



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0014733
(43) 공개일자 2023년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/0583 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/058 (2022.05)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7044817
(22) 출원일자(국제) 2020년06월10일
심사청구일자 2022년12월20일
(85) 번역문제출일자 2022년12월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/022791
(87) 국제공개번호 WO 2021/250803
국제공개일자 2021년12월16일

(71) 출원인
테라와트 테크놀로지 가부시키키가이샤
일본 카나가와 2260026, 요코하마-시, 미도리-구, 나가즈타-초, 4259-3, 도쿄 인스티튜트 오브 테크놀로지 요코하마 벤처 플라자 더블유301
(72) 발명자
오가타, 겐
일본 2260026 가나가와켄 요코하마시 미도리구 나가즈타초 4259-3 도쿄 인스티튜트 오브 테크놀로지 요코하마 벤처 플라자 더블유 301 테라와트 테크놀로지 가부시키키가이샤 내
김, 중호
일본 2260026 가나가와켄 요코하마시 미도리구 나가즈타초 4259-3 도쿄 인스티튜트 오브 테크놀로지 요코하마 벤처 플라자 더블유 301 테라와트 테크놀로지 가부시키키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인에이아이피

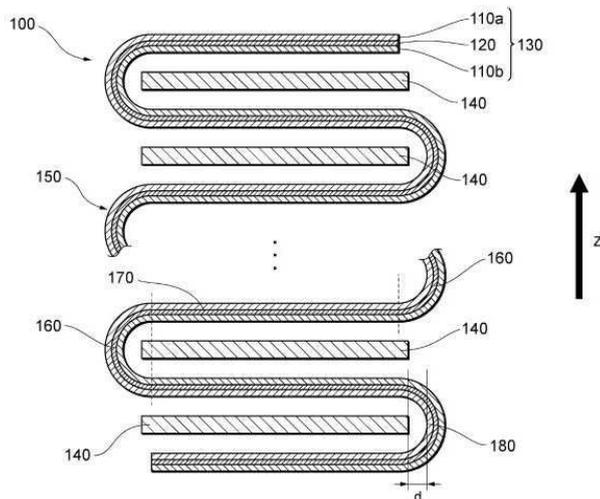
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **이차 전지 및 그 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, 에너지 밀도 및 용량이 높고, 사이클 특성이 우수하며, 생산성이 높은 이차 전지를 제공한다. 본 발명은 음극 활물질을 갖지 않는 음극과, 이 음극의 양면에 배치된 세퍼레이터 또는 고체 전해질을 갖는 시트를 복수회 예각으로 번갈아 굽혀 형성하는 적층체와, 상기 시트를 굽힘으로써 서로 대향하는 세퍼레이터 또는 고체 전해질 사이에 형성되는 각 간극에 각각 배치되는 복수의 양극을 구비하는 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0565 (2013.01)

H01M 10/0583 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

음극 활물질을 갖지 않는 음극과, 이 음극의 양면에 배치된 세퍼레이터를 갖는 시트를 복수회 예각으로 번갈아 겹혀 형성하는 적층체와,

상기 시트를 겹힘으로써 서로 대향하는 세퍼레이터 사이에 형성되는 각 간극에 각각 배치되는 복수의 양극을 구비하는,

이차 전지.

청구항 2

음극 활물질을 갖지 않는 음극과 이 음극의 양면에 배치된 고체 전해질을 갖는 시트를 복수회 예각으로 번갈아 겹혀 형성하는 적층체와,

상기 시트를 겹힘으로써 서로 대향하는 고체 전해질 사이에 형성되는 각 간극에 각각 배치되는 복수의 양극을 구비하는,

이차 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 이차 전지는, 리튬 금속이 상기 음극의 표면에 석출되고 및 그 석출된 리튬이 용해됨으로써 충방전이 행해지는 리튬 이차 전지인, 이차 전지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 음극은, Cu, Ni, Ti, Fe, 그밖에 Li와 반응하지 않는 금속, 이들의 합금, 및 스테인리스강(SUS)으로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 1종으로 구성되는 전극인, 이차 전지.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

초기 충전 전에, 상기 음극의 표면에 리튬 포일이 형성되어 있지 않은, 이차 전지.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 양극은, 상기 시트의 겹힘부의 단부로부터 0.01mm 이상 5.00mm 이하의 범위로 이격되도록 배치되는, 이차 전지.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 음극의 평균 두께는 4 μ m 이상 20 μ m 이하인, 이차 전지.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

에너지 밀도가 350Wh/kg 이상인, 이차 전지.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 양극은 양극 활물질을 가지는, 이차 전지.

청구항 10

음극 활물질을 갖지 않는 음극과, 이 음극의 양면에 배치된 세퍼레이터를 갖는 시트를 준비하는 공정과,
상기 시트를 복수회 예각으로 번갈아 굽혀 형성하는 적층체와, 상기 시트를 굽힘으로써 서로 대향하는 세퍼레이터 사이에 형성되는 각 간극에 각각 배치되는 복수의 양극을 포함하는 성형체를 성형하는 성형 공정을 포함하는,
이차 전지의 제조 방법.

청구항 11

음극 활물질을 갖지 않는 음극과 이 음극의 양면에 배치된 고체 전해질을 갖는 시트를 준비하는 공정과,
상기 시트를 복수회 예각으로 번갈아 굽혀 형성하는 적층체와, 상기 시트를 굽힘으로써 서로 대향하는 고체 전해질 사이에 형성되는 각 간극에 각각 배치되는 복수의 양극을 성형하는 성형 공정을 포함하는,
이차 전지의 제조 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,
상기 성형 공정은, 상기 적층체의 적층 방향에 수직인 제1 방향으로 상기 시트에 제1 평판을 밀어넣고, 상기 제1 방향과 반대인 제2 방향으로 상기 시트에 제2 평판을 밀어넣으면서, 상기 시트를 상기 적층체의 적층 방향의 반대 방향으로 가압함으로써, 상기 시트를 구부리는 굽힘 공정을 포함하는, 이차 전지의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 제1 평판 및 상기 제2 평판은, 상기 양극과, 상기 양극과 일체화된 기판을 포함하며,
상기 굽힘 공정에서, 상기 시트를 굽히는 것과 동시에, 상기 시트를 굽힘으로써 형성되는 각 간극에 상기 양극을 삽입하는, 이차 전지의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,
상기 성형 공정은, 상기 굽힘 공정 후에, 상기 시트를 굽힘으로써 형성되는 각 간극에 상기 양극을 각각 삽입하는 공정을 포함하는, 이차 전지의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근래 들어 태양광 또는 풍력 등의 자연 에너지를 전기 에너지로 변환하는 기술이 주목을 받고 있다. 이에 따라 많은 전기 에너지를 축적할 수 있으며 또한 안전성이 높은 축전 장치로서, 다양한 전지가 개발되고 있다.

[0003] 그 중에서도 양극과 음극 사이를 금속 이온이 이동함으로써 충방전을 하는 이차 전지는, 고전압 및 고에너지 밀

도를 나타낸다고 알려져 있으며, 대표적으로는 리튬 이온 이차 전지가 알려져 있다. 전형적인 리튬 이온 이차 전지로는, 양극 및 음극에 리튬을 유지할 수 있는 활물질을 도입하여, 양극 활물질과 음극 활물질 사이에서 리튬 이온을 주고받음으로써 충방전을 하는 것을 들 수 있다. 또한 음극에 활물질을 이용하지 않는 이차 전지로서, 음극 표면 상에 리튬 금속을 석출시킴으로써 리튬을 유지하는 리튬 금속 이차 전지가 개발되고 있다.

[0004] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 실온에서 적어도 1C의 레이트에서의 방전 시에, 1000Wh/L를 초과하는 부피 에너지 밀도 및/또는 350Wh/kg을 초과하는 질량 에너지 밀도를 갖는, 고에너지 밀도, 고효율 리튬 금속 애노드 이차 전지가 개시되어 있다. 특허문헌 1은, 이러한 리튬 금속 애노드 이차 전지를 실현하기 위해, 초박형 리튬 금속 애노드를 이용하는 것을 개시하고 있다.

[0005] 또한 특허문헌 2에는, 양극, 음극, 이들 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 음극은, 음극 집전체 상에 금속 입자가 형성되고, 충전에 의해 상기 양극으로부터 이동되고, 음극 내의 음극 집전체 상에 리튬 금속을 형성하는, 리튬 이차 전지가 개시되어 있다. 특허문헌 2는, 이러한 리튬 이차 전지는, 리튬 금속의 반응성에 의한 문제와 조립 과정에서 발생하는 문제점을 해결하고, 성능 및 수명이 향상된 리튬 이차 전지를 제공할 수 있음을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2019-517722호 공보
(특허문헌 0002) 일본특허공개 2019-537226호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나 본 발명자들은 상기 특허문헌에 기재된 것을 비롯하여 기존의 전지를 상세하게 검토한 바, 에너지 밀도, 용량, 사이클 특성, 생산성 중 적어도 어느 하나가 충분하지 않다는 것을 알았다.

[0008] 예를 들면, 상기 특허문헌에 기재된 것처럼, 음극 표면 상에 리튬 금속을 석출시킴으로써 리튬을 유지하는 리튬 금속 이차 전지는, 음극이 음극 활물질을 가지지 않기 때문에 에너지 밀도가 높지만, 이러한 리튬 금속 이차 전지는 음극이 매우 얇고 다루기 쉽지 않기 때문에, 양산 기술이 아직 확립되지 않았다. 예를 들어, 전지의 용량이나 출력 전압을 향상시키기 위해 기존에 사용되고 있는 자동 적층 장치로, 양극과, 음극과, 양극 및 음극 사이에 배치되는 세퍼레이터를 복수 적층하려고 하면, 그 음극이 매우 얇기 때문에 음극에 미세한 주름이 생겨, 얻어지는 이차 전지의 사이클 특성이 저하된다. 따라서 상기 특허문헌에 기재된 것과 같은 리튬 금속 이차 전지는, 수동으로 생산할 수밖에 없어 생산성이 저하된다.

[0009] 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 에너지 밀도 및 용량이 높고, 사이클 특성이 우수하며, 생산성이 높은 이차 전지 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시형태에 따른 이차 전지는, 음극 활물질을 갖지 않는 음극과, 이 음극의 양면에 배치된 세퍼레이터를 갖는 시트를 복수회 예각으로 번갈아 겹쳐 형성하는 적층체와, 상기 시트를 겹힘으로써 서로 대향하는 세퍼레이터 사이에 형성되는 각 간극에 각각 배치되는 복수의 양극을 구비한다.

[0011] 이러한 이차 전지는, 음극 활물질을 갖지 않는 음극을 구비하기 때문에 금속이 음극의 표면에 석출되고 또 그 석출된 금속이 용해됨으로써 충방전이 행해진다. 또한 상기 이차 전지는, 양극과, 음극과, 양극 및 음극 사이에 배치된 세퍼레이터의 적층 구조를 복수로 갖는다. 그 결과, 상기 이차 전지는 에너지 밀도 및 용량이 높다. 또한 음극 활물질을 갖지 않는 음극은 매우 얇아, 다루기 어려운 반면, 음극과 이 음극의 양면에 배치된 세퍼레이터를 갖는 상기 시트는 다루기 쉬운 정도의 두께 및 기계 강도를 갖는다. 그 결과, 상기 이차 전지는 음극에 파괴나 뒤틀림 등을 발생시키지 않고, 자동 적층 장치를 이용하여 자동적으로 제조할 수 있어, 사이클 특성 및 생산성이 우수하다.

