었다. 전극군(5)이 알루미늄라미네이트 필름제의 주머니(케이스(1001))에 수납되었다.
- [0156] 이하의 조성을 갖는 전해액이 준비되었다.
- [0157] 용매: [EC:DMC:EMC=1:1:1(체적비)]
- [0158] Li염: LiPF₆(1M)
- [0159] 전해액이 케이스(1001) 내에 주입되었다. 케이스(1001)가 밀폐되었다. 이상으로, 비교예 1의 전지가 제조되었다.
- [0160] < 비교예 2 >
- [0161] 물에, 물만의 양에 대하여 5 질량%(wt%)의 CNF를 분산시킴으로써, CNF의 분산액이 조제되었다. 당해 분산액을 닥터 블레이드(100 μm 갭)에 의해 세퍼레이터의 표면(표리 양면)에 도포하고, 건조시킴으로써, 세퍼레이터(3)의 양면에 CNF의 층이 형성되었다. CNF의 층의 두께는 편면에서 10 μm (양면에서 20 μm)였다. 그 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 2의 전지가 제조되었다.
- [0162] 비교예 2에서 이용한 CNF의 사이즈는, 섬유 직경 10 nm, 길이 1 μm 였다. 또한, CNF의 섬유 직경 및 길이는, SEM 관찰에 의해 무작위로 10개의 CNF를 선택하여 측정하고, 그들의 섬유 직경과 길이의 평균값에 의해 구하였다.
- [0163] < 비교예 3 >
- [0164] 정극 합제 슬러리 중에, 추가로 CNF가 배합되었다. 즉, 플래니터리 믹서에 의해, CNF, NCM, AB, PVDF 및 NMP를 혼합함으로써, 정극 합제 슬러리가 조제되었다. 그 외의 고형분(NCM, AB 및 PVDF)의 합계량에 대한 CNF의 배합 비율은, 15 질량%로 되었다. 그 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 3의 전지가 제조되었다.
- [0165] < 비교예 4 >
- [0166] 부극 합제 슬러리 중에, 추가로 CNF가 배합되었다. 즉, 플래니터리 믹서에 의해, CNF, 흑연, CMC, SBR 및 물을 혼합함으로써, 부극 합제 슬러리가 조제되었다. 그 외의 고형분(흑연, CMC 및 SBR)의 합계량에 대한 CNF의 배합 비율은, 15 질량%로 되었다. 그 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 4의 전지가 제조되었다.

- [0167] < 실시예 1 >
- [0168] 이온 액체(고에이화학공업주식회사 제: ILA48-32)에 CNF를 용해시킴으로써, CNF 용액이 조제되었다. 전해액이 케이스 내에 주입되기 전에, 이 CNF 용액(전해액에 더하여)을 케이스 내에 주입하고, 2시간 함침시켰다. 이온 액체에 용해시키는 CNF의 양은, 이온 액체만의 양에 대하여 7 질량%로 되었다. 또한, 이온 액체의 양의 비율은, 케이스 내에 주입되는 전해액의 양에 대하여 50 질량%로 되었다. 그 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 1의 전지가 제조되었다.
- [0169] < 실시예 2~4 >
- [0170] 전해액이 케이스 내에 주입되기 전에, 이온 액체(고에이화학공업주식회사 제: ILA48-32)를 주액하고, 2시간 함침시켰다. 그 이외에는 비교예 2~4와 마찬가지로 하여, 실시예 2~4의 전지가 제조되었다.
- [0171] < 비교예 5 >
- [0172] CNF를 사이즈가 큰 것(직경 1 μm , 길이 1 mm)으로 변경하였다. 그 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 5의 전지가 제조되었다.
- [0173] < 비교예 6 >
- [0174] 이온 액체에 용해시키는 CNF의 양이, 이온 액체만의 양에 대하여 3 질량%로 변경되었다. 그 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 6의 전지가 제조되었다.
- [0175] < 실시예 5 >
- [0176] 이온 액체에 용해시키는 CNF의 양이, 이온 액체만의 양에 대하여 20 질량%로 변경되었다. 그 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 5의 전지가 제조되었다.
- [0177] < 실시예 6 >
- [0178] 실시예 2의 세퍼레이터, 실시예 3의 정극, 및, 실시예 4의 부극을 이용하였다. 그 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 하여, 실시예 6의 전지가 제조되었다.
- [0179] < 비교예 7 >
- [0180] CNF 대신에, 카본 나노 튜브가 이용되었다. 그 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 7의 전지가 제조되었다.
- [0181] < 비교예 8 >
- [0182] CNF 대신에, 알루미늄 나노 파이버가 이용되었다. 그 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 8의 전지가 제조되었다.
- [0183] < 실시예 7 >
- [0184] 정극 합재층(12), 부극 합재층(22), 세퍼레이터(3) 및 이온 액체에의 CNF의 배합량이, 각각 실시예 6의 1/5로 변경되었다. 그 이외에는 실시예 6과 마찬가지로 하여, 실시예 7의 전지가 제조되었다.
- [0185] < 실시예 8 >
- [0186] CNF가, 정극 합재 슬러리와 부극 합재 슬러리의 양방에 배합되었다. 정극 합재 슬러리에 있어서, 그 외의 고형분의 함계량에 대한 CNF의 배합 비율은 8 질량%로 되었다. 부극 합재 슬러리에 있어서, 그 외의 고형분의 함계량에 대한 CNF의 배합 비율도 8 질량%로 되었다. 그 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 8의 전지가 제조되었다.
- [0187] < 실시예 9 >
- [0188] 정극 합재 슬러리의 고형분 조성이, 질량비로 「NCA:AB:PVDF=100:10:1.5」로 변경되었다(바인더인 PVDF가 감량되었음). 또, 부극 합재 슬러리의 고형분 조성이, 질량비로 「흑연:CMC:SBR=100:1:2」로 변경되었다(바인더인 SBR이 증량되었음). 그 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 9의 전지가 제조되었다.
- [0189] < 비교예 9 >
- [0190] 부극 합재 슬러리의 고형분 조성이, 질량비로 「흑연:CMC:SBR=100:1:1.5」로 변경되었다(바인더인 SBR이 증량

