



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월13일
(11) 등록번호 10-1686350
(24) 등록일자 2016년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/02 (2013.01)
H01M 10/0568 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0148411(분할)
(22) 출원일자 2015년10월26일
심사청구일자 2015년10월28일
(65) 공개번호 10-2015-0124435
(43) 공개일자 2015년11월05일
(62) 원출원 특허 10-2009-0028435
원출원일자 2009년04월02일
심사청구일자 2014년02월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2008-100186 2008년04월08일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2007242405 A
JP2008004535 A
JP2008016196 A

(73) 특허권자
소니 주식회사
일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1
(72) 발명자
히로세 타카카즈
일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 주식회사 내
카와세 켄이치
일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 주식회사 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최달용

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 송현정

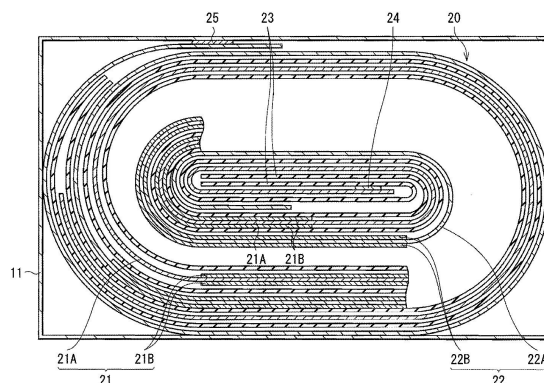
(54) 발명의 명칭 부극 및 2차전지

(57) 요약

사이클 특성 및 팽창 특성을 향상시키는 것이 가능한 2차전지를 제공한다.

2차 전지는 정극 및 부극과 함께 전해액을 구비한다. 부극은, 부극 집전체상에 복수의 세공을 갖는 부극 활물질층을 포함한다. 부극 활물질층은 부극 활물질 및 부극 결합제를 포함한다. 수은압입법에 의해 측정되는 복수의 세공에의 수은의 침입량의 변화율은, 30nm 이상 10000nm 이하의 구멍지름에 피크를 나타내도록 분포한다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

노구치 카즈노리

일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 주식회사
내

후지이 타카유키

일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 주식회사
내

명세서

청구범위

청구항 1

정극과,

부극과 전해액을 구비한 2차 전지에 있어서,

상기 부극은 집전체 상에 복수의 세공을 갖는 부극 활물질을 가지며,

상기 부극 활물질층은, 부극 활물질 및 결합제를 포함하며,

상기 부극 활물질층은, 수은 압입법에 의해 측정되는 상기 복수의 세공에의 수은의 침입량의 변화율은 1000nm 이상 5000nm이하인 구멍 지름에 피크를 나타내도록 분포되며,

상기 부극 활물질층의 공극율은 4% 이상 70% 이하의 범위인 것을 특징으로 하는 2차 전지.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 복수의 세공에의 수은의 침입량의 변화율은, 2000nm 이상 5000nm 이하의 구멍지름에 피크를 나타내는 것을 특징으로 하는 2차 전지.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 부극 활물질은, 복수의 입자형상을 이루고, 그 메디언 지름은, 0.5 μ m 이상 20 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 부극 활물질은, 규소의 단체, 합금 및 화합물로 이루어지는 군중의 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 2차 전지.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 부극 활물질층은, 도포법 및 소결법중의 적어도 1종에 의해 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 부극 결합제는, 폴리이미드, 폴리아미드 및 폴리아미드이미드로 이루어지는 군중의 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 부극 결합제중의 적어도 일부는, 탄화하여 있는 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 8

제 1항에 있어서,

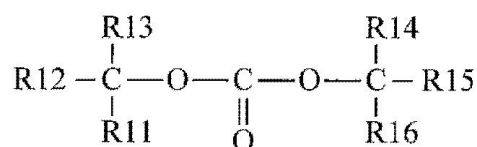
상기 부극 집전체의 표면의 10점평균조도(Rz)는, 0.5 μ m 이상 6.5 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 9

제 1항에 있어서,

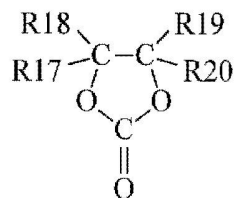
상기 전해액은, 식 1(화학식 1)로 표시되는 할로젠을 갖는 쇠상 탄산 에스테르, 식 2(화학식 2)로 표시되는 할로젠을 갖는 환상 탄산 에스테르, 식 3(화학식 5) 내지 식 5(화학식 7)로 표시되는 불포화 결합을 갖는 환상 탄산 에스테르, 술폰 및 산무수물중의 적어도 1종을 함유하는 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 2차전지.

[식 1]



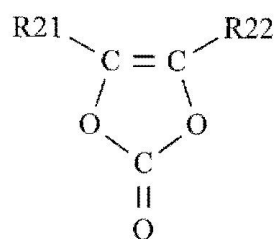
(R11 내지 R16은 수소기, 할로젠기, 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이고, 그들중의 적어도 하나는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다)

[식 2]



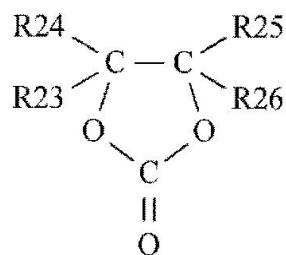
(R17 내지 R20은 수소기, 할로젠기, 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이고, 그들중의 적어도 하나는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다)

[식 3]



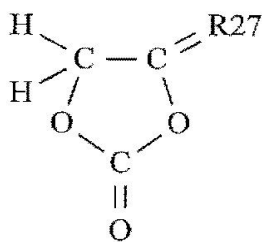
(R21 및 R22는 수소기 또는 알킬기이다)

[식 4]



(R23 내지 R26은 수소기, 알킬기, 비닐기 또는 알릴기이고, 그들중의 적어도 하나는 비닐기 또는 알릴기이다)

[식 5]



(R27은 알킬렌기이다)

청구항 10

제 9항에 있어서,

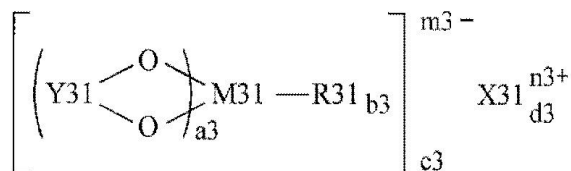
상기 식 1로 표시한 할로젠을 갖는 쇠상 탄산 에스테르는 탄산 플루오로메틸메틸, 탄산 비스(플루오로메틸) 또는 탄산 디플루오로메틸메틸이고, 상기 식 2로 표시한 할로젠을 갖는 환상 탄산 에스테르는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 또는 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 상기 식 3으로 표시한 불포화 결합을 갖는 환상 탄산 에스테르는, 탄산 비닐렌이고, 상기 식 4(화학식 6)로 표시한 불포화 결합을 갖는 환상 탄산 에스테르는 탄산 비닐에틸렌이고, 상기 식 5로 표시한 불포화 결합을 갖는 환상 탄산 에스테르는 탄산 메틸렌에틸렌인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 11