- [0012] 본 발명의 일 실시형태에 따른 이차 전지는, 음극 활물질을 갖지 않는 음극과 이 음극의 양면에 배치된 고체 전해질을 갖는 시트를 복수회 예각으로 번갈아 굽혀 형성하는 적층체와, 상기 시트를 굽힘으로써 서로 대향하는 고체 전해질 사이에 형성되는 각 간극에 각각 배치된 복수의 양극을 구비한다.
- [0013] 이러한 이차 전지는 음극 활물질을 갖지 않는 음극을 구비하기 때문에, 금속이 음극의 표면에 석출되고 또 그 석출된 금속이 용해됨으로써 충방전이 행해진다. 또한 상기 이차 전지는, 양극과, 음극과, 양극과 음극 사이에 배치되는 고체 전해질의 적층 구조를 복수 갖는다. 그 결과, 상기 이차 전지는 에너지 밀도 및 용량이 높다. 또한 음극 활물질을 갖지 않는 음극은 매우 얇아, 다루기 어려운 반면, 음극과 이 음극의 양면에 배치된 고체 전해질을 갖는 상기 시트는 다루기 쉬운 정도의 두께와 기계 강도를 가진다. 그 결과, 상기 이차 전지는 음극에 파괴나 뒤틀림 등을 발생시키지 않고, 자동 적층 장치를 이용하여 자동적으로 제조할 수 있어, 사이클 특성 및 생산성이 우수하다.
- [0014] 상기 이차 전지는, 리튬 금속이 상기 음극의 표면에 석출되고 또 그 석출된 리튬이 용해됨으로써 충방전이 행해지는 리튬 이차 전지인 것이 바람직하다. 이러한 양태에 따르면, 에너지 밀도가 더욱 높아진다.
- [0015] 상기 음극은, Cu, Ni, Ti, Fe, 그밖에 Li와 반응하지 않는 금속, 이들의 합금, 및 스테인리스강(SUS)으로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 1종으로 구성되는 것이 바람직하다. 이러한 양태에 따르면, 제조 시에 가연성이 높은 리튬 금속을 사용하지 않아도 되기 때문에 안전성 및 생산성이 더욱 우수해진다. 또한 이러한 음극은 안정되어 있으므로, 이차 전지의 사이클 특성은 더욱 향상된다.
- [0016] 상기 이차 전지는, 초기 충전 전에, 상기 음극의 표면에 리튬 포일이 형성되어 있지 않은 것이 바람직하다. 이러한 양태에 따르면, 제조 시에 가연성이 높은 리튬 금속을 사용하지 않아도 되기 때문에 안전성 및 생산성이 더욱 우수해진다.
- [0017] 상기 양극은, 상기 시트의 굽힘부의 단부로부터 0.01mm 이상 5.00mm 이하의 범위로 이격되도록 배치되는 것이 바람직하다. 이러한 양태에 따르면, 세퍼레이터 또는 고체 전해질을 통해 양극 및 음극이 적당한 면적으로 대향하고 있기 때문에, 에너지 밀도 및 용량이 더욱 높아진다.
- [0018] 상기 음극의 평균 두께는, 4 μ m 이상 20 μ m 이하인 것이 바람직하다. 이러한 양태에 따르면, 이차 전지에서 음극이 차지하는 부피가 감소하기 때문에, 이차 전지의 에너지 밀도가 더욱 향상된다.
- [0019] 상기 이차 전지는, 에너지 밀도가 350Wh/kg 이상인 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 양극은, 양극 활물질을 가질 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시형태에 따른 이차 전지의 제조 방법은, 음극 활물질을 갖지 않는 음극과, 이 음극의 양면에 배치된 세퍼레이터를 갖는 시트를 준비하는 공정과, 상기 시트를 복수회 예각으로 번갈아 굽혀 형성하는 적층체와, 상기 시트를 굽힘으로써 서로 대향하는 세퍼레이터 사이에 형성되는 각 간극에 각각 배치되는 복수의 양극을 포함하는 성형체를 성형하는 성형 공정을 포함한다.
- [0022] 이러한 제조 방법에 따르면, 음극 활물질을 갖지 않는 음극을 이용하기 때문에, 금속이 음극의 표면에 석출되고 또 그 석출된 금속이 용해됨으로써 충방전이 행해지는 이차 전지를 제조할 수 있다. 또한 상기 제조 방법에 의해 얻어지는 이차 전지는, 양극과, 음극과, 양극과 음극 사이에 배치되는 세퍼레이터의 적층 구조를 복수 갖는다. 그 결과, 상기 제조 방법에 의해 얻어지는 이차 전지는 에너지 밀도 및 용량이 높다. 또한 음극 활물질을 갖지 않는 음극은 매우 얇아 다루기 어려운 반면, 음극과 이 음극의 양면에 배치된 세퍼레이터를 갖는 상기 시트는 다루기 쉬운 정도의 두께 및 기계 강도를 갖는다. 그 결과, 상기 제조 방법은, 음극에 주름을 형성하지 않고 이차 전지를 자동적으로 제조할 수 있기 때문에, 사이클 특성이 높은 이차 전지를 높은 생산성으로 제조할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시형태에 따른 이차 전지의 제조 방법은, 음극 활물질을 갖지 않는 음극과 이 음극의 양면에 배치된 고체 전해질을 갖는 시트를 준비하는 공정과, 상기 시트를 복수회 예각으로 번갈아 굽혀 형성하는 적층체와, 상기 시트를 굽힘으로써 서로 대향하는 고체 전해질 사이에 형성되는 각 간극에 각각 배치되는 복수의 양극을 성형하는 성형 공정을 포함한다.
- [0024] 이러한 제조 방법에 따르면, 음극 활물질을 갖지 않는 음극을 이용하기 때문에, 금속이 음극의 표면에 석출되고 또 그 석출된 금속이 용해됨으로써 충방전이 행해지는 이차 전지를 제조할 수 있다. 또한 상기 제조 방법에 의해 얻어지는 이차 전지는, 양극과, 음극과, 양극과 음극 사이에 배치되는 고체 전해질의 적층 구조를 복수 갖는다. 그 결과, 상기 제조 방법에 의해 얻어지는 이차 전지는 에너지 밀도 및 용량이 높다. 또한 음극 활물질을

갖지 않는 음극은 매우 얇아, 다루기 어려운 반면, 음극과 이 음극의 양면에 배치된 고체 전해질을 갖는 상기 시트는 다루기 쉬운 정도의 두께와 기계 강도를 갖는다. 그 결과, 상기 제조 방법은, 음극에 주름을 형성하지 않고 이차 전지를 자동적으로 제조할 수 있기 때문에, 사이클 특성이 높은 이차 전지를 높은 생산성으로 제조할 수 있다.

[0025] 상기 성형 공정은, 상기 적층체의 적층 방향에 수직인 제1 방향으로 상기 시트에 제1 평판을 밀어넣고, 상기 제1 방향과 반대인 제2 방향으로 상기 시트에 제2 평판을 밀어넣으면서, 상기 시트를 상기 적층체의 적층 방향의 반대 방향으로 가압함으로써, 상기 시트를 굽히는 굽힘 공정을 포함할 수도 있다.

[0026] 상기 제1 평판 및 상기 제2 평판은, 상기 양극과, 상기 양극과 일체화된 기판을 포함하며, 상기 굽힘 공정에서, 상기 시트를 굽히는 것과 동시에, 상기 시트를 굽힘으로써 형성되는 각 간극에 상기 양극을 삽입할 수도 있다. 이러한 양태에 따르면, 한층 용이하게 양극과, 음극과, 양극 및 음극 사이에 배치되는 세퍼레이터 또는 고체 전해질의 적층 구조를 형성할 수 있기 때문에, 생산성이 더욱 높아진다.

[0027] 상기 성형 공정은, 상기 굽힘 공정 후에, 상기 시트를 굽힘으로써 형성되는 각 간극에 상기 양극을 각각 삽입하는 공정을 포함할 수도 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따르면 에너지 밀도 및 용량이 높고, 사이클 특성이 우수하며, 생산성이 높은 이차 전지, 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 제1 본 실시형태에 따른 이차 전지의 개략 단면도이다.

도 2는 기존 이차 전지의 개략 단면도이다.

도 3은 제1 본 실시형태에 따른 이차 전지의 개략 단면도이다.

도 4는 제1 본 실시형태에 따른 이차 전지의 제조 공정을 나타내는 흐름도이다.

도 5는 제1 본 실시형태에 따른 이차 전지의 제조 공정 중 일 공정의 개략 단면도이다.

도 6은 제1 본 실시형태에 따른 이차 전지의 다른 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.

도 7은 제2 본 실시형태에 따른 이차 전지의 개략 사시도이다.

도 8은 제3 본 실시형태에 따른 이차 전지의 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 아래에서 도면을 참조하면서 본 발명의 실시형태(이하, '본 실시형태')에 대해 설명한다. 덧붙여 도면에서 동일 요소에는 동일한 부호를 붙였으며, 중복되는 설명은 생략했다. 또한 상하 좌우 등의 위치 관계는, 별도로 언급하지 않는 한 도면에 나타난 위치 관계에 기초한다. 아울러 도면의 치수 비율은 도면에 나타난 비율로 한정되지 않는다.

[0031] [제1 본 실시형태]

[0032] (이차 전지)

[0033] 도 1은, 제1 본 실시형태에 관한 이차 전지의 개략 단면도이다. 도 1에 나타난 것처럼, 제1 본 실시형태에 관한 이차 전지(100)는, 음극 활물질을 갖지 않는 음극(120)과 음극(120)의 양면에 배치된 제1 세퍼레이터(110a) 및 제2 세퍼레이터(110b)를 갖는 시트(130)를 복수회 예각으로 번갈아 굽혀 형성하는 적층체(150)와, 시트를 굽힘으로써 서로 대향하는 세퍼레이터 사이에 형성되는 각 간극에 각각 배치되는 복수의 양극(140)을 포함한다.

[0034] (시트)

[0035] 시트(130)는, 음극 활물질을 갖지 않는 음극(120)과 음극(120)의 양면에 배치된 제1 세퍼레이터(110a) 및 제2 세퍼레이터(110b)를 갖는다.

