



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0108821
(43) 공개일자 2017년09월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/04 (2015.01) B60L 11/18 (2006.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 2/10 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0418 (2013.01)
B60L 11/1877 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0024620
- (22) 출원일자 2017년02월24일
심사청구일자 2017년02월24일
- (30) 우선권주장
JP-P-2016-053367 2016년03월17일 일본(JP)

- (71) 출원인
가부시끼가이샤 도시바
일본국 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1코
- (72) 발명자
이와사키 다쿠야
일본 1058001 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1코 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내
다카미 노리오
일본 1058001 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1코 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내
- (74) 대리인
장수길, 박충범

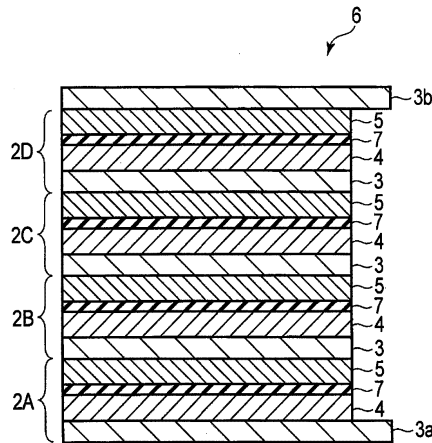
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 전지, 전지 팩 및 차량

(57) 요약

실시 형태에 따르면, 전지가 제공된다. 전지는, 전극 적층체를 하나 이상 구비한다. 전극 적층체는, 전해질층과 제1 전극층과 제2 전극층을 포함한다. 전해질층은, 전해질과 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염을 포함한다. 제1 전극층은, 제1 활물질과 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염을 포함하고, 전해질층의 하나의 면에 결합되어 있다. 제2 전극층은, 제2 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함하고, 전해질층에 있어서 제1 전극층이 결합되어 있는 면에 대하여 이측의 면에 결합되어 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0468 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/058 (2013.01)
H01M 10/4257 (2013.01)
H01M 2/1072 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 2220/20 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전해질과 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염을 포함하는 전해질층과, 제1 활물질과 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염을 포함하고 상기 전해질층의 하나의 면에 결합되어 있는 제1 전극층과, 제2 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함하고 상기 전해질층에 있어서 상기 제1 전극층이 결합되어 있는 면에 대하여 이측의 면에 결합되어 있는 제2 전극층을 포함하는 전극 적층체를 하나 이상 구비하는, 전지.

청구항 2

전해질과 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염을 포함하는 전해질층과, 제1 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함하고 상기 전해질층의 하나의 면에 결합되어 있는 제1 전극층과, 제2 활물질과 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염을 포함하고 상기 전해질층에 있어서 상기 제1 전극층이 결합되어 있는 면에 대하여 이측의 면에 결합되어 있는 제2 전극층을 포함하는 전극 적층체를 하나 이상 구비하는, 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전극 적층체는, 상기 제1 전극층 또는 상기 제2 전극층과 접하는 집전층을 더 포함하고, 상기 집전층이 금속 또는 합금을 포함한 박을 포함하는, 전지.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전극 적층체는, 상기 제1 전극층 또는 상기 제2 전극층과 접하는 집전층을 더 포함하고, 상기 집전층이 도전제와 제2 결합제를 포함하는, 전지.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전극 적층체를 가압하는 전극 가압 부재를 더 구비하는, 전지.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 전극 적층체를 수용하고, 상기 전극 가압 부재를 겸용하는 용기를 더 구비하는, 전지.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전해질이 무기 고체 전해질을 포함하는, 전지.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 기재된 전지를 구비하는, 전지 팩.

청구항 9

제8항에 있어서, 통전용의 외부 단자와, 보호 회로를 더 포함하는, 전지 팩.

청구항 10

제8항에 있어서, 복수의 상기 전지를 구비하고, 상기 전지가 직렬, 병렬 또는 직렬 및 병렬을 조합하여 전기적으로 접속되어 있는, 전지 팩.

청구항 11

제8항에 기재된 전지 팩을 탑재한, 차량.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 전지 팩은, 상기 차량의 동력의 회생 에너지를 회수하는 것인, 차량.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 실시 형태는 전지, 전지 팩 및 차량에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 비수전해질 이차 전지는, 고에너지 밀도 전지로서, 전기 자동차, 전력 축전, 정보 기기 등 여러 분야에 널리 보급되기에 이르렀다. 그에 수반하여, 시장으로부터의 요구도 더욱 증가하여, 활발히 연구가 진행되고 있다.

[0003] 그 중에서도, 그 용도를 전기 자동차 등의 차량용 전원으로 하기 위해서는, 에너지 밀도가 높을 것, 즉 단위 중량 혹은 단위 체적당 방전 용량이 클 것이 요구된다.

[0004] 한편, 단위 중량 혹은 단위 체적당 방전 용량이 커질수록, 안전성에 대한 요구도 높아진다. 그 하나의 대답이 되는 것이 전고체 이차 전지이다. 전고체 이차 전지는 문자 그대로 지금까지의 비수전해질, 즉 유기계 전해액 대신 고체 전해질을 사용하는 이차 전지이다. 유기계 전해액은 발화성이기 때문에, 유기계 전해액을 사용한 경우의 안전성을 높이기 위한 기술 개발이 활발히 행해지고 있다. 그래도 충분한 안전성을 확보하는 것이 어렵다. 한편, 전고체 이차 전지는 유기계 전해액을 사용하지 않기 때문에, 발화의 가능성이 없어, 매우 안전한 이차 전지를 형성하는 것이 가능해진다.

[0005] 나아가, 전고체 이차 전지에 의하면, 전해액을 사용하지 않기 때문에, 집전체의 표면에 정극과 부극을 도포하여 얻어지는 바이폴라 구조의 전극과, 그 위에 고체 전해질을 도포하여 스택함으로써, 바이폴라 전지를 적합하게 형성할 수 있다. 이러한 바이폴라 전지에서는, 셀 내부에서 전압을 높이는 것이 가능해진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 우수한 출력 성능 및 우수한 수명 성능을 나타내는 전지, 이 전지를 구비하는 전지 팩 및 이 전지 팩을 탑재하는 차량을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 제1 실시 형태의 하나의 형태에 의하면, 전지가 제공된다. 전지는 전극 적층체를 하나 이상 구비한다. 전극 적층체는 전해질층과 제1 전극층과 제2 전극층을 포함한다. 전해질층은 전해질과 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염을 포함한다. 제1 전극층은, 제1 활물질과 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염을 포함하고, 전해질층의 하나의 면에 결합되어 있다. 제2 전극층은, 제2 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함하고, 전해질층에 있어서 제1 전극층이 결합되어 있는 면에 대하여 이측의 면에 결합되어 있다.

[0008] 제1 실시 형태의 다른 형태에 의하면, 전지가 제공된다. 전지는 전극 적층체를 하나 이상 구비한다. 전극 적층체는 전해질층과 제1 전극층과 제2 전극층을 포함한다. 전해질층은 전해질과 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염을 포함한다. 제1 전극층은 제1 활물질과 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염을 포함하고, 전해질층의 하나의 면에 결합되어 있다. 제2 전극층은, 제2 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함하고, 전해질층에 있어서 제1 전극층이 결합되어 있는 면에 대하여 이측의 면에 결합되어 있다.

[0009] 제2 실시 형태에 의하면, 전지 팩이 제공된다. 전지 팩은, 제1 실시 형태에 관한 전지를 구비한다.

[0010] 제3 실시 형태에 의하면, 차량이 제공된다. 차량에는, 제2 실시 형태에 관한 전지 팩이 탑재되어 있다.

발명의 효과

[0011] 상기 구성에 의하면, 우수한 출력 성능 및 우수한 수명 성능을 나타낼 수 있는 전지, 전지 팩 및 이 전지 팩을 탑재하는 차량을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 실시 형태에 관한 일례의 전극군을 도시한 도면.
- 도 2는 제1 실시 형태에 관한 일례의 전지의 개략 단면도.
- 도 3은 제1 실시 형태에 관한 다른 예의 전지의 부분 절결 사시도.
- 도 4는 실시 형태에 관한 일례의 형태의 전극 적층체를 도시한 도면.
- 도 5는 제1 실시 형태에 관한 또 다른 예의 전지의 개략 단면도.
- 도 6은 도 5의 A부의 확대 단면도.
- 도 7은 제2 실시 형태에 관한 일례의 전지 팩의 분해 사시도.
- 도 8은 도 7의 전지 팩의 전기 회로를 도시하는 블록도.
- 도 9는 제3 실시 형태에 관한 차량의 예인, 일례의 자동차를 도시하는 모식도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 바이폴라 구조의 전극을 제작하는 데 있어서, 고체 전해질을 정극 표면 및/또는 부극 표면에 도포할 때, 정극 및/또는 부극에 사용한 결합제의 종류에 따라, 고체 전해질을 포함한 슬러리에 사용하는 결합제의 종류에 유의할 필요가 있다. 예를 들어, 정극 및/또는 부극에 있어서 유기 용매에 가용의 결합제(소위 용제계의 바인더)가 사용되고 있는 경우에는, 고체 전해질 슬러리의 도포에는 수용성의 결합제(소위 수계의 바인더)를 사용할 필요가 있다. 한편, 정극 및/또는 부극에 있어서 수용성의 결합제가 사용되고 있는 경우에는, 고체 전해질 슬러리의 도포에는 유기 용매에 가용의 결합제를 사용할 필요가 있다.
- [0014] 또한, 정극과 부극을 각각 집전체의 표측과 이측에 형성하는 경우, 한쪽의 전극 재료를 집전체의 표측의 면에 도포한 뒤, 도막의 건조를 기다리고 나서, 제차 그 이측의 면에 다른 한쪽의 전극의 재료를 도포할 필요가 있다. 이와 같이 하여 바이폴라 구조의 전극을 제작하는 경우, 제조 효율을 향상시키는 것 및 제조 비용을 억제하는 것이 어렵다. 또한, 집전체의 표측의 면에 전극을 형성한 후, 다른 한쪽의 전극의 재료를 도포할 때, 집전체를 뒤집을 필요가 있는 것도, 제조 효율 및 제조 비용에 바람직하지 않은 요인이 되고 있다.
- [0015] 이하에, 본 발명의 각 실시 형태에 대하여 도면을 참조하면서 설명한다. 또한, 실시 형태를 통하여 공통된 구성에는 동일한 부호를 부여하는 것으로 하고, 중복되는 설명은 생략한다. 또한, 각 도면은 발명의 설명과 그 이해를 촉진시키기 위한 모식도이며, 그 형상이나 치수, 비 등은 실제의 장치와 상이한 개소가 있지만, 이들은 이하의 설명과 공지의 기술을 참작하여 적절히 설계 변경할 수 있다.
- [0016] (제1 실시 형태)
- [0017] 제1 실시 형태의 하나의 형태에 의하면, 전극 적층체를 하나 이상 구비하는 전지가 제공된다. 전극 적층체는, 전해질층과 제1 전극층과 제2 전극층을 포함한다. 전해질층은, 전해질과 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염을 포함한다. 제1 전극층은, 제1 활물질과 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염을 포함하고, 전해질층의 한쪽의 면에 결합되어 있다. 제2 전극층은, 제2 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함하고, 전해질층의 다른 쪽의 면에 결합되어 있다.
- [0018] 제1 실시 형태의 다른 형태에 의하면, 전극 적층체를 하나 이상 구비하는 전지가 제공된다. 전극 적층체는, 전해질층과 제1 전극층과 제2 전극층을 포함한다. 전해질층은, 전해질과 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염을 포함한다. 제1 전극층은, 제1 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함하고, 전해질층의 한쪽의 면에 결합되어 있다. 제2 전극층은, 제2 활물질과 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염을 포함하고, 전해질층의 다른 쪽의 면에 결합되어 있다.
- [0019] 또한, 제1 실시 형태에 관한 전지는, 외장 부재 및 전극 단자를 더 구비할 수 있다. 액상의 용매와 전해질을 포함한 전해액을 포함할 수도 있다.
- [0020] 전극 적층체는, 전해질층과 제1 전극층과 제2 전극층을 포함한다. 이들 전해질층과 제1 전극층과 제2 전극층은 밀착하여 일체형의 유닛을 구성하고 있다. 제1 전극층과 제2 전극층은, 각각 전해질층의 양면에 결합되어 있다.

- [0021] 제1 전극층은, 단순히 전해질층의 면 위에 배치되어 있는 것이 아니고, 제1 전극층과 전해질층은 간극 없이 밀접해 있다. 제1 전극층의 표면에는, 함몰되어 있는 부분이나 요철 구조가 존재할 수 있지만, 전해질층은 제1 전극층의 표면의 함몰을 매우도록 하여 제1 전극층과 접촉하고 있다. 즉, 제1 전극층과 전해질층의 계면에서는, 제1 전극층의 표면 형상을 추종하도록 전해질층의 표면이 적합하게 되어 있다.
- [0022] 마찬가지로, 제2 전극층은, 간단히 전해질층의 면 위에 배치되어 있는 것이 아니고, 제2 전극층과 전해질층은 간극 없이 밀접해 있다. 전해질층의 표면에는, 함몰되어 있는 부분이나 요철 구조가 존재할 수 있지만, 제2 전극층은 전해질층의 표면의 함몰을 매우도록 하여 전해질층과 접촉하고 있다. 즉, 전해질층과 제2 전극층의 계면에서는, 전해질층의 표면 형상을 추종하도록, 제2 전극층의 표면이 적합하게 되어 있다.
- [0023] 전해질층은, 후술하는 전해질과, 결합제로서의 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)의 암모늄염 또는 나트륨염의 한쪽을 포함한다. 전해질층에 있어서의 CMC의 염의 종류는, 제1 전극층과 제2 전극층이 포함하는 결합제의 종류에 따라 상이할 수 있다.
- [0024] 제1 전극층과 제2 전극층은, 각각 제1 활물질과 제2 활물질을 포함한다. 또한, 제1 전극층과 제2 전극층은, 각각 부극층 및 정극층일 수 있다. 예를 들어 제1 전극층이 부극층인 경우는 제2 전극층은 정극층이다. 또한, 이 경우, 제1 활물질은 후술하는 부극 활물질이며, 제2 활물질은 후술하는 정극 활물질이다. 혹은, 예를 들어 제1 전극층이 정극층인 경우는 제2 전극층은 부극층이다. 이 경우에는 제1 활물질이 정극 활물질이며, 제2 활물질이 부극 활물질이다.
- [0025] 제1 전극층은, 제1 활물질 외에, 결합제로서 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)의 암모늄염, 혹은 유기 용매에 가용의 제1 결합제의 한쪽을 더 포함한다. 상체에 대해서는 후술하겠지만, 제1 결합제로서는 유기 용매에 대하여 가용성을 나타내는 1종류 또는 2종류 이상의 재료를 사용할 수 있다. 제1 전극층이 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염(이하 「CMC 암모늄염」)을 포함하는 경우는, 전해질층은 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염(이하 「CMC 나트륨염」)을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0026] 제2 전극층은, 제2 활물질 외에, 결합제로서 유기 용매에 가용의 제1 결합제 혹은 CMC 나트륨염을 포함한다. 제1 전극층이 CMC 암모늄염을 포함하는 경우는, 제2 전극층은 제1 결합제를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 제1 전극층이 제1 결합제를 포함하는 경우는, 제2 전극층은 CMC 나트륨염을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 제2 전극층이 CMC 나트륨염을 포함하는 경우는, 전해질층은 CMC 암모늄염을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 제2 전극층은, 후술하는 바와 같이 도전제를 더 포함할 수 있다. 도전제를 포함하는 경우는, 제2 전극층의 표면에 도전제의 적어도 일부가 노출되어 있는 것이, 도전성을 확보하는 점에서 바람직하다.
- [0027] 실시 형태에 관한 전지는, 상기한 바와 같이 서로 상이한 종류의 결합제를 포함하는 전해질층과 제1 전극층과 제2 전극층을 포함하는 전극 적층체를 구비한다. 이들 전해질층과 제1, 제2 전극층은, 고도로 밀착하여 일체형의 유닛을 구성하고 있다. 전극 적층체가 이와 같이 구성되어 있기 때문에, 제1 전극층과 전해질층과 제2 전극층 사이의 이온 도전율이 높다. 그 결과, 이러한 전극 적층체를 구비하는 전지는, 우수한 출력 성능과 우수한 수명 성능을 나타낸다.
- [0028] 전극 적층체는 집전층을 더 포함할 수 있다. 집전층은, 제1 전극층 및 제2 전극층 중 적어도 한쪽과 접촉할 수 있다. 또한, 후술하는 바와 같이 전극 적층체를 복수 스택하여 적층형의 전극군을 구성하는 경우가 있다. 이러한 적층형의 전극군에 있어서, 복수의 전극 적층체에 있어서의 각각의 집전층은, 제1 전극층과 제2 전극층 양쪽과 접촉할 수 있다.
- [0029] 또한, 후술하는 바와 같이, 집전층은 금속이나 합금을 포함한 박을 포함하는 집전체여도 되고, 혹은 도전제와 제2 결합제를 포함하는 층이어도 된다. 집전층이 박을 포함하는 집전체(집전박)인 경우에는, 제2 전극층이 도전제를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 제2 전극층 중에 도전제가 균일하게 분산되어 있으면, 제2 전극층과 집전박 사이에 양호한 도전 패스가 형성되기 때문에, 전지 내의 전기 저항을 저감시킬 수 있으므로 바람직하다.
- [0030] 집전층으로서의 도전제와 제2 결합제를 포함하는 층이란, 예를 들어 후술하는 바와 같이 제2 전극층 위에 도포한 도전 페이스트를 건조시킴으로써 형성한 도전성의 층이다. 도전 페이스트는, 공지의 도전제 및 결합제 및 페이스트를 도포할 수 있는 점도로 조정하기 위한 공지의 용매를 포함할 수 있다.
- [0031] 제2 전극층 위에 도전 페이스트를 도포하고, 이 페이스트를 건조시킴으로써 집전층을 형성한 경우에는, 제2 전극층과 집전층의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 이것은, 제2 전극층의 표면에 요철이 존재하는 경우에 도전 페이스트가 제2 전극층의 표면 형상을 추종할 수 있기 때문이다. 그 결과, 제2 전극층과 집전층의 접촉 저항을 저