제 1항에 있어서,

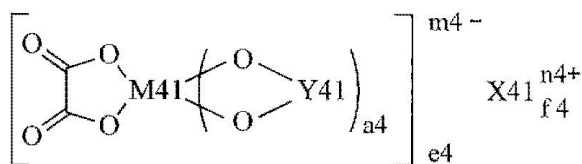
상기 전해액은, 6불화인산 리튬(LiPF₆), 4불화붕산 리튬(LiBF₄), 과염소산 리튬(LiClO₄) 및 6불화비산 리튬(LiAsF₆), 식 6(화학식 8) 내지 식 8(화학식 10)로 표시되는 화합물, 식 9(화학식 14) 내지 식 11(화학식 16)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군중의 적어도 1종을 함유하는 전해질염을 포함하는 것을 특징으로 하는 2차전지.

[식 6]



(X31은 장주기형 주기표에서의 1족 원소 또는 2족 원소, 또는 알루미늄(Al)이다. M31은 전이금속 원소, 또는 장주기형 주기표에서의 13족 원소, 14족 원소 또는 15족 원소이다. R31은 할로젠기이다. Y31은 -(O=)C-R32-C(=O)-, -(O=)C-C(R33)₂- 또는 -(O=)C-C(=O)-이다. 단, R32는 알킬렌기, 할로젠화 알킬렌기, 아릴렌기 또는 할로젠화 아릴렌기이다. R33은 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기 또는 할로젠화 아릴기이다. 또한, a3은 1 내지 4의 정수이고, b3은 0, 2 또는 4이고, c3, d3, m3 및 n3은 1 내지 3의 정수이다)

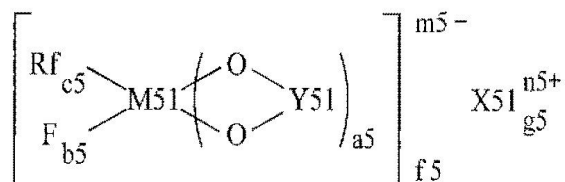
[식 7]



(X41은 장주기형 주기표에서의 1족 원소 또는 2족 원소이다. M41은 전이금속 원소, 또는 장주기형 주기표에서의

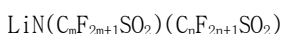
13족 원소, 14족 원소 또는 15족 원소이다. Y41은 $-(O=)C-(C(R41)_2)_{b4}-C(=O)-$, $-(R43)_2C-(C(R42)_2)_{c4}-C(=O)-$, $-(R43)_2C-(C(R42)_2)_{c4}-C(R43)_2-$, $-(R43)_2C-(C(R42)_2)_{c4}-S(=O)_2-$, $-(O=)_2S-(C(R42)_2)_{d4}-S(=O)_2-$ 또는 $-(O=)C-(C(R42)_2)_{d4}-S(=O)_2-$ 이다. 단, R41 및 R43은 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이고, 각각중의 적어도 하나는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. R42는 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. 또한, a4, e4 및 n4는 1 또는 2이고, b4 및 d4는 1 내지 4의 정수이고, c4는 0 내지 4의 정수이고, f4 및 m4는 1 내지 3의 정수이다)

[식 8]



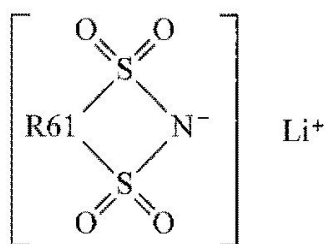
(X51은 장주기형 주기표에서의 1족 원소 또는 2족 원소이다. M51은 천이금속 원소, 또는 장주기형 주기표에서의 13족 원소, 14족 원소 또는 15족 원소이다. Rf는 불소화 알킬기 또는 불소화 아릴기이고, 어느 탄소수도 1 내지 10이다. Y51은 $-(O=)C-(C(R51)_2)_{d5}-C(=O)-$, $-(R52)_2C-(C(R51)_2)_{d5}-C(=O)-$, $-(R52)_2C-(C(R51)_2)_{d5}-C(R52)_2-$, $-(R52)_2C-(C(R51)_2)_{d5}-S(=O)_2-$, $-(O=)_2S-(C(R51)_2)_{e5}-S(=O)_2-$ 또는 $-(O=)C-(C(R51)_2)_{e5}-S(=O)_2-$ 이다. 단, R51은 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. R52는 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이고, 그 중의 적어도 하나는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. 또한, a5, f5 및 n5는 1 또는 2이고, b5, c5 및 e5는 1 내지 4의 정수이고, d5는 0 내지 4의 정수이고, g5 및 m5는 1 내지 3의 정수이다)

[식 9]



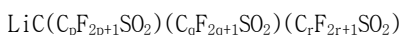
(m 및 n은 1 이상의 정수이다)

[식 10]



(R61은 탄소수 2 이상 4 이하의 직쇄상 또는 분기상의 퍼플루오로알킬렌기이다)

[식 11]



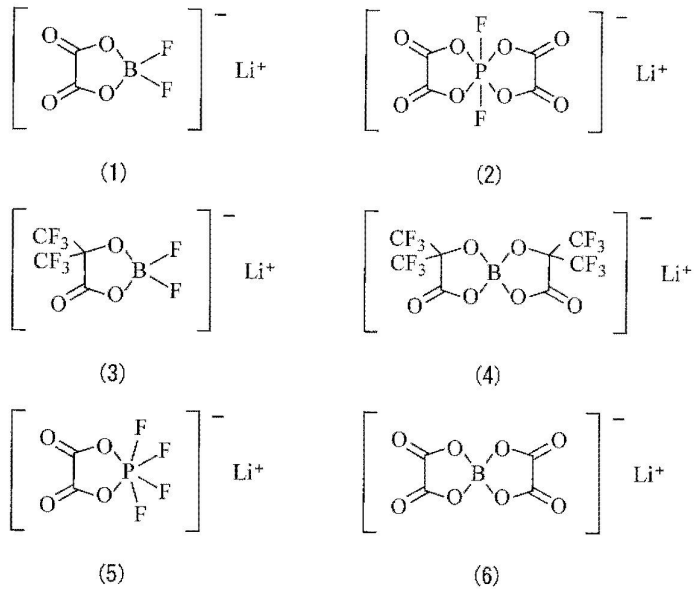
(p, q 및 r은 1 이상의 정수이다)