[0036] (음극)

- [0037] 음극(120)은, 음극 활물질을 갖지 않는다. 음극 활물질을 갖는 음극을 구비하는 이차 전지는, 그 음극 활물질의 존재로 인해 에너지 밀도를 향상시키기 어렵다. 한편, 본 실시형태에 따른 이차 전지(100)는, 음극 활물질을 갖지 않는 음극(120)을 구비하기 때문에 그러한 문제가 발생하지 않는다. 즉, 본 실시형태의 이차 전지(100)는, 금속이 음극(120)의 표면에 석출되고, 또 그 석출된 금속이 용해됨으로써 충방전이 행해지므로 에너지 밀도가 높다.
- [0038] 본 명세서에서 '음극 활물질'이란, 전지에서 전하 캐리어가 되는 금속 이온 또는 그 금속 이온에 대응하는 금속(이하, '캐리어 금속')을 음극(120)에 유지하기 위한 물질을 의미하며, 캐리어 금속의 호스트 물질로 바꿔 말할 수도 있다. 이러한 유지 기구로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 인터칼레이션, 합금화, 금속 클러스터의 흡장 등을 들 수 있다. 본 명세서에서 음극 활물질은, 전형적으로는 리튬 금속 또는 리튬 이온을 음극(120)에 유지하기 위한 물질이다.
- [0039] 이러한 음극 활물질로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 탄소계 물질, 금속 산화물, 금속 또는 합금 등을 들 수 있다. 상기 탄소계 물질로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 그래핀, 흑연, 하드 카본, 메조포러스 카본, 카본나노튜브, 카본나노혼 등을 들 수 있다. 상기 금속 산화물로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 산화 티탄계 화합물, 산화 주석계 화합물, 산화 코발트계 화합물 등을 들 수 있다. 상기 금속 또는 합금으로는, 캐리어 금속과 합금화할 수 있는 것이라면 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 알루미늄, 갈륨, 및 이들을 포함하는 합금을 들 수 있다.
- [0040] 음극(120)으로는, 음극 활물질을 갖지 않으며 집전체로서 사용할 수 있는 것이라면 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, Cu, Ni, Ti, Fe 및, 그 밖에 Li와 반응하지 않는 금속, 이들의 합금, 스테인리스 강(SUS)으로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어진 것을 들 수 있다. 덧붙여, 음극(120)으로 SUS를 이용하는 경우, SUS의 종류로는 기존에 알려진 다양한 것을 이용할 수 있다. 상기와 같은 음극 재료는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다. 덧붙여, 본 명세서 중 'Li와 반응하지 않는 금속'이란, 이차 전지(100)의 동작 조건에서, 리튬 이온 또는 리튬 금속과 반응하여 합금화하지 않는 금속을 의미한다.
- [0041] 음극(120)은, 바람직하게는 리튬을 함유하지 않는 전극이다. 이러한 양태에 따르면 제조 시 가연성이 높은 리튬 금속을 사용하지 않아도 되므로, 이차 전지(100)는, 안전성 및 생산성이 더욱 우수해진다. 동일한 관점 및 음극(120)의 안전성 향상의 관점에서, 그중에서도 음극(120)은 Cu, Ni, 이들의 합금, 및 스테인리스강(SUS)으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어지는 것이 보다 바람직하다. 마찬가지로의 관점에서, 음극(120)은 Cu, Ni 또는 이들로 이루어진 합금으로 이루어진 것이 더욱 바람직하고, Cu 또는 Ni로 이루어진 것이 가장 바람직하다.
- [0042] 본 명세서에서 '음극이 음극 활물질을 갖지 않는다'는 것은, 음극에서의 음극 활물질의 함유량이, 음극 전체에 대해 10질량% 이하인 것을 의미한다. 음극에서의 음극 활물질의 함유량은, 음극 전체에 대해, 5.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 1.0질량% 이하가 보다 바람직하며, 0.1질량% 이하가 더욱 바람직하고, 0.0질량% 이하인 것이 가장 바람직하다. 아울러 이차 전지(100)가 음극 활물질을 갖지 않는 음극을 구비한다는 것은, 이차 전지(100)가, 일반적으로 이용되는 의미에서의 애노드 프리 이차 전지, 제로 애노드 이차 전지, 또는 애노드리스 이차 전지인 것을 의미한다.
- [0043] 음극(120)은, 바람직하게는 표면에, 석출되는 캐리어 금속과 음극의 접착성을 높이기 위한 접착층이 형성된다. 이러한 양태에 따르면, 음극(120) 상에 캐리어 금속, 특히 리튬 금속이 석출될 때, 음극(120)과 석출 금속의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있다. 그 결과 음극(120)에서 석출 금속이 박리되는 것을 더욱 억제할 수 있어, 이차 전지(100)의 사이클 특성이 더욱 향상된다.
- [0044] 접착층으로서는, 예를 들면 음극 이외의 금속, 그 합금, 탄소계 물질을 들 수 있다. 한정하려는 의도는 아니나, 접착층의 예로는 Au, Ag, Pt, Sb, Pb, In, Sn, Zn, Bi, Al, Sb, Pb, Ni, Cu, 그래핀, 흑연, 하드 카본, 메조포러스 카본, 카본나노튜브, 카본나노혼 등을 들 수 있다. 접착층의 두께는 별도로 한정하지 않으나, 1nm 이상 300nm 이하가 바람직하고, 50nm 이상 150nm 이하가 더욱 바람직하다. 접착층이 상기 양태이면, 더욱 더 음극(120)과 석출 금속의 접착성을 향상시킬 수 있다. 또한 접착층이 상술한 음극 활물질에 해당하는 경우, 접착층은 음극에 대해 10질량% 이하이며, 5.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 1.0질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0045] 음극(120)의 평균 두께는, 4 μ m 이상 20 μ m 이하인 것이 바람직하고, 5 μ m 이상 18 μ m 이하인 것이 보다 바람직하며, 6 μ m 이상 15 μ m 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 양태에 따르면, 이차 전지(100)에서 음극

(120)이 차지하는 부피가 감소하기 때문에, 이차 전지(100)의 에너지 밀도가 더욱 향상된다.

- [0046] (세퍼레이터)
- [0047] 제1 세퍼레이터(110a)는, 양극(140)과 음극(120)을 격리시켜 전지가 단락되는 것을 방지하면서, 양극(140)과 음극(120) 사이의 전하 캐리어가 되는 금속 이온의 이온 전도성을 확보하는 부재로, 도전성을 갖지 않으며, 금속 이온과 반응하지 않는 부재로 구성된다. 또한 전해액을 사용하는 경우에는, 제1 세퍼레이터(110a)는, 당해 전해액을 유지하는 역할도 담당한다. 제1 세퍼레이터(110a)는, 상기 역할을 담당하는 한 한정되지 않으나, 예를 들면 다공질의 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 또는 이들의 적층 구조에 의해 구성된다.
- [0048] 제1 세퍼레이터(110a)는 세퍼레이터 피복층으로 피복될 수도 있다. 세퍼레이터 피복층은, 제1 세퍼레이터(110a)의 양쪽면을 피복할 수도 있고, 한쪽면만을 피복할 수도 있다. 세퍼레이터 피복층은, 인도 전도성을 가지며, 전하 캐리어가 되는 금속 이온과 반응하지 않는 부재라면 별도로 한정되지 않으나, 제1 세퍼레이터(110a)와, 제1 세퍼레이터(110a)에 인접한 층을 강고하게 접촉시킬 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 세퍼레이터 피복층으로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 스티렌 부타디엔 고무와 카복시메틸 셀룰로스의 합재(SBR-CMC), 폴리아크릴산(PAA), 폴리아크릴산리튬(Li-PAA), 폴리이미드(PI), 폴리아미드이미드(PAI), 아라미드와 같은 바인더를 포함하는 것을 들 수 있다. 세퍼레이터 피복층은, 상기 바인더에 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘 등의 무기 입자를 첨가시킬 수도 있다.
- [0049] 제1 세퍼레이터(110a)의 평균 두께는 30 μ m 이하인 것이 바람직하고, 25 μ m 이하인 것이 보다 바람직하며, 20 μ m 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 양태에 따르면, 이차 전지(100)에서 제1 세퍼레이터(110a)가 차지하는 부피가 감소하기 때문에, 이차 전지(100)의 에너지 밀도가 더욱 향상된다. 또한 제1 세퍼레이터(110a)의 평균 두께는 3 μ m 이상인 것이 바람직하고, 5 μ m 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 양태에 따르면, 양극(140)과 음극(120)을 더욱 더 확실하게 격리할 수 있어, 전지가 단락되는 것을 더욱 억제할 수 있다.
- [0050] 제2 세퍼레이터(110b)는, 제1 세퍼레이터(110a)의 구성으로서 상술한 구성을 가지고 있으면, 제1 세퍼레이터(110a)와 동일해도 상이해도 무방하다. 제2 세퍼레이터(110b)의 바람직한 양태는 제1 세퍼레이터(110a)와 동일하다.
- [0051] (적층체)
- [0052] 이차 전지(100)에서 적층체(150)는, 시트(130)를 복수의 굽힘부(160)에서 예각으로 굽혀 형성되며, 굽힘부(160) 및 평면부(170)가 적층 방향(Z)을 향해 번갈아 접속되는 지그재그 구조(또는 '꾸불꾸불한 구조'라고도 함)를 갖는다. 여기서 '굽힘부(160)에서 예각으로 굽힌다'란, 굽힘부(160)에 연결된 두 개의 평면부(170)가 이루는 각도가 예각인 것을 의미한다. 적층체(150)는, 굽힘부(160)에서, 당해 굽힘부(160)에 연결된 두 개의 평면부(170)가 이루는 각도가 약 0도가 되는 굽힘부(160)를 갖는 것이 바람직하다. 즉, 적층체(150)는, 인접하는 평면부(170)끼리가 거의 평행해지도록 굽혀진다. 이러한 양태에 따르면, 적층체(150)의 적층수를 더욱 늘릴 수 있다.
- [0053] 덧붙여 적층체(150)의 적층수란, 시트(130)를 굽힌 횟수를 의미하며, 굽힘부(160)의 수와 일치한다. 예를 들어, 시트(130)를 3회 굽혀서 형성된 적층체(150)는, 네 개의 평면부(170)와 세 개의 굽힘부(160)를 가지며, 그 적층수는 3이다.
- [0054] 적층체(150)의 굽힘부(160)에서, 당해 굽힘부(160)에 연결된 두 개의 평면부(170)의 이루는 각도는, 0도 이상일 수도 있고, 1도 이상일 수도 있고, 3도 이상일 수도 있고, 5도 이상일 수도 있고, 10도 이상일 수도 있고, 15도 이상일 수도 있다. 적층체(150)의 굽힘부(160)에서, 당해 굽힘부(160)에 연결된 두 개의 평면부(170)가 이루는 각도는, 40도 이하일 수도 있고, 30도 이하일 수도 있고, 20도 이하일 수도 있고, 18도 이하일 수도 있다.
- [0055] 이차 전지(100)에서, 그 적층수는 2 이상이며, 즉, 세 개의 평면부(170)와, 두 개의 굽힘부(160)를 갖는 적층체를 구비한다. 이차 전지(100)의 적층수는, 3 이상인 것이 바람직하며, 5 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이차 전지(100)의 적층수가 상기 범위 내에 있음으로써, 이차 전지(100)의 용량이 더욱 향상된다. 이차 전지(100)의 적층수의 상한은 별도로 한정되지 않으나, 그 적층수는 50 이하일 수도 있고, 40 이하일 수도 있고, 30 이하일 수도 있다. 이차 전지(100)의 적층수가 상기 범위에 있으면, 생산성이 더욱 향상된다.
- [0056] 도 2는 기존의 이차 전지의 개략 단면도이다. 도 2에 나타난 것처럼, 기존의 이차 전지(200)는, 양극(210), 세퍼레이터(220), 음극 활물질을 갖는 음극(230)이 복수 적층된 구조를 갖는다. 기존의 이차 전지(200)는, 아래와 같이 자동 적층 장치로 자동으로 적층할 수 있으나, 음극(230)이 갖는 음극 활물질의 존재로 인해 에너지 밀도

가 낮다.