되었음). 그 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 9의 전지가 제조되었다.

[0191] < 비교예 10 >

[0192] 세퍼레이터(3)와 정극 합재층(12)의 사이, 및, 세퍼레이터(3)와 부극 합재층(22)의 사이의 박리강도가 실시예 1과 동등 정도로 되도록, 도포량을 조절하여, 세퍼레이터(3)의 양면에 접착제(50 질량%의 PVDF-HFP와 50 질량%의 폴리메타크릴산 메틸과의 혼합물. 일본 공개특허 특개2013-122009호 공보를 참조.)를 도포하고, 그 후에, 정극(1), 세퍼레이터(3) 및 부극(2)이 이 순서로 적층되었다. 그 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 10의 전지가 제조되었다.

[0193] < 평가 >

[0194] (저항 측정)

[0195] 제작한 전지를 평판 2매 사이에 끼우고, 소정의 압력으로 구속하고, 3.7 V까지 충전한 후, 25℃에서 10 mA로 10초 방전하였을 때의 전압 강하 $\Delta V(V)$ 로부터, 전지의 저항(상온 저항)을 구하였다. 또한, 저항 R은 이하의 식으로부터 구하였다.

[0196] $R(\Omega) = \Delta V(V) / 0.010(A)$

[0197] 측정 결과는 표 1의 「전지 성능」의 「저항」의 란에 나타나 있다.

[0198] (못 관통 시험)

[0199] 25℃(실온)에서 전지를 10 mA로 4.1 V에 도달할 때까지 충전한 후, 직경 3 mm의 몸통부 직경을 갖는 못(N 못, 기호 「N65」)에 의해, 1.0 mm/초의 속도로 못 관통 시험이 행해졌다. 못이 전지를 관통하였을 때의 전압 강하 ΔV 를 측정하였다. 측정 결과는, 표 1의 「전지 성능」의 「못 관통시 전압 강하」의 란에 나타나 있다. 또한, 전압 강하 ΔV 가 생긴 경우, 내부 단락이 발생되고 있다고 생각된다.

[0200] < 분석 >

[0201] (박리강도)

[0202] 전지를 분해한 후, EMC 등의 용매로 전극을 세정하고, 건조시켰다. 그 후, 측정하고 싶은 계면이 남도록 샘플을 제작하고, 일본공업규격 JIS K 6854-1:1999에 기초하여 측정을 행하였다. 이에 의해, 이하의 4개소에 있어서의 박리강도 1~4의 값이 얻어졌다. 결과는 표 1의 「박리강도」의 란에 나타나 있다.

[0203] 박리강도 1: 세퍼레이터와 정극 합재층의 사이의 박리강도 [표 1의 「세퍼-정극 사이」]

[0204] 박리강도 2: 세퍼레이터와 부극 합재층의 사이의 박리강도 [표 1의 「세퍼-부극 사이」]

[0205] 박리강도 3: 정극 집전체와 정극 합재층의 사이의 박리강도 [표 1의 「정극 내」]

[0206] 박리강도 4: 부극 집전체와 부극 합재층의 사이의 박리강도 [표 1의 「부극 내」]

[0207] 박리강도 1~4의 값을 이용하여, 이하의 「세퍼레이터/집전체 박리강도비」 및 「정·부극간 박리강도비」를 구하였다.