감시켜, 도전성을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

- [0032] 전극 적층체는, 전지에 있어서 전극군으로서 포함될 수 있다. 하나 또는 2개 이상의 전극 적층체를 사용하여 전극군을 구성할 수 있다. 즉, 전지는 하나의 전극 적층체의 일체형 유닛을 포함하는 단일 유닛형의 전극군 혹은 2개 이상의 일체형 유닛을 스택하여 얻어지는 복수 유닛형의 전극군을 포함할 수 있다.
- [0033] 하나의 전극 적층체를 전극군으로서 사용하는 경우에는, 예를 들어 2개의 집전층이 제1 전극층의 외측과 제2 전극층의 외측에 각각 배치되어 있는 전극 적층체를 전극군으로서 사용할 수 있다. 혹은, 이러한 전극 적층체를 편평 형상으로 권회 또는 구절양장 형상으로 하거나 하여 전극군으로서 사용해도 된다. 또는 예를 들어 1개의 집전층이 제1 전극층 혹은 제2 전극층의 한쪽의 외측에 배치되어 있는 전극 적층체를 편평 형상으로 권회하거나 또는 구절양장 형상으로 하여 전극군으로서 사용할 수 있다. 어떠한 경우든, 전극군에 있어서 가장 외측의 양면에 집전층이 배치되는 형태로 하는 것이 바람직하다. 전극 적층체를 권회하거나, 구절양장 형상으로 하거나 함으로써, 체적 에너지 밀도를 높일 수 있다.
- [0034] 또한, 2개 이상의 전극 적층체의 유닛을 스택한 것을 전극군으로서 사용하는 경우는, 단일 유닛을 사용하는 경우와 마찬가지로, 스택의 최외층에 위치하는 제1 전극층의 외측과 제2 전극층의 외측 양쪽에 집전층이 배치되어 있는 스택을 사용해도 되거나, 혹은 스택의 최외층에 위치하는 제1 전극층의 외측과 제2 전극층의 외측의 한쪽에만 집전층이 배치되어 있는 스택을 사용해도 된다. 단, 예를 들어 복수의 유닛을 스택했을 때에, 하나에 유닛의 정극층과 다른 유닛의 부극층이 접촉하여 단락을 발생시키는 것을 방지하기 위하여, 각 유닛의 사이에 집전층을 배치하는 것이 바람직하다. 또한, 이와 같이 함으로써, 바이폴라 구조의 전극군을 구성할 수 있고, 셀 전압을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 어떠한 경우든, 스택을 편평 형상으로 권회하거나 또는 구절양장으로 하거나 해도 되지만, 전극군에 있어서 가장 외측의 양면에 집전층이 배치되는 형태로 하는 것이 바람직하다.
- [0035] 실시 형태에 관한 전지는, 전극 가압 부재를 더 구비할 수 있다. 전극 가압 부재는, 제1 전극층측과 제2 전극층측 양면으로부터 전극 적층체 또는 전극 적층체를 스택한 전극군을 가압한다.
- [0036] 전지가 외부로부터의 충격을 받거나 하여, 전지 내부에 진동이 가해진 경우 등에, 전극 적층체에 있어서의 층 사이의 밀착성이 저하될 가능성이 있다. 또한, 전극 적층체를 권회 또는 구절양장으로 함으로써 전극 적층체를 스택시키거나, 혹은 2개 이상의 전극 적층체를 스택하여 전극군을 구성하고 있는 경우에는, 제1 전극층 및/또는 제2 전극층과 그것과 접촉하도록 스택되어 있는 집전층이 충격이나 진동에 의해 서로 어긋나, 밀착성이 저하될 가능성이 있다. 밀착성이 저하되면, 전극 적층체 내의 도전 패스가 적어져, 전지 저항이 증가할 수 있다. 또한, 우수한 출력 성능이나 수명 성능을 얻지 못하게 될 가능성이 있다. 또한, 전극군을 수용하는 외장 부재로서, 예를 들어 금속제 용기 등의 도전성의 용기를 사용한 경우에는, 전극군 내에서 어긋남이 발생한 결과, 전극군의 일부가 금속제 용기의 내면과 접촉해 버려, 전지가 단락할 우려가 있다.
- [0037] 또한, 예를 들어 외부로부터의 진동이 장기적으로 계속하여 가해지는 경우에는, 전지의 재료로부터 미립자가 박리되어 떨어져, 이 미립자가 전극군에 있어서의 층의 사이로 들어가 버릴 우려가 있다. 층 사이로 미립자가 들어가 버린 경우에는, 밀착성이 저하되는 결과, 전지 저항이 증가되거나, 또는 우수한 출력 성능이나 수명 성능을 얻지 못하게 될 가능성이 있다. 게다가, 미립자가 집전층을 관통하는 결과, 정극층과 부극층의 단락이 발생할 우려가 있다.
- [0038] 전극 가압 부재를 포함함으로써, 전극 적층체에 있어서의 층 사이의 밀착성 저하를 억제할 수 있다. 전극 가압 부재는, 예를 들어 후술하는 외장 부재를 겸할 수 있다. 전극 가압 부재를 겸용하는 외장 부재의 예는, 전지 외부보다도 내부 압력이 작아지도록 밀폐된 유연성이 있는 외장 부재를 포함한다. 예를 들어, 후술하는 라미네이트 필름 등의 유연성이 있는 필름이나 얇은 금속을 포함하는 외장 부재를 사용하고, 전극 적층체를 수용한 후에 진공화를 실시함으로써 전극 적층체를 양면으로부터 가압할 수 있다. 혹은, 적절한 내부 치수를 갖는 강성의 외장 부재를 전극 가압 부재로서 사용할 수 있다. 예를 들어, 전극 적층체(또는 전극군)를, 그 적층 방향으로의 두께와 동등한 내부 치수폭을 갖는 금속 캔 내에 수용함으로써, 전극 적층체(또는 전극군)를 양면으로부터 가압할 수 있다.
- [0039] 혹은, 전극 가압 부재로서, 외장 부재와는 별개의 기구를 설치할 수도 있다. 예를 들어, 전극 적층체를 양면으로부터 고정하는 모듈을 설치할 수 있다. 또한, 전극 적층체를 스택한 후, 절연성 테이프로 감을 수도 있다. 절연성 테이프를 사용한 경우는, 예를 들어 전극군을 수용하는 외장 부재로서 금속제 용기를 사용한 경우에, 절연성 테이프가 전극군과 금속제 용기의 전기적 접촉을 방지하기 위한 절연 부재를 겸할 수 있다.

- [0040] 이하, 부극층, 정극층, 전해질층 및 집전층에 대하여 상세하게 설명한다. 또한, 전지가 구비할 수 있는 외장 부재, 전극 단자 및 전해액에 대해서도 설명한다.
- [0041] 1) 부극층
- [0042] 실시 형태에 관한 전지에 있어서, 제1 전극층 및 제2 전극층 중 적어도 한쪽이 부극층이 될 수 있다. 부극층은, 부극 활물질(제1 활물질 또는 제2 활물질)과 결합제를 포함한다. 형태에 따라 상이하지만, 결합제는 CMC 암모늄염, CMC 나트륨염 또는 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함한다. 또한, 결합제는 스티렌·부타디엔 고무(SBR) 등의 수계 에멀전 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [0043] 또한, 부극층은 도전제를 더 포함하고 있어도 된다.
- [0044] 부극층에 포함하는 부극 활물질의 종류는 1종류 또는 2종류 이상으로 할 수 있고, 이하의 것을 포함한다.
- [0045] 부극 활물질에는 리튬 합금, 탄소 재료(LiC₆, LiC₂ 등), 금속 화합물 등이 포함된다. 더 바람직한 부극 활물질에는 리튬티타늄 산화물, 티타늄 산화물, 니오븀 산화물, 실리콘 산화물, 실리콘, 실리콘 합금, 철 산화물(예를 들어 Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO), 망간 산화물(예를 들어 MnO), 아연 산화물(예를 들어 ZnO), 금속 황화물이 포함된다.
- [0046] 리튬 합금은 Si, Al, Zn, Sn 및 In으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 금속 원소를 포함하는 것이 바람직하다. 구체예로서, Li-Al, Li-Bi-Cd, Li-Sn-Cd 등을 들 수 있다. 리튬티타늄 산화물에는, 예를 들어 스피넬 구조의 Li_{4+x}Ti₅O₁₂(식 중 -1≤x≤3), 램스델라이드 구조의 Li_{2+x}Ti₃O₇(식 중 0≤x≤1), Li_{1+x}Ti₂O₄(식 중 0≤x≤1), Li_{1.1+x}Ti_{1.6}O₄(식 중 0≤x≤1), Li_{1.07+x}Ti_{1.86}O₄(식 중 0≤x≤1), Li_xTiO₂(식 중 0≤x≤1), Li_xM_{1-y}M_{2y}Ti_{6-z}M₃O_{14+δ}(식 중 M1은 Sr, Ba, Ca 및 Mg로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종, M2는 Cs, K 및 Na로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종, M3은 Al, Fe, Zr, Sn, V, Nb, Ta 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종, 2≤x≤6, 0<y<1, 0<z≤6, -0.5≤δ≤0.5), Li_{2+w}Na_{2-x}M_{1y}Ti_{6-z}M₂O_{14+δ}(식 중 M1은 Cs 및 K로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종, M2는 Zr, Sn, V, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Co, Mn 및 Al로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종, 0≤w≤4, 0<x<2, 0≤y<2, 0<z≤6, δ은 -0.5≤δ≤0.5) 등을 사용할 수 있다. 상기 종류의 리튬티타늄 산화물은 Li 흡장 방출 시의 체적 변화가 작다. 티타늄 산화물에는, 예를 들어 아나타제 구조 TiO₂, 단사정계 TiO₂(B)를 들 수 있다. 니오븀 산화물에는, 예를 들어 Nb₂O₅, 리튬 흡장 방출 전위가 금속 리튬의 산화-환원 전위에 대하여 1.0V(vs.Li/Li⁺)보다도 귀(貴)로 되는 Nb₂TiO₇ 등을 들 수 있다. 실리콘 산화물에는, 예를 들어 SiO, Si-SiO 복합물 등을 들 수 있다. 실리콘 합금에는, 예를 들어 Si-Sn, Si-Li 등을 들 수 있다. 금속 황화물에는, 예를 들어 TiS₂, FeS, FeS₂, NiS, MoS₂ 등을 들 수 있다.
- [0047] 또한, 활물질의 염기성 및 산성 물질에 따라, 부극층에 pH 조정제를 포함시켜도 된다.
- [0048] 수계 에멀전 바인더로서는, SBR 이외에, 예를 들어 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올 등을 사용할 수 있다. 부극층은, 이러한 수계 바인더를 1종만 포함하고 있어도 되거나, 혹은 2종 이상을 포함하고 있어도 된다.
- [0049] 제1 결합제의 예에는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 불소계 고무 및 스티렌·부타디엔 고무, 폴리아크릴산 화합물 및 이미드 화합물이 포함된다. 이들 결합제를, 제1 결합제로서 단독으로 사용해도 되거나, 혹은 2종 이상을 제1 결합제로서 사용할 수도 있다.
- [0050] 도전제로서는, 예를 들어 퍼니스법이나 채널법이나 아세틸렌법에 의해 얻어지는 카본 블랙(퍼니스 블랙 및 아세틸렌 블랙 등)을 비롯하여, 코크스, 탄소 섬유, 흑연, 금속 화합물 분말, 금속 분말 등을 들 수 있다. 이들 도전제를 단독으로 사용해도 되거나, 혹은 2종 이상을 사용해도 된다.
- [0051] 부극층이 CMC 암모늄염 또는 CMC 나트륨염과 이들 CMC의 염 이외의 수용성의 결합제(수계 바인더)를 포함하는 경우는, 부극층에 있어서의 부극 활물질과 CMC의 염과 수계 바인더와 도전제의 함유 비율은, 부극 활물질이 60중량% 이상 98.4중량% 이하, CMC의 염이 0.1중량% 이상 10중량% 이하, 기타 수계 바인더 등의 결합제가 0.5중량% 이상 10중량% 이하, 도전제가 1중량% 이상 20중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0052] 부극층 중의 CMC의 염의 함유량을 0.1중량% 이상 10중량% 이하의 범위로 함으로써, 구조적으로 영향을 받기 어려운 부극층을 얻을 수 있다. 더 바람직한 범위는 0.5중량% 이상 10중량% 이하이다.

- [0053] 부극층 중의 수계 바인더의 함유량은 0.5중량% 이상 10중량% 이하의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 부극층의 유연성을 향상시킬 수 있다. 더 바람직한 범위는 0.5중량% 이상 5중량% 이하이다.
- [0054] 상기한 경우에, 부극층 중의 도전제의 함유량을 1중량% 이상 20중량% 이하의 범위로 함으로써, 양호한 전자 전도 경로를 형성하여, 안정적으로 충방전을 반복할 수 있다. 더 바람직한 범위는 3중량% 이상 10중량% 이하이다.
- [0055] 부극층이 제1 결합제를 포함하는 경우는, 부극층에 있어서의 부극 활물질과 제1 결합제와 도전제의 함유 비율은, 부극 활물질이 70중량% 이상 98중량% 이하, 제1 결합제가 1중량% 이상 20중량% 이하, 도전제가 1중량% 이상 10중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0056] 제1 결합제의 함유량이 1중량% 이상이면 부극층과 그 밖의 층의 우수한 결합성을 나타낼 수 있고, 나아가서는 충방전 사이클 후에 더욱 우수한 용량 유지율을 나타내는 것을 기대할 수 있다. 한편, 고용량화의 관점에서, 제1 결합제의 함유량은 20중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0057] 상기한 경우에 도전제의 함유량이 1중량% 이상이면 부극층은 우수한 집전 성능을 나타낼 수 있다. 한편, 고용량화의 관점에서, 도전제의 함유량은 10중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0058] 부극층의 밀도는 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 이것은, 부극층의 밀도가 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 미만이면 $0.1\mu\text{m}$ 이상, $0.6\mu\text{m}$ 이하의 표면 조도 Ra(+)를 갖는 부극을 얻지 못할 우려가 있다.
- [0059] 부극층의 표면 조도 Ra(+)에는, JIS B 0601(1994) 또는 JIS B 0031(1994)에서 규정되는 산술 평균 조도 Ra가 사용된다.
- [0060] 또한, 부극층을 제1 전극층으로 한 경우에는, 부극층(제1 전극층)과 정극층(제2 전극층)의 단락을 방지하기 위하여, 부극층의 최대 높이 조도 Rz가 전해질층의 두께 미만인 것이 바람직하다. 당해 전극층의 최대 높이 조도 Rz가 전해질층의 두께 1/2 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0061] 2) 정극층
- [0062] 실시 형태에 관한 전지에 있어서, 제1 전극층 및 제2 전극층 중 적어도 한쪽이 정극층이 될 수 있다. 정극층은, 정극 활물질(제1 활물질 또는 제2 활물질)과 결합제를 포함한다. 형태에 따라 상이하지만, 결합제는 CMC 암모늄염, CMC 나트륨염 또는 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함한다. 또한, 결합제는 스티렌·부타디엔 고무(SBR) 등의 수계 에멀전 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [0063] 또한, 정극층은 도전제를 더 포함하고 있어도 된다.
- [0064] 정극층에 포함하는 정극 활물질의 종류는 1종류 또는 2종류 이상으로 할 수 있고, 이하의 것을 포함한다.
- [0065] 정극 활물질에는 다양한 산화물, 황화물, 중합체 등이 포함된다. 예를 들어, 이산화망간(MnO_2), 산화철, 산화구리, 산화니켈, 리튬망간 복합 산화물(예를 들어 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 또는 Li_xMnO_2), 리튬니켈 복합 산화물(예를 들어 Li_xNiO_2), 리튬코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬니켈코발트 복합 산화물(예를 들어 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$), 리튬망간코발트 복합 산화물(예를 들어 $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$), 스피넬형 리튬망간니켈 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$), 올리빈 구조를 갖는 리튬인 산화물(Li_xFePO_4 , $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$, $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$, Li_xCoPO_4 등), 황산철($\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$, FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 등), 바나듐 산화물(예를 들어 V_2O_5) 등을 들 수 있다. 또한, 폴리아닐린이나 폴리피롤 등의 도전성 중합체 재료, 디술폰계 중합체 재료, 황(S), 불화카본 등의 유기 재료 및 무기 재료도 들 수 있다.
- [0066] 더 바람직한 이차 전지용 정극 활물질로서, 높은 전지 전압이 얻어지는 것을 들 수 있다. 예를 들어, 리튬망간 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$), 리튬니켈 복합 산화물(Li_xNiO_2), 리튬코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬니켈코발트 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$), 스피넬형 리튬망간니켈 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$), 리튬망간코발트 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$), 리튬인산철(Li_xFePO_4) 등을 들 수 있다. 또한, 상기한 조성식에 있어서, x, y는 0 내지 1의 범위인 것이 바람직하다.
- [0067] 또한, 정극 활물질에는, 조성이 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 1.1$, $b+c+d=1$)로 표현되는 리튬니켈코발트망간 복합 산화물을 포함하는 것이 가능하다. 리튬니켈코발트망간 복합 산화물에 있어서, $0 \leq a \leq 1.1$, $0.3 \leq b \leq 0.9$, $0.1 \leq c \leq 0.5$, $0.1 \leq d \leq 0.5$ 이면, 고용량을 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.

- [0068] 후술하는 바와 같이, 전해질층에 상온 용융염을 포함하는 비수전해질을 사용할 수 있지만, 이때에는 리튬인산철, $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$, 리튬망간 복합 산화물, 리튬니켈 복합 산화물, 리튬니켈코발트 복합 산화물을 사용하는 것이, 사이클 수명의 관점에서 바람직하다. 이것은, 상기 정극 활물질과 상온 용융염의 반응성이 적어지기 때문이다.
- [0069] 수계 에멀전 바인더로서는, SBR 이외에, 예를 들어 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올 등을 사용할 수 있다. 정극층은, 이러한 수계 바인더를 1종만 포함하고 있어도 되거나, 혹은 2종 이상을 포함하고 있어도 된다.
- [0070] 제1 결합제의 예에는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 불소계 고무, 아크릴계 고무, 아크릴계 수지 등이 포함된다. 이들 결합제를, 제1 결합제로서 단독으로 사용해도 되거나, 혹은 2종 이상을 제1 결합제로서 사용할 수도 있다.
- [0071] 도전제로서는, 예를 들어 퍼니스법이나 채널법이나 아세틸렌법에 의해 얻어지는 카본 블랙을 비롯하여, 코크스, 탄소 섬유, 흑연, 금속 화합물 분말, 금속 분말 등을 들 수 있다. 이들 도전제를 단독으로 사용해도 되거나, 혹은 2종 이상을 사용해도 된다.
- [0072] 정극층이 CMC 암모늄염 또는 CMC 나트륨염과 이들 CMC의 염 이외의 수용성의 결합제(수계 바인더)를 포함하는 경우는, 정극층에 있어서의 정극 활물질과 CMC의 염과 수계 바인더와 도전제의 함유 비율은, 정극 활물질이 60 중량% 이상 98.6중량% 이하, CMC의 염이 0.1중량% 이상 10중량% 이하, 기타 수계 바인더 등의 결합제가 0.3 중량% 이상 10중량% 이하, 도전제가 1중량% 이상 20중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0073] 정극층 중의 CMC의 염의 함유량을 0.1중량% 이상 10중량% 이하의 범위로 함으로써, 구조적으로 영향을 받기 어려운 정극층을 얻을 수 있다. 더 바람직한 범위는 0.5중량% 이상 10중량% 이하이다.
- [0074] 정극층 중의 수계 바인더의 함유량은 0.3중량% 이상 10중량% 이하의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 정극층의 유연성을 향상시킬 수 있다. 더 바람직한 범위는 0.5중량% 이상 5중량% 이하이다.
- [0075] 상기한 경우에, 정극층 중의 도전제의 함유량을 1중량% 이상 20중량% 이하의 범위로 함으로써, 양호한 전자 전도 경로를 형성하여, 안정적으로 충방전을 반복할 수 있다. 더 바람직한 범위는 3중량% 이상 10중량% 이하이다.
- [0076] 정극층이 제1 결합제를 포함하는 경우는, 정극층에 있어서의 정극 활물질과 제1 결합제와 도전제의 함유 비율은, 정극 활물질이 80중량% 이상 95중량% 이하, 제1 결합제가 2중량% 이상 17중량% 이하, 도전제가 3중량% 이상 18중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0077] 제1 결합제의 함유량이 2중량% 이상이면 정극층과 그 밖의 층의 우수한 결합성을 나타낼 수 있고, 나아가서는 충방전 사이클 후에 더욱 우수한 용량 유지율을 나타내는 것을 기대할 수 있다. 한편, 고용량화의 관점에서, 제1 결합제의 함유량은 17중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0078] 상기한 경우에 도전제의 함유량이 3중량% 이상이면 정극층은 우수한 집전 성능을 나타낼 수 있다. 한편, 고용량화의 관점에서, 도전제의 함유량은 18중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0079] 정극층의 밀도는 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 이것은, 정극층의 밀도가 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 미만이면 $0.1\mu\text{m}$ 이상, $0.6\mu\text{m}$ 이하의 표면 조도 $\text{Ra}(+)$ 를 갖는 정극을 얻지 못할 우려가 있다.
- [0080] 부극층의 경우와 마찬가지로, 정극층의 표면 조도 $\text{Ra}(+)$ 에는, JIS B 0601(1994) 또는 JIS B 0031(1994)에서 규정되는 산술 평균 조도 Ra 가 사용된다.
- [0081] 또한, 정극층을 제1 전극층으로 한 경우에는, 정극층(제1 전극층)과 부극층(제2 전극층)의 단락을 방지하기 위하여, 정극층의 최대 높이 조도 Rz 가 전해질층의 두께 미만인 것이 바람직하다. 당해 전극층의 최대 높이 조도 Rz 가 전해질층의 두께 1/2 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0082] 3) 전해질층
- [0083] 전해질층은 전해질을 포함한다. 또한, 전해질층은, 결합제로서 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)의 염을 포함하지만, 형태에 따라 CMC의 염의 종류가 상이하다. 전술한 바와 같이, 제1 전극층이 CMC 암모늄염을 포함하는 경우는, 전해질층은 CMC 나트륨염을 포함한다. 제2 전극층이 CMC 나트륨염을 포함하는 경우는, 전해질층은 CMC 암모늄염을 포함한다. 또한, 전해질층은 스티렌·부타디엔 고무(SBR) 등의 수계 에멀전 바인더를 더 포함할 수

있다.