- [0057] 기존의 이차 전지(200)를 자동 적층 장치로 자동으로 적층하는 경우의 프로세스는 다음과 같다. 먼저, 양극(210), 세퍼레이터(220), 음극(230)을 복수 장 준비하고, 각 종류별로 자동 적층 장치의 소정 위치에 세팅한다. 그 다음, 자동 적층 장치는 소정의 위치에 세팅된 양극(210) 중 한 장을 꺼낸다. 자동 적층 장치는 마찬가지로, 소정의 위치에 세팅된 세퍼레이터(220) 및 음극(230)을 한 장씩 꺼내, 이들을 상기 순서로 적층함으로써 양극(210)과 세퍼레이터(220)와 음극(230)이 적층된 구조를 얻는다. 상기 적층 절차를 반복함으로써, 도 2에 나타난 양극(210), 세퍼레이터(220), 음극(230)이 복수 적층된 구조를 얻을 수 있다.
- [0058] 한편, 에너지 밀도를 향상시키기 위해, 음극 활물질을 갖는 음극(230) 대신 음극 활물질을 갖지 않는 음극을 이용하여 이차 전지를 제조하는 경우, 상기 방법과 동일한 자동 적층에 의해 양극, 세퍼레이터, 음극의 적층 구조를 형성하면, 음극 활물질을 갖지 않는 음극이 매우 얇아 다루기 어렵기 때문에, 적층된 음극에 주름이 발생하게 된다. 이와 같이 음극에 주름이 발생한 경우, 음극 상에 석출된 캐리어 금속은 음극과의 접착성이 불충분하여, 이차 전지의 사용 시, 음극 상에 석출된 캐리어 금속이 음극으로부터 벗겨지기 쉬워진다. 그 결과, 이러한 이차 전지는 사이클 특성이 떨어진다.
- [0059] 도 1의 제1 본 실시형태에 따른 이차 전지(100)는, 매우 얇아 다루기 어려운 음극(120)이 단일체로 적층되어 있는 것이 아니라, 음극(120)과 음극(120)의 양면에 배치되는 제1 세퍼레이터(110a) 및 제2 세퍼레이터(110b)가 일체로 된 시트(130)가 적층된 적층체(150)를 구비한다. 시트(130)는, 음극(120), 제1 세퍼레이터(110a) 및 제2 세퍼레이터(110b)를 포함하기 때문에, 그 평균 두께가 음극(120)의 평균 두께보다 두꺼워, 다루기 쉽다. 또한 음극(120)은, 제1 세퍼레이터(110a) 및 제2 세퍼레이터(110b) 사이에 끼워져, 양쪽면에서 물리적 압력이 가해지기 때문에 주름이 생기기 어렵다. 그 결과, 이차 전지(100)는 음극(120)에 주름이 발생하는 것을 억제하면서도 자동 적층 장치로 형성할 수 있기 때문에, 사이클 특성이 우수하고 생산성이 높다.
- [0060] (양극)
- [0061] 도 1에 나타난 것처럼 이차 전지(100)에서 양극(140)은, 시트(130)를 굽혀 형성된 각 간극에 각각 배치된다. 보다 상세하게는, 양극(140)은 서로 인접하는 평면부(170) 사이에 각각 배치된다. 어느 평면부(170)(제1 평면부(170))와 제1 평면부(170)의 적층 방향(Z)에 인접하는 평면부(170)(제2 평면부(170)) 사이에 배치된 양극(140)은, 한쪽 면이 제1 평면부(170)에 속한 제1 세퍼레이터(110a)와 대향하며, 다른쪽 면이 제2 평면부(170)에 속한 제1 세퍼레이터(110a)와 대향한다. 제1 평면부(170)와, 제1 평면부(170)의 적층 방향(Z)의 반대 방향에 인접하는 평면부(170)(제3 평면부(170)) 사이에 배치된 양극(140)은, 한쪽 면이 제1 평면부(170)에 속한 제2 세퍼레이터(110b)와 대향하며, 다른쪽 면이 제3 평면부(170)에 속한 제2 세퍼레이터(110b)와 대향한다.
- [0062] 양극(140)은, 상술한 것처럼 서로 인접하는 평면부(170) 사이에 각각 배치되기 때문에, 양극(140)의 양쪽면에서, 제1 세퍼레이터(110a) 또는 제2 세퍼레이터(110b)를 통해 음극(120)과 대향한다. 또한 이차 전지(100)는 복수의 양극(140)을 구비할 수 있다. 그 결과, 이차 전지(100)의 용량이 향상된다.
- [0063] 도 1에서 양극(140)은, 적층체(150)의 굽힘부(160)의 단부(굽힘 단부)(180)로부터, 바람직하게는 0.01mm 이상 5.00mm 이하의 범위로 이격되도록 배치된다. 즉, 양극(140)과 굽힘 단부(180) 사이의 거리 d는, 0.01mm 이상 5.00mm 이하인 것이 바람직하다. 거리 d가 0.01mm 이상이면, 양극(140)의 위치 결정에 필요한 시간이 짧아져 이차 전지(100)의 생산성이 더욱 향상된다. 또한 거리 d가 5.00mm 이하이면, 양극(140)과 음극(120)의 대향하는 면적이 더욱 증가하여 이차 전지(100)의 에너지 밀도 및 용량이 더욱 향상된다. 마찬가지로 관점에서 거리 d는, 0.05mm 이상 4.00mm 이하인 것이 바람직하며, 0.10mm 이상 3.00mm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0064] 덧붙여, 양극(140)과 굽힘 단부(180)의 거리 d는 아래와 같이 측정할 수 있다. 먼저, 이차 전지(100)를 적층 방향(Z)에 평행하면서 적어도 하나의 굽힘부(160)에 수직인 면으로 절단한다. 생성된 절단면을, 육안, 광학 현미경 또는 전자 현미경 등의 방법을 사용하여 관찰하여, 적어도 두 개 이상의 양극(140)에 대해 양극(140)과 굽힘 단부(180) 사이의 거리 d를 측정한다. 측정 결과의 상가 평균을 구함으로써, 양극(140)과 굽힘 단부(180)의 거리 d를 구할 수 있다. 굽힘 단부(180)는, 이차 전지(100)의 절단면에 있어서, 굽힘부(160) 중 양극(140)과의 거리가 가장 긴 점이다. 바꿔 말하면, 이차 전지(100)의 절단면에 있어서, 양극(140)과 굽힘부(160) 상의 임의의 점과의 거리를 d'라고 했을 때, d'가 최대가 되는 굽힘부(160) 상의 점이 굽힘 단부(180)이다.
- [0065] 양극(140)으로는, 일반적으로 이차 전지에 사용되는 것이라면 별도로 한정하지 않으나, 이차 전지의 용도 및 캐리어 금속의 종류에 따라, 알려진 재료를 적절히 선택할 수 있다. 이차 전지의 안정성 및 출력 전압을 높이는 관점에서, 양극(140)은 양극 활물질을 갖는 것이 바람직하다.

- [0066] 본 명세서에서 '양극 활물질'이란, 캐리어 금속을 양극(140)에 유지하기 위한 물질을 의미하며, 캐리어 금속의 호스트 물질로 바꿔 말할 수도 있다. 본 명세서에서 양극 활물질은, 전형적으로는 리튬 이온을 양극(140)에 유지하기 위한 물질이다.
- [0067] 이러한 양극 활물질로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 금속 산화물 및 금속 인산염을 들 수 있다. 상기 금속 산화물로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 산화 코발트계 화합물, 산화 망간계 화합물, 산화 니켈계 화합물 등을 들 수 있다. 상기 금속 인산염으로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 인산 철계 화합물 및 인산 코발트계 화합물을 들 수 있다. 캐리어 금속이 리튬 이온인 경우, 전형적인 양극 활물질로는, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}(x+y+z=1)$, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}(x+y=1)$, LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiFeO_2 , LiNiO_2 , TiS_2 를 들 수 있다. 상기와 같은 양극 활물질은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0068] 양극(140)은, 상기 양극 활물질 이외의 성분을 포함할 수도 있다. 이러한 성분으로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 알려진 전도 보조제, 바인더, 고체 폴리머 전해질, 무기 고체 전해질을 들 수 있다.
- [0069] 양극(140)에서 전도 보조제로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 카본 블랙, 단층 카본나노튜브(SW-CNT), 다층 카본나노튜브(MW-CNT), 카본나노파이버, 아세틸렌 블랙 등을 들 수 있다. 또한 바인더로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스티렌 부타디엔 고무, 아크릴 수지, 폴리이미드 수지 등을 들 수 있다.
- [0070] 양극(140)에서 양극 활물질의 함유량은, 양극(140) 전체에 대해, 예를 들면 50질량% 이상 100질량% 이하일 수 있다. 전도 보조제의 함유량은, 양극(140) 전체에 대해, 예를 들면 0.5질량%~30질량% 이하일 수 있다. 바인더의 함유량은, 양극(140) 전체에 대해, 예를 들면 0.5질량%~30질량% 이하일 수 있다. 고체 폴리머 전해질 및 무기 고체 전해질의 함유량의 합계는, 양극(140) 전체에 대해, 예를 들면 0.5질량%~30질량% 이하일 수 있다.
- [0071] (전해액)
- [0072] 이차 전지(100)는 전해액을 가질 수 있다. 전해액은 제1 세퍼레이터(110a) 및/또는 제2 세퍼레이터(110b)에 침지시킬 수도 있고, 적층체(150)와 함께 전해액을 밀봉한 것을 이차 전지(100)로 할 수도 있다. 전해액은, 전해질 및 용매를 함유하며 이온 전도성을 갖는 용액으로, 리튬 이온의 도전 경로로서 작용한다. 따라서, 전해액을 갖는 이차 전지(100)는 내부 저항이 더욱 저하되어, 에너지 밀도, 용량, 사이클 특성이 더욱 향상된다.
- [0073] 전해질은, 염이라면 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, Li, Na, K, Ca, Mg의 염 등을 들 수 있다. 전해질로는 리튬염을 사용하는 것이 바람직하다. 리튬염으로는 별도로 한정하지 않으나, LiI , LiCl , LiBr , LiF , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSO_3CF_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{LiB}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{LiB}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)\text{F}_2$, $\text{LiB}(\text{OCOCF}_3)_4$, LiNO_3 , Li_2SO_4 등을 들 수 있다. 이차 전지(100)의 에너지 밀도, 용량, 사이클 특성을 더욱 더 우수하게 한다는 관점에서 리튬염은, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 인 것이 바람직하다. 아울러 상기 리튬염은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0074] 용매로서는 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 아세토니트릴, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로메틸 프로필렌 카보네이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 프로필아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 노나플루오로부틸메틸에테르, 노나플루오로부틸에틸에테르, 테트라플루오로에틸 테트라플루오로프로필에테르, 인산 트리메틸, 인산 트리에틸을 들 수 있다. 상기와 같은 용매는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0075] (양극 단자 및 음극 단자)
- [0076] 도 3은 제1 본 실시형태에 따른 이차 전지의 개략 사시도이다. 도 3에 나타난 것처럼 제1 본 실시형태에 따른 이차 전지(100)는, 적층체(150)의 평면부(170) 상에, 적어도 하나의 음극 단자(310)를 구비한다. 또한 이차 전지(100)는, 각각의 양극에 양극 단자(320)를 구비한다. 음극 단자(310) 및 양극 단자(320)는 각각 외부 회로에 연결된다. 음극 단자(31) 및 양극 단자(320)의 재료로는, 도전성이 있는 것이라면 별도로 한정하지 않으나, 예를 들면 Al, Ni 등을 들 수 있다.
- [0077] (이차 전지의 사용)