[0208] (세퍼레이터/집전체 박리강도비)

[0209] 박리강도 1과 박리강도 2를 비교하여, 작은 쪽의 값을 박리강도 5라고 한다.

[0210] 박리강도 3과 박리강도 4를 비교하여, 작은 쪽의 값을 박리강도 6이라고 한다.

[0211] 박리강도 5/박리강도 6을 산출함으로써, 「세퍼레이터/집전체 박리강도비」, 즉, [세퍼레이터(3)와 정극 합재층의 사이의 박리강도 중 정·부극에서 작은 쪽의 값] / [정극 집전체와 정극 합재층의 사이의 박리강도 중 정·부극에서 작은 쪽의 값]의 비율이 구해진다. 결과는 표 1의 「박리강도비」의 「세퍼레이터/집전체」란에 나타나 있다.

[0212] (정·부극간 박리강도비)

[0213] 박리강도 3과 박리강도 4를 비교하여, 큰 쪽의 값을 박리강도 7이라고 한다.

[0214] 박리강도 7/박리강도 6을 산출함으로써, 「정·부극간 박리강도비」, 즉, [정극 집전체와 정극 합재층의 사이의 박리강도 중 정·부극에서 큰 쪽의 값] / [정극 집전체와 정극 합재층의 사이의 박리강도 중 정·부극에서

작은 쪽의 값]의 비율이 구해진다. 결과는 표 1의 「박리강도비」의 「정·부극 사이」란에 나타나 있다.

[0215] (전극군 중의 공공 체적에 대한 CNF 함유율)

[0216] (1) 전극군의 공공 체적의 측정

[0217] 전극군 중의 공공의 총 체적은, 상기 실시예 및 비교예의 전지로부터 취출된 전극군에 대하여, 공공 내의 액체 (전해액, 이온 액체 등)를 원심분리에 의해서 제거한 후, 분리한 전해액의 체적을 측정함으로써, 측정되었다.

[0218] (2) 전극군의 셀룰로오스 함유량의 측정

[0219] 전극군 중의 CNF의 함유량은, 상기 실시예 및 비교예의 전지로부터 취출된 전극군에 대하여, 전극군의 구성 재료를 화학 분석에 의해 특정하고, 그 비중과 전극군의 체적으로부터 계산함으로써 측정되었다.

[0220] (3) 전극군 중의 공공 체적에 대한 CNF 함유율의 산출

[0221] 상기 (1) 및 (2)의 측정 결과로부터, 전극군 중의 공공 체적에 대한 CNF 함유율이 산출되었다. 산출된 결과는, 표 1의 「파이버」의 「함유율」의란에 나타나 있다.

표 1

표 1

파이버				이온 액체 함침 전의 파이버 존재 비율				박리강도[N/m]				전지 성능					
재질	사이즈	함 유 율 [vol%]	이온 액체 유무	정극 함재 중 [wt%]	부극 함재 중 [wt%]	세퍼레이터 상 두께 [μm]	이온 액체 중 [wt%]	이온액체, 전해액의 주입 방법	정 극 내	부 극 내	세퍼레이터 부극 사이 사이	세퍼레이터/전체	정·부극 사이	저항 [mΩ]	못 관통시 전압 강하 ΔV[V]		
비교예 1	—	—	—	—	—	—	—	이온액만 주입	2.5	1.5	0.01	0.01	0.007	1.67	154	2.1	
비교예 2	셀룰로오스	10	—	—	—	20	—		2.5	1.5	0.01	0.01	0.007	1.67	160	2.1	
비교예 3	셀룰로오스	10	—	15	—	—	—		2.7	1.5	0.01	0.01	0.007	1.80	171	2.0	
비교예 4	셀룰로오스	직경: 10nm	10	—	15	—	—		2.5	1.6	0.01	0.01	0.006	1.56	132	1.9	
실시예 1	셀룰로오스	10nm 길이: 10μm	10	있음	—	—	7	이온액체를 주입 후, 전해액을 주입	2.6	1.7	3.0	3.5	1.76	1.53	172	0.0	
실시예 2	셀룰로오스	10	있음	—	—	20	—		2.6	1.6	2.5	3.2	1.66	1.63	171	0.0	
실시예 3	셀룰로오스	1μm	10	있음	15	—	—		2.8	1.5	2.9	2.3	1.53	1.87	167	0.0	
실시예 4	셀룰로오스	10	있음	—	15	—	—		2.5	1.6	2.6	3.1	1.63	1.56	178	0.0	
비교예 5	셀룰로오스	직경: 1μm 길이: 1mm	10	있음	—	—	7	이온액체를 주입 후, 전해액을 주입	2.5	1.5	0.01	0.01	0.007	1.67	160	2.2	
비교예 6	셀룰로오스	직경: 10nm 길이: 1μm	5	있음	—	—	3		2.6	1.7	1.2	1.5	0.71	1.53	168	1.2	
실시예 5	셀룰로오스		30	있음	—	—	20		2.7	1.7	3.9	4.8	2.29	1.59	180	0.0	
실시예 6	셀룰로오스		50	있음	15	15	20		20	2.9	1.8	1.9	5.9	2.72	1.61	251	0.0
비교예 7	커본 나노튜브	직경: 10nm	10	있음	—	—	7	전해액만 주입	2.5	1.5	0.01	0.01	0.01	1.67	전지 제작시에 단락		
비교예 8	알루미나	10nm	10	있음	—	—	7		2.5	1.5	0.01	0.01	0.01	1.67	180	2.2	
실시예 7	셀룰로오스	1μm	10	있음	3	3	4		4	2.7	1.7	3.0	3.5	1.76	1.59	178	0.0
실시예 8	셀룰로오스	10	있음	8	8	—	—		2.8	1.7	2.9	2.7	1.59	1.65	180	0.0	
실시예 9	셀룰로오스	10	있음	—	—	—	7	전해액만 주입	1.5	2.9	3.0	3.5	2.00	1.93	177	0.0	
비교예 9	셀룰로오스	10	있음	—	—	—	7		2.5	1.9	3.0	3.5	1.56	1.32	187	1.9	
비교예 10	—	—	—	—	—	*	—		2.5	1.5	2.9	2.4	1.60	1.67	342	0.0	