- [0084] 전해질로서는, 예를 들어 Li 이온 도전성을 갖는 무기 고체 입자 등의 고체 전해질을 사용할 수 있다. 전해질 층이 포함하는 전해질은, 1종이어도 되도록, 혹은 2종 이상이어도 된다. Li 이온 도전성을 갖는 무기 고체 입자에는, Li 이온 도전성이 높고 내환원성의 높이나, 전기 화학장이 넓은 이점이 있는 점에서, 가닛형 구조의 무기 고체 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 가닛형 구조의 무기 고체 입자로서 $La_{5+x}A_xLa_{3-x}M_{20}O_{12}$ (A는 Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종, M은 Nb 및 Ta로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종), $Li_3M_{2-x}L_2O_{12}$ (M은 Ta 및 Nb로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종, L은 Zr), $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_3O_{12}$, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 를 들 수 있다. 그 중에서도 $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_3O_{12}$ 나 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 는 Li 이온 도전성(이온 전도성)이 높고, 전기 화학적으로 안정되기 때문에 방전 성능과 사이클 수명 성능이 우수하고, 또한 후술하는 바와 같이 액상 비수 전해질로서 사용한 경우에는 미립자화해도 유기 용매에 대하여 화학적으로 안정된 이점이 있다. x는 0 내지 0.5의 범위가 바람직하다.
- [0085] 또한, 고체 전해질의 다른 예로서는, 산화티타늄, 수산화티타늄, 티타늄산바륨, 알루미늄, 산화철, 산화규소, 수산화알루미늄, 깁사이트, 베마이트, 바이어라이트, 산화마그네슘, 실리카, 산화지르코늄, 수산화마그네슘, 실리카, 티타늄산바륨, 사봉산리튬, 탄탈산리튬, 운모, 질화규소, 질화알루미늄 및 비석 등을 들 수 있다.
- [0086] 고체 전해질은, 예를 들어 전해질을 고분자 재료에 용해되고, 고체화함으로써 제조되는 고분자 고체 전해질, 혹은 Li 이온 전도성을 갖는 고체 물질인 무기 고체 전해질을 포함한다.
- [0087] 상기와 같은 고체 전해질을 사용하면, 액상의 비수전해질을 전지에 사용할 필요는 없다. 이온 전도성을 더욱 향상시키기 위하여, 전해질과 유기 용매를 포함한 액상의 비수전해질 또는 액상 비수전해질과 고분자 재료를 복합화한 겔상 비수전해질을 사용해도 된다. 액상 비수전해질 및/또는 겔상 비수전해질은, 예를 들어 전해질층에 함침될 수 있다.
- [0088] 액상 비수전해질은, 전해질을 0.5몰/L 이상 2.5몰/L 이하의 농도로 유기 용매에 용해한 것인 것이 바람직하다.
- [0089] 전해질의 예에는 과염소산리튬($LiClO_4$), 육불화인산리튬($LiPF_6$), 사불화붕산리튬($LiBF_4$), 육불화비소리튬($LiAsF_6$), 트리플루오로메탄술폰산리튬($LiCF_3SO_3$) 및 비스트리플루오로메틸술폰닐이미드리튬($LiN(CF_3SO_2)_2$)과 같은 리튬염 및 이들의 혼합물이 포함된다. 전해질은, 고전위에서도 산화되기 어려운 것이 바람직하고, $LiPF_6$ 이 가장 바람직하다.
- [0090] 유기 용매의 예에는, 프로필렌카르보네이트(PC), 에틸렌카르보네이트(EC), 비닐렌카르보네이트와 같은 환상 카르보네이트; 디에틸카르보네이트(DEC), 디메틸카르보네이트(DMC), 메틸에틸카르보네이트(MEC)와 같은 쇄상 카르보네이트; 테트라히드로푸란(THF), 2메틸테트라히드로푸란(2MeTHF), 디옥솔란(DOX)과 같은 환상 에테르; 디메톡시에탄(DME), 디에톡시에탄(DEE)과 같은 쇄상 에테르; γ -부티로락톤(GBL), 아세토니트릴(AN) 및 술폴란(SL)이 포함된다. 이들 유기 용매는, 단독으로, 또는 혼합 용매로서 사용할 수 있다.
- [0091] 고분자 재료의 예에는, 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리아크릴로니트릴(PAN) 및 폴리에틸렌옥사이드(PEO)가 포함된다.
- [0092] 혹은, 비수 전해질로서, Li 이온을 함유한 상온 용융염(이온성 용체)을 사용해도 된다.
- [0093] 상온 용융염(이온성 용체)은, 유기물 양이온과 음이온의 조합을 포함하는 유기 염 중 상온(15 내지 25°C)에서 액체로서 존재할 수 있는 화합물을 가리킨다. 상온 용융염에는, 단체로 액체로서 존재하는 상온 용융염, 전해질과 혼합시킴으로써 액체가 되는 상온 용융염, 유기 용매에 용해시킴으로써 액체가 되는 상온 용융염이 포함된다. 일반적으로, 비수전해질 전지에 사용되는 상온 용융염의 용점은, 25°C 이하이다. 또한, 유기물 양이온은, 일반적으로 4급 암모늄 골격을 갖는다.
- [0094] 전해질층 중의 CMC의 염(CMC 암모늄염 또는 CMC 나트륨염)의 함유량은 전해질층의 중량에 대하여, 0.1중량% 이상 30중량% 이하의 범위로 하는 것이 바람직하다. 더 바람직한 범위는 0.5중량% 이상 10중량% 이하이다.
- [0095] 수계 에멀전 바인더로서는, SBR 이외에, 예를 들어 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올 등을 사용할 수 있다. 전해질층은, 이러한 수계 바인더를 1종만 포함하고 있어도 되거나, 혹은 2종 이상을 포함하고 있어도 된다. 이들 수계 바인더의 전해질층에 있어서의 함유량은 전해질층의 중량에 대하여 0.1중량% 이상 10중량%의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이 범위 내이면, 전해질층의 유연성을 향상시킬 수 있다. 더 바람직한

범위는 0.5중량% 이상 5중량% 이하이다.

[0096] 4) 집전층

[0097] 집전층은, 집전체로서의 박(집전박) 또는 도전제와 제2 결착제를 포함할 수 있다.

[0098] 집전박으로서는, 예를 들어 알루미늄박, 구리박, 스테인리스박, 각각의 합금 박 등을 사용할 수 있다. 집전박은, 예를 들어 제1 전극층과 전해질층과 제2 전극층을 포함한 전극 적층체의 유닛 또는 복수의 전극 적층체 유닛을 스택한 전극군에 있어서, 최외층에 위치하는 제1 전극층과 제2 전극층 각각과 접하도록 배치함으로써, 리드 접속용 집전체로 할 수도 있다.

[0099] 또한, 도전제와 제2 결착제를 포함한 도전 페이스트를 전극 적층체 위에 도포하여 건조시킴으로써 집전층을 형성하는 경우는, 도전제로서 공지의 것을 사용하고, 제2 결착제로서 공지의 결착제를 사용할 수 있다. 도전 페이스트의 예로서, 은 페이스트, 카본 페이스트, 구리 페이스트, 금 페이스트, 알루미늄 페이스트, 주석 페이스트 및 이들의 혼합 페이스트를 들 수 있다. 또한, 도전 페이스트를 사용하여 집전층을 형성하는 경우에도 전극 적층체의 최외층에 도포하여 형성한 것을 리드 접속용 집전체로서도 사용할 수 있다.

[0100] 5) 외장 부재

[0101] 외장 부재로서는, 예를 들어 판 두께 0.5mm 이하의 금속제 용기나, 판 두께 0.2mm 이하의 라미네이트 필름제 용기를 사용할 수 있다. 금속제 용기로서, 예를 들어 알루미늄, 알루미늄 합금, 철, 스테인리스 등을 포함하고, 각형, 원통형의 형상의 금속 캔을 사용할 수 있다. 금속제 용기의 판 두께는 0.2mm 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0102] 금속제 용기를 구성하는 알루미늄 합금으로서는, 마그네슘, 아연, 규소 등의 원소를 포함하는 합금이 바람직하다. 한편, 철, 구리, 니켈, 크롬 등의 전이 금속의 함유량은 1% 이하로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 고온 환경 하에서의 장기 신뢰성, 방열성을 비약적으로 향상시키는 것이 가능해진다.

[0103] 또한, 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함하는 금속 캔은, 평균 결정 입경이 50 μ m 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 30 μ m 이하이다. 더욱 바람직하게는 5 μ m 이하이다. 평균 결정 입자를 50 μ m 이하로 함으로써, 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함하는 금속 캔의 강도를 비약적으로 증대시킬 수 있기 때문에, 보다 한층 캔을 박육화하는 것이 가능해진다. 그 결과, 경량이면서 또한 고출력이고 장기 신뢰성이 우수하기 때문에, 차량 탑재용에 적절한 전지를 실현할 수 있다.

[0104] 라미네이트 필름에는, 예를 들어 금속박이 수지 필름으로 피복된 다층 필름을 사용할 수 있다. 수지로서, 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 나일론, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 고분자를 사용할 수 있다.

[0105] 6) 전극 단자

[0106] 전극 단자(전극 리드)는, 리튬의 이온화 전위에 대하여 0.4V 이상 3V 이하(vs.Li/Li⁺)의 전위 범위에 있어서의 전기적 안정성과 도전성을 구비하는 재료로 형성하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, Mg, Ti, Zn, Mn, Fe, Cu, Si 등의 원소를 포함하는 알루미늄 합금 및 알루미늄을 들 수 있다. 접촉 저항을 저감시키기 위하여, 리드 접속용 집전체와 마찬가지로의 재료가 바람직하다.

[0107] 도 1을 사용하여, 제1 실시 형태에 관한 전극군의 일례를 설명한다. 여기에서는, 제1 전극층이 부극층이며, 제2 전극층이 정극층인 예에 대하여 설명하지만, 실시 형태는 이 형태에 한정되지 않고, 예를 들어 제1 전극층이 정극층이며, 제2 전극층이 부극층인 형태도 포함한다.

[0108] 도 1에 도시하는 전극군(6)은, 전극 적층체(2A 내지 2D)와 리드 접속용 집전체(3a와 3b)를 포함한다. 각 전극 적층체(2A 내지 2D)에서는, 집전층(3)과, 부극층(4)과, 전해질층(7)과, 정극층(5)이 이 순서로 적층되어 있다. 전극 적층체(2A)의 집전층(3)은, 리드 접속용 집전체(3a)를 겸용한다. 전극 적층체(2A 내지 2D)는, 한쪽의 전극 적층체의 정극층(5)과 다른 쪽 전극 적층체의 부극층(4) 사이에 집전층(3)이 위치하도록 적층되어 있다. 도 1에 있어서 최상부에 위치하는 전극 적층체(2D)의 정극층(5) 위에 리드 접속용 집전체(3b)가 배치되어 있다.

[0109] 또한, 도 1에서는, 리드 접속용 집전체(3a 및 3b)의 폭이, 그 밖의 집전층(3) 및 부극층(4), 정극층(5) 및 전해질층(7)의 폭보다 길게 도시되어 있지만, 이들 리드 접속용 집전체(3a 및 3b)의 폭과, 그 밖의 집전층(3) 및 부극층(4), 정극층(5) 및 전해질층(7)의 폭이 동등해도 된다. 또한, 전술한 바와 같이 전극군의 형태에 따라서는, 최상단의 리드 접속용 집전체(3b)를 생략할 수 있다.

- [0110] 또한, 도 1에서는, 전극 적층체(2A 내지 2D)의 4개의 전극 적층체를 도시했지만, 전극군에 포함되는 전극 적층체의 수는 4개에 한정되지 않고, 1개 내지 3개 혹은 5개 이상이어도 된다.
- [0111] 도 2는 제1 실시 형태에 관한 전지의 일례를 나타내는 모식도이다.
- [0112] 도 2에 도시한 바와 같이, 전지(30)는 외장 부재(31)와 편평 형상의 권회 전극군(6)과 부극 단자(36)와 정극 단자(37)를 구비한다. 외장 부재(31)는, 예를 들어 금속제의 캔 또는 2매의 수지층과 이들 사이에 개재한 금속층을 포함하는 라미네이트 필름을 포함하는 주머니 형상의 용기이다. 편평 형상의 권회 전극군(6)은, 외장 부재(31) 내에 수용되며, 예를 들어 도 1에 도시한 스택형의 전극군(6)을 편평 형상으로 권회한 것이다. 혹은, 전극 적층체의 단일 유닛을 권회한 것을 권회 전극군(6)으로서 사용할 수도 있다. 부극 단자(36)는 도 1에 도시한 리드 접속용 집전체(3a)와 접속되어 있고, 정극 단자(37)는 리드 접속용 집전체(3b)와 접속되어 있다. 도시하지 않았지만, 부극 단자(36) 및 정극 단자(37)의, 각각 리드 접속용 집전체(3a 및 3b)와 접속되어 있지 않은 선단은, 외장 부재(31)의 외부로 인출되어 있다. 또한, 전지(30)는 외장 부재(31)에 수용된 비수전해질(도시하지 않음)을 구비할 수도 있다.
- [0113] 도 3은 제1 실시 형태에 관한 전지의 다른 예를 모식적으로 도시하는 부분 절결 사시도이다. 도시하는 전지(40)는, 평평한 전극군을 스택한 구조를 갖는다. 전지(40)는, 외장 부재(41)와, 전극군(6)과, 부극 단자(46)와, 정극 단자(47)를 구비한다. 외장 부재(41)는, 예를 들어 2매의 수지층과 이들 사이에 개재한 금속층을 포함하는 라미네이트 필름을 포함한다. 전극군(6)은, 예를 들어 도 1에 도시한 스택형의 전극군(6)이다. 부극 단자(46)는, 도 1에 도시한 리드 접속용 집전체(3a)와 접속되어 있고, 정극 단자(47)는, 리드 접속용 집전체(3b)와 접속되어 있다. 도 3에 도시한 바와 같이, 정극 단자(47)와 부극 단자(46)는, 외장 부재(41)의 외부로 양쪽 반대 방향으로 인출되어 있다. 혹은, 정극 단자(47)와 부극 단자(46)는, 외장 부재(41)의 동일면으로부터 인출되어 있어도 된다. 또한, 전지(40)는, 외장 부재(41)에 수용된 비수전해질(도시하지 않음)을 구비할 수도 있다.
- [0114] 도 4 내지 도 6을 사용하여, 실시 형태에 관한 또 다른 예의 전지를 설명한다.
- [0115] 도 4는 실시 형태에 관한 전지가 구비할 수 있는 구절양장형 전극군의 일례를 나타내는 모식도이다. 도 5는, 도 4에 도시하는 구절양장형 전극군을 구비하는 전지의 모식적인 개략 단면도이다. 도 6은, 도 5의 A부를 도시하는 확대 단면도이다.
- [0116] 도 4에 도시하는 구절양장형 전극군(11)은, 예를 들어 도 1에 도시하는 스택형의 전극군(6)을 구절양장으로 하여 얻어진 전극군이다. 혹은, 구절양장형 전극군(11)은, 전극 적층체의 단일 유닛을 구절양장으로 한 것이어도 된다. 도 4에 도시한 바와 같이 구절양장형 전극군(11)에서는, 1개의 관체(예를 들어 전극군(6))가 한 방향으로 소정의 길이로 복수로 구분되고, 각 구분 부분(8) 사이를 순차적으로 번갈아 각각 절곡하여 구절양장 형상으로 절첩하여 포개어져 있다. 이와 같이 전극군을 구절양장으로 함으로써, 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0117] 도 5에 도시하는 전지(50)는, 거의 상자형의 외장 부재(51)와, 이 외장 부재(51) 내에 수납된 구절양장형 전극군(11)을 갖는다. 여기서, 구절양장형 전극군(11)은, 도 4에 도시한 것일 수 있다. 외장 부재(51)는, 예를 들어 2매의 수지층과 이들 사이에 개재한 금속층을 포함하는 라미네이트 필름을 포함한다. 외장 부재(51)의 내주면에는, 예를 들어 부직포나, 수지 재료 등의 절연 부재(52)가 배치되어 있다. 또한, 예를 들어 구분 부분(8) 사이의 밀착성을 향상시키기 위하여, 구분 부분(8)에 대하여 수직의 방향을 따라 상하로부터 구절양장형 전극군(11)에 압력을 가할 때, 전극 가압 부재로서 절연성 테이프를 사용한 경우는, 절연 부재(52)를 생략할 수 있다.
- [0118] 구절양장형 전극군(11)의 외주 단부 근방에 있어서, 정극 단자(57)는 리드 접속용 집전체(3b)에 접속되고, 부극 단자(56)는 리드 접속용 집전체(3a)에 접속되어 있다. 이들 부극 단자(56) 및 정극 단자(57)는, 외장 부재(51)의 도시하지 않은 개구부로부터 외부로 연장되어 있다. 외장 부재(51)의 개구부를, 부극 단자(56) 및 정극 단자(57)를 사이에 두고 히트 시일함으로써 구절양장형 전극군(11)을 완전 밀봉하고 있다. 또한, 전지(50)는, 외장 부재(51)에 수용된 비수전해질(도시하지 않음)을 구비할 수도 있다.
- [0119] 도 6에 도시한 바와 같이, 구절양장형 전극군(11)에 있어서의 하나의 구분 부분(8)에 있어서, 스택된 전극 적층체(2A 내지 2D)가 포함되어 있다. 또한, 도 6의 하부에 도시된 바와 같이, 하나의 구분 부분(8)과 그것과 인접하는 구분 부분(8)의 접면에서는, 집전층(3)을 2층 계속하여 포갤 수 있다. 또한, 도 6의 최하부에 도시하는 전극 적층체(2A)에 있어서의 집전층(3)과 부극층(4)과 전해질층(7)과 정극층(5)의 순서가, 그 밖의 전극 적층체(2A 내지 2D)에 있어서의 각 층과는 반대 순서로 되어 있음을 알 수 있다. 이와 같이, 구절양장형 전극군(11)에 있어서의 인접하는 구분 부분(8)의 사이에서는, 전극 적층체(2A 내지 2D)에 있어서의 각 층의 순서가 반대로

된다.