청구항 12

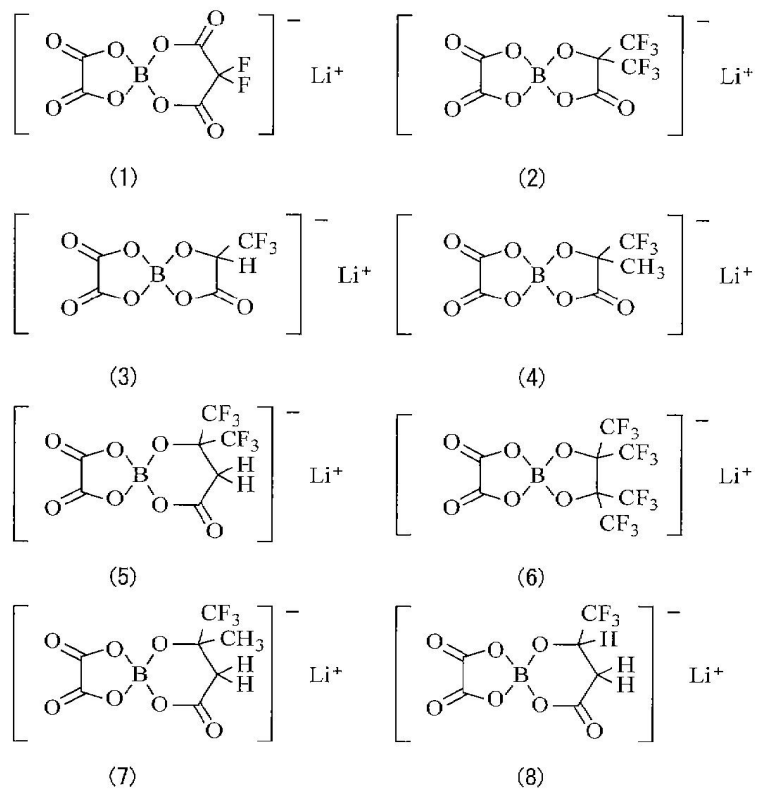
제 11항에 있어서,

식 6으로 표시되는 화합물은 식 12(화학식 11)의 (1) 내지 식 12의 (6)으로 표시되는 화합물이고, 식 7로 표시되는 화합물은 식 13(화학식 12)의 (1) 내지 식 13의 (8)로 표시되는 화합물이고, 식 8로 표시되는 화합물은 식 14(화학식 13)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 2차전지.

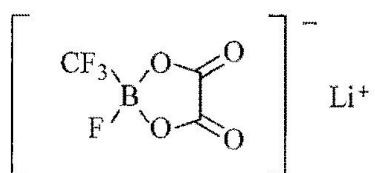
[식 12]



[식 13]



[식 14]



청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 부극의 만충전 상태에서의 부극 이용률은, 20% 이상 80% 이하인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 정극, 상기 부극 및 상기 전해액은, 원통형 또는 각형의 외장 부재의 내부에 수납되어 있는 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 외장 부재는, 철 또는 철합금을 함유하는 것을 특징으로 하는 2차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 부극 집전체상에 부극 활물질층을 갖는 부극, 및 그것을 구비한 2차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 근래, 비디오 카메라, 휴대 전화 또는 노트 퍼스널 컴퓨터 등의 포터블 전자기기가 널리 보급되어 있고, 그 소형화, 경량화 및 장수명화가 강하게 요구되고 있다. 이에 수반하여, 포터블 전자기기의 전원으로서, 전지, 특히 경량이며 고에너지 밀도를 얻을 수 있는 2차전지의 개발이 진행되고 있다.

[0004] 그 중에서도, 충방전 반응에 리튬의 흡장 및 방출을 이용하는 2차전지(이른바 리튬이온 2차전지)는, 납 전지나 니켈카드뮴 전지보다도 큰 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문에, 크게 기대되고 있다.

[0005] 리튬이온 2차전지는, 정극 및 부극과 함께 전해액을 구비하고 있다. 부극은, 부극 집전체상에 부극 활물질층을 갖고 있고, 그 부극 활물질층은, 충방전 반응에 기여하는 부극 활물질을 포함하고 있다. 또한, 부극 활물질층은, 필요에 따라, 부극 결합제 등의 다른 재료를 포함하는 경우도 있다. 이 부극 활물질층 중에는, 다소 다양한 세공(細孔)(공극)이 존재하는 것이 알려져 있다(예를 들면, 일본 특개2005-293899호 공보, 일본 특개2004-071305호 공보 참조).

[0006] 부극 활물질로서는, 탄소 재료가 널리 사용되고 있다. 그러나, 최근에는, 포터블 전자기기의 고성능화 및 다기능화에 수반하여 전지 용량의 더한층의 향상이 요구되고 있기 때문에, 탄소 재료에 대신하여 규소 등을 사용하는 것이 검토되고 있다. 규소의 이론 용량(4199mAh/g)은 흑연의 이론 용량(372mAh/g)보다도 현격하게 크기 때문에, 전지 용량의 대폭적인 향상이 기대되기 때문이다.

[0007] 부극 활물질로서 규소 분말을 사용하는 경우에는, 부극 활물질층의 형성 방법으로서 도포법 또는 소결법 등이 이용되고 있다(예를 들면, 일본 특개평11-339777호 공보, 일본 특개평11-339778호 공보 참조). 도포법에서는, 부극 활물질과 부극 결합제 등을 포함하는 슬러리를 준비한 후, 그것을 부극 집전체의 표면에 도포하여 건조시키고 있다. 소결법에서는, 상기한 슬러리를 부극 집전체의 표면에 도포하여 건조시킨 후, 열처리(소성)하고 있다. 또한, 도포법 또는 소결법을 이용하는 경우에는, 필요에 따라, 슬러리의 도포 후에 프레스 처리가 행하여지고 있다.

[0008] 그런데, 부극 활물질로서 규소를 사용하면, 충방전시에 부극 활물질층이 심하게 팽창 및 수축하기 때문에, 그 부극 활물질층이 부극 집전체로부터 탈락할 가능성이 있다. 또한, 충방전시에 이웃하는 부극 활물질끼리가 서로 충돌하여 부극 활물질층내에 왜곡(내부 응력)이 생기기 때문에, 그 부극 활물질층의 외관의 두께가 증가할 가능성도 있다. 이로 인해, 전지 용량의 고용량화가 도모되는 한편, 2차전지의 중요한 특성인 사이클 특성이 저하됨과 함께, 그 두께가 의도하지 않게 증가할 우려가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 근래, 포터블 전자기기는 점점더 고성능화 및 다기능화하고 있고, 그 소비 전력은 증대하는 경향에 있기 때문에, 2차전지의 충방전이 빈번하게 반복되고, 그 사이클 특성이 저하되기 쉬운 상황에 있다. 이 때문에, 2차전지의 사이클 특성에 관해, 한층 더 향상이 요망되고 있다. 이 경우에는, 2차전지를 정상적으로 장착하여 포터블 전자기기를 안전하게 사용하기 위해, 반복 사용에 수반하는 2차전지의 두께의 증가를 억제하는 것도 중요하다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은, 사이클 특성 및 팽창 특성을 향상시키는 것이 가능한 부극 및 2차전지를 제공하는 데 있다.