*: 세퍼레이터 상에 점착제 도포

< 결과 >

표 1에 나타난 바와 같이, 본 개시의 비수 전해질 이차전지에 포함되는 실시예의 전지는, 본 개시의 범위 외인 비교예의 전지에 비하여, 못 관통시의 전압 강하가 분명히 억제되고 있어, 못 관통시의 단락 억제 효과가 얻어지고 있다는 것을 알 수 있다.

비교예 1~4에서는, 세퍼레이터(3)와 전극의 사이의 박리강도가 약하기 때문에, 못 관통시에 전극과 세퍼레이터(3)가 떨어져, 각각이 독립적으로 움직여 버린다. 그 때문에, 도 2에 나타난 바와 같이, 못(6)에 정극(1)과 부극(2)의 양방이 접촉하여, 단락이 발생하기 때문에, 전압 강하가 커졌다고 생각된다.

CNF 용액을 전극군(5)에 함침시킨 실시예 1에서는, 세퍼레이터(3)와 전극 함재층의 사이의 박리강도(표 1의 「박리강도」의 「세퍼-정극 사이」 및 「세퍼-부극 사이」)가 향상되고, 전압 강하가 억제되고 있다. 이 이유는

이하와 같이 생각된다.

- [0227] 이온 액체에 용해된 CNF가, 세퍼레이터(3)와 전극의 사이에서 연통(連通)되어 있는 세공 내에 이어져 함침하고, 전해액의 주입에 의해서 석출됨으로써, 세퍼레이터(3)와 전극의 일체화(세퍼레이터(3)와 전극의 사이의 박리강도의 향상)가 일어나고 있다. 또, 셀룰로오스 사이의 강고한 수소 결합이 일어나는 것도, 세퍼레이터(3)와 전극의 사이의 박리강도를 향상하고 있다고 생각된다. 또, 실시예 1에서는, 정·부극간 박리강도비가 1.5 이상이며, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이가, 전극군(5)에 있어서 가장 접합 강도(박리강도)가 작은 계면으로 된다.
- [0228] 그와 같은 상태에서 못이 관통되면, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이에서 박리가 생기기 때문에, 도 1에 나타난 바와 같이, 반드시 정극(1)이 부극(2) 사이에 끼워져 있었던 상태가 될 가능성이 높기 때문에, 못(6)과 접촉하는 것이 부극(2)만으로 될 가능성이 높다. 따라서, 정극(1)과 부극(2)의 양방이 못(6)에 접촉하지 않기 때문에, 단락 전류의 발생이 억제되었다고 생각된다.
- [0229] 구성 재료에 CNF를 배합하여 제작된 전극군(5)에 이온 액체를 함침시키고 나서 전해액이 주입된 실시예 2~4에서는, 세퍼레이터와 전극 합재층의 사이의 박리강도가 향상되고, 못 관통시의 전압 강하가 억제되고 있다. 이에 비하여, 구성 재료에 CNF를 배합하여 제작된 전극군(5)에 이온 액체를 함침시키지 않고 전해액이 주입된 비교예 2~4에서는, 세퍼레이터(3)와 전극 합재층의 사이의 박리강도가 향상되지 않고, 못 관통시의 전압 강하가 생기고 있다. 이들 결과로부터, CNF는, 전극군(5) 중에 단지 존재하고 있으면 되는 것이 아니라, 예를 들면, 이온 액체에 용해된 상태에서 전극군(5)의 세공 내로 함침됨으로써, 세퍼레이터(3)와 전극 합재층의 사이의 박리강도가 향상함으로써, 못 관통시의 단락 억제 효과가 얻어진다고 생각된다.
- [0230] 사이즈가 큰 CNF를 이용한 비교예 5에서는, 세퍼레이터(3)와 전극 합재층의 사이의 박리강도가 향상되지 않고, 못 관통시의 전압 강하가 억제되고 있지 않다. 이것은, CNF의 사이즈가 크면, 세퍼레이터(3) 및 전극 합재층의 세공 내에 CNF가 함침되지 않았기 때문이라고 생각된다. 또한, 이 점에서, 전극군(5)의 세공 내에 CNF를 함침시키고, 석출시키는 것이, 못 관통시의 단락 억제 효과를 얻기 위하여 중요하다는 것을 알 수 있다.