- [0120] 또한, 도 6에서는 구분 부분(8)이 포함하는 전극 적층체로서, 전극 적층체(2A 내지 2D)의 4개의 전극 적층체를 도시했지만, 구분 부분(8)에 포함되는 전극 적층체의 수는, 4개에 한정되지 않고, 1개 내지 3개 혹은 5개 이상이어도 된다.
- [0121] <제조 방법>
- [0122] 이어서, 전극 적층체의 제작 방법의 예를 설명한다.
- [0123] 실시 형태에 관한 전극 적층체의 하나의 형태의 제작 방법은, 집전체층 위에 제1 활물질과 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염(CMC 암모늄염)을 포함한 제1 전극 재료 슬러리를 도포하고, 이 제1 전극 재료 슬러리를 건조시켜 제1 전극층을 형성하는 것과, 이 제1 전극층 위에 전해질과 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염(CMC 나트륨염)을 포함한 전해질 재료 슬러리를 도포하고, 이 전해질 재료 슬러리를 건조시켜 전해질층을 형성하는 것과, 이 전해질층 위에 제2 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함한 제2 전극 재료 슬러리를 도포하고, 이 제2 전극 재료 슬러리를 건조시켜 제2 전극층을 형성하는 것을 포함한다.
- [0124] 우선, 제1 활물질과 CMC 암모늄염을 포함한 제1 전극 재료 슬러리를 제조한다. 제1 전극 재료 슬러리는, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 이외의 수용성의 결합제(스티렌·부타디엔 고무(SBR) 등의 수계 에멀전 바인더) 및 도전제를 더 포함하고 있어도 된다. 제1 전극층으로서 부극층을 형성하는 경우에는, 제1 활물질로서 상술한 부극 활물질을 사용하고, 도전제로서 부극층에 사용할 수 있는 도전제를 사용한다. 또한, 제1 전극층으로서 정극층을 형성하는 경우에는, 제1 활물질로서 상술한 정극 활물질을 사용하고, 도전제로서 정극층에 사용할 수 있는 도전제를 사용한다.
- [0125] 슬러리를 제조할 때, 예를 들어 동시에 전부의 재료를 혼합하여도 되지만, 결합제로서의 카르복시메틸셀룰로오스의 염을 우선 물에 용해시키고 나서, 그 밖의 재료를 순차 첨가하면서 혼합함으로써, 전극층에 있어서의 CMC의 염의 분포를 균등하게 할 수 있기 때문에, 바람직하다. 또한, 도전제로서의 탄소계 재료 등은 소수성이기 때문에, 순수에 직접 투입한 경우에 응집되어 버려, 양호하게 분산시키지 못할 우려가 있다. 이러한 소수성의 재료의 투입에 앞서서 CMC의 염을 수중에 용해시킴으로써, 분산성을 확보할 수 있다. 이것은, 극성 분자인 CMC의 염이 소수성 재료의 표면에 부착됨으로써, 응집을 방지하기 때문으로 생각된다. 또한, CMC의 염 이외의 수용성의 결합제(수계 바인더)는, 혼합 용액에 그 밖의 재료를 혼합하고 나서, 마지막으로 첨가하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 슬러리의 용매로서는, 물을 포함한 용매를 사용할 수 있는데, 예를 들어 순수 및 수용액을 사용할 수 있다.
- [0126] 제1 전극 재료 슬러리에 포함시키는 제1 활물질과, CMC의 염과, 그 밖의 수용성의 결합제(수계 바인더)와, 도전제의 혼합비를 다음과 같이 하는 것이 바람직하다.
- [0127] 제1 전극층으로서 부극층을 형성하는 경우에는, 슬러리에 있어서의 제1 활물질(부극 활물질)의 함유량은 60중량% 이상 98.4중량% 이하인 것이 바람직하다. CMC의 염의 함유량은 0.1중량% 이상 10중량% 이하인 것이 바람직하다. 도전제의 함유량은 1중량% 이상 20중량% 이하인 것이 바람직하다. 수계 바인더의 함유량은 0.5중량% 이상 10중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0128] 제1 전극층으로서 정극층을 형성하는 경우에는, 슬러리에 있어서의 제1 활물질(정극 활물질)의 함유량은 60중량% 이상 98.6중량% 이하인 것이 바람직하다. CMC의 염의 함유량은 0.1중량% 이상 10중량% 이하인 것이 바람직하다. 도전제의 함유량은 1중량% 이상 20중량% 이하인 것이 바람직하다. 수계 바인더의 함유량은 0.3중량% 이상 10중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0129] CMC의 염의 함유량이 0.1중량% 이상이면 슬러리의 점성을 올릴 수 있고, 그 밖의 재료의 분산성을 상승시켜, 분산 상태를 유지하기 쉬워지기 때문에, 우수한 전지 성능을 나타낼 수 있다. 한편, 슬러리 점성이 너무 높으면 핸들링이 어려워지는 점에서, CMC의 염의 함유량은 10중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0130] 도전제의 함유량이 1중량% 이상이면 제1 전극층은 우수한 집전 성능을 나타낼 수 있다. 한편, 고용량화의 관점에서, 도전제의 함유량은 20중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0131] 수계 바인더의 함유량이, 부극층을 형성하는 경우에는 0.5중량% 이상, 정극층을 형성하는 경우에는 0.3중량% 이상이면 제1 전극층과 집전체의 우수한 결합성을 나타낼 수 있고, 전지의 수명 성능이 우수한 것을 기대할 수 있다. 한편, 고용량화의 관점에서, 수계 바인더의 함유량은 10중량% 이하인 것이 바람직하다.

- [0132] 제조한 제1 전극 재료 슬러리를, 예를 들어 집전층으로서의 집전체의 편면에 도포한다. 제1 전극 재료 슬러리를 도포하는 방법으로서, 다이헤드식, 나이프식(콤마식), 그라비아식, 마이크로 그라비아식, 스크린 인쇄법 등을 사용하여 도포할 수 있다.
- [0133] 계속해서, 도포한 슬러리의 도막을 건조시킴으로써 제1 전극층을 형성한다. 여기서, 도막을 완전 건조시키는 것이 바람직하다. CMC 암모늄염은, 완전 건조시킨 후는 물에 재용해되지 않는다. 그로 인해, 제1 전극층을 형성할 때, 도막을 완전 건조시킴으로써, 그 위에 물을 포함한 슬러리를 도포해도 제1 전극층의 구조에 대한 영향이 억제된다.
- [0134] 제1 전극층을 형성하는 방법의 일례를 구체적으로 설명한다. 이 예에서는, 공급 롤러로부터 권취 롤러로 집전체를 반송하고, 이때, 공급 롤러로부터 공급되는 집전체에 대하여, 다이헤드식의 방법으로 슬러리를 도포하고, 도막을 건조시킨 후, 위에 도막이 형성된 집전체를 권취 롤러에 의해 권취하는 롤-to-롤 프로세스를 사용한다. 집전체를 롤-to-롤로 반송시키고, 그 위에 다이헤드로부터 토출시킨 슬러리를, 도막의 두께를 원하는 두께가 되도록 조정하여 도포한다. 여기서, 집전체의 반송 속도 및 다이헤드로부터의 토출량으로 두께를 조정할 수 있다. 집전체에 도포된 슬러리는, 그대로 반송 경로 위에 설치된 건조로에 들어가, 처음에는 수습도에서부터 온도를 올려 가다가, 마지막에는 100℃를 넘는 온도에서 건조된다. 로에 들어 있는 시간은 전체 1초 이상 10분 이하인 것이 바람직하다.
- [0135] 제1 전극 재료 슬러리의 도막이 완전 건조된 것을, 다음과 같이 하여 확인할 수 있다. 건조시킨 제1 전극층이 형성된 집전체를, 100℃ 이상 130℃ 이하로 설정한 항온조에 30분 이상 120분 이하 보존한다. 이때, 보존 전과 보존 후의 중량 변화를 확인하고, 보존 전의 중량에 대한 중량 변화가 0.1% 이하인 경우는, 완전 건조되었다고 판단할 수 있다. 항온조에 보존하는 대신, 제1 전극층이 형성된 집전체를 100℃ 이상 130℃ 이하로 설정한 핫플레이트 위에 얹어도 된다.
- [0136] 이어서, 이상과 같이 형성한 제1 전극층 위에 전해질층을 형성한다. 구체적으로는, 전해질과 CMC 나트륨염을 포함한 전해질 재료 슬러리를 도포하고, 이 도막을 건조시킴으로써 전해질층을 형성한다. 또한, 전해질 재료 슬러리는, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)의 염 이외의 수용성의 결합제(SBR 등의 수계 에멀전 바인더)를 포함하고 있어도 된다.
- [0137] 제1 전극 재료 슬러리와 마찬가지로, 전해질 재료 슬러리를 제조할 때, 예를 들어 일시에 모든 재료를 혼합하여도 되지만, CMC의 염을 우선 물에 용해시키고 나서, 그 밖의 재료를 순차 첨가하면서 혼합하는 것이 바람직하다. 또한, 수계 바인더는, 혼합 용액에 그 밖의 재료를 혼합하고 나서, 마지막으로 첨가하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 슬러리의 용매로서는, 물을 포함한 용매를 사용할 수 있는데, 예를 들어 순수 및 수용액을 사용할 수 있다.
- [0138] 전해질 재료 슬러리에 있어서의 CMC의 염의 함유량은 슬러리에 포함하는 재료(용매를 제외함)에 대하여 0.1중량% 이상 30중량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 그 밖의 수계 바인더의 함유량은 0.1중량% 이상 10중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0139] CMC의 염의 함유량이 0.1중량% 이상이면 슬러리의 점성을 올릴 수 있고, 그 밖의 재료의 분산성을 상승시켜, 분산 상태를 유지하기 쉬워지기 때문에, 우수한 전지 성능을 나타낼 수 있다. 한편, 슬러리 점성이 너무 높으면 핸들링이 어려워지는 점에서, CMC의 염의 함유량은 30중량% 이하인 것이 바람직하다. 더 바람직한 범위는 0.5중량% 이상 10중량% 이하이다.
- [0140] 수계 바인더의 함유량이 0.1중량% 이상이면 전해질층과 제1 전극층의 우수한 결합성을 나타낼 수 있어, 전지의 수명 성능이 우수한 것을 기대할 수 있다. 한편, 수계 바인더의 함유량을 10중량% 이하로 함으로써, 전해질층의 유연성을 향상시킬 수 있다. 더 바람직한 범위는 0.5중량% 이상 10중량% 이하이다.
- [0141] 전술한 바와 같이, 제1 전극층의 결합제로서의 CMC 암모늄염은, 완전 건조 후는 물에 용해되지 않는다. 그로 인해, 그 위에 도포하는 전해질 재료 슬러리의 용매가 물을 포함하고 있어도, 제1 전극층에 영향을 미치지 않는다. 또한, CMC 암모늄염과 아울러 결합제로서 제1 전극층이 포함할 수 있는 SBR 등의 수계 바인더는 물에 재용해되지만, CMC 암모늄염이 제1 전극층의 골격을 유지하기 때문에, 제1 전극층은 구조적인 영향을 거의 받지 않는다.
- [0142] 한편, CMC 암모늄염은, N-메틸피롤리돈(NMP) 등의 유기 용매의 침지에 의해 팽윤된다. 그로 인해, CMC 암모늄염을 포함한 제1 전극층 위에 도포하는 슬러리의 용매로서 유기 용매를 사용하면, 제1 전극층의 구조에 크게 영

향을 미칠 우려가 있어, 바람직하지 않다.

- [0143] 전해질 재료 슬러리를 제1 전극층 위에 도포하는 방법으로서, 제1 전극 재료 슬러리와 마찬가지로, 다이헤드식, 나이프식(콤파식), 그라비아식, 마이크로 그라비아식, 스크린 인쇄법 등을 사용할 수 있다.
- [0144] 전해질층은, 예를 들어 집전체 위에 제1 전극층을 형성하면 마찬가지로 하여, 제1 전극층 위에 형성할 수 있다. 구체적인 예에서는, 상기 구체예에서 제작할 수 있는, 그 위에 제1 전극층이 형성된 집전체를 물-to-물로 반송시켜, 제1 전극층 위에 다이헤드로부터 도출시킨 전해질 재료 슬러리를, 도막의 두께를 원하는 두께가 되도록 조정하여 도포한다. 제1 전극 재료 슬러리의 경우와 마찬가지로, 집전체의 반송 속도 및 다이헤드로부터의 도출량으로 두께를 조정할 수 있다. 집전체 위의 제1 전극층에 도포된 슬러리는, 그대로 반송 경로 위에 설치된 건조로에 들어가, 처음에는 수십도에서부터 온도를 올려 가다가, 마지막에는 100℃를 넘는 온도에서 건조된다. 로에 들어 있는 시간은 전체 1초 이상 10분 이하인 것이 바람직하다.
- [0145] 계속해서, 형성된 전해질층 위에 제2 전극층을 형성한다. 구체적으로는, 제2 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함한 제2 전극 재료 슬러리를 도포하고, 이 도막을 건조시킴으로써 제2 전극층을 형성한다.
- [0146] 제2 전극 재료 슬러리의 용매로서는, 제1 결합제를 용해시킬 수 있는 것을 사용한다. 예를 들어, N-메틸피롤리돈(NMP) 등의 상술한 부극층 및 정극층에 사용할 수 있는 제1 결합제를 용해시키는 데 적절한 유기 용매를 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 제1 전극층으로서 부극층을 형성한 경우에는, 제2 활물질로서 상술한 정극 활물질을 사용하고, 도전제로서 정극층에 사용할 수 있는 도전제를 사용함으로써 제2 전극층으로서의 정극층을 형성할 수 있다. 제1 전극층으로서 정극층을 형성한 경우에는, 제2 활물질로서 상술한 부극 활물질을 사용하고, 도전제로서 부극층에 사용할 수 있는 도전제를 사용함으로써 제2 전극층으로서의 부극층을 형성할 수 있다.
- [0147] 한편, 제2 전극 재료 슬러리는, CMC 암모늄염 및 CMC 나트륨염 모두 카르복시메틸셀룰로오스의 염도 포함하지 않는 것이 바람직하다. 전술한 바와 같이, CMC 암모늄염은 유기 용매에 의해 팽윤되기 때문에, 제2 전극 재료 슬러리에 CMC 암모늄염이 포함되어 있으면, 슬러리의 유동성이나 균질성이 저하될 우려가 있어, 바람직하지 않다. CMC 나트륨염은, 유기 용매에 용해되지 않아, 형성되는 제2 전극층의 에너지 밀도를 저하시키는 요인이 될 수 있다. 그로 인해, 제2 전극 재료 슬러리에 CMC 나트륨염을 포함하는 것이 바람직하지 않다.
- [0148] 제2 전극 재료 슬러리에 포함시키는 제2 활물질과, 도전제와, 제1 결합제의 혼합비를 다음과 같이 하는 것이 바람직하다.
- [0149] 제2 전극층으로서 정극층을 형성하는 경우에는, 슬러리에 있어서의 제2 활물질(정극 활물질)의 함유량은 80중량% 이상 95중량% 이하인 것이 바람직하다. 도전제의 함유량은 3중량% 이상 16중량% 이하인 것이 바람직하다. 제1 결합제의 함유량은 2중량% 이상 17중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0150] 또한, 제2 전극층으로서 부극층을 형성하는 경우에는, 슬러리에 있어서의 제2 활물질(부극 활물질)의 함유량은 70중량% 이상 98중량% 이하인 것이 바람직하다. 도전제의 함유량은 1중량% 이상 10중량% 이하인 것이 바람직하다. 제1 결합제의 함유량은 1중량% 이상 20중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0151] 도전제의 함유량이 상기 범위 내에 있으면, 제2 전극층은 우수한 집전 성능을 나타낼 수 있으면서, 또한 높은 용량을 나타낼 수 있다.
- [0152] 제1 결합제의 함유량이 상기 범위 내에 있으면, 제2 전극층과 전해질층의 우수한 결합성을 나타낼 수 있기 때문에, 전지의 수명 성능이 우수한 것을 기대할 수 있으면서, 또한 높은 용량을 나타낼 수 있다.
- [0153] 전해질층의 결합제로서의 CMC 나트륨염은, 유기 용매에 용해되지 않는다. 그로 인해, CMC 나트륨염을 결합제로서 포함한 전해질층 위에 도포하는 제2 전극 재료 슬러리가 유기 용매를 포함하고 있어도, 전해질층에 영향을 미치지 않는다. 한편, CMC 나트륨염은, 건조 후에도 물에 재용해되기 때문에, CMC 나트륨염을 포함한 전해질층 위에 도포하는 슬러리의 용매에 물을 포함하면, 전해질층과 제2 전극층이 상용되어 버리게 되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0154] 제2 전극 재료 슬러리를 전해질층 위에 도포하는 방법으로서, 제1 전극 재료 슬러리 및 전해질 재료 슬러리와 마찬가지로, 다이헤드식, 나이프식(콤파식), 그라비아식, 마이크로 그라비아식, 스크린 인쇄법 등을 사용할 수 있다.
- [0155] 제2 전극층은, 예를 들어 제1 전극층 및 전해질층의 형성과 마찬가지로 하여, 물-to-물 프로세스를 사용하여 형성할 수 있다. 구체적인 예에서는, 상기 구체예에서 제작할 수 있는, 그 위에 제1 전극층과 전해질층이 이 순

서대로 형성된 집전체를 물-to-물로 반송시켜, 전해질층 위에 다이헤드로부터 토출시킨 전해질 재료 슬러리를, 도막의 두께를 원하는 두께가 되도록 조정하여 도포한다. 제1 전극 재료 슬러리 및 전해질 재료 슬러리의 경우와 마찬가지로, 집전체의 반송 속도 및 다이헤드로부터의 토출량으로 두께를 조절할 수 있다. 전해질층 위에 도포된 슬러리는, 그대로 반송 경로 위에 설치된 건조로에 들어가, 건조된다. 건조로의 적절한 설정 온도는, 슬러리에 사용하는 유기 용매에 따라 상이하지만, 예를 들어 NMP를 사용한 경우에는, 처음에는 수습도에서부터 온도를 올려 가다가, 마지막에는 130℃를 넘는 온도에서 건조시킨다. 로에 들어 있는 시간은 전체 1초 이상 10분 이하인 것이 바람직하다.