[0013] 본 발명의 부극은, 부극 집전체상에 복수의 세공을 갖는 부극 활물질층을 가지며, 부극 활물질층이 부극 활물질 및 부극 결합제를 포함하고, 수은압입법(水銀壓入法)에 의해 측정되는 복수의 세공에의 수은의 침입량의 변화율이 30nm 이상 10000nm 이하의 구멍지름에 피크를 나타내도록 분포하는 것이다.

[0014] 본 발명의 2차전지는, 정극 및 부극과 함께 전해액을 구비한 것으로서, 부극이 부극 집전체상에 복수의 세공을 갖는 부극 활물질층을 가지며, 부극 활물질층이 부극 활물질 및 부극 결합제를 포함하고, 수은압입법에 의해 측정되는 복수의 세공에의 수은의 침입량의 변화율이 30nm 이상 10000nm 이하의 구멍지름에 피크를 나타내도록 분포하는 것이다.

[0015] 상기한 「수은압입법에 의해 측정되는 수은의 침입량」이란, 수은 포로시미터를 이용하여 측정되는 수은의 침입량이다. 상세하게는, 수은의 침입량은, 수은의 표면장력을 485mN/m로 하고, 수은의 접촉각을 130°로 하고, 세공의 구멍지름과 압력과 사이의 관계를 $180/(\text{압력}=\text{구멍지름})$ 으로 근사(近似)한 때에 측정되는 값이다. 이에 수반하여, 「30nm 이상 10000nm 이하의 구멍지름에 피크를 나타낸다」는 것은, 수은 포로시미터의 측정 결과(횡축: 구멍지름, 종축: 수은의 침입량의 변화율)중에서, 30nm 이상 10000nm 이하의 구멍지름의 범위 내에 피크가 존재하는 것을 의미한다. 이 구멍지름의 범위 내에 존재한 피크는, 하나라도 좋고, 2개 이상이라도 좋다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 부극에 의하면, 부극 활물질 및 부극 결합제를 포함하는 부극 활물질층이 복수의 세공을 가지며, 수은압입법에 의해 측정되는 복수의 세공에의 수은의 침입량의 변화율이 30nm 이상 10000nm 이하의 구멍지름에 피크를 나타내도록 분포한다. 이 경우에는, 상기한 구멍지름의 범위 내에 피크를 나타내지 않는 경우와 비교하여, 전극 반응시에 있어서 부극 활물질층의 팽창 및 수축이 억제됨과 함께 그에 수반하는 내부 응력이 완화된다. 이로써, 본 발명의 부극을 구비한 2차전지에 의하면, 충방전시에 있어서 부극 활물질층의 탈락이 억제됨과 함께 두께의 증가가 억제되기 때문에, 사이클 특성 및 팽창 특성을 향상시킬 수 있다. 이 경우에는, 수은의 침입량의 변화율이 100nm 이상 5000nm 이하의 구멍지름에 피크를 나타내도록 하면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 한 실시의 형태에 관한 부극의 구성을 도시하는 단면도.

도 2는 수은의 침입량의 변화율의 분포를 도시하는 도면.

도 3은 수은의 침입량의 변화율의 다른 분포를 도시하는 도면.

도 4는 본 발명의 한 실시의 형태에 관한 부극을 구비한 제 1의 2차전지의 구성을 도시하는 단면도.

도 5는 도 4에 도시한 제 1의 2차전지의 V-V선에 따른 단면도.

도 6은 본 발명의 한 실시의 형태에 관한 부극을 구비한 제 2의 2차전지의 구성을 도시하는 단면도.

도 7은 도 6에 도시한 권회 전극체의 일부를 확대하여 도시하는 단면도.

도 8은 본 발명의 한 실시의 형태에 관한 부극을 구비한 제 3의 2차전지의 구성을 도시하는 단면도.

도 9는 도 8에 도시한 권회 전극체의 IX-IX선에 따른 단면도.

도 10은 피크의 구멍지름과 방전용량 유지율 및 팽창률 사이의 상관관계를 도시하는 도면.