- [0078] 이차 전지(100)는, 음극 단자(310)를 외부 회로의 한쪽 끝에, 양극 단자(320)를 외부 회로의 다른쪽 끝에 연결함으로써 충전된다. 덧붙여, 음극 단자(310)가 복수 존재하는 경우, 모든 음극 단자(310)가 동일 전위가 되도록 외부 회로에 연결된다. 또한 양극 단자(320)도 마찬가지로, 모든 양극 단자(320)가 동일 전위가 되도록 외부 회로에 연결된다.
- [0079] 양극 단자(320)와 음극 단자(310) 사이에는, 음극 단자(310)로부터 외부 회로를 통해 양극 단자(320)로 전류가 흐르는 듯한 전압을 인가함으로써 이차 전지(100)가 충전된다. 이차 전지(100)를 충전함으로써, 음극(120)과 제1 세퍼레이터(110a)의 계면, 및 음극(120)과 제2 세퍼레이터(110b)의 계면에 캐리어 금속이 석출된다. 석출되는 캐리어 금속으로는, 리튬 금속이 전형적이다. 이차 전지(100)에서의 음극(120)은 주름 발생이 억제되고 있으므로, 석출된 캐리어 금속은 음극(120)과의 접촉성이 우수하다. 그 결과, 음극(120) 상에 석출된 캐리어 금속은 음극으로부터 벗겨지기 어려워, 이차 전지(100)는 사이클 특성이 우수해진다.
- [0080] 이차 전지(100)는, 초기 충전에 의해 음극(120)과 제1 세퍼레이터(110a)의 계면, 및/또는 음극(120)과 제2 세퍼레이터(110b)의 계면에 고체 전해질 계면층(SEI층)이 형성될 수도 있다. 형성되는 SEI층은, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 캐리어 금속의 무기물 및 캐리어 금속의 유기물을 포함할 수 있다. 전형적으로는, 리튬을 포함하는 무기 화합물 및 리튬을 포함하는 유기 화합물 등을 포함할 수 있다. SEI층의 전형적인 평균 두께는 1nm 이상 10 μ m 이하이다.
- [0081] 이차 전지(100)에 SEI층이 형성되어 있는 경우, 이차 전지(100)의 충전 시에 석출되는 캐리어 금속은, 음극(120)과 SEI층의 계면에 석출될 수도 있고, SEI층과 제1 세퍼레이터(110a)의 계면에 석출될 수도 되고, SEI층과 제2 세퍼레이터(110b)의 계면에 석출될 수도 있다.
- [0082] 충전 후의 이차 전지(100)에 대해, 양극 단자(320) 및 음극 단자(310)를 연결하면 이차 전지(100)가 방전된다. 음극(120)과 SEI층의 계면, SEI층과 제1 세퍼레이터(110a)의 계면, SEI층과 제2 세퍼레이터(110b)의 계면 중 적어도 어느 하나에 생긴 캐리어 금속의 석출이 용해된다.
- [0083] (이차 전지의 제조 방법)
- [0084] 본 실시형태의 이차 전지의 제조 방법은, 음극 활물질을 갖지 않는 음극과 음극의 양면에 배치된 세퍼레이터를 갖는 시트를 준비하는 공정과, 시트를 복수회 예각으로 번갈아 굽혀 형성하는 적층체와, 시트를 굽힘으로써 서로 대향하는 세퍼레이터 사이에 형성되는 각 간극에 각각 배치되는 복수의 양극을 포함하는 성형체를 성형하는 성형 공정을 포함한다. 도 4는 도 1에 나타난 제1 본 실시형태에 따른 이차 전지(100)의 제조 방법의 흐름도를 나타낸다. 이하, 각 단계에 대해 설명한다.
- [0085] (시트 준비 공정)
- [0086] 본 실시형태의 이차 전지의 제조 방법에서는, 첫째로 음극 활물질을 갖지 않는 음극과 음극의 양면에 배치된 세퍼레이터를 갖는 시트를 준비한다(시트 준비 공정, 단계 1). 시트 준비 공정은, 음극에 주름이 생기지 않는 방법으로 음극의 양면에 세퍼레이터를 배치하는 공정이라면 별도로 한정하지 않으나, 예를 들면 롤-투-롤(roll-to-roll)법을 사용할 수 있다.
- [0087] 롤-투-롤법은, 예를 들면 다음과 같이 할 수 있다. 즉, 음극(120)을 구성하는 재료를 포함하는 시트(이하, '음극 시트')가 감긴 롤과, 제1 세퍼레이터(110a)를 구성하는 재료를 포함하는 시트(이하, '제1 세퍼레이터 시트')가 감긴 롤과, 제2 세퍼레이터(110b)를 구성하는 재료를 포함하는 시트(이하, '제2 세퍼레이터 시트')가 감긴 롤을 준비한다. 이들 롤을 소정의 장치에 설치하고 각 롤을 시트 형태로 되돌리면서, 음극 시트를 제1 세퍼레이터 시트 및 제2 세퍼레이터 시트 사이에 끼우고, 시트의 두께 방향으로 가압함으로써, 음극 시트의 양면에 제1 세퍼레이터 시트 및 제2 세퍼레이터 시트가 배치된 시트를 형성한다. 생성된 시트는, 롤 형태로 감겨 다음 공정에 제공할 수 있다.
- [0088] 시트 준비 공정에서 롤-투-롤법을 사용하면, 음극 시트를 먼 방향으로 끌어당기면서도 음극 시트의 양면에 제1 세퍼레이터 시트 및 제2 세퍼레이터 시트가 배치된 시트를 형성할 수 있기 때문에, 음극 시트에 주름이 생기기 어렵다. 또한 생성된 시트를 롤 형태로 감기 때문에, 그 후의 공정에 제공하기가 용이하여 생산성이 더욱 우수하다.
- [0089] 덧붙여 음극 시트는, 음극(120)과 동일한 두께일 수도 있고 음극(120)보다 두꺼울 수도 있다. 음극 시트가 음극(120)보다 두꺼운 경우, 음극 시트를 제1 세퍼레이터 시트 및 제2 세퍼레이터 시트 사이에 끼우는 공정 전에, 음극 시트를 압연하여 이를 통해 음극 시트를 얇게 만들 수 있다.

- [0090] 시트 준비 공정은, 음극과 음극의 양면에 배치된 세퍼레이터를 갖는 시트를 형성하기 전 및/또는 후에, 세정 공정 및 건조 공정을 포함할 수도 있다. 세정 공정으로는, 예를 들면 음극 시트를, 설과믹산을 포함하는 용제로 세정한 후, 에탄올로 초음파 세정하는 공정 등을 들 수 있다.
- [0091] (양극 준비 공정)
- [0092] 다음으로, 도 4에 나타난 것처럼 양극(140)을 준비한다(양극 준비 공정, 단계 2). 양극(140)의 제조 방법으로는, 상술한 양극(140)을 얻을 수 있는 방법이라면 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 양극 활물질, 알려진 전도 보조제, 알려진 바인더를 혼합하여 얻어진 양극 혼합물을, 예를 들면 5 μ m 이상 1mm 이하의 금속 포일(예를 들어, Al 포일)의 한쪽 면에 도포하고 프레스 성형하여 얻을 수도 있다. 또는 시판되는 이차 전지용 양극을 사용할 수도 있다.
- [0093] (성형 공정)
- [0094] 다음으로, 도 4에 나타난 것처럼 생성된 시트를 복수회 예각으로 번갈아 굽혀 형성된 적층체와, 시트를 굽힘으로써 서로 대향하는 세퍼레이터 사이에 형성되는 각 간극에 각각 배치되는 복수의 양극을 포함하는 성형체를 성형한다(성형 공정, 단계 3).
- [0095] 이와 같이 성형 공정은, 적당한 두께 및 기계 강도를 갖는 시트를 사용하여 형성되는 적층체와, 그 적층체의 각 간극에 배치되는 양극을 포함하는 성형체를 성형하기 때문에, 그 성형 시에 자동 적층 장치를 사용해도 음극에 주름이 생기기 어렵다. 즉, 음극에 주름을 발생시키지 않으면서 자동적으로 성형체를 성형하는 것이 가능하다. 따라서, 본 실시형태의 이차 전지의 제조 방법은, 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 높은 생산성으로 제조할 수 있다.
- [0096] 도 5에 성형 공정의 일 양태를 나타낸다. 일 실시형태의 성형 공정에서, 먼저 적층체의 적층 방향(Z)에 수직인 제1 방향(X1)으로 시트(130)에 제1 평판(500)을 밀어넣고, 제1 방향과 반대인 제2 방향(X2)으로 시트(130)에 제2 평판(510)을 밀어넣으면서, 시트(130)를 적층체의 적층 방향(Z)의 반대 방향으로 가압하여, 이를 통해 시트(130)를 굽힌다. 여기서 제1 평판(500)은, 양극(140) 및 양극(140)과 일체화된 제1 기관(520)을 포함하고, 제2 평판(510)은 양극(140) 및 양극(140)과 일체화된 제2 기관(530)을 포함한다. 그 후, 제1 기관(520) 및 제2 기관(530)을 제거한다. 이러한 양태에 따르면, 도 1의 적층체(150) 형성과, 양극(140) 삽입을 동시에 진행할 수 있기 때문에, 생산성이 더욱 향상된다.
- [0097] 또한 상기와 같이 하여 시트(130)를 굽힐 때에는, 시트(130)의 장축 방향의 한쪽 끝을 고정하고 다른쪽 끝을 끌어당겨, 이를 통해 시트(130)의 장축 방향에 장력을 작용시키는 것이 바람직하다. 이러한 양태에 따르면, 시트(130)가 느슨해지는 것을 방지할 수 있기 때문에, 음극(120)에 주름이 생기는 것을 더욱 억제할 수가 있다. 시트(130)의 장축 방향으로 인가하는 장력으로는, 시트(130)의 두께 등에 따라 적절히 조정할 수 있으나, 예를 들면 0.1kgf 이상 10.0kgf 이하일 수 있다.
- [0098] 제1 평판(500)에서, 양극(140)과 제1 기관(520)을 일체화시키는 방법으로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 양극(140)을 제1 기관(520) 상에 싣는 방법일 수도 있고, 흡인 장치에 연결된 제1 기관(520)을 이용하여 양극(140)을 흡착하는 방법일 수도 있다. 흡인 장치에 연결된 제1 기관(520)을 이용하여 양극(140)을 흡착하는 방법을 이용하는 경우, 제1 기관(520)을 제거하기 전에 양극(140)의 흡착을 해제할 필요가 있다.
- [0099] 도 6에 나타난 것처럼, 다른 실시형태에서 성형 공정은, 도 1의 시트(130)를 굽힘으로써 도 1의 적층체(150)를 형성하는 굽힘 공정과, 도 1의 시트(130)를 굽혀 형성하는 각 간극에 도 1의 양극(140)을 각각 삽입하는 삽입 공정을 포함할 수도 있다.
- [0100] 굽힘 공정은, 적층체의 적층 방향에 수직인 제1 방향으로 시트(130)에 제1 평판을 밀어넣고, 제1 방향과 반대인 제2 방향으로 시트(130)에 제2 평판을 밀어넣으면서, 시트(130)를 적층체의 적층 방향의 반대 방향으로 가압하여 이를 통해 시트(130)를 굽히고, 추가로 그 후에 제1 평판 및 제2 평판을 제거하는 공정이다. 굽힘 공정을 통해, 도 1에 나타난 적층체(150)를 얻을 수 있다.
- [0101] 삽입 공정은, 굽힘 공정에서 얻어진 도 1의 적층체(150)의 각 간극에 양극(140)을 삽입하는 공정이다. 즉, 삽입 공정에서 양극(140)은 서로 인접하는 평면부(170) 사이에 각각 삽입된다.
- [0102] (봉입 공정)
- [0103] 다음으로, 도 4 및 도 6에 나타난 것처럼 복수의 양극(140)이 적층체(150)의 각 간극에 배치된 성형체를 밀폐