[0156] 이상의 제작 방법에 의해, 제1 전극 활물질과 CMC 암모늄염을 포함한 제1 전극층과, 전해질과 CMC 나트륨염을 포함한 전해질층과, 제2 전극 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함한 제2 전극층이 이 순서로 배열하여 일체형으로 구성된 전극 적층체의 유닛을 집전체 위에 형성할 수 있다.

[0157] 이상의 예에서는, 결합제로서 CMC 암모늄염을 포함한 제1 전극층, 결합제로서 CMC 나트륨염을 포함한 전해질층, 결합제로서 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함한 제2 전극층의 순으로 각 층을 형성하여, 실시 형태의 하나의 형태에 관한 전극 적층체를 제작했다. 실시 형태의 다른 형태에 관한 전극 적층체를, 예를 들어 이하와 같이 하여 제작할 수 있다. 구체적으로는, 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함한 제1 전극층, 결합제로서 CMC 암모늄염을 포함한 전해질층, 결합제로서 CMC 나트륨염을 포함한 제2 전극층의 순으로 각 층을 형성하여, 일체형의 전극 적층체의 유닛을 제작할 수 있다.

[0158] 즉, 실시 형태에 관한 전극 적층체의 다른 형태의 제작 방법은, 집전체층 위에 제1 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함한 제1 전극 재료 슬러리를 도포하고, 이 제1 전극 재료 슬러리를 건조시켜 제1 전극층을 형성하는 것과, 이 제1 전극층 위에 전해질과 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염(CMC 암모늄염)을 포함한 전해질 재료 슬러리를 도포하고, 이 전해질 재료 슬러리를 건조시켜 전해질층을 형성하는 것과, 이 전해질층 위에 제2 활물질과 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염(CMC 나트륨염)을 포함한 제2 전극 재료 슬러리를 도포하고, 이 제2 전극 재료 슬러리를 건조시켜 제2 전극층을 형성하는 것을 포함한다.

[0159] 우선, 제1 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함한 제1 전극층을 제작한다. 여기서, 이 형태에 있어서의 제1 전극 재료 슬러리로서, 앞서 설명한 형태의 제2 전극 재료 슬러리와 마찬가지로의 슬러리를 사용할 수 있다. 슬러리를 변경한 것을 제외하고, 앞서 설명한 형태와 마찬가지로의 수순으로 제1 전극층을 형성할 수 있다.

[0160] 이어서, 이 제1 전극층 위에 전해질과 CMC 암모늄염을 포함한 전해질층을 형성한다. 여기서, 이 형태의 전해질 재료 슬러리로서, 앞서 설명한 형태의 전해질 재료 슬러리에 포함되어 있는 CMC 나트륨염 대신 CMC 암모늄염을 포함한 슬러리를 사용한다. 슬러리를 변경한 것을 제외하고, 앞서 설명한 형태와 마찬가지로의 수순으로 전해질층을 형성할 수 있다. 여기서, CMC 암모늄염을 포함한 슬러리의 도막을 완전 건조시키는 것이 바람직하다. 도막이 완전히 건조된 것을, 상술한 방법에 의해 확인할 수 있다.

[0161] 계속해서, 이 전해질층 위에 제2 활물질과 CMC 나트륨염을 포함한 제2 전극층을 형성한다. 여기서, 이 형태의 제2 전극 재료 슬러리로서, 앞서 설명한 형태의 제1 전극 재료 슬러리에 포함되어 있는 CMC 암모늄염 대신 CMC 나트륨염을 포함한 슬러리를 사용한다. 슬러리를 변경한 것을 제외하고, 앞서 설명한 형태와 마찬가지로의 수순으로 제2 전극층을 형성할 수 있다. 앞서 설명한 형태와 마찬가지로, CMC 암모늄염을 포함한 도막을 완전 건조시켜 얻어진 층 위에 물을 포함한 슬러리를 도포해도, 그 층은 구조적으로 영향을 받지 않는다.

[0162] 이상의 제작 방법에 의해, 제1 전극 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함한 제1 전극층과, 전해질과 CMC 암모늄염을 포함한 전해질층과, 제2 전극 활물질과 CMC 나트륨염을 포함한 제2 전극층이 이 순서로 배열하여 일체형으로 구성된 전극 적층체의 유닛을 집전체 위에 형성할 수 있다.

[0163] 어느 형태에 대해서든, 전해질층의 재료의 슬러리를 제1 전극층 위에 도포하여 건조시킴으로써 전해질층을 형성하고 있기 때문에, 전해질층과 제1 전극층이 고도로 밀착되어 있다. 제1 전극 재료 슬러리를 건조시켜 얻어진 제1 전극 재료층의 표면은, 완전히 평탄해지지 않아 미세한 세공이나 단차 등이 형성될 수 있다. 이 위에 전해질층을 형성할 때, 전해질 재료 슬러리가 세공 등을 메워, 단차 등의 제1 전극층의 표면 형상에 적합하게 하기 위해, 제1 전극층과 전해질층이 밀착되어 결합된다.

[0164] 마찬가지로, 제2 전극층의 재료의 슬러리를 전해질층 위에 도포하여 건조시킴으로써 제2 전극층을 형성하고 있기 때문에, 제2 전극층과 전해질층이 고도로 밀착되어 있다. 전해질 재료 슬러리를 건조시켜 얻어진 전해질층의 표면은, 완전히 평탄해지지 않아 미세한 세공이나 단차 등이 형성될 수 있다. 이 위에 제2 전극층을 형성할

때, 제2 전극 재료 슬러리가 세공 등을 메워, 단차 등의 전해질층의 표면 형상에 적합하기 때문에, 제2 전극층과 전해질층이 밀착되어 결합된다.

- [0165] 이와 같이, 전극 적층체를 제작하는 데 있어서, 제1 전극층 위에 전해질층을 형성할 때 및 전해질층 위에 제2 전극층을 형성할 때에, 각각의 재료의 슬러리를 도포하여 건조시키고 있기 때문에, 각 층은 층 사이의 계면에 있어서 서로의 표면 형상을 서로 추종하도록 결합되어 있다. 이와 같이 각 층이 일체화되어 있는 전극 적층체에서는, 각각 별도로 제작한 층을 적층시켜 프레스하여 전극을 제작한 경우보다도 층 사이의 밀착성이 높기 때문에, 우수한 이온 도전성을 얻을 수 있다.
- [0166] 또한, 상기한 제1 전극층의 형성과, 전해질층의 형성과, 제2 전극층의 형성의 각 단계 사이에서, 집전체를 뒤집을 필요가 없어, 연속된 편면 도포 방식이 실현 가능하다. 예를 들어, 제1 전극층을 형성하는 롤-to-롤 프로세스와, 전해질층을 형성하는 롤-to-롤 프로세스와, 제2 전극층을 형성하는 롤-to-롤 프로세스를 직결하여, 각 층을 순차 형성하는 일련의 롤-to-롤 프로세스로 할 수 있다. 구체적으로는, 공급 롤러로부터 공급되는 집전체 위에 제1 전극층과, 전해질층과, 제2 전극층을 순차 형성하고, 그 위에 전극 적층체의 유닛이 형성된 집전체를 권취 롤러로 권취할 수 있다. 이와 같이 하여, 프로세스 비용·택트 타임을 삭감하는 것이 가능해진다.
- [0167] 상기한 바와 같이 하여 제작한 제1 전극층과 전해질층과 제2 전극층을 포함하는 일체형의 유닛 위에 예를 들어 도전 페이스트를 사용하여 집전층을 더 형성해도 된다. 이 경우, 도전 페이스트로서, 도전성을 나타내는 공지의 재료와 제2 결합체로서 공지의 결합체를 포함한 것을 사용할 수 있다. 도전 페이스트의 예로서, 은 페이스트, 카본 페이스트, 구리 페이스트, 금 페이스트, 알루미늄 페이스트, 주석 페이스트 및 이들의 혼합 페이스트를 들 수 있다.
- [0168] 도전 페이스트는, 전극 적층체의 각 층의 재료 슬러리를 도포한 것과 마찬가지로, 예를 들어 제2 전극층 위에 도포할 수 있다. 도전 페이스트의 도막을 건조시킴으로써, 제2 전극층에 결합된 집전층을 형성할 수 있다. 이와 같이 하여 집전층을 형성한 경우는, 도전 페이스트가 제2 전극층의 표면 형상을 추종하기 때문에, 제2 전극층과 집전층의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 이 경우, 기계적 강도를 높일 수 있는 동시에, 도전성이 향상되기 때문에, 전지 저항을 저감시킬 수 있다.
- [0169] 2개 이상의 전극 적층체를 스택하여 전극군을 구성하는 경우는, 예를 들어 상기한 바와 같이 제작한 제1 전극층과 전해질층과 제2 전극층을 포함하는 전극 적층체의 일체형 유닛을 스택함으로써, 전극군을 얻을 수 있다. 예를 들어, 집전층으로서의 박을 포함하는 집전체(집전박) 위에 제1 전극층을 형성하고, 그 후 전해질층과 제2 전극층을 순차 형성하여 일체형의 전극 적층체의 유닛을 제작한 경우, 마찬가지로의 구성의 유닛을 최상단의 제2 전극층 위에 포갠으로써, 복수의 전극 적층체의 유닛이 스택된 전극군을 얻을 수 있다.
- [0170] 혹은, 다음과 같이 하여, 복수의 전극 적층체의 유닛을 포함하면서도, 전체가 일체로 결합되어 있는 전극군을 제작할 수도 있다. 예를 들어, 상술한 것과 마찬가지로, 전극 적층체의 상면의 제2 전극층 위에 도전 페이스트를 도포하여 건조시킴으로써 집전층을 형성한다. 이어서, 형성된 집전층 위에 상기한 것과 마찬가지로의 수순으로 제1 전극층을 형성한다. 계속해서, 상기한 수순에 의해, 전해질층과 제2 전극층을 순차 형성한다. 그 후, 집전층과 제1 전극층과 전해질층과 제2 전극층을 이 순으로 반복 형성함으로써, 원하는 수의 전극 적층체의 유닛을 포함하면서, 또한 전체 유닛이 일체화된 전극군을 제작할 수 있다. 이와 같이 하여, 각 층 사이의 밀착성이 높기 때문에, 우수한 이온 전도도와 우수한 도전성을 나타내면서, 또한 높은 기계적 강도에 의해 우수한 수명 성능을 나타내는 바이폴라 구조의 전극을 얻을 수 있다.
- [0171] 또한, 이와 같이 제1 전극층과, 전해질층과, 제2 전극층과, 도전 페이스트를 건조시켜 얻어지는 집전층을 반복하여 스택형의 전극군을 제작하는 경우, 모든 층의 형성에 대하여, 편면 도포 방식을 사용할 수 있기 때문에, 예를 들어 복수 유닛의 전극 적층체를 포함하는 경우에도, 전극군의 전체 제조 프로세스를 연속하여 행하는 것도 가능해진다.
- [0172] <측정 방법>
- [0173] 전극 적층체에 있어서의 각 층에 포함되어 있는 성분은, 이하와 같이 하여 측정할 수 있다.
- [0174] 측정 대상의 전극 적층체가 전지에 포함되어 있는 경우는, 우선, 감전을 방지하기 위하여, 제작 완료된 전지를 안전한 전압까지 방전한다. 이어서, 전지를 분해하여, 전극군을 취출한다. 취출된 전극군을, 예를 들어 에틸메틸카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 등의 용매에 2 내지 3분간, 침지시키면서 흔들으로써, 전극 표면의 불필요한 불순물을 씻어 버린다. 세정한 전극군을 진공 건조로 충분히 건조시킨다.

- [0175] 이어서, 전극군을 원하는 크기로 커트하여, CP법(Cross-section Polishing)으로 단면 가공을 행한다. 여기서, 필요에 따라 전극군을 정극과 부극과 세퍼레이터(전해질층)로 분할한다. CP법은, 넓은 Ar 이온 빔을 측정 샘플에 조사하여, 스퍼터링에 의한 에칭을 행하는 것이다. 이와 같이 하여, 분석에 제공하는 측정 시료를 준비한다.
- [0176] 측정 시료에 대하여, 비행 시간형 2차 이온 질량 분석법(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: TOF-SIMS)에 의한 분석을 함으로써, CMC 암모늄염에서 유래하는 NH_4^+ 을 검출할 수 있다. TOF-SIMS에서는, 펄스화된 1차 이온을 대상의 측정 시료에 조사하여, 측정 시료의 표면으로부터 방출되는 2차 이온이 질량 분석계에 들어갈 때까지의 비행 시간(질량의 함수)의 차를 정밀하게 측정함으로써, 측정 시료 중의 성분을 질량 분리한다. TOF-SIMS를 사용함으로써 NH_4^+ 을 매우 감도 높게 검출하는 것이 가능하다.
- [0177] 측정 시료에 대하여, 전자 프로브 마이크로 아날리시스법(Electron Probe Micro Analyzer: EPMA)에 의한 분석을 함으로써, CMC 나트륨염에서 유래하는 Na^+ 을 검출할 수 있다. EPMA를 사용하면, 특성 X선을 검출함으로써, 물질에 포함되는 원소를 특정하는 것이 가능하다. 여기에서 말하는, 특성 X선이란, 원자가 외부로부터의 에너지(EPMA의 경우에는 전자선)에 의해 여기된 후, 기저 상태로 되돌아갈 때 방출되는 X선을 의미한다.
- [0178] 또한, EPMA에 의한 분석을 함으로써, PVdF 등의 제1 결합제를 검출할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 PVdF를 검출하는 경우는, PVdF에서 유래하는 불소를 검출할 수 있다. 또한, 제1 결합제를 검출하는 방법으로서, 공지의 방법을 사용할 수 있다.
- [0179] 이상 설명한 실시 형태에 의하면, 전극 적층체를 하나 이상 구비하는 전지가 제공된다. 하나의 형태에 의하면, 전극 적층체는 전해질과 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염을 포함하는 전해질층과, 제1 활물질과 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염을 포함하고 전해질층의 하나의 면에 결합되어 있는 제1 전극층과, 제2 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함하고 전해질층에 있어서 제1 전극층이 결합되어 있는 면에 대하여 이층의 면에 결합되어 있는 제2 전극층을 포함하는 전극 적층체이다.
- [0180] 별도의 형태에 의하면, 전극 적층체는, 전해질과 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염을 포함하는 전해질층과, 제1 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함하고 전해질층의 하나의 면에 결합되어 있는 제1 전극층과, 제2 활물질과 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염을 포함하고 전해질층에 있어서 제1 전극층이 결합되어 있는 면에 대하여 이층의 면에 결합되어 있는 제2 전극층을 포함하는 전극 적층체이다.
- [0181] 상기 전극 적층체는, 층 사이의 높은 밀착성에 의해 이온 전도율이 향상되고 있다. 그 결과, 제1 실시 형태에 관한 전지는, 우수한 출력 성능과 우수한 사이클 수명 성능을 나타낸다.
- [0182] (제2 실시 형태)
- [0183] 제2 실시 형태에 의하면, 전지 팩이 제공된다. 이 전지 팩은, 제1 실시 형태에 관한 전지를 구비한다.
- [0184] 제2 실시 형태에 관한 전지 팩은, 앞서 설명한 제1 실시 형태에 관한 전지(단전지)를 1개 또는 복수개 구비할 수 있다. 제2 실시 형태에 관한 전지 팩에 포함될 수 있는 복수의 전지는, 전기적으로 직렬, 병렬, 또는 직렬 및 병렬을 조합하여 접속될 수 있다. 복수의 전지는, 전기적으로 접속되어, 조전지를 구성할 수도 있다. 제2 실시 형태에 관한 전지 팩은 복수의 조전지를 포함하고 있어도 된다.
- [0185] 제2 실시 형태에 관한 전지 팩은 보호 회로를 더 구비할 수 있다. 보호 회로는, 전지의 충방전을 제어하는 것이다. 혹은 전지 팩을 전원으로 사용하는 장치(예를 들어, 전자 기기, 자동차와 같은 차량 등)에 포함되는 회로를, 전지 팩의 보호 회로로서 사용할 수도 있다.
- [0186] 또한, 제2 실시 형태에 관한 전지 팩은, 통전용의 외부 단자를 더 구비할 수도 있다. 통전용의 외부 단자는, 전지로부터의 전류를 외부에 출력하기 위하여 및/또는 전지에 전류를 입력하기 위한 것이다. 환언하면, 전지 팩을 전원으로 사용할 때, 전류가 통전용의 외부 단자를 통하여 외부에 공급된다. 또한, 전지 팩을 충전할 때, 충전 전류(자동차 등의 차량의 동력의 회생 에너지를 포함함)는 통전용의 외부 단자를 통하여 전지 팩에 공급된다.
- [0187] 이어서, 제2 실시 형태에 관한 일례의 전지 팩을 도면을 참조하면서 설명한다.
- [0188] 도 7은 제2 실시 형태에 관한 전지 팩의 개략 구성을 모식적으로 도시하는 분해 사시도이다. 도 8은 도 7의 전지 팩(90)의 전기 회로를 도시하는 블록도이다. 도 7 및 도 8에 도시한 전지 팩(90)은, 복수개의 단전지(91)를

구비한다. 단전지(91)는, 예를 들어 도 5를 참조하면서 설명한 전지(50)이다.