- 도 11은 실시예 1-5의 부극에 관해 측정된 수은의 침입량의 변화율의 분포를 도시하는 도면.
- 도 12는 실시예 2-7의 부극에 관해 측정된 수은의 침입량의 변화율의 분포를 도시하는 도면.
- 도 13은 실시예 2-10의 부극에 관해 측정된 수은의 침입량의 변화율의 분포를 도시하는 도면.
- 도 14는 실시예 2-11의 부극에 관해 측정된 수은의 침입량의 변화율의 분포를 도시하는 도면.
- 도 15는 공극률과 방전용량 유지율 및 팽창률 사이의 상관을 도시하는 도면.
- 도 16은 메디언 지름과 방전용량 유지율 및 팽창률 사이의 상관을 도시하는 도면.
- 도 17은 10점평균조도(Rz)와 방전용량 유지율 및 팽창률 사이의 상관을 도시하는 도면.
- 도 18은 부극 이용률과 방전용량 유지율, 팽창률 및 초기효율 사이의 상관을 도시하는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명의 실시의 형태에 관해, 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- [0021] 도 1은, 본 발명의 한 실시의 형태에 관한 부극의 단면 구성을 도시하고 있다. 이 부극은, 예를 들면 2차전지 등의 전기화학 디바이스에 이용되는 것이고, 한 쌍의 면을 갖는 부극 집전체(1)와, 그것에 마련된 부극 활물질층(2)을 갖고 있다.
- [0022] 부극 집전체(1)는, 양호한 전기화학적 안정성, 전기 전도성 및 기계적 강도를 갖는 금속 재료에 의해 구성되어 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 금속 재료로서는, 예를 들면, 구리, 니켈 또는 스테인리스 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 구리가 바람직하다. 높은 전기 전도성을 얻을 수 있기 때문이다.
- [0023] 특히, 금속 재료는, 전극 반응물질과 금속간 화합물을 형성하지 않는 1종 또는 2종 이상의 금속 원소를 갖고 있는 것이 바람직하다. 전극 반응물질과 금속간 화합물을 형성하면, 전기화학 디바이스의 동작시(예를 들면, 2차 전지의 충방전시)에, 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축에 의한 응력의 영향을 받아서, 집전성(集電性)이 저하되거나, 부극 활물질층(2)이 부극 집전체(1)로부터 박리할 가능성이 있기 때문이다. 이와 같은 금속 원소로서는, 예를 들면, 구리, 니켈, 티탄, 철 또는 크롬 등을 들 수 있다.
- [0024] 또한, 금속 재료는, 부극 활물질층(2)과 합금화하는 1종 또는 2종 이상의 금속 원소를 갖고 있는 것이 바람직하다. 부극 집전체(1)와 부극 활물질층(2) 사이의 밀착성이 향상되기 때문에, 그 부극 활물질층(2)이 부극 집전체(1)로부터 박리하기 어려워지는 것이다. 전극 반응물질과 금속간 화합물을 형성하지 않고, 게다가 부극 활물질층(2)과 합금화하는 금속 원소로서는, 예를 들면, 부극 활물질층(2)이 부극 활물질로서 규소를 함유하는 경우에는, 구리, 니켈 또는 철 등을 들 수 있다. 이들의 금속 원소는, 강도 및 도전성의 관점에서도 바람직하다.
- [0025] 또한, 부극 집전체(1)는, 단층 구조 또는 다층 구조의 어느것을 갖고 있어도 좋다. 부극 집전체(1)가 다층 구조를 갖는 경우에는, 예를 들면, 부극 활물질층(2)과 인접하는 층이 그것과 합금화하는 금속 재료에 의해 구성되고, 인접하지 않는 층이 다른 금속 재료에 의해 구성되는 것이 바람직하다.
- [0026] 부극 집전체(1)의 표면은, 조면화(粗面化)되어 있는 것이 바람직하다. 이른바 앵커 효과에 의해 부극 집전체(1)와 부극 활물질층(2) 사이의 밀착성이 향상하기 때문이다. 이 경우에는, 적어도 부극 활물질층(2)과 대향하는 부극 집전체(1)의 표면이 조면화되어 있으면 좋다. 조면화의 방법으로서, 예를 들면, 전해 처리에 의해 미립자를 형성하는 방법 등을 들 수 있다. 이 전해 처리란, 전해조중에서 전해법에 의해 부극 집전체(1)의 표면에 미립자를 형성하여 요철을 마련하는 방법이다. 전해법을 이용하여 제작된 구리박은, 일반적으로 「전해동박」이라고 불리고 있다.
- [0027] 이 부극 집전체(1)의 표면의 10점평균조도(Rz)는, 0.5 μ m 이상 6.5 μ m 이하인 것이 바람직하다. 부극 집전체(1)와 부극 활물질층(2) 사이의 밀착성이 보다 높아지기 때문이다. 상세하게는, 10점평균조도(Rz)가 0.5 μ m보다 작으면, 충분한 밀착성이 얻어지지 않을 가능성이 있다. 또한, 10점평균조도(Rz)가 6.5 μ m보다 크면, 오히려 밀착성이 저하될 가능성이 있다.
- [0028] 부극 활물질층(2)은, 부극 활물질 및 부극 결합제를 포함하고 있고, 예를 들면, 부극 집전체(1)의 양면에 마련되어 있다. 단, 부극 활물질층(2)은, 부극 집전체(1)의 편면에만 마련되어 있어도 좋다.
- [0029] 이 부극 활물질층(2)은, 그 중부에 복수의 세공(공극)을 갖고 있다. 이 복수의 세공의 구멍지름은, 개략 수nm부

터 수천nm에 이르는 넓은 범위에 걸쳐서 분포하고 있다.

- [0030] 도 2 및 도 3은 수은압입법에 의해 측정되는 복수의 세공에의 수은의 침입량의 변화율의 분포를 도시하고 있고, 횡축은 구멍지름(nm), 종축은 수은의 침입량의 변화율을 각각 나타내고 있다. 이 수은의 침입량의 변화율은, 수은 포로시미터를 이용하여 측정된다. 상세하게는, 수은의 침입량은, 수은의 표면장력을 485mN/m로 하고, 수은의 접촉각을 130°로 하고, 세공의 구멍지름과 압력과의 사이의 관계를 $180/\text{압력}=\text{구멍지름}$ 으로 근사한 때에 측정되는 값이다.
- [0031] 수은 포로시미터를 이용하여 압력(P)을 단계적으로 증가시키면서 복수의 세공에의 수은의 침입량(V)을 측정하면, 그 수은의 침입량의 변화율($\Delta V/\Delta P$)은, 수은 포로시미터를 이용하여 측정 가능한 3nm 이상 10000nm 이하의 구멍지름에서, 1 또는 2 이상의 피크를 나타내도록 분포한다. 예를 들면, 도 2에서는, 하나의 피크(P) (피크(P)의 구멍지름=약 1000nm)만을 나타내는 경우를 도시하고 있고, 도 3에서는, 복수(2개)의 피크(P1, P2) (피크(P1, P2)의 구멍지름=약 1100nm, 약 80nm)를 나타내는 경우를 도시하고 있다. 도 2 및 도 3중의 종축에 표시한 수은의 침입량의 변화율은, 최대 피크(최대치를 나타내는 피크)에서의 변화율을 1로서 규격화한 값이다.
- [0032] 수은의 침입량의 변화율은, 피크의 총수(總數)에 관계없이, 반드시 30nm 이상 10000nm 이하의 구멍지름(도 2 및 도 3에 표시한 구멍지름 범위(A))에 피크를 나타내도록 분포한다. 부극 활물질층(2)의 내부에서 세공 분포가 적정화되기 때문에, 복수의 세공이 전극 반응시에 있어서 예비 스페이스로서 유효하게 기능하기 때문이다. 이로써, 전극 반응시에 있어서, 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축이 억제됨과 함께, 그에 수반하는 내부 응력이 완화된다. 또한, 상기한 구멍지름의 범위 내(30nm 이상 10000nm 이하)에 나타내는 피크의 수는, 하나라도 좋고, 2개 이상이라도 좋다.
- [0033] 이 경우에는, 수은 침입량의 변화율이 100nm 이상 5000nm 이하의 구멍지름(도 2 및 도 3에 표시한 구멍지름 범위(B))에 피크를 나타내는 것이 바람직하다. 부극 활물질층(2)의 내부에서의 세공 분포가 보다 적정하게 되기 때문에, 보다 높은 효과를 얻을 수 있는 것이다.
- [0034] 수은의 침입량의 변화율이 피크를 나타내는 구멍지름의 범위를 규정함에 있어서, 그 구멍지름의 범위를 30nm 이상 10000nm 이하로 하고 있는 것은, 비교적 큰 구멍지름을 갖는 세공의 용적이 상기한 예비 스페이스로서 적절하고, 그 예비 스페이스의 확보가 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축의 억제나 그에 수반하는 내부 응력의 완화에 큰 영향을 미치기 때문이다. 상세하게는, 구멍지름이 30nm보다 작으면, 세공의 구멍지름이 너무 작아서, 예비 스페이스로서 유효하게 기능하는 것이 곤란하다. 또한, 구멍지름이 10000nm보다 크면, 세공의 구멍지름이 너무 커서, 부극 활물질 사이의 결합성이 저하되어 버린다.
- [0035] 도 3에 표시한 바와 같이, 수은의 침입량의 변화율이 복수의 피크를 나타내는 경우에는, 그 피크중의 최대 피크(피크(P1))가 100nm 이상 5000nm 이하의 구멍지름(도 3에 도시한 구멍지름 범위(C))에 존재하는 것이 바람직하다. 최대 피크가 상기한 구멍지름의 범위 외에 존재하는 경우와 비교하여, 전극 반응시에 있어서 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축이 억제됨과 함께 그에 수반하는 내부 응력이 완화되기 때문이다.
- [0036] 부극 활물질층(2)중에 차지하는 세공(공극)의 비율, 즉 공극률은, 4% 이상 70% 이하인 것이 바람직하고, 20% 이상 30% 이하인 것이 보다 바람직하다. 부극 활물질층(2) 내에 존재하는 세공의 절대량이 적정화되고, 부극 활물질의 점유 스페이스 및 세공의 점유 스페이스(예비 스페이스)의 쌍방이 확보되기 때문에, 보다 높은 효과를 얻을 수 있는 것이다. 상세하게는, 공극률이 4%보다 작으면, 예비 스페이스가 충분히 얻어지지 않을 가능성이 있다. 또한, 공극률이 70%보다 크면, 부극 활물질의 점유 비율이 저하되기 때문에, 전기화학 디바이스의 전기적 성능(예를 들면, 2차전지의 전지 용량)이 충분히 얻어지지 않을 가능성이 있다.
- [0037] 상기한 부극 활물질층(2)의 공극률은, 수은 포로시미터의 측정 기능을 이용하여 측정된다. 이와 같은 측정 기능을 갖는 수은 포로시미터로서는, 예를 들면, Micromeritics사제의 수은 포로시미터(오토포어 9500시리즈) 등을 들 수 있다. 이 공극률은, 상기한 복수의 세공에의 수은의 침입량의 변화율을 측정할 때에, 그 수은의 침입량에 의거하여 산출된다.
- [0038] 부극 활물질층(2)은, 부극 활물질로서, 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료의 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있다. 이 부극 재료로서는, 규소를 구성 원소로서 갖는 재료가 바람직하다. 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 능력이 크기 때문에, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있는 것이다. 이와 같은 부극 재료는, 규소의 단체(單體), 합금 또는 화합물의 어느것이라도 좋고, 그들의 1종 또는 2종 이상의 상(相)을 적어도 일부에 갖는 것이라도 좋다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다.
- [0039] 또한, 본 발명에서의 "합금"에는, 2종 이상의 금속 원소로 이루어지는 것에 더하여, 1종 이상의 금속 원소와 1