- [0231] 비교예 6에서는, 세퍼레이터(3)와 전극 합재층의 사이의 박리강도가 그다지 향상되지 않고, 못 관통시의 전압 강하가 충분히 억제되고 있지 않다. 이것은 CNF의 배합량이 적기 때문이라고 생각된다.
- [0232] 또, 실시예 6에서는 전지 저항의 증가가 보여진다. 이것은, CNF의 배합량이 너무 많으면, Li 이온의 이동을 방해하기 때문이라고 생각된다.
- [0233] 이상으로부터, CNF의 양에는 최적의 범위가 있다는 것을 알 수 있다. 즉, CNF의 함유량이 너무 적은 경우는, 못 관통시의 단락 억제 효과가 얻어지지 않고, CNF의 함유량이 너무 많은 경우는, Li 이온의 이동을 방해하여, 전지 저항이 증가할 우려가 있다고 생각된다. 그리고, 표 1의 「파이버」의 「함유율」란에 나타난 값(전극군(5) 중의 공공의 총 체적에 대한 전극군(5) 중의 CNF의 함유율)으로부터, CNF의 함유율은, 전극군(5) 중의 공공의 총 체적에 대하여 10 체적%(vol%) 이상 30 체적% 이하인 것이 바람직하다고 생각된다.
- [0234] 실시예 2~4에서는, 전극군(5)을 구성하는 1종의 부재에 CNF를 배합하였지만, 실시예 7 및 8과 같이, 전극군(5)을 구성하는 복수 종의 부재에 CNF를 배합한 경우이더라도, 못 관통시의 단락 억제 효과가 얻어지고 있다. 이 점에서, CNF는 전극(전극 합재층) 및 세퍼레이터의 적어도 어느 것에 배합하면, 못 관통시의 단락 억제 효과가 얻어진다는 것을 알 수 있다. 또한, CNF를 용해한 이온액을 전지의 케이스에 주입한 경우에도, CNF를 전극군(5)을 구성하는 복수 종의 부재의 적어도 어느 것에 배합하고 나서 이온 액체를 전극군(5)에 함침시킨 경우이더라도, 전극군(5)(전극 및 세퍼레이터(3))의 전체에 CNF가 함침된다고 생각된다.
- [0235] CNF 대신에 카본 나노 튜브 또는 알루미늄 나노 파이버를 이용한 비교예 7 및 8에서는, 박리강도가 향상되지 않고, 못 관통시의 전압 강하가 억제되고 있지 않다. 이들 CNF 이외의 파이버는 이온 액체에 용해되지 않기 때문에, 이들 파이버가 전극군(5)의 세공 내에 잘 함침되지 않는 것, 파이버 자체가 강고한 결합에 의해 이어질 수 없는 것, 파이버가 전해액 중에서 부유하여 이동해 버리는 것 등의 여러 가지 요인을 생각할 수 있다.
- [0236] 실시예 9에서는, 실시예 1보다, 정극 합재층(12)의 바인더가 감량되고, 부극 합재층(22)의 바인더가 증량되었다. 이에 의해, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이의 박리강도가 낮아지고, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이의 박리강도가 높아졌기 때문에, 실시예 1과는 반대로, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이의 박리강도가, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이의 박리강도보다 높아졌다. 이 실시예 9에서도, 못 관통시의 전압 강하가 억제되고 있다. 이와 같이, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이의 박리강도가 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이의 박리강도보다 높은 실시예 1에서도, 부극 집전체(21)

와 부극 합재층(22)의 사이의 박리강도가 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이의 박리강도보다 높은 실시예 9에서도, 못 관통시의 전압 강하가 억제된다는 것을 알 수 있다.