- [0189] 복수의 단전지(91)는 외부로 연장 돌출된 부극 단자(63) 및 정극 단자(64)가 동일한 방향으로 정렬되도록 적층되고, 점착 테이프(65)로 체결함으로써 조전지(66)를 구성하고 있다. 이들 단전지(91)는 도 8에 도시하는 바와 같이 서로 전기적으로 직렬로 접속되어 있다.
- [0190] 프린트 배선 기관(67)은, 단전지(91)의 부극 단자(63) 및 정극 단자(64)가 연장되는 측면에 대향하여 배치되어 있다. 프린트 배선 기관(67)에는, 도 8에 도시하는 바와 같이 서미스터(68), 보호 회로(69) 및 통전용의 외부 단자(70)가 탑재되어 있다. 또한, 조전지(66)와 대향하는 프린트 배선 기관(67)의 면에는 조전지(66)의 배선과 불필요한 접속을 회피하기 위하여 절연판(도시하지 않음)이 설치되어 있다.
- [0191] 정극측 리드(71)는 조전지(66)의 최하층에 위치하는 정극 단자(64)에 접속되고, 그 선단은 프린트 배선 기관(67)의 정극측 커넥터(72)에 삽입되어 전기적으로 접속되어 있다. 부극측 리드(73)는 조전지(66)의 최상층에 위치하는 부극 단자(63)에 접속되고, 그 선단은 프린트 배선 기관(67)의 부극측 커넥터(74)에 삽입되어 전기적으로 접속되어 있다. 이들 커넥터(72 및 74)는, 프린트 배선 기관(67)에 형성된 배선(75 및 76)을 통하여 보호 회로(69)에 접속되어 있다.
- [0192] 서미스터(68)는, 단전지(91)의 온도를 검출하고, 그 검출 신호는 보호 회로(69)에 송신된다. 보호 회로(69)는, 소정의 조건에서 보호 회로(69)와 통전용의 외부 단자(70) 사이의 플러스측 배선(77a) 및 마이너스측 배선(77b)을 차단할 수 있다. 소정의 조건의 일례란, 예를 들어 서미스터(68)의 검출 온도가 소정 온도 이상이 되었을 때이다. 또한, 소정의 조건의 다른 예란, 예를 들어 단전지(91)의 과충전, 과방전, 과전류 등을 검출했을 때이다. 이 과충전 등의 검출은, 개개의 단전지(91) 혹은 조전지(66) 전체에 대하여 행하여진다.
- [0193] 개개의 단전지(91)를 검출하는 경우, 전지 전압을 검출해도 되고, 정극 전위 혹은 부극 전위를 검출해도 된다. 후자의 경우, 개개의 단전지(91) 중에 참조극으로서 사용하는 리튬 전극이 삽입된다. 도 7 및 도 8의 전지 팩(90)의 경우, 단전지(91) 각각에 전압 검출을 위한 배선(78)이 접속되어 있다. 이들 배선(78)을 통하여 검출 신호가 보호 회로(69)에 송신된다.
- [0194] 정극 단자(64) 및 부극 단자(63)가 돌출되는 측면을 제외한 조전지(66)의 3 측면에는, 고무 혹은 수지를 포함하는 보호 시트(79)가 각각 배치되어 있다.
- [0195] 조전지(66)는, 각 보호 시트(79) 및 프린트 배선 기관(67)과 함께 수납 용기(80) 내에 수납된다. 즉, 수납 용기(80)의 긴 변 방향의 양쪽의 내측면과 짧은 변 방향의 내측면 각각에 보호 시트(79)가 배치되고, 짧은 변 방향의 반대측의 내측면에 프린트 배선 기관(67)이 배치된다. 조전지(66)는, 보호 시트(79) 및 프린트 배선 기관(67)으로 둘러싸인 공간 내에 위치한다. 덮개(81)는 수납 용기(80)의 상면에 설치되어 있다.
- [0196] 또한, 조전지(66)의 고정에는 점착 테이프(65) 대신, 열 수축 테이프를 사용해도 된다. 이 경우, 조전지(66)의 양측면에 보호 시트(79)를 배치하고, 열 수축 테이프를 주회시킨 후, 열 수축 테이프를 열 수축시켜 조전지(66)를 결속시킨다.
- [0197] 도 7 및 도 8에서는 단전지(91)를 직렬 접속한 형태를 도시했지만, 전지 용량을 증대시키기 위해서는 병렬로 접속해도 된다. 혹은, 직렬 접속과 병렬 접속을 조합해도 된다. 조립된 전지 팩(90)을 직렬 및/또는 병렬로 접속할 수도 있다.
- [0198] 또한, 도 7 및 도 8에 도시한 전지 팩은 복수의 단전지(91)를 구비하고 있지만, 실시 형태에 관한 전지 팩은 1개의 단전지(91)를 구비하는 것이어도 된다.
- [0199] 또한, 전지 팩(90)의 형태는 용도에 따라 적절히 변경된다. 전지 팩(90)의 용도로서는, 대전류 성능에서의 사이클 성능이 요망되는 것이 바람직하다. 구체적인 용도로서는, 디지털 카메라의 전원용이나, 이륜 내지 사륜의 하이브리드 전기 자동차, 이륜 내지 사륜의 전기 자동차, 어시스트 자전거 등의 차량의 차량 탑재용을 들 수 있다. 전지 팩(90)은, 특히 차량 탑재용이 적합하다.
- [0200] 제2 실시 형태에 관한 전지 팩을 탑재한 자동차 등의 차량에 있어서, 전지 팩은, 예를 들어 차량의 동력의 회생 에너지를 회수하는 것이다. 차량의 예로서는, 예를 들어 이륜 내지 사륜의 하이브리드 전기 자동차, 이륜 내지 사륜의 전기 자동차 및 어시스트 자전거 및 전동차를 들 수 있다.
- [0201] 제2 실시 형태에 관한 전지 팩은, 제1 실시 형태에 관한 전지를 구비하고 있다. 그로 인해, 제2 실시 형태에 관한 전지 팩은, 우수한 출력 성능 및 우수한 수명 성능을 나타낼 수 있다.

- [0202] (제3 실시 형태)
- [0203] 제3 실시 형태에 의하면, 차량이 제공된다. 여기에서 말하는 차량으로서는, 내연 기관과 전지 구동의 전동기를 조합하여 주행 동력원으로 한 이륜 내지 사륜의 하이브리드 전기 자동차, 전지 구동의 전동기만을 주행 동력원으로 한 이륜 내지 사륜의 전기 자동차 및 사람의 힘과 조합한 어시스트 자전거 등을 들 수 있다.
- [0204] 자동차 등의 차량의 구동력에는, 그 주행 조건에 따라, 광범위한 회전수 및 토크의 동력원이 필요해진다. 일반적으로 내연 기관은 이상적인 에너지 효율을 나타내는 토크·회전수가 한정되어 있기 때문에, 그 이외의 운전 조건에서는 에너지 효율이 저하된다. 하이브리드 타입의 자동차는, 내연 기관을 최적 조건에서 가동시켜 발전함과 함께, 차륜을 고효율의 전동기로 구동함으로써, 혹은 내연 기관과 전동기의 동력을 함께 구동하거나 함으로써, 자동차 전체의 에너지 효율을 향상시킬 수 있다는 특징을 갖는다. 또한, 감속 시에 차량이 갖는 운동 에너지를 전력으로서 회생함으로써, 통상의 내연 기관 단독 주행의 자동차에 비교하여 단위 연료당 주행 거리를 비약적으로 증대시킬 수 있다.
- [0205] 전기 자동차(EV)는 자동차 외부로부터 전력을 공급하여 충전된 전지 팩에 축적된 에너지로 주행한다. 따라서, 전기 자동차는, 다른 발전 설비 등을 사용하여 고효율로 발전된 전기 에너지를 이용하는 것이 가능하다. 또한, 감속 시에는 자동차의 운동 에너지를 전력으로서 회생할 수 있기 때문에, 주행 시의 에너지 효율을 높일 수 있다. 전기 자동차는 이산화탄소 그 밖의 배기 가스를 전혀 배출하지 않기 때문에, 깨끗한 자동차이다. 그 반면, 주행 시의 동력은 모두 전동기이기 때문에, 고풍력의 전동기가 필요하다. 일반적으로는 1회의 주행에 필요한 모든 에너지를 한번의 충전으로 전지 팩에 축적하여 주행할 필요가 있기 때문에, 매우 큰 용량의 전지가 필요하다. 예를 들어, 전지 팩의 정격 용량이 100Ah 이상 500Ah 이하의 범위인 것이 바람직하다. 더 바람직한 범위는 200Ah 이상 400Ah 이하이다.
- [0206] 제3 실시 형태에 관한 차량은, 제2 실시 형태에 관한 전지 팩을 구비한다. 전지 팩은, 상술한 바와 같은 이륜 내지 사륜의 하이브리드 전기 자동차, 이륜 내지 사륜의 전기 자동차 및 어시스트 자전거 등의 차량의 차량 탑재용으로서 적합하다. 그로 인해, 이러한 전지 팩이 탑재된 제3 실시 형태에 관한 차량은, 양호한 성능을 나타낼 수 있다. 또한, 전술한 바와 같이, 실시 형태에 관한 전극 적층체에서는, 각 층이 일체형으로 결합되어 고도로 밀착되어 있기 때문에, 전지 외부로부터의 진동 등에 대하여, 높은 내성을 나타낼 수 있다. 이 점에서도, 실시 형태에 관한 전지 팩을 차량 탑재용의 용도에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0207] 또한, 차량의 주행 중에 전지가 방전되지만, 전지 내부에 있어서의, 예를 들어 전극군의 각 층의 계면의 접촉 안정성이 낮으면 안정적으로 방전할 수 없다. 또한, 계면 저항이 높은 개소는 방전에 기여하지 않기 때문에 계면 저항이 낮은 부위에 전류가 집중되는 결과, 그 전류가 집중되는 부위의 재료의 열화가 현저하게 진행될 우려가 있다. 또한, 계면 저항이 높은 계면의 비율이 많아지면, 그만큼 줄열로서 발열이 많아지는 결과, 전지 내부 전체의 재료 열화가 더 진행되기 쉬워진다. 그로 인해, 각 층의 밀착에 의해 계면 저항이 안정화되는 실시 형태의 전지 및 이것을 구비하는 전지 팩을 차량에 탑재하여 적합하게 사용할 수 있다.
- [0208] 자동차 등의 차량에 있어서, 전지 팩은 차량의 중량에서 차지하는 전지 중량의 비율이 크기 때문에, 바닥 밑에 깔거나 하여, 낮은 위치이면서, 또한 차량의 무게 중심으로부터 크게 이격되지 않는 위치에 배치하는 것이 바람직하다. 1회의 주행에 상당하는 큰 전력량을 단시간 내에 충전하기 위해서는, 대용량의 충전기와 충전 케이블이 필요하다. 이로 인해, 차량은, 그들을 접속하는 충전 커넥터를 구비하는 것이 바람직하다. 충전 커넥터에는, 전기 접촉에 의한 통상의 커넥터를 사용할 수 있지만, 전자 결합에 의한 비접촉식의 충전 커넥터를 사용해도 된다.
- [0209] 비접촉식의 경우, 장래적으로 도로에 메워진 충전 장치 위를 주행함으로써, 주행하면서 충전하는 것이 가능해질 것으로 기대되고 있다. 그 경우에, 방전 시와 마찬가지로의 이유로 인하여, 전지 내부에 있어서의, 예를 들어 전극군의 각 층의 계면의 접촉 안정성이 낮으면 안정적으로 충전할 수 없을 뿐만 아니라, 전지 내부의 재료 열화가 진행되기 쉬워질 우려가 있다. 실시 형태에 관한 전지 및 전지 팩에서는, 전극 적층체의 각 층이 고도로 밀착되어 있기 때문에, 차량의 주행 시에도 안정적으로 충전할 수 있다.
- [0210] 도 9에 제3 실시 형태에 관한 차량의 예로서, 일례의 자동차를 도시한다.
- [0211] 도 9에 도시한 자동차(101)는, 엔진 룸 내에, 제2 실시 형태에 관한 일례의 전지 팩(102)을 탑재하고 있다. 또한, 탑재 위치는, 엔진 룸에 한정되지 않는다. 예를 들어, 전지 팩은, 자동차의 차체 후방(예를 들어 차량의 바닥 밑, 시트 백 뒤, 후부 트렁크 룸의 하부 등) 또는 좌석 밑에 탑재할 수도 있다.

- [0212] 제3 실시 형태에 관한 차량은, 제2 실시 형태에 관한 전지 팩을 구비한다. 제3 실시 형태에 의하면, 우수한 출력 성능과 우수한 수명 성능을 나타내는 전지 팩을 구비한 차량을 제공할 수 있다.
- [0213] [실시에]
- [0214] (실시에 1)
- [0215] <전극 적층체의 제작>
- [0216] 실시예 1에서는, 다음과 같이 하여 전극 적층체로서의 일체형 유닛을 제작했다.
- [0217] 우선, 부극 활물질로서, 평균 입자 직경이 $5\mu\text{m}$ 인 Nb_2TiO_7 을 준비했다. 부극층의 재료로서는, 이 부극 활물질과, 도전재로서 아세틸렌 블랙 분말과 흑연 분말, 그리고, 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염 분말과 스티렌·부타디엔 고무를 사용했다. 또한, 이들 부극 재료의 배합비는, 중량비로 93:1.5:3.5:1:1로 했다. 부극 재료는, 다음 순서로 혼합했다. 먼저, 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염을 순수에 용해시키고, 거기에 아세틸렌 블랙을 분산시키고, 이어서 흑연을 분산시키고, 거기에 Nb_2TiO_7 을 분산시키고, 마지막으로 스티렌·부타디엔 고무를 혼합했다. 이와 같이 하여 얻어진 슬러리를, 두께가 $15\mu\text{m}$ 이고, 평균 결정 입자 직경이 $30\mu\text{m}$ 인 알루미늄박에 도포했다. 도포된 부극 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 부극층을 형성했다.
- [0218] 계속해서, 이 부극층의 상면에, 다음과 같이 하여 복합 전해질 재료층을 형성했다. 복합 전해질층의 재료로서는, 1차 입자 사이즈(평균 입경) $1\mu\text{m}$ 의 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 입자와, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염과, 스티렌·부타디엔 고무를 사용했다. 이들 전해질층 재료의 배합비는, 중량비로 98:1:1로 했다. 전해질층 재료는, 다음 순서로 혼합했다. 먼저, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염을 순수에 용해시키고, 거기에 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 를 분산시키고, 마지막으로 스티렌·부타디엔 고무를 혼합했다. 이것에 의해 얻어진 슬러리를 상기 부극층 위에 마이크로 그라비아 방식으로 도포했다. 도포된 전해질 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 복합 전해질층을 형성했다.
- [0219] 계속해서, 이 복합 전해질 재료층의 상면에, 다음과 같이 하여 정극층을 형성했다. 정극 활물질로서의 리튬코발트 산화물(LiCoO_2) 분말 18중량%와 3원계 복합 산화물($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$) 분말 72중량%와, 아세틸렌 블랙 4중량%와, 그래파이트 4중량%와, 폴리불화비닐리덴(PVdF) 2중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP)에 첨가하고 혼합하여 슬러리로 했다. 이 슬러리를, 상기 복합 전해질층 위에 도포했다. 도포된 정극 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 정극층을 형성했다.
- [0220] 건조하여 얻어진 적층체를 프레스에 제공함으로써, 실시예 1의 전극 적층체(일체형 유닛)를 제작했다. 여기서, 전극 적층체 전체의 밀도가 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 가 되도록 프레스압을 조정했다.
- [0221] <3극식 셀의 제작>
- [0222] 이하에 설명하는 방법으로 3극식 셀을 제작했다.
- [0223] 상기한 바와 마찬가지로 제작한 전극 적층체를 $2\times 2\text{cm}$ 의 크기로 2세트 잘라내고, 그 2세트를 포갠다. 그 위에 두께가 $15\mu\text{m}$ 이고, 평균 결정 입자 직경이 $30\mu\text{m}$ 인 알루미늄박을 포갠다. 최하단의 알루미늄박과 최상단의 알루미늄박 각각에 전극 리드선의 일단부를 접속하고, 각각의 전극 리드의 타단부를 3극식 유리 셀에 삽입했다. 또한, 참조극으로서, 리튬 금속도 유리 셀에 삽입했다. 에틸렌카르보네이트와 디에틸카르보네이트를 1:2의 체적비로 혼합한 용매에, $1\text{mol}/\text{L}$ 의 육불화인산리튬(LiPF_6)을 용해시켜 전해액을 제조했다. 이 전해액을 유리 셀에 25mL 주입하고, 전극 적층체를 전해액으로 함침시켰다. 그 후, 유리 용기를 밀폐하여, 실시예 1의 3극식 셀을 제작했다.
- [0224] (실시에 2)
- [0225] 실시예 2에서는, 우선 부극 활물질로서의 Nb_2TiO_7 의 입자 표면에 1wt%의 카본 코팅을 담지했다. 이와 같이 하여 카본 코팅한 Nb_2TiO_7 을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 2의 3극식 셀을 제작했다.
- [0226] (실시에 3)
- [0227] 실시예 3에서는, 복합 전해질층의 재료로서의 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 입자의 1차 입자 사이즈(평균 입경)를 $10\mu\text{m}$ 로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 3의 3극식 셀을 제작했다.

- [0228] (실시예 4)
- [0229] 실시예 4에서는, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 입자 대신 1차 입자 사이즈(평균 입경) $1\mu\text{m}$ 의 Al_2O_3 입자를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 4의 3극식 셀을 제작했다.
- [0230] (실시예 5)
- [0231] 실시예 5에서는, 부극층의 부극 활물질로서, 평균 입경 $1\mu\text{m}$ 의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 5의 3극식 셀을 제작했다.
- [0232] (실시예 6)
- [0233] 실시예 6에서는, 우선, 부극 활물질로서의 LTO의 입자 표면에 1wt%의 카본 코팅을 담지했다. 이와 같이 하여 카본 코팅한 LTO를 사용한 것을 제외하고, 실시예 5와 마찬가지로 하여 실시예 6의 3극식 셀을 제작했다.
- [0234] (실시예 7)
- [0235] 실시예 7에서는, 복합 전해질층의 재료로서의 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 입자의 1차 입자 사이즈(평균 입경)를 $10\mu\text{m}$ 로 변경한 것을 제외하고, 실시예 5와 마찬가지로 하여 실시예 7의 3극식 셀을 제작했다.
- [0236] (실시예 8)
- [0237] 실시예 8에서는, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 입자 대신 1차 입자 사이즈(평균 입경) $1\mu\text{m}$ 의 Al_2O_3 입자를 사용한 것을 제외하고, 실시예 5와 마찬가지로 하여 실시예 8의 3극식 셀을 제작했다.
- [0238] (실시예 9)
- [0239] 실시예 9에서는, 부극층의 부극 활물질로서 평균 입경 $10\mu\text{m}$ 의 $\text{Li}_{2.2}\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ 입자를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 9의 3극식 셀을 제작했다.
- [0240] (실시예 10)
- [0241] 실시예 10에서는, 우선, 부극 활물질로서의 $\text{Li}_{2.2}\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ 의 입자 표면에 1wt%의 카본 코팅을 담지했다. 이와 같이 하여 카본 코팅한 $\text{Li}_{2.2}\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ 를 사용한 것을 제외하고, 실시예 9와 마찬가지로 하여 실시예 10의 3극식 셀을 제작했다.
- [0242] (실시예 11)
- [0243] 실시예 11에서는, 복합 전해질층의 재료로서의 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 입자의 1차 입자 사이즈(평균 입경)를 $10\mu\text{m}$ 로 변경한 것을 제외하고, 실시예 9와 마찬가지로 하여 실시예 11의 3극식 셀을 제작했다.
- [0244] (실시예 12)
- [0245] 실시예 12에서는, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 입자 대신 1차 입자 사이즈(평균 입경) $1\mu\text{m}$ 의 Al_2O_3 입자를 사용한 것을 제외하고, 실시예 9와 마찬가지로 하여 실시예 12의 3극식 셀을 제작했다.
- [0246] (실시예 13)
- [0247] <전극 적층체의 제작>
- [0248] 실시예 13에서는, 다음과 같이 하여 전극 적층체로서의 일체형 유닛을 제작했다.
- [0249] 우선, 정극 활물질로서의 리튬코발트 산화물(LiCoO_2) 분말 18중량%와 3원계 복합 산화물($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$) 분말 72중량%와, 아세틸렌 블랙 4중량%와, 그래파이트 4중량%와 폴리불화비닐리덴(PVdF) 2중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP)에 첨가하고 혼합하여 슬러리로 했다. 이 슬러리를, 두께가 $15\mu\text{m}$ 이고, 평균 결정 입자 직경이 $30\mu\text{m}$ 인 알루미늄박에 도포했다. 도포된 정극 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 정극층을 형성했다.
- [0250] 계속해서, 그 정극층의 상면에, 다음과 같이 하여 복합 전해질층을 형성했다. 복합 전해질층의 재료로서는, 1차 입자 사이즈(평균 입경) $1\mu\text{m}$ 의 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 입자와, 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염과, 스티렌·부타디엔 고무를 사용했다. 이들 전해질층 재료의 배합비는, 중량비로 98:1:1로 했다. 전해질층 재료는, 다음 순서로 혼

합했다. 먼저, 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염을 순수에 용해시키고, 거기에 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 를 분산시키고, 마지막으로 스티렌·부타디엔 고무를 혼합했다. 이것에 의해 얻어진 슬러리를 상기 정극층 위에 마이크로 그라비아 방식으로 도포했다. 도포된 전해질 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 복합 전해질층을 형성했다.