용기에 봉입함으로써 봉입체를 얻고, 이를 이차 전지(100)로 한다(봉입 공정, 단계 4). 봉입 공정에서, 전해액을 밀폐 용기에 봉입할 수도 있다. 이와 같이 전해액을 봉입함으로써 이차 전지(100)의 내부 저항이 한층 저하되기 때문에, 이차 전지(100)의 에너지 밀도, 용량, 사이클 특성은 더욱 더 우수해진다.

[0104] 봉입 공정에서의 밀폐 용기로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면 라미네이트 필름을 들 수 있다.

[0105] [제2 본 실시형태]

[0106] (이차 전지)

[0107] 도 7은 제2 본 실시형태에 따른 이차 전지의 개략 사시도이다. 도 7에 나타난 것처럼, 제2 본 실시형태에 따른 이차 전지(700)는, 적층체(150)의 각각의 평면부(170)에 음극 단자(310)를 구비한다. 또한 이차 전지(700)는 각각의 양극에 양극 단자(320)를 구비한다. 이차 전지(700)에서 복수의 음극 단자(310)는, 모든 음극 단자(310)가 동일 전위가 되도록 외부 회로에 연결된다.

[0108] 이러한 양태에 따르면, 음극(120)에 복수의 음극 단자(310)를 갖고, 이 음극 단자(310)가 동전위가 되도록 연결되기 때문에, 음극(120)이 더욱 용이하게 동일 전위로 유지되어, 이차 전지(700)의 내부 저항이 더욱 감소된다. 그 결과, 이차 전지(700)의 에너지 밀도, 용량, 사이클 특성은 더욱 우수해진다.

[0109] 이차 전지(700)는, 상술한 것 이외에는 제1 본 실시형태에 따른 이차 전지(100)와 마찬가지로의 구성을 가지며 동일한 효과를 발휘한다.

[0110] [제3 본 실시형태]

[0111] (이차 전지)

[0112] 도 8은 제3 실시형태에 따른 이차 전지의 개략 단면도이다. 도 8에 나타난 것처럼 제3 본 실시형태에 따른 이차 전지(800)는, 음극 활물질을 갖지 않는 음극(120)과 음극(120)의 양면에 배치된 제1 고체 전해질(810a) 및 제2 고체 전해질(810b)을 갖는 시트(820)를 복수회 예각으로 번갈아 굽혀 형성하는 적층체(830)와, 시트를 굽힘으로써 서로 대향하는 세퍼레이터 사이에 형성되는 각 간극에 각각 배치되는 복수의 양극(140)을 구비한다. 즉, 이차 전지(800)는, 제1 본 실시형태에 따른 이차 전지(100)에서 제1 세퍼레이터(110a) 및 제2 세퍼레이터(110b)를, 제1 고체 전해질(810a) 및 제2 고체 전해질(810b)로 각각 변경한 것이다.

[0113] (고체 전해질)

[0114] 일반적으로 액체 전해질을 구비하는 전지는 액체의 흔들림으로 인해, 전해질로부터 음극 표면에 대해 가해지는 물리적 압력이 곳에 따라 달라진다. 이에 반해, 이차 전지(800)는 제1 고체 전해질(810a) 및 제2 고체 전해질(810b)을 구비하기 때문에, 제1 고체 전해질(810a) 및 제2 고체 전해질(810b)로부터 음극(120) 표면에 가해지는 압력이 더욱 균일해져, 음극(120)의 표면에 석출되는 캐리어 금속의 형상을 더욱 균일화할 수 있다. 즉, 이러한 양태에 따르면, 음극(120)의 표면에 석출하는 캐리어 금속이 덴드라이트 형상으로 성장하는 것이 더욱 억제되어, 이차 전지(800)의 사이클 특성이 더욱 우수해진다.

[0115] 제1 고체 전해질(810a)로는, 일반적으로 고체 전지에 사용되는 것이라면 별도로 한정하지 않으나, 이차 전지(800)의 용도 및 캐리어 금속의 종류에 따라 알려진 재료를 적절히 선택할 수 있다. 제1 고체 전해질(810a)은 바람직하게는 이온 전도성을 가지며 전자 전도성을 갖지 않는다. 제1 고체 전해질(810a)이 이온 전도성을 가지며 전자 전도성을 갖지 않기 때문에, 이차 전지(800)의 내부 저항이 더욱 저하될 뿐만 아니라 이차 전지(800)의 내부에서 단락되는 것을 더욱 억제할 수 있다. 그 결과, 이차 전지(800)의 에너지 밀도, 용량, 사이클 특성이 더욱 우수해진다.

[0116] 제1 고체 전해질(810a)로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면 수지 및 염을 포함하는 것을 들 수 있다. 이러한 수지로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 주사슬 및/또는 곁사슬에 에틸렌옥사이드 유닛을 갖는 수지, 아크릴 수지, 비닐 수지, 에스테르 수지, 나일론 수지, 폴리실록산, 폴리포스파젠, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리메타크릴산 메틸, 폴리아미드, 폴리이미드, 아라미드, 폴리락트산, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리아세탈, 폴리설펜, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 들 수 있다. 상기과 같은 수지는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0117] 제1 고체 전해질(810a)에 포함되는 염으로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, Li, Na, K, Ca, Mg의 염 등을 들 수 있다. 리튬염으로는 별도로 한정하지 않으나, LiI, LiCl, LiBr, LiF, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiSO₃CF₃,

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{LiB}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{LiB}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)\text{F}_2$, $\text{LiB}(\text{OCOCF}_3)_4$, LiNO_3 , Li_2SO_4 등을 들 수 있다. 상기와 같은 리튬염은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

- [0118] 일반적으로 고체 전해질층에서 수지와 리튬염의 함유량비는, 수지가 갖는 산소 원자와, 리튬염이 갖는 리튬 원자의 비([Li]/[O])에 의해 정해진다. 제1 고체 전해질(810a)에서 수지와 리튬염의 함유량비는, 상기 비([Li]/[O])가, 바람직하게는 0.02 이상 0.20 이하, 보다 바람직하게는 0.03 이상 0.15 이하, 더욱 바람직하게는 0.04 이상 0.12 이하가 되도록 조정된다.
- [0119] 제1 고체 전해질(810a)은, 상기 수지 및 염 이외의 성분을 포함할 수도 있다. 이러한 성분으로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면 용매를 들 수 있다.
- [0120] 용매로서는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 상기 이차 전지(100)가 포함할 수 있는 전해액에서 예시한 것을 들 수 있다.
- [0121] 제1 고체 전해질(810a)의 평균 두께는 20 μm 이하인 것이 바람직하며, 18 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 15 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 양태에 따르면, 이차 전지(800)에서 제1 고체 전해질(810a)이 차지하는 부피가 감소하기 때문에, 이차 전지(800)의 에너지 밀도가 더욱 향상된다. 제1 고체 전해질(810a)의 평균 두께는 5 μm 이상인 것이 바람직하며, 7 μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 μm 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 양태에 따르면, 양극(140)과 음극(120)을 더욱 확실하게 격리할 수 있어, 전지가 단락되는 것을 더욱 억제할 수 있다.
- [0122] 제2 고체 전해질(810b)은, 제1 고체 전해질(810a)의 구성으로서 상술한 구성을 가지고 있으면, 제1 고체 전해질(810a)과 동일해도 상이해도 무방하다. 제2 고체 전해질(810b)의 바람직한 양태는 제1 고체 전해질(810a)과 동일하다.
- [0123] 덧붙여 본 명세서에서 '고체 전해질'이란, 겔 전해질을 포함한다. 겔 전해질로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 고분자와, 유기 용매와, 리튬염을 포함하는 것을 들 수 있다. 겔 전해질에서의 고분자로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 폴리에틸렌 및/또는 폴리에틸렌옥사이드의 공중합체, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로프로필렌의 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0124] (이차 전지의 제조 방법)
- [0125] 이차 전지(800)는, 세퍼레이터 대신 고체 전해질을 사용하는 것 이외에는, 상술한 제1 본 실시형태에 따른 이차 전지(100)의 제조 방법과 동일하게 하여 제조할 수 있다.
- [0126] 제1 고체 전해질(810a) 및 제2 고체 전해질(810b)의 제조 방법으로는, 상술한 고체 전해질(810a)을 얻을 수 있는 방법이라면 별도로 한정하지 않으나, 예를 들면 다음과 같이 할 수 있다. 고체 전해질로 기존에 사용되는 수지 및 염(예를 들면 고체 전해질(810a)이 포함할 수 있는 수지로서 상술한 수지 및 염)을 유기 용매에 용해시킨다. 얻어진 용액을 소정의 두께가 되도록 성형용 기관에 캐스팅하여, 제1 고체 전해질(810a) 및 제2 고체 전해질(810b)을 얻는다. 여기서 수지와 리튬염의 배합비는, 상기한 것처럼 수지가 갖는 산소 원자와, 리튬염이 갖는 리튬 원자의 비([Li]/[O])에 의해 정할 수도 있다. 상기 비([Li]/[O])는, 예를 들면 0.02 이상 0.20 이하이다. 또한 유기 용매로서는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 아세토니트릴을 사용할 수 있다. 성형용 기관으로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, PET 필름이나 유리 기관을 사용할 수 있다.
- [0127] 상기 본 실시형태는 본 발명을 설명하기 위한 예시로, 본 발명을 그 본 실시형태로만 한정하고자 하지 않으며, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한 여러 가지로 변형이 가능하다.
- [0128] 예를 들면, 본 실시형태의 이차 전지는, 고체 이차 전지일 수도 있다. 또한 본 실시형태의 이차 전지는, 음극의 표면에 리튬 금속이 석출되고, 또 그 석출된 리튬이 용해됨으로써 충방전이 행해지는 리튬 이차 전지일 수도 있다. 본 실시형태의 효과를 유효하고 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 본 실시형태의 이차 전지는, 음극의 표면에 리튬 금속이 석출되고, 또 그 석출된 리튬이 용해됨으로써 충방전이 실시되는 리튬 이차 전지인 것이 바람직하다.
- [0129] 본 실시형태의 이차 전지는, 초기 충전 전에, 세퍼레이터 또는 고체 전해질과, 음극 사이에 리튬 포일이 형성되지 않을 수도 있다. 본 실시형태의 이차 전지는, 초기 충전 전에, 세퍼레이터 또는 고체 전해질과, 음극 사이에 리튬 포일이 형성되지 않은 경우, 제조 시 가연성이 높은 리튬 금속을 사용하지 않아도 되기 때문에, 더욱 안전성 및 생산성이 우수한 이차 전지가 된다.