중 이상의 반금속(半金屬) 원소를 포함하는 것도 포함된다. 물론, 본 발명에서의 합금은, 비금속 원소를 포함하고 있어도 좋다. 그 조직으로는, 고용체, 공정(공용 혼합물), 금속간 화합물 또는 그들의 2종 이상이 공존하는 것도 있다.

- [0040] 규소의 합금으로서, 예를 들면, 규소 이외의 구성 원소로서, 주석(Sn), 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간(Mn), 아연, 인듐(In), 은(Ag), 티탄, 게르마늄(Ge), 비스무트(Bi), 안티몬(Sb) 및 크롬으로 이루어지는 군중의 적어도 1종을 갖는 것 등을 들 수 있다.
- [0041] 규소의 화합물로서는, 예를 들면, 규소 이외의 구성 원소로서, 산소 및 탄소(C)를 갖는 것 등을 들 수 있다. 또한, 규소의 화합물은, 예를 들면, 규소 이외의 구성 원소로서, 규소의 합금에 관해 설명한 일련의 원소의 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있어도 좋다.
- [0042] 부극 활물질은, 복수의 입자형상을 이루고 있다. 이 부극 활물질의 평균 입경(이른바 메디언 지름)은, 0.5 μ m 이상 20 μ m 이하인 것이 바람직하다. 부극 활물질의 입자 분포가 적정화되기 때문에, 보다 높은 효과를 얻을 수 있는 것이다. 상세하게는, 메디언 지름이 0.5 μ m보다 작으면, 부극 활물질의 표면적이 지나치게 증대할 가능성이 있다. 또한, 메디언 지름이 20 μ m보다 크면, 부극 활물질의 결착성이 저하되기 쉬워지고, 전극 반응시에 있어서 부극 활물질층(2)에 생기는 내부 응력을 완화하기 어려워지기 때문에, 부극 활물질층(2)이 붕락(崩落)하기 쉬워질 가능성이 있다. 또한, 부극 활물질이 갈라지기 쉬워지기 때문에, 그 표면적이 증대할 가능성도 있다.
- [0043] 또한, 부극 활물질은, 규소를 구성 원소로서 갖는 재료 외에, 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 다른 재료를 함유하고 있어도 좋다. 이와 같은 재료로서는, 예를 들면, 전극 반응물질을 흡장 예비 방출하는 것이 가능함과 함께 금속 원소 및 반금속 원소중의 적어도 1종을 구성 원소로서 함유하는 재료(규소를 구성 원소로서 갖는 재료를 제외한다)를 들 수 있다. 이와 같은 재료를 사용하면, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문에 바람직하다. 이 재료는, 금속 원소 또는 반금속 원소의 단체라도 합금이라도 화합물이라도 좋고, 그들의 1종 또는 2종 이상의 상을 적어도 일부에 갖는 것이라도 좋다.
- [0044] 상기한 금속 원소 또는 반금속 원소로서는, 예를 들면, 전극 반응물질과 합금을 형성하는 것이 가능한 금속 원소 또는 반금속 원소를 들 수 있다. 구체적으로는, 마그네슘(Mg), 붕소, 알루미늄, 갈륨(Ga), 인듐, 게르마늄, 주석, 납(Pb), 비스무트, 카드뮴(Cd), 은(銀), 아연, 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr), 이트륨(Y), 팔라듐(Pd) 또는 백금(Pt) 등이고, 그 중에서도 주석이 바람직하다. 전극 반응물질을 흡장 및 방출할 능력이 크기 때문에, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문이다. 주석을 함유하는 재료로서는, 예를 들면, 주석의 단체, 합금 또는 화합물이나, 그들의 1종 또는 2종 이상의 상을 적어도 일부에 갖는 재료를 들 수 있다.
- [0045] 주석의 합금으로서, 예를 들면, 주석 이외의 구성 원소로서, 규소, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티탄, 게르마늄, 비스무트, 안티몬 및 크롬으로 이루어지는 군중의 적어도 1종을 갖는 것을 들 수 있다. 주석의 화합물로서는, 예를 들면, 주석 이외의 구성 원소로서, 산소 또는 탄소를 갖는 것 등을 들 수 있다. 또한, 주석의 화합물은, 예를 들면, 주석 이외의 구성 원소로서, 주석의 합금에 관해 설명한 일련의 원소의 어느 1종 또는 2종 이상을 함유하고 있어도 좋다. 주석의 합금 또는 화합물의 한 예로서는, SnSiO₃, LiSnO 또는 Mg₂Sn 등을 들 수 있다.
- [0046] 특히, 주석을 갖는 재료로서는, 예를 들면, 주석을 제 1의 구성 원소로 하고, 그것에 더하여 제 2 및 제 3의 구성 원소를 갖는 것이 바람직하다. 제 2의 구성 원소는, 코발트, 철, 마그네슘, 티탄, 바나듐(V), 크롬, 망간, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 지르코늄, 니오브(Nb), 몰리브덴, 은, 인듐, 세륨(Ce), 하프늄, 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 비스무트 및 규소로 이루어지는 군중의 적어도 1종이다. 제 3의 구성 원소는, 붕소, 탄소, 알루미늄 및 인(P)으로 이루어지는 군중의 적어도 1종이다. 제 2 및 제 3의 구성 원소를 갖음에 의해, 사이클 특성이 향상하는 것이다.
- [0047] 그 중에서도, 주석, 코발트 및 탄소를 구성 원소로서 가지며, 탄소의 함유량이 9.9질량% 이상 29.7질량% 이하, 주석 및 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율(Co/(Sn+Co))이 30질량% 이상 70질량% 이하인 SnCoC 함유 재료가 바람직하다. 이와 같은 조성 범위에서, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문이다.
- [0048] 이 SnCoC 함유 재료는, 필요에 따라, 또한 다른 구성 원소를 갖고 있어도 좋다. 다른 구성 원소로서는, 예를 들면, 규소, 철, 니켈, 크롬, 인듐, 니오브, 게르마늄, 티탄, 몰리브덴, 알루미늄, 인, 갈륨 또는 비스무트 등이 바람직하고, 그들의 2종 이상을 갖고 있어도 좋다. 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.
- [0049] 또한, SnCoC 함유 재료는, 주석, 코발트 및 탄소를 포함하는 상(相)을 갖고 있고, 그 상은, 저결정성 또는 비정