[0251] 계속해서, 이 복합 전해질 재료층의 상면에, 다음과 같이 하여 부극층을 형성했다. 부극 활물질로서, 평균 입자 직경이 $5\mu\text{m}$ 인 Nb_2TiO_7 을 준비했다. 부극층의 재료로서는, 이 부극 활물질과, 도전재로서 아세틸렌 블랙 분말과 흑연 분말, 그리고, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염 분말과 스티렌·부타디엔 고무를 사용했다. 또한, 이들 부극 재료의 배합비는, 중량비로 93:1.5:3.5:1:1로 했다. 부극 재료는, 다음 순서로 혼합했다. 먼저, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염을 순수에 용해시키고, 거기에 아세틸렌 블랙을 분산시키고, 이어서 흑연을 분산시키고, 거기에 Nb_2TiO_7 을 분산시키고, 마지막으로 스티렌·부타디엔 고무를 혼합했다. 이것에 의해 얻어진 슬러리를, 상기 복합 전해질층 위에 도포했다. 도포된 부극 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 부극층을 형성했다.

[0252] 건조하여 얻어진 적층체를 프레스에 제공함으로써, 실시예 13의 전극 적층체(일체형 유닛)를 제작했다. 여기서, 전극 적층체 전체의 밀도가 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 가 되도록 프레스압을 조정했다.

[0253] <3극식 셀의 제작>

[0254] 실시예 13에서는, 상기한 바와 같이 하여 제작한 실시예 13의 전극 적층체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 13의 3극식 셀을 제작했다.

[0255] (실시예 14)

[0256] <전극 적층체의 제작>

[0257] 실시예 14에서는, 다음과 같이 하여 전극 적층체로서의 일체형 유닛을 제작했다.

[0258] 우선, 정극 활물질로서의 리튬코발트 산화물(LiCoO_2) 분말 18중량%와 3원계 복합 산화물($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$) 분말 72중량%와, 아세틸렌 블랙 4중량%와, 그래파이트 4중량%와, 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염 1중량%와, 스티렌·부타디엔 고무 1중량%를 혼합했다. 이들 정극 재료는, 다음 순서로 혼합했다. 먼저, 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염을 순수에 용해시키고, 거기에 아세틸렌 블랙과 그래파이트를 분산시키고, 이어서 정극 활물질을 혼합하고, 마지막으로 스티렌·부타디엔 고무를 혼합했다. 이와 같이 하여 얻어진 슬러리를, 두께가 $15\mu\text{m}$ 이고, 평균 결정 입자 직경이 $30\mu\text{m}$ 인 알루미늄박에 도포했다. 도포된 정극 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 정극층을 형성했다.

[0259] 계속해서, 이 정극층의 상면에, 다음과 같이 하여 복합 전해질 재료층을 형성했다. 복합 전해질층의 재료로서는, 1차 입자 사이즈(평균 입경) $1\mu\text{m}$ 의 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 입자와, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염과, 스티렌·부타디엔 고무를 사용했다. 이들 전해질층 재료의 배합비는, 중량비로 98:1:1로 했다. 전해질층 재료는, 다음 순서로 혼합했다. 먼저, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염을 순수에 용해시키고, 거기에 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 를 분산시키고, 마지막으로 스티렌·부타디엔 고무를 혼합했다. 이것에 의해 얻어진 슬러리를 상기 부극층 위에 마이크로 그라비아 방식으로 도포했다. 도포된 전해질 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 복합 전해질층을 형성했다.

[0260] 계속해서, 이 복합 전해질 재료층의 상면에, 다음과 같이 하여 부극층을 형성했다. 부극 활물질로서, 평균 입자 직경이 $5\mu\text{m}$ 인 Nb_2TiO_7 을 준비했다. 부극층의 재료로서는, 이 부극 활물질 분말 93중량%와, 아세틸렌 블랙 분말 2.5중량%와, 흑연 분말 2.5중량%와, 폴리불화비닐리덴(PVdF) 2중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP)에 첨가하고 혼합하여 슬러리로 했다. 이와 같이 하여 얻어진 슬러리를 상기 복합 전해질층 위에 도포했다. 도포된 부극 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 부극층을 형성했다.

[0261] 건조하여 얻어진 적층체를 프레스에 제공함으로써, 실시예 14의 전극 적층체(일체형 유닛)를 제작했다. 여기서, 전극 적층체 전체의 밀도가 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 가 되도록 프레스압을 조정했다.

[0262] <3극식 셀의 제작>

[0263] 실시예 14에서는, 상기한 바와 같이 하여 제작한 실시예 14의 전극 적층체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 14의 3극식 셀을 제작했다.

[0264] (실시예 15)

- [0265] 실시예 15에서는, 다음과 같이 하여 전극 적층체로서의 일체형 유닛을 제작했다.
- [0266] 우선, 부극 활물질로서, 평균 입자 직경이 $5\mu\text{m}$ 인 Nb_2TiO_7 을 준비했다. 부극층의 재료로서의, 이 부극 활물질 분말 93중량%와, 아세틸렌 블랙 분말 2.5중량%와, 흑연 분말 2.5중량%와, 폴리불화비닐리덴(PVdF) 2중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP)에 첨가하고 혼합하여 슬러리로 했다. 두께가 $15\mu\text{m}$ 이고, 평균 결정 입자 직경이 $30\mu\text{m}$ 인 알루미늄박에 도포했다. 도포된 부극 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 부극층을 형성했다.
- [0267] 이어서, 그 부극층의 상면에, 다음과 같이 하여 복합 전해질층을 형성했다. 복합 전해질층의 재료로서는, 1차 입자 사이즈(평균 입경) $1\mu\text{m}$ 의 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 입자와, 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염과, 스티렌·부타디엔 고무를 사용했다. 이들 전해질층 재료의 배합비는, 중량비로 98:1:1로 했다. 전해질층 재료는, 다음 순서로 혼합했다. 먼저, 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염을 순수에 용해시키고, 거기에 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 를 분산시키고, 마지막으로 스티렌·부타디엔 고무를 혼합했다. 이것에 의해 얻어진 슬러리를 상기 부극층 위에 마이크로 그라비아 방식으로 도포했다. 도포된 전해질 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 복합 전해질층을 형성했다.
- [0268] 계속해서, 정극 활물질로서의 리튬코발트 산화물(LiCoO_2) 분말 18중량%와 3원계 복합 산화물($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$) 분말 72중량%와, 아세틸렌 블랙 4중량%와, 그래파이트 4중량%와, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염 1중량%와, 스티렌·부타디엔 고무 1중량%를 혼합했다. 이들 정극 재료는, 다음 순서로 혼합했다. 먼저, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염을 순수에 용해시키고, 거기에 아세틸렌 블랙과 그래파이트를 분산시키고, 이어서 정극 활물질을 혼합하고, 마지막으로 스티렌·부타디엔 고무를 혼합했다. 이와 같이 하여 얻어진 슬러리를, 상기 복합 전해질층 위에 도포했다. 도포된 정극 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 정극층을 형성했다.
- [0269] 건조하여 얻어진 적층체를 프레스에 제공함으로써, 실시예 15의 전극 적층체(일체형 유닛)를 제작했다. 여기서, 전극 적층체 전체의 밀도가 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 가 되도록 프레스압을 조정했다.
- [0270] <3극식 셀의 제작>
- [0271] 실시예 15에서는, 상기한 바와 같이 하여 제작한 실시예 15의 전극 적층체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 15의 3극식 셀을 제작했다.
- [0272] (비교예 1)
- [0273] <전극 적층체의 제작>
- [0274] 부극 활물질로서, 평균 입자 직경이 $5\mu\text{m}$ 인 Nb_2TiO_7 을 준비했다. 부극층의 재료로서는, 이 부극 활물질 분말 93중량%와, 아세틸렌 블랙 분말 2.5중량%와, 흑연 분말 2.5중량%와, 폴리불화비닐리덴(PVdF) 2중량%를 준비했다. 이들 부극층 재료를 N-메틸피롤리돈(NMP)에 첨가하고 혼합하여 슬러리로 했다. 이것에 의해 얻어진 슬러리를, 두께가 $15\mu\text{m}$ 이고, 평균 결정 입자 직경이 $30\mu\text{m}$ 인 알루미늄박에 도포했다. 도포된 부극 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 부극층을 형성했다.
- [0275] 계속해서, 이 부극층의 상면에, 다음과 같이 하여 복합 전해질 재료층을 형성했다. 복합 전해질층의 재료로서의, 1차 입자 사이즈(평균 입경) $1\mu\text{m}$ 의 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 입자와 폴리불화비닐리덴(PVdF)을 98:2의 혼합비로 혼합했다. 이것에 의해 얻어진 슬러리를, 상기 부극층 위에 마이크로 그라비아 방식으로 도포했다. 도포된 전해질 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 복합 전해질층을 형성했다.
- [0276] 계속해서, 정극 활물질로서의 리튬코발트 산화물(LiCoO_2) 분말 18중량%와 3원계 복합 산화물($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$) 분말 72중량%와, 아세틸렌 블랙 4중량%와, 그래파이트 4중량%와, 폴리불화비닐리덴(PVdF) 2중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP)에 첨가하고 혼합하여 슬러리로 했다. 이 슬러리를, 상기 복합 전해질층 위에 도포했다. 도포된 정극 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 정극층을 형성했다.
- [0277] 건조하여 얻어진 적층체를 프레스에 제공함으로써, 비교예 1의 전극 적층체를 제작했다. 여기서, 전극 적층체 전체의 밀도가 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 가 되도록 프레스압을 조정했다.
- [0278] <3극식 셀의 제작>
- [0279] 비교예 1에서는, 상기한 바와 같이 하여 제작한 비교예 1의 전극 적층체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비교예 1의 3극식 셀을 제작했다.

- [0280] (비교예 2)
- [0281] <전극 적층체의 제작>
- [0282] 비교예 2에서는, 다음과 같이 하여 전극 적층체로서의 제1 내지 제3 일체형 유닛을 제작했다.
- [0283] 우선, 다음과 같이 하여 제1 일체형 유닛을 제작했다.
- [0284] 부극 활물질로서, 평균 입자 직경이 $5\mu\text{m}$ 인 Nb_2TiO_7 입자를 준비했다. 부극층의 재료로서는, 이 부극 활물질과, 도전재로서 아세틸렌 블랙 분말과 흑연 분말, 그리고, 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염 분말과 스티렌·부타디엔 고무를 사용했다. 또한, 이들 부극 재료의 배합비는, 중량비로 93:1.5:3.5:1:1로 했다. 부극 재료는, 다음 순서로 혼합했다. 먼저, 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염을 순수에 용해시키고, 거기에 아세틸렌 블랙을 분산시키고, 이어서 흑연을 분산시키고, 거기에 Nb_2TiO_7 을 분산시키고, 마지막으로 스티렌·부타디엔 고무를 혼합했다. 이와 같이 하여 얻어진 슬러리를, 두께가 $15\mu\text{m}$ 이고, 평균 결정 입자 직경이 $30\mu\text{m}$ 인 알루미늄박에 도포했다. 도포된 부극 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 제1 부극층을 형성했다.
- [0285] 계속해서, 이 제1 부극층의 상면에, 다음과 같이 하여 제1 복합 전해질층을 형성했다. 복합 전해질층의 재료로서는, 1차 입자 사이즈(평균 입경) $1\mu\text{m}$ 의 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 입자와, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염과, 스티렌·부타디엔 고무를 사용했다. 이들 전해질층 재료의 배합비는, 중량비로 98:1:1로 했다. 전해질층 재료는, 다음 순서로 혼합했다. 먼저, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염을 순수에 용해시키고, 거기에 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 를 분산시키고, 마지막으로 스티렌·부타디엔 고무를 혼합했다. 이것에 의해 얻어진 슬러리를 제1 부극층 위에 마이크로 그라비아 방식으로 도포했다. 도포된 전해질 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 제1 복합 전해질층을 형성했다.
- [0286] 건조하여 얻어진 적층체를 프레스에 제공함으로써, 제1 일체형 유닛을 제작했다. 여기서, 제1 일체형 유닛의 전체 밀도가 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ 가 되도록 프레스압을 조정했다.
- [0287] 계속해서, 제2 일체형 유닛을 제작했다.
- [0288] 우선, 다음과 같이 하여, 별도의 알루미늄박(두께 $15\mu\text{m}$, 평균 결정 입자 직경이 $30\mu\text{m}$) 위에 제1 정극층을 형성했다. 정극 활물질로서의 리튬코발트 산화물(LiCoO_2) 분말 18중량%와 3원계 복합 산화물($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$) 분말 72중량%와, 아세틸렌 블랙 4중량%와, 그래파이트 4중량%와, 폴리불화비닐리덴(PVdF) 2중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP)에 첨가하고 혼합하여 슬러리로 했다. 이 슬러리를, 두께가 $15\mu\text{m}$ 이고, 평균 결정 입자 직경이 $30\mu\text{m}$ 인 알루미늄박에 도포했다. 도포된 정극 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 제1 정극층을 형성했다.
- [0289] 계속해서, 이 알루미늄박에 있어서, 제1 정극층을 형성한 것과는 반대인 면에, 다음과 같이 하여 제2 부극층을 형성했다. 우선, 상기 제1 일체형 유닛에 있어서의 제1 부극층의 형성에 사용한 것과 마찬가지로의 부극 재료 슬러리를 제조했다. 이 슬러리를, 알루미늄박 위에 형성된 제1 정극층에 대하여 이측의 면에 도포했다. 도포된 부극 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 제2 부극층을 형성했다.
- [0290] 계속해서, 이 제2 부극층 위에 다음과 같이 하여 제2 복합 전해질층을 형성했다. 우선, 제1 일체형 유닛에 있어서의 제1 복합 전해질층의 형성에 사용한 것과 마찬가지로의 복합 전해질 재료 슬러리를 제조했다. 이 슬러리를, 제2 부극층 위에 마이크로 그라비아 방식으로 도포했다. 도포된 전해질 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 제2 복합 전해질층을 형성했다.
- [0291] 건조하여 얻어진 적층체를 프레스에 제공함으로써, 제2 일체형 유닛을 제작했다. 여기서, 제2 일체형 유닛의 전체 밀도가 $2.9\text{g}/\text{cm}^3$ 가 되도록 프레스압을 조정했다.
- [0292] 계속해서, 제3 일체형 유닛을 제작했다.
- [0293] 우선, 제2 일체형 유닛에 있어서의 제1 정극층의 형성에 사용한 것과 마찬가지로의 정극 재료 슬러리를 제조했다. 이 슬러리를 별도의 알루미늄박(두께 $15\mu\text{m}$, 평균 결정 입자 직경이 $30\mu\text{m}$) 위에 더 도포했다. 도포된 정극 재료의 슬러리를 건조로에서 건조시켜, 제2 정극층을 형성했다. 건조하여 얻어진 정극층과 알루미늄박을 프레스에 제공함으로써, 제3 일체형 유닛을 제작했다. 여기서, 정극층의 밀도가 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 가 되도록 프레스압을 조정했다.
- [0294] <3극식 셀의 제작>
- [0295] 이하에 설명하는 방법으로 3극식 셀을 제작했다.

[0296] 상기한 바와 마찬가지로 제작한 제1 내지 제3 일체형 유닛 각각을 2×2cm의 크기로 잘라냈다. 계속해서, 잘라낸 제1 내지 제3 일체형 유닛을, 알루미늄박-제1 부극층-제1 복합 전해질층-제1 정극층-알루미늄박-제2 부극층-제2 복합 전해질층-제2 정극층-알루미늄박의 순서가 되도록 포갠다. 제1 일체형 유닛의 알루미늄박과 제3 일체형 유닛의 알루미늄박 각각에 전극 리드선의 일단부를 접속하고, 각각의 전극 리드의 타단부를 3극식 유리 셀에 삽입했다. 이상을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비교예 2의 3극식 셀을 제작했다.

[0297] 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 2에 있어서 제작한 전극 적층체의 일체형의 각 유닛의 구성을, 하기 표 1에 정리한다.

표 1

	부극층 (활물질/결착제)	복합 전해질층 (전해질 입자/결착제)	정극층 (활물질/결착제)
실시예 1	Nb ₂ TiO ₇ / CMC (암모늄염)	1 μm 직경 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (나트륨염)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
실시예 2	카본 코팅한 Nb ₂ TiO ₇ / CMC (암모늄염)	1 μm 직경 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (나트륨염)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
실시예 3	Nb ₂ TiO ₇ / CMC (암모늄염)	10 μm 직경 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (나트륨염)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
실시예 4	Nb ₂ TiO ₇ / CMC (암모늄염)	1 μm 직경 Al ₂ O ₃ / CMC (나트륨염)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
실시예 5	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ / CMC (암모늄염)	1 μm 직경 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (나트륨염)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
실시예 6	카본 코팅한 Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ / CMC (암모늄염)	1 μm 직경 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (나트륨염)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
실시예 7	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ / CMC (암모늄염)	10 μm 직경 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (나트륨염)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
실시예 8	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ / CMC (암모늄염)	1 μm 직경 Al ₂ O ₃ / CMC (나트륨염)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
실시예 9	Li _{2.2} Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄ / CMC (암모늄염)	1 μm 직경 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (나트륨염)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
실시예 10	카본 코팅한 Li _{2.2} Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄ / CMC (암모늄염)	1 μm 직경 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (나트륨염)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
실시예 11	Li _{2.2} Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄ / CMC (암모늄염)	10 μm 직경 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (나트륨염)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
실시예 12	Li _{2.2} Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄ / CMC (암모늄염)	1 μm 직경 Al ₂ O ₃ / CMC (나트륨염)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
실시예 13	Nb ₂ TiO ₇ / CMC (나트륨염)	1 μm 직경 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (암모늄염)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
실시예 14	Nb ₂ TiO ₇ / PVdF	1 μm 직경 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (나트륨염)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / CMC (암모늄염)
실시예 15	Nb ₂ TiO ₇ / PVdF	1 μm 직경 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (암모늄염)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / CMC (나트륨염)
비교예 1	Nb ₂ TiO ₇ / PVdF	1 μm 직경 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / PVdF	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
비교예 2 제1 유닛	Nb ₂ TiO ₇ / CMC (암모늄염)	1 μm 직경 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (나트륨염)	—
비교예 2 제2 유닛	Nb ₂ TiO ₇ / CMC (암모늄염)	1 μm 직경 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (나트륨염)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
비교예 2 제3 유닛	—	—	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF

[0298]

[0299] [성능 평가]

[0300] <출력 성능>

[0301] 제작한 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 2의 3극식 셀에 대하여, 출력 성능(레이트 성능)을 평가했다. 구체적으로는, 하기 조건에서 충방전 시험을 실시했다.

[0302] 제작한 각각의 3극식 셀을, 25℃의 항온조 내에 설치하고, 1.0C의 정전류 충전을 행했다. 계속해서, 0.2C의 정전류 방전을 행했다. 이때, 충전 시에 입력한 용량에 대하여, 방전 시에 출력한 용량의 비율을 0.2C레이트에서의 용량 유지율로서 산출했다. 또한, 방전 시의 전류 밀도를 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 및 5.0C로 변경하고, 0.2C레이트에서의 경우와 마찬가지로 각 전류 밀도로 방전한 경우의 용량 유지율을 구했다.