- [0130] 본 실시형태의 이차 전지는, 음극 또는 양극과 접촉하도록 배치되는 집전체를 가질 수도 있다. 이러한 집전체로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 음극 재료로 사용할 수 있는 집전체를 들 수 있다. 아울러, 이차 전지가 집전체를 갖지 않는 경우, 음극 및 양극 자신이 집전체로서 작용한다.
- [0131] 또한 본 명세서에서 '에너지 밀도가 높다' 또는 '고에너지 밀도이다'란, 전지의 총 부피 또는 총 질량당 용량이 높은 것을 의미하나, 800Wh/L 이상 또는 350Wh/kg 이상인 것이 바람직하고, 900Wh/L 이상 또는 400Wh/kg 이상인 것이 보다 바람직하며, 1000Wh/L 이상 또는 450Wh/kg 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0132] 또한 본 명세서에서 '사이클 특성이 우수하다'란, 일반적인 사용 시에 상정 가능한 횟수의 충방전 사이클 전후에, 전지 용량의 감소율이 낮은 것을 의미한다. 즉, 초기 용량과, 일반적인 사용 시에 상정 가능한 횟수의 충방전 사이클 후의 용량을 비교했을 때, 충방전 사이클 후의 용량이 초기 용량에 비해 거의 감소하지 않은 것을 의미한다. 여기서 '일반적인 사용 시에 상정 가능한 횟수'란, 이차 전지가 사용되는 용도에 따라 다르지만, 예를 들면 50회, 100회, 500회, 1000회, 5000회, 또는 10000회이다. 또한 '충방전 사이클 후의 용량이 초기 용량에 비해 거의 감소하지 않았다'란, 이차 전지가 사용되는 용도에 따라 다르지만, 예를 들면 충방전 사이클 후의 용량이 초기 용량에 비해 65% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상, 85% 이상, 또는 90% 이상인 것을 의미한다.
- [0133] **실시예**
- [0134] 이하, 실시예 및 비교예를 이용하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 본 발명은 하기 실시예에 의해 결코 한정되지 않는다.
- [0135] [실시예 1]
- [0136] 음극 시트로서, 8 μ m 두께의 Cu 기판의 양면에 100nm의 Sn 포일이 코팅된 시트를 준비했다. 음극 시트에는 미리 Ni 단자를 초음파 용접으로 접합하여, 음극 단자를 장착했다. 제1 및 제2 세퍼레이터 시트로서, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 Al₂O₃의 혼합물로 표면이 코팅된 세퍼레이터(두께: 15 μ m)를 준비했다. 음극 시트를 제1 및 제2 세퍼레이터 시트 사이에 끼우고, 시트의 두께 방향으로 가압함으로써, 음극의 양면에 세퍼레이터가 배치된 시트를 얻었다.
- [0137] 용제로서의 N-메틸-피롤리돈(NMP)에, 양극 활물질로서 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂를 96질량부, 전도 보조제로서 카본 블랙을 2질량부, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 2질량부 혼합한 것을, 12 μ m의 Al 포일의 양면에 도포하고 프레스 성형했다. 얻어진 성형체를 편칭 가공으로 소정의 크기로 편칭하여 양극을 얻었다. 아울러 상기 Al 포일에는, Al 단자를 초음파 용접으로 접합하여 미리 양극 단자를 장착했다. 얻어진 양극을, 0.1C 상당의 전류로 4.2V(vs. 리튬 금속 대극)가 될 때까지 충전한 후, 3.0V(vs. 리튬 금속 대극)가 될 때까지 방전함으로써, 당해 양극의 방전 용량이 4.8mAh/cm²인 것을 구했다.
- [0138] 다음으로, 음극의 양면에 세퍼레이터가 배치된 시트를 자동 적층 장치에 설치하고, 상기 시트를 복수회 예각으로 번갈아 자동으로 굽혀 적층체를 형성했다. 아울러 이 공정에서 자동 적층 장치는, 적층체의 적층 방향에 수직인 제1 방향으로 상기 시트에 제1 평판을 밀어넣고, 제1 방향과 반대인 제2 방향으로 상기 시트로 제2 평판을 밀어넣으면서, 상기 시트를 적층체의 적층 방향의 반대 방향으로 가압함으로써, 상기 시트를 굽히고, 또한 그 후 제1 평판 및 제2 평판을 제거하는 공정을 반복하여, 상기 시트를 복수회 예각으로 번갈아 자동으로 굽혔다. 덧붙여 당해 공정에서는 시트의 장축 방향으로 장력을 인가하면서 굽혔다. 또한 적층체의 적층수는, 얻어지는 이차 전지의 초기 용량이 10Ah가 되도록 조정했다.
- [0139] 이어서, 상기와 같이 하여 얻어진 적층체의 각 간극에, 상기에서 준비한 양극을 각각 삽입했다. 이 때, 양극과 적층체의 굽힘 단부와의 거리가 0.01mm 이상 5.00mm 이하가 되도록 양극을 삽입했다. 이상과 같이 하여, 도 1에 나타낸 것처럼 적층체(150)의 각 간극에 양극(140)이 배치된 구조를 얻었다. 그리고 이것을 라미네이트 외장체에 삽입했다.
- [0140] 또한 상기 외장체에, 전해액으로서 4M LiN(SO₂F)₂(이하, 'LFSI'라고도 함)의 디메톡시에탄(이하, 'DME'라고도 함) 용액을 주입했다. 외장체를 밀봉함으로써 이차 전지를 얻었다.
- [0141] [비교예 1]
- [0142] 8 μ m 두께의 Cu 기판의 양면에 100nm의 Sn 포일이 코팅된 전극을, 설파믹산을 포함하는 용제로 세정한 후에 소정의 크기로 편칭하고, 또한 에탄올로 초음파 세정한 후 건조시켜, 음극을 얻었다. 얻어진 음극에 Ni 단자를 초음

과 용접으로 접합하여, 음극 단자를 장착했다. 또한 실시예 1과 마찬가지로 하여, 양극 단자가 장착된 양극을 제작했다. 또한 세퍼레이터로서, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 Al₂O₃의 혼합물로 표면이 코팅된 세퍼레이터(두께: 15 μ m)를 준비했다.

[0143] 다음으로, 상기 양극, 세퍼레이터, 음극을 이 순서로 수동으로 한 장씩 적층했다. 얻어진 적층체를 라미네이트 외장체에 삽입한 후, 실시예 1과 동일하게 하여 이차 전지를 얻었다. 또한 적층체의 적층수는, 얻어지는 이차 전지의 초기 용량이 10Ah가 되도록 조정했다.

[0144] [비교예 2]

[0145] 비교예 1과 동일하게 하여 음극, 양극, 세퍼레이터를 준비했다.

[0146] 다음으로, 실시예 1과는 별도의 자동 적층 장치를 사용하여, 상기 양극, 세퍼레이터, 음극을 이 순서로 복수 장 자동 적층했다. 덧붙여 이 공정에서 자동 적층 장치는, 각 종류마다 소정의 위치에 세팅된 양극, 세퍼레이터, 음극을 한 장씩 꺼내 자동으로 적층하는 방식이다. 얻어진 적층체를 라미네이트 외장체에 삽입한 후, 실시예 1과 동일하게 하여 이차 전지를 얻었다. 또한 적층체의 적층수는, 얻어지는 이차 전지의 초기 용량이 10Ah가 되도록 조정했다.

[0147] 또한 얻어진 적층체에서, 적층된 음극을 육안으로 관찰했더니 미세한 주름이 생긴 것이 인정되었다.

[0148] [생산성의 평가]

[0149] 각 예의 이차 전지를 10분간에 걸쳐 제작했다. 10분당 이차 전지의 제조 수를 표 1에 나타낸다.

[0150] [사이클 특성의 평가]

[0151] 아래와 같이 하여, 각 실시예 및 비교예에서 제작한 이차 전지의 사이클 특성을 평가했다. 제작한 10Ah의 이차 전지를, 0.5mA로, 전압이 4.2V가 될 때까지 충전한 후, 0.5mA로 전압이 3.0V가 될 때까지 방전했다(이하, '초기 방전'). 계속해서, 1.0A로 전압이 4.2V가 될 때까지 충전한 후, 1.0A로 전압이 3.0V가 될 때까지 방전하는 사이클을, 온도 25 $^{\circ}$ C의 환경에서 100사이클 반복했다.

[0152] 각 예에 대해, 초기 방전으로부터 구한 용량(이하, '초기 용량')에 대한, 상기 100사이클 후의 방전으로부터 구한 용량(이하, '사용 후 용량')의 비(사용 후 용량/초기 용량)(이하, 이 비율을 '용량 유지율'이라고 함)를 구했다. 각 예의 사이클 특성을 다음의 기준으로 평가했다. 용량 유지율이 100%에 가까울수록, 사이클 특성이 우수한 것을 의미한다.

[0153] A: 용량 유지율이 80% 이상

[0154] B: 용량 유지율이 50% 이상 80% 미만

[0155] C: 용량 유지율이 50% 미만

[0156] 각 예의 사이클 특성 평가를 표 1에 나타낸다. 덧붙여 초기 용량은 모든 예에서 10Ah였다. 또한 실시예 1의 초기 용량으로부터 구한 에너지 밀도는, 450Wh/kg였다.