질의 상인 것이 바람직하다. 이 상은, 전극 반응물질과 반응 가능한 반응상(反應相)이고, 이에 의해 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있도록 되어 있다. 이 상의 X선 회절에 의해 얻어지는 회절 피크의 반치폭(半値幅)은, 특정 X선으로서 CuK α 선을 이용하고, 삽입(挿引) 속도를 1°/min으로 한 경우에, 회절각(2 θ)으로 1.0° 이상인 것이 바람직하다. 리튬이 보다 원활하게 흡장 및 방출됨과 함께, 전해질과의 반응성이 저감되기 때문이다.

[0050] X선 회절에 의해 얻어진 회절 피크가 리튬과 반응 가능한 반응상에 대응하는 것인지의 여부는, 리튬과의 전기화학적 반응의 전후에 있어서의 X선 회절 차트를 비교함에 의해 용이하게 판단할 수 있다. 예를 들면, 리튬과의 전기화학적 반응의 전후에 있어서 회절 피크의 위치가 변화하면, 리튬과 반응 가능한 반응상에 대응하는 것이다. 이 경우에는, 예를 들면, 저결정성 또는 비정질의 반응상의 회절 피크가 2 θ =20° 내지 50°의 사이에 보인다. 이 저결정성 또는 비정질의 반응상은, 예를 들면, 상기한 각 구성 원소를 포함하고 있고, 주로, 탄소에 의해 저결정화 또는 비정질화하고 있는 것이라고 생각된다.

[0051] 또한, SnCoC 함유 재료는, 저결정성 또는 비정질의 상에 더하여, 각 구성 원소의 단체 또는 일부를 포함하는 상을 갖고 있는 경우도 있다.

[0052] 특히, SnCoC 함유 재료에서는, 구성 원소인 탄소의 적어도 일부가, 다른 구성 원소인 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합하고 있는 것이 바람직하다. 주석 등의 응집 또는 결정화가 억제되기 때문이다.

[0053] 원소의 결합 상태를 조사하는 측정 방법으로서, 예를 들면 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS)을 들 수 있다. 이 XPS는, 연(軟)X선(시판의 장치에서는 Al-K α 선이나, Mg-K α 선을 이용한다)을 시료 표면에 조사하고, 시료 표면으로부터 튀어나오는 광전자의 운동 에너지를 측정함에 의해, 시료 표면부터 수nm의 영역의 원소 조성, 및 원소의 결합 상태를 조사하는 방법이다.

[0054] 원소의 내각 궤도 전자의 속박 에너지는, 제 1 근사적으로는, 원소상(上)의 전하 밀도와 상관하여 변화한다. 예를 들면, 탄소 원소의 전하 밀도가 부근에 존재하는 원소와의 상호작용에 의해 감소한 경우에는, 2p 전자 등의 외각 전자가 감소하고 있기 때문에, 탄소 원소의 1s 전자는 각(殼)으로부터 강한 속박력을 받게 된다. 즉, 원소의 전하 밀도가 감소하면, 속박 에너지는 높아진다. XPS에서는, 속박 에너지가 높아지면, 높은 에너지 영역으로 피크는 시프트하게 되어 있다.

[0055] XPS에서, 탄소의 1s 궤도(C1s)의 피크는, 그래파이트이면, 금(金) 원자의 4f 궤도(Au4f)의 피크가 84.0eV에서 얻어지도록 에너지 교정된 장치에서, 284.5eV에 나타난다. 또한, 표면 오염 탄소이면, 284.8eV에 나타난다. 이에 대해, 탄소 원소의 전하 밀도가 높아지는 경우, 예를 들면 탄소보다도 양성(陽性)의 원소와 결합하고 있는 경우에는, C1s의 피크는, 284.5eV보다도 낮은 영역에 나타난다. 즉, SnCoC 함유 재료에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 구성 원소인 금속 원소 또는 반금속 원소 등과 결합하고 있는 경우에는, SnCoC 함유 재료에 대해 얻어지는 C1s의 합성과의 피크가 284.5eV보다도 낮은 영역에 나타난다.

[0056] 또한, XPS 측정을 행하는 경우에는, 표면이 표면 오염 탄소로 덮이고 있을 때에, XPS 장치에 부속(附屬)된 아르곤 이온총(銃)으로 표면을 가볍게 스퍼터하는 것이 바람직하다. 또한, 측정 대상의 SnCoC 함유 재료가 부극(2)중에 존재하는 경우에는, 2차전지를 해체하여 부극(22)을 취출한 후, 탄산 디메틸 등의 휘발성 용매로 세정하면 좋다. 부극(22)의 표면에 존재하는 휘발성이 낮은 용매와 전해질염을 제거하기 위해서다. 이들의 샘플링은, 불활성 분위기하에서 행하는 것이 바람직하다.