[0303] <수명 성능>

- [0304] 제작한 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 2의 3극식 셀에 대하여, 수명 성능(사이클 성능)을 평가했다. 구체적으로는, 하기 조건에서 충방전 사이클 시험을 실시했다.
- [0305] 제작한 각각의 3극식 셀을, 45℃의 항온조 내에 설치하고, 1회의 1.0C의 정전류 충전과 1.0C의 정전류 방전을 1 사이클로 하는 충방전 사이클을 100사이클 실시했다. 그 후, 각각의 3극식 셀을, 25℃의 항온조 내에 설치하고, 충방전 모두 1.0C의 정전류 밀도로 충전 및 방전하고, 100사이클 후의 용량 유지율을 구했다.
- [0306] 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 2의 3극식 셀에 대하여 얻어진, 출력 성능 및 수명 성능의 결과를 하기 표 2에 정리한다. 또한, 비교예 1의 3극식 셀에서는, 충방전 시에 정부극이 단락되어 버렸기 때문에, 출력 성능 및 수명 성능의 어느 것에 대해서도 측정 결과를 얻을 수 없었다.

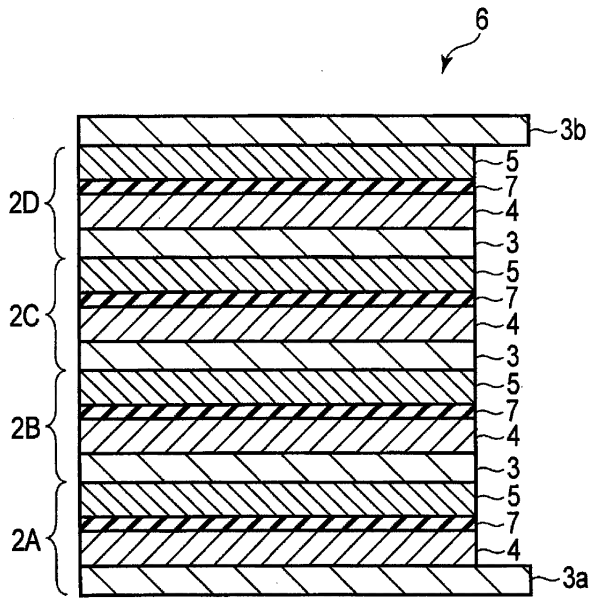
표 2

	방전 시의 전류 밀도마다의 용량 유지율 (%)						100사이클 후 용량 유지율 (%)
	0.2 C	1.0 C	2.0 C	3.0 C	4.0 C	5.0 C	
실시예1	100	96.0	92.0	87.0	78.0	65.0	89.0
실시예2	100	98.0	95.0	91.0	83.0	72.0	92.0
실시예3	100	96.0	92.0	86.0	76.0	60.0	88.0
실시예4	100	96.0	91.0	84.0	72.0	55.0	90.0
실시예5	100	99.5	99.0	98.5	98.0	97.0	98.0
실시예6	100	100.0	99.5	99.0	98.5	98.0	99.0
실시예7	100	99.0	98.0	97.0	95.5	94.0	98.0
실시예8	100	98.0	96.0	93.0	89.0	84.0	98.0
실시예9	100	99.0	98.5	97.5	96.0	94.0	88.0
실시예10	100	99.5	99.0	98.5	97.5	96.5	94.0
실시예11	100	98.5	97.0	95.0	92.0	88.0	86.0
실시예12	100	98.0	96.0	94.0	90.0	84.0	80.0
실시예13	100	96.0	92.0	87.0	78.0	65.0	89.0
실시예14	100	96.0	92.0	86.0	75.0	60.0	84.0
실시예15	100	97.0	93.0	88.0	82.0	67.0	90.0
비교예1	—	—	—	—	—	—	—
비교예2	100	91.0	79.0	61.0	37.0	7.0	45.0

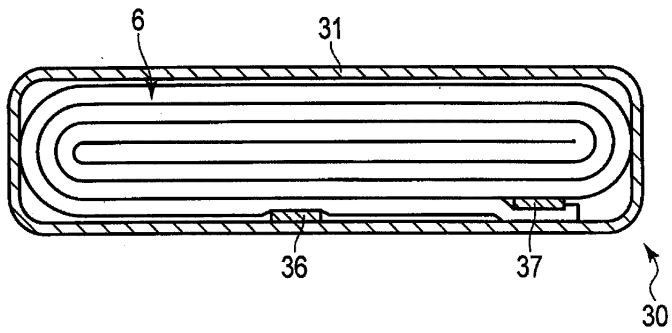
- [0307]
- [0308] 표 2가 나타내는 바와 같이, 실시예 1 내지 14의 어느 3극식 셀에 대해서든, 방전 시의 전류 밀도를 높게 해도 용량 유지율을 높게 유지할 수 있었다. 한편, 비교예 2의 3극식 셀에서는, 방전 전류 밀도의 상승에 수반하여, 용량 유지율이 급격하게 저하되었다.
- [0309] 또한, 표 2가 나타내는 바와 같이, 실시예 1 내지 14의 어느 3극식 셀에 대해서든, 100사이클 후의 용량 유지율이 높았다. 한편, 비교예 2의 3극식 셀에서는, 100사이클 후의 용량 유지율이 50% 미만으로 현저하게 낮았다.
- [0310] 이상에 설명한 하나 이상의 실시 형태 및 실시예에 관한 전지는, 전해질과 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염을 포함하는 전해질층과, 제1 활물질과 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염을 포함하고 전해질층의 하나의 면에 결합되어 있는 제1 전극층과, 제2 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함하고 전해질층에 있어서 제1 전극층이 결합되어 있는 면에 대하여 이층의 면에 결합되어 있는 제2 전극층을 포함하는 전극 적층체를 하나 이상 구비한다. 또한, 이상에 설명한 하나 이상의 실시 형태 및 실시예에 관한 전지는, 전해질과 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염을 포함하는 전해질층과, 제1 활물질과 유기 용매에 가용의 제1 결합제를 포함하고 전해질층의 하나의 면에 결합되어 있는 제1 전극층과, 제2 활물질과 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염을 포함하고 전해질층에 있어서 제1 전극층이 결합되어 있는 면에 대하여 이층의 면에 결합되어 있는 제2 전극층을 포함하는 전극 적층체를 하나 이상 구비한다. 이러한 전지는, 우수한 출력 성능 및 수명 성능을 나타낼 수 있다.
- [0311] 본 발명의 몇 가지의 실시 형태를 설명했지만, 이들 실시 형태는, 예로서 제시한 것이며, 발명의 범위를 한정하는 것은 의도하고 있지 않다. 이들 신규의 실시 형태는, 그 밖의 다양한 형태로 실시되는 것이 가능하고, 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에서, 다양한 생략, 치환, 변경을 행할 수 있다. 이들 실시 형태나 그 변형은, 발명의 범위나 요지에 포함됨과 함께, 특히 청구 범위에 기재된 발명과 그 균등의 범위에 포함된다.

도면

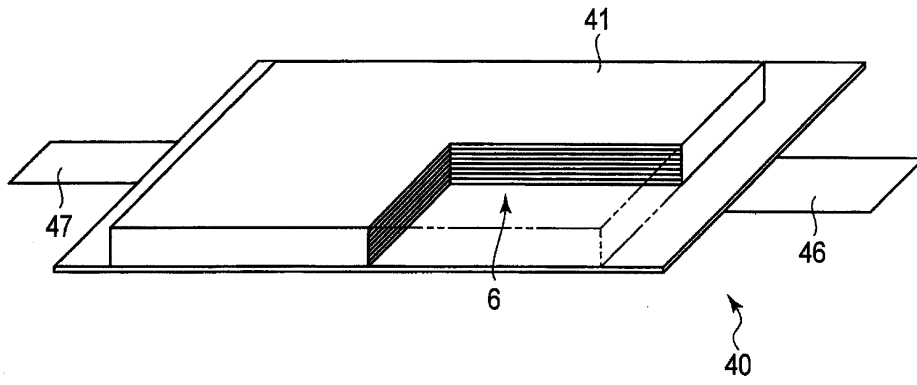
도면1



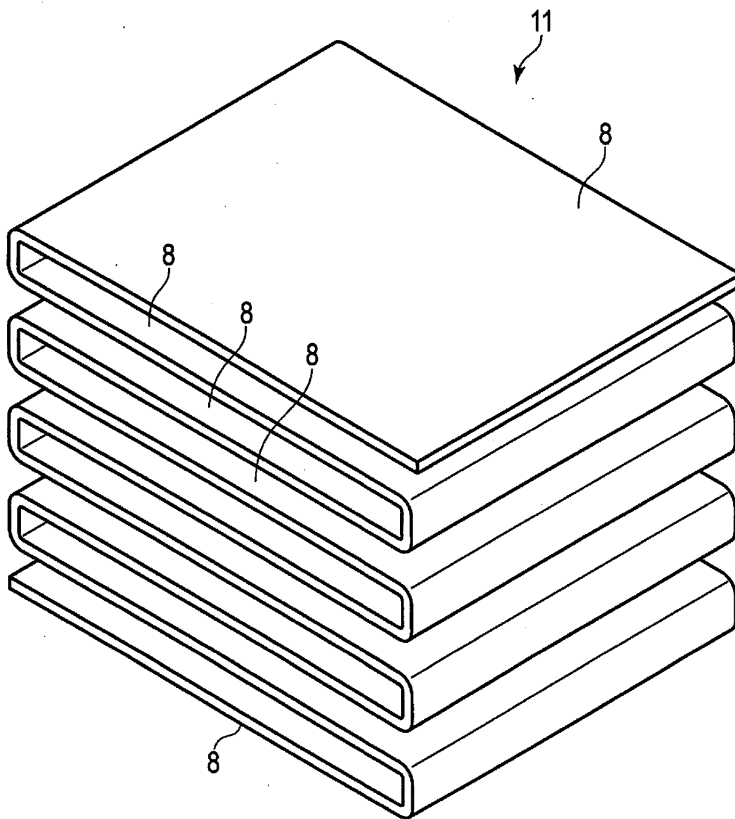
도면2



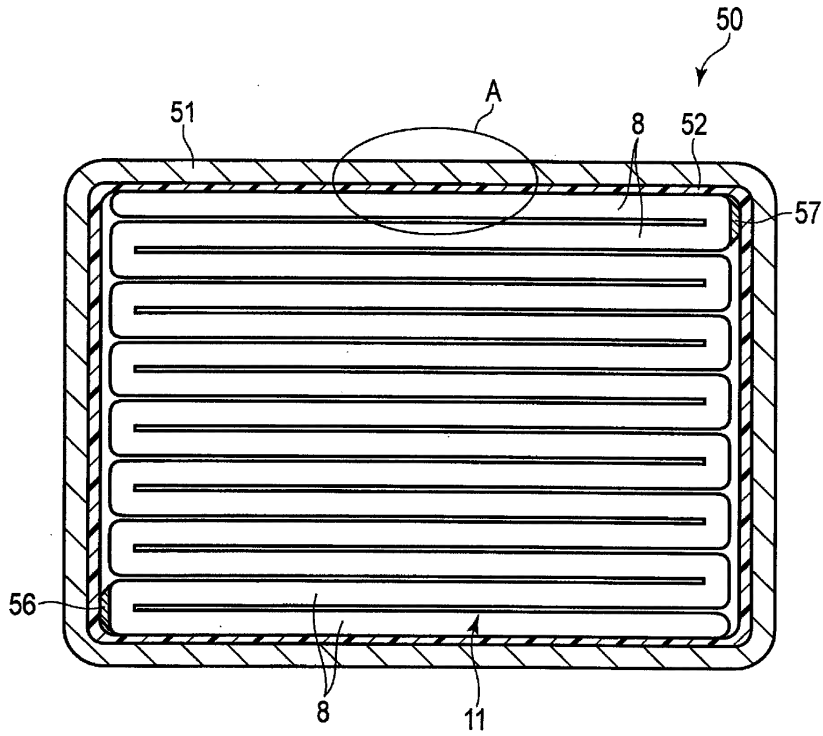
도면3



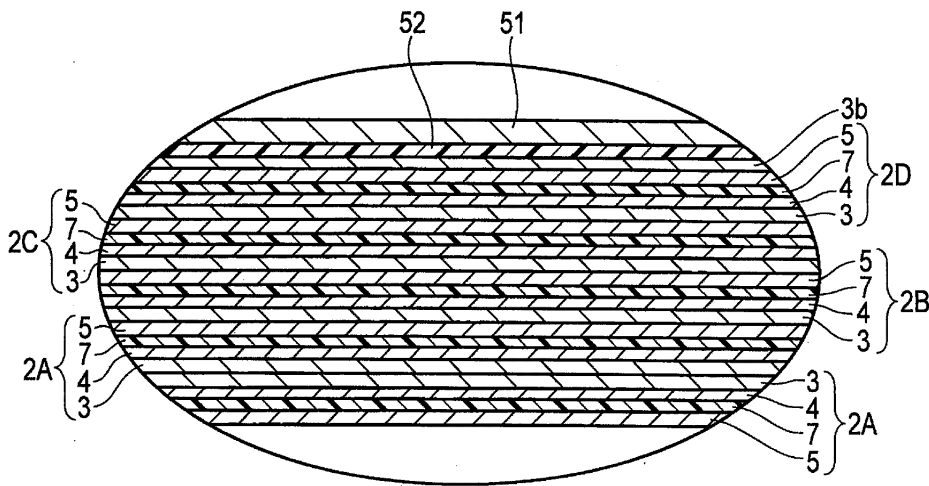
도면4



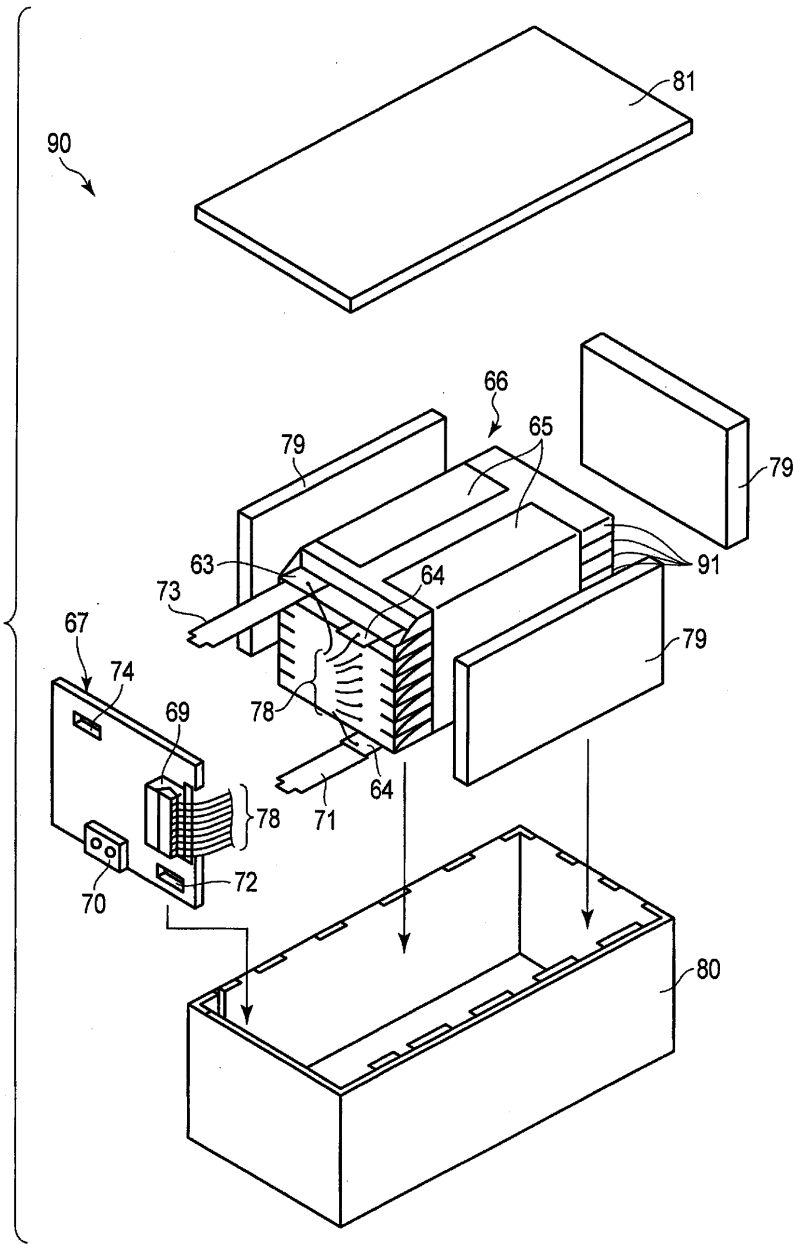
도면5



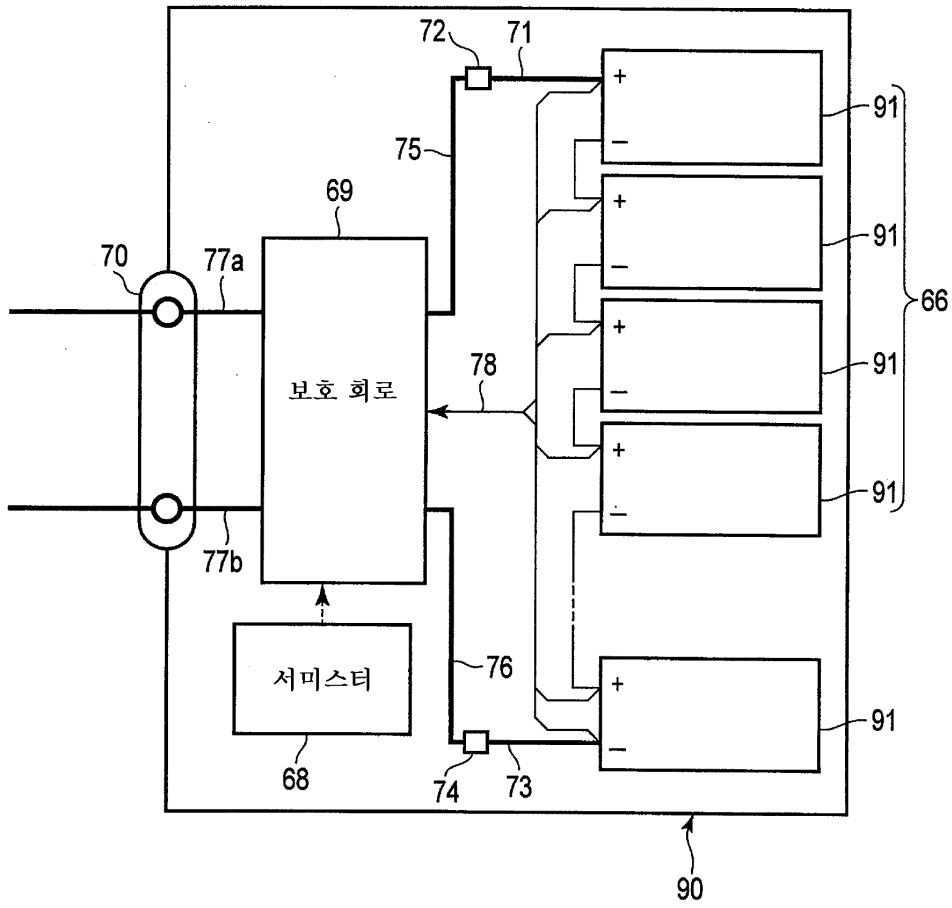
도면6



도면7



도면8



도면9