표 1

	실시예 1	비교예 1	비교예 2
생산성(장/10분)	20	1	3
사이클 특성	A	B	C

[0158] 본 발명에 따른 이차 전지는, 에너지 밀도 및 용량이 높고 사이클 특성이 우수하기 때문에 다양한 용도로 사용되는 축전 장치로서 산업상의 이용 가능성을 갖는다.

부호의 설명

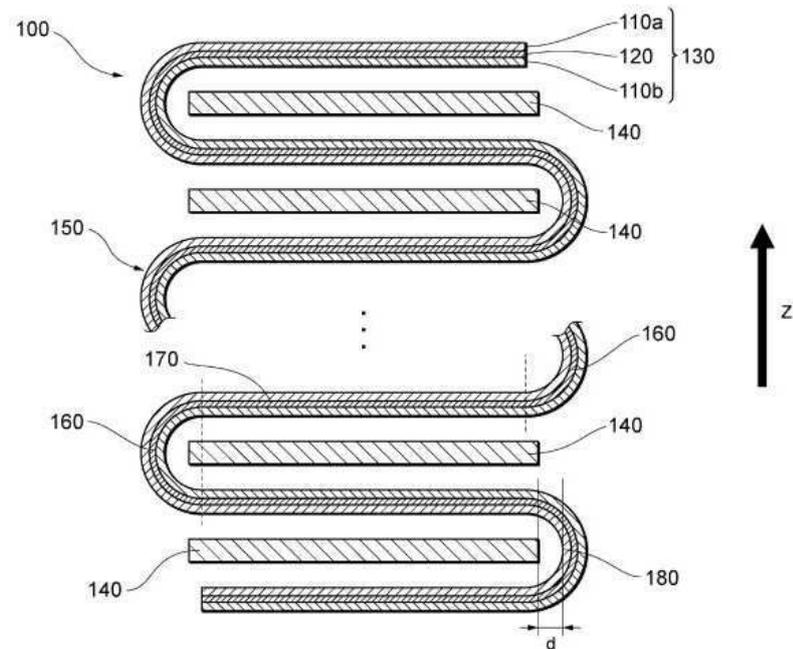
[0159] 100, 200, 700, 800: 이차 전지,

110a, 110b: 세퍼레이터,

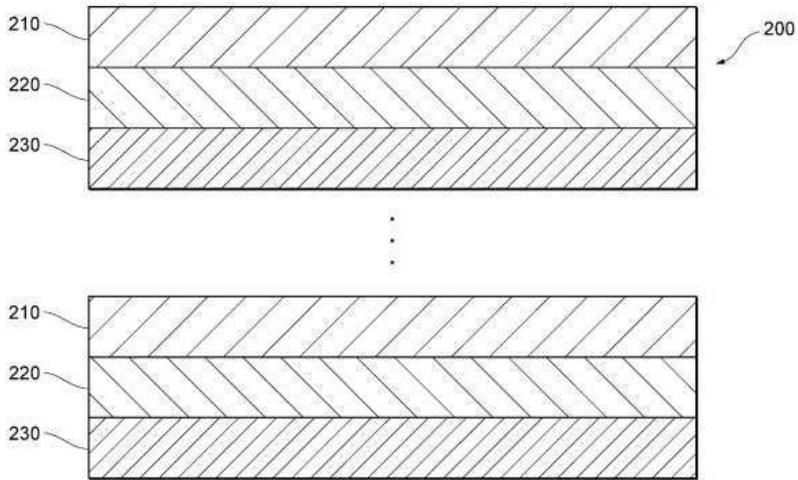
- 120: 음극,
- 130, 820: 시트,
- 140: 양극,
- 150, 830: 적층체,
- 160: 굽힘부,
- 170: 평면부,
- 180: 굽힘 단부,
- 210: 양극,
- 220: 세퍼레이터,
- 230: 음극,
- 310: 음극 단자,
- 320: 양극 단자,
- 500: 제1 평판,
- 510: 제2 평판,
- 520: 제1 기판,
- 530: 제2 기판,
- 810a, 810b: 고체 전해질

도면

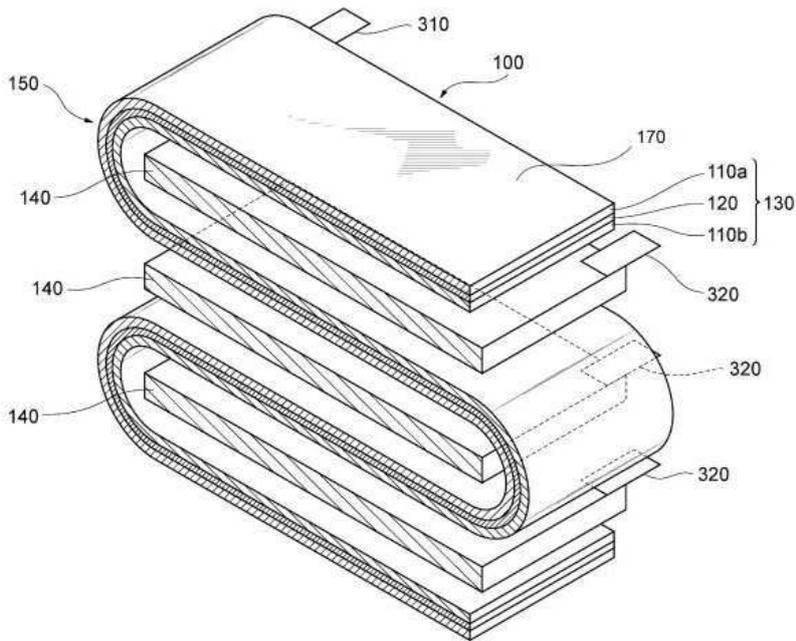
도면1



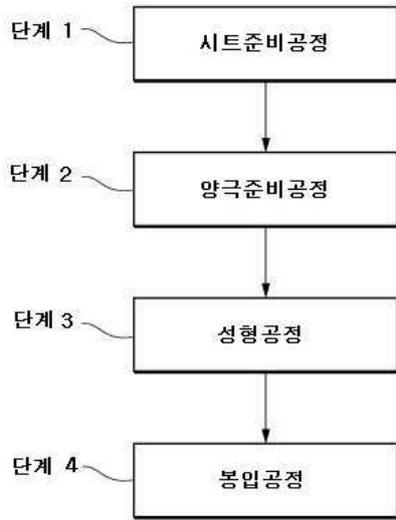
도면2



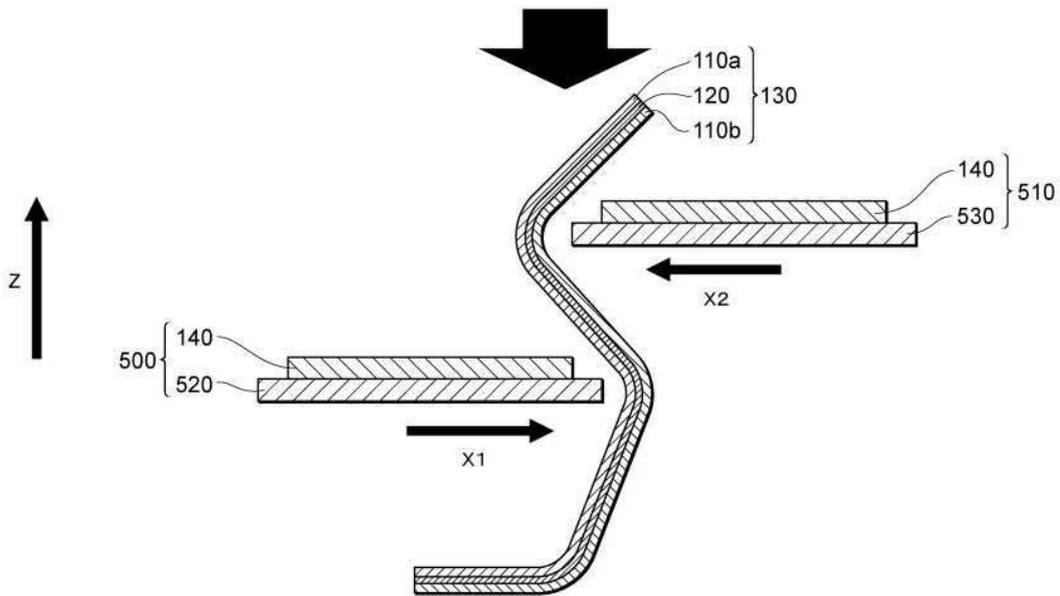
도면3



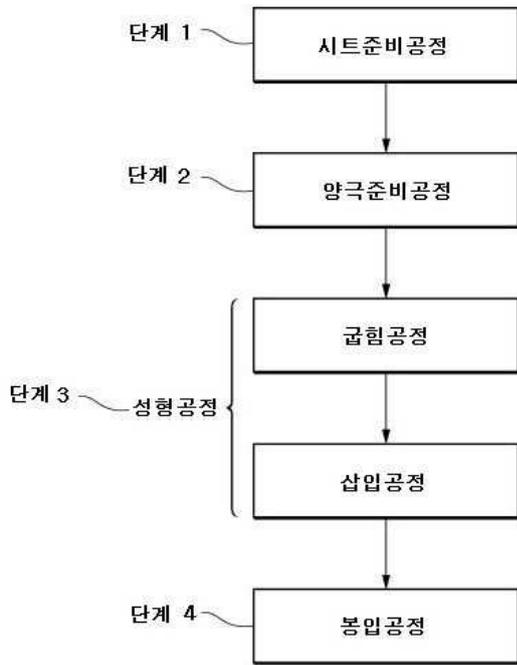
도면4



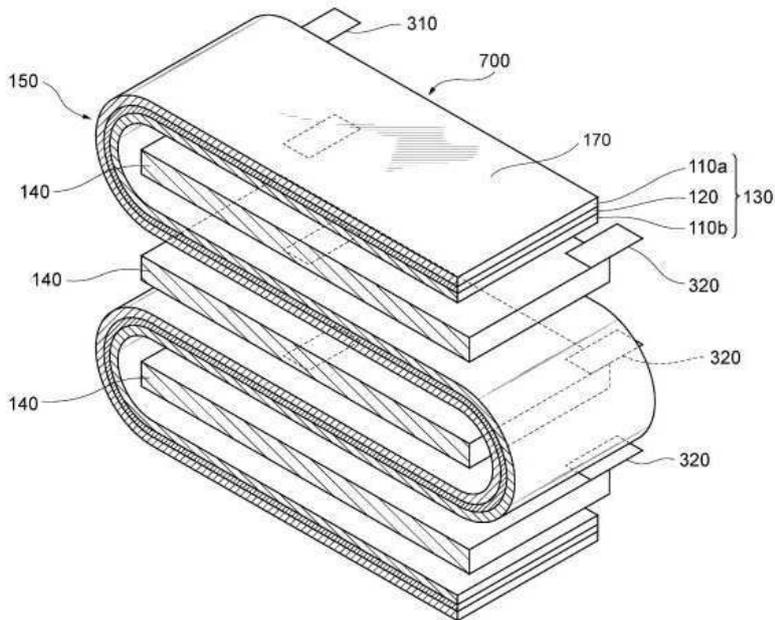
도면5



도면6



도면7



도면8