[0237] 이에 비하여, 비교예 9에서는, 실시예 1보다 부극 합재층(22)의 바인더가 증량됨으로써, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이의 박리강도가 높아지고, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이의 박리강도와, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이의 박리강도와 차이가 작아져 있다. 이와 같은 비교예 9에서는, 못 관통시의 전압 강하가 억제되고 있지 않다. 이것은, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이, 및, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이의 양방에서 박리가 생김으로써, 못 관통시에 정극(1) 및 부극(2)의 양방이 못(6)에 접촉하였기 때문에, 단락이 발생하였기 때문이라고 생각된다.

[0238] 이들 결과로부터, 어떤 특정 전극 집전체와 전극 합재층의 사이(정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이, 또는, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이)에 박리를 발생시키기 위해서는, 정극 집전체(11)와 정극 합재층(12)의 사이와, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)의 사이에서, 박리강도에 일정 이상의 차이가 있는(큰 쪽이 작은 쪽의 1.5배 이상인) 것이 필요하다고 생각된다.

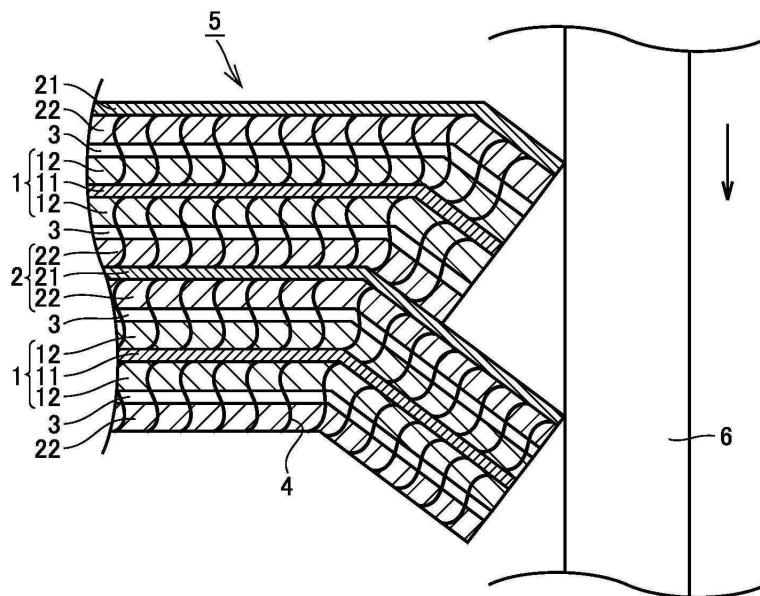
[0239] 비교예 10에서는 전지 저항이 증가하고 있다. 세퍼레이터(3)와 전극 합재층의 사이의 박리강도를 높이기 위하여 이용한 접착제의 경화물이, 세퍼레이터(3) 및 전극 합재층의 접촉면을 덮고 있음으로써, 전극 사이에서의 Li 이온의 수수(授受)를 방해하고 있기 때문이라고 생각된다.

[0240] 또한, 상기의 실시예 및 비교예는, 1매의 정극(1), 1매의 세퍼레이터(3) 및 1매의 부극(2)으로 이루어지는 전극군(5)을 이용한 전지이지만, 도 1에 나타난 바와 같은, 복수의 정극(1), 복수의 세퍼레이터(3) 및 복수의 부극(2)으로 이루어지는 전극군(5)을 이용한 전지(실제의 전지 제품)에 있어서도, 마찬가지로의 효과가 얻어진다고 생각된다. 예를 들면, 도 2에 있어서, 전극군(5)이, 한가운데의 세퍼레이터(3)와, 그 양측의 정극(1) 및 부극(2)으로만 이루어지는 것이었다고 하더라도, 세퍼레이터(3)와, 그 양측의 정극 합재층(12) 및 부극 합재층(22)과의 사이에서 박리가 생기는 경우는, 못(6)에 정극(1)(정극 집전체(11))과 부극(2)(부극 집전체(21))의 양방이 접촉하고, 단락이 생긴다. 이에 비하여, 도 1에 있어서, 전극군(5)이, 위에서 3번째의 세퍼레이터(3)와, 그 양측의 정극(1) 및 부극(2)만으로 이루어지는 것이었다고 하더라도, 세퍼레이터(3)와, 그 양측의 정극 합재층(12) 및 부극 합재층(22)과의 사이에 박리가 생기지 않고, 부극 집전체(21)와 부극 합재층(22)과의 사이에서 박리가 생긴 경우는, 못(6)에 부극(2)(부극 집전체(21))만이 접촉하고, 정극(1)과 부극(2)의 양방이 접촉하지 않기 때문에, 단락이 생기지 않는다. 이와 같이, 상기의 실시예 및 비교예의 결과는, 복수의 정극(1), 복수의 세퍼레이터(3) 및 복수의 부극(2)으로 이루어지는 전극군(5)을 이용한 실제의 전지 제품과 마찬가지로의 경향을 나타낸다고 생각된다. 이 때문에, 상기의 실시예 및 비교예로부터 얻어지는 교찰은, 복수의 정극(1), 복수의 세퍼레이터(3) 및 복수의 부극(2)으로 이루어지는 전극군(5)을 이용한 실제의 전지 제품에도 적용할 수 있다고 생각된다.

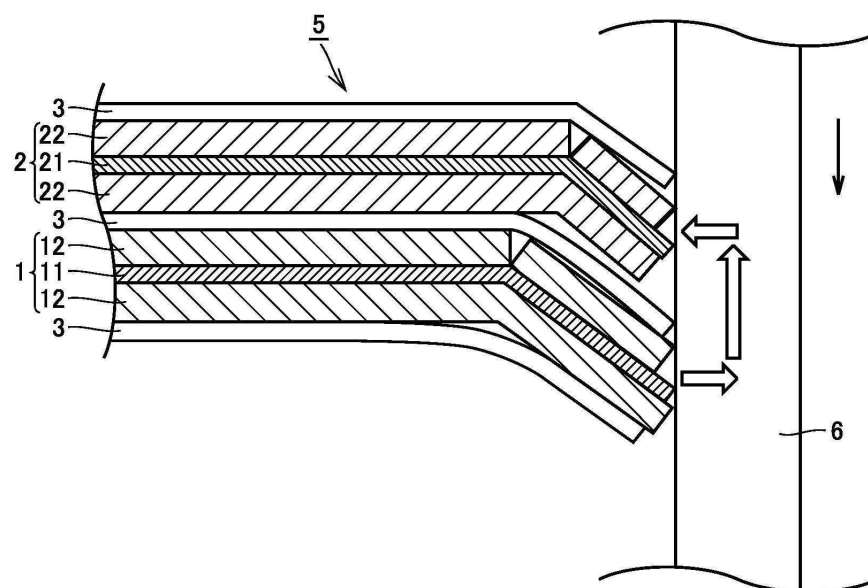
[0241] 본 발명의 실시 형태에 대하여 설명하였지만, 금회 개시된 실시 형태는 모든 점에서 예시로서 제한적인 것은 아니라고 생각되어야 한다. 본 발명의 범위는 청구 범위에 의해서 나타나고, 청구 범위와 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경이 포함되는 것이 의도된다.

도면

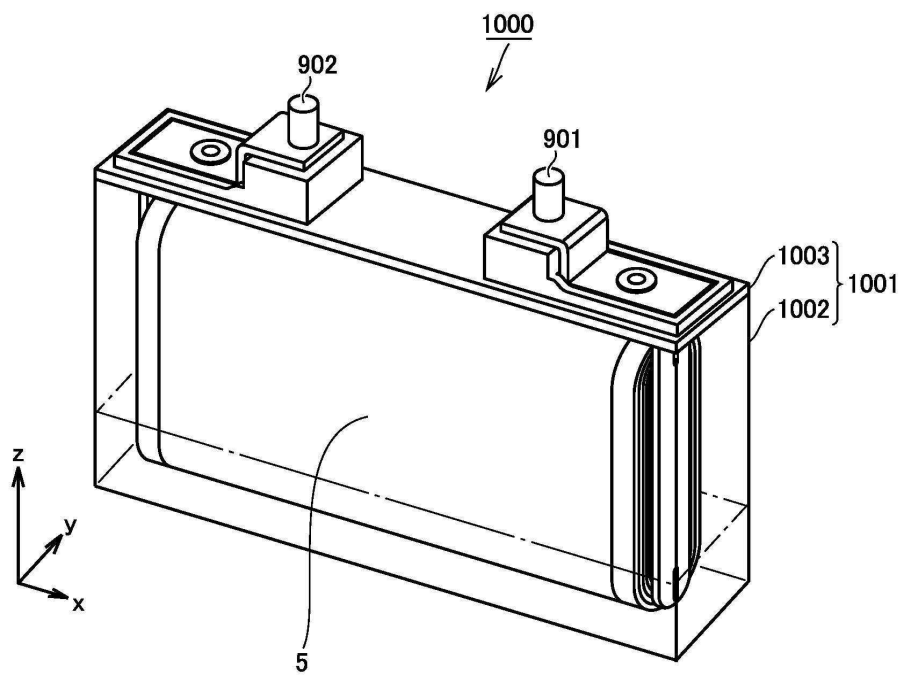
도면1



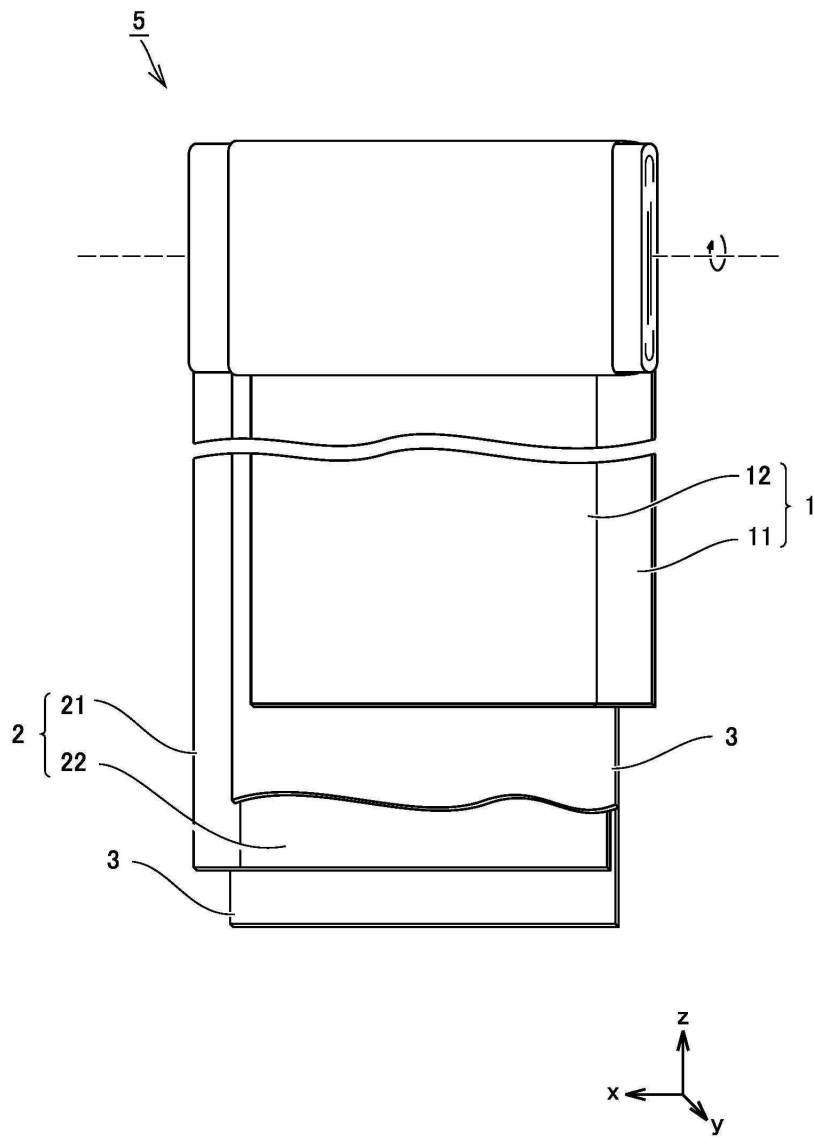
도면2



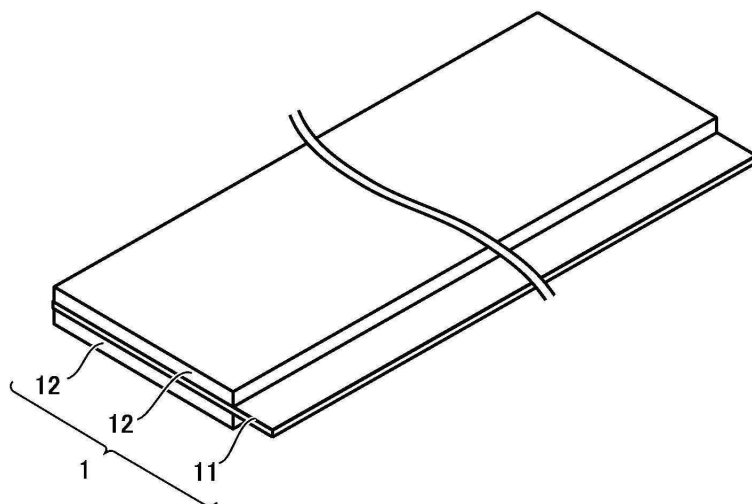
도면3



도면4



도면5



도면6