[0057] 또한, XPS 측정에서는, 스펙트럼의 에너지축(軸)의 보정에, 예를 들면 C1s의 피크를 이용한다. 통상적으로, 물질 표면에는 표면 오염 탄소가 존재하고 있기 때문에, 표면 오염 탄소의 C1s의 피크를 284.8eV로 하고, 그것을 에너지 기준으로 한다. 또한, XPS 측정에서는, C1s의 피크의 파형은, 표면 오염 탄소의 피크와 SnCoC 함유 재료 중의 탄소의 피크를 포함한 형태로서 얻어지기 때문에, 예를 들면 시판의 소프트웨어를 이용하여 해석함에 의해, 표면 오염 탄소의 피크와, SnCoC 함유 재료 중의 탄소의 피크를 분리한다. 파형의 해석에서는, 최저 속박 에너지 측에 존재하는 주(主) 피크의 위치를 에너지 기준(284.8eV)으로 한다.

[0058] 이 SnCoC 함유 재료는, 예를 들면, 각 구성 원소의 원료를 혼합한 혼합물을 전기로, 고주파 유도 또는 아크 용해로 등에서 용해시킨 후, 응고시킴에 의해 형성 가능하다. 또한, 가스 애토마이즈 또는 물(水) 애토마이즈 등의 각종 애토마이즈법이나, 각종 물 법이나, 메커니컬 엘로잉법 또는 메커니컬 밀링법 등의 메카노케미컬 반응을 이용한 방법 등을 이용하여도 좋다. 그 중에서도, 메카노케미컬 반응을 이용한 방법이 바람직하다. SnCoC 함유 재료가 저결정성 또는 비정질의 구조가 되기 때문이다. 메카노케미컬 반응을 이용한 방법에서는, 예를 들면, 유성(遊星)볼밀 장치나 아트라라이터 등의 제조 장치를 이용할 수 있다.

[0059] 원료로는, 각 구성 원소의 단체를 혼합하여 사용하여도 좋지만, 탄소 이외의 구성 원소의 일부에 관해서는 합금

을 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 합금에 탄소를 가하고 메커니컬 엘로잉법을 이용한 방법에 의해 합성 함에 의해, 저 결정화 또는 비정질의 구조를 얻을 수 있고, 반응 시간도 단축되기 때문이다. 또한, 원료의 형태는, 분체라도 좋고,괴상라도 좋다.

[0060] 이 SnCoC 함유 재료 외에, 주석, 코발트, 철 및 탄소를 구성 원소로서 갖는 SnCoFeC 함유 재료도 바람직하다. 이 SnCoFeC 함유 재료의 조성은, 임의로 설정 가능하다. 예를 들면, 철의 함유량을 약간 적게 설정하는 경우의 조성으로서는, 탄소의 함유량이 9.9질량% 이상 29.7질량% 이하, 철의 함유량이 0.3질량% 이상 5.9질량% 이하, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율($\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$)이 30질량% 이상 70질량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 예를 들면, 철의 함유량을 넉넉하게 설정하는 경우의 조성으로서는, 탄소의 함유량이 11.9질량% 이상 29.7질량% 이하, 주석과 코발트와 철의 합계에 대한 코발트와 철의 합계의 비율($((\text{Co}+\text{Fe})/(\text{Sn}+\text{Co}+\text{Fe}))$)이 26.4질량% 이상 48.5질량% 이하, 코발트와 철의 합계에 대한 코발트의 비율($\text{Co}/(\text{Co}+\text{Fe})$)이 9.9질량% 이상 79.5질량% 이하인 것이 바람직하다. 이와 같은 조성 범위에서, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문이다. 이 SnCoFeC 함유 재료의 결정성, 원소의 결합 상태의 측정 방법, 및 형성 방법 등에 관해서는, 상기한 SnCoC 함유 재료와 마찬가지로 지이다.

[0061] 또한, 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 다른 재료로서는, 예를 들면, 탄소 재료를 들 수 있다. 이 탄소 재료란, 예를 들면, 이(易)흑연화성 탄소나, (002)면의 면간격(面間隔)이 0.37nm 이상의 난(難)흑연화성 탄소나, (002)면의 면간격이 0.34nm 이하의 흑연 등이다. 보다 구체적으로는, 열분해 탄소류, 코크스류, 글라스상태 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체, 활성탄 또는 카본블랙류 등이 있다. 이 중, 코크스류에는, 피치 코크스, 니들 코크스 또는 석유 코크스 등이 포함된다. 유기 고분자 화합물 소성체란, 페놀 수지나 푸란 수지 등을 적당한 온도로 소성하여 탄소화한 것을 말한다. 탄소 재료는, 전극 반응물질의 흡장 및 방출에 수반하는 결정 구조의 변화가 매우 적기 때문에, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있고, 또한 도전체로서도 기능하기 때문에 바람직하다. 또한, 탄소 재료의 형상은, 섬유상, 구상(球狀), 입상 또는 인편상의 어느것이라도 좋다.

[0062] 또한, 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 다른 재료로서는, 예를 들면, 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 금속 산화물 또는 고분자 화합물 등도 들 수 있다. 금속 산화물이란, 예를 들면, 산화철, 산화 루테튬 또는 산화 몰리브덴 등이고, 고분자 화합물이란, 예를 들면, 폴리아세틸렌, 폴리아닐린 또는 폴리피롤 등이다.

[0063] 상기한 일련의 부극 재료는, 임의의 조합으로 2종 이상 혼합되어도 좋다. 물론, 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 다른 재료는, 상기 이외의 것이라도 좋다.

[0064] 부극 활물질층(2)은, 예를 들면, 기상법, 액상법, 용사법, 도포법 또는 소성법, 또는 그들의 2종 이상의 방법에 의해 형성되어 있다. 이 경우에는, 부극 집전체(1)와 부극 활물질층(2)이 계면의 적어도 일부에서 합금화하여 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 계면에서, 부극 집전체(1)의 구성 원소가 부극 활물질층(2)으로 확산하고 있어도 좋고, 부극 활물질층(2)의 구성 원소가 부극 집전체(1)로 확산하고 있어도 좋고, 그들의 구성 원소가 서로 확산하고 있어도 좋다. 전극 반응시에 있어서 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축에 기인하는 파괴가 억제됨과 함께, 부극 집전체(1)와 부극 활물질층(2) 사이의 전자 전도성이 향상하기 때문이다.

[0065] 기상법으로서는, 예를 들면, 물리 퇴적법 또는 화학 퇴적법, 구체적으로는 진공 증착법, 스퍼터법, 이온 도금법, 레이저 어브레이전법, 열화학 기상 성장(Chemical Vapor Deposition : CVD)법 또는 플라즈마 화학 기상 성장법 등을 들 수 있다. 액상법으로서는, 전기 도금 또는 무전해 도금 등의 공지의 수법을 이용할 수 있다. 도포법이란, 예를 들면, 입자형상의 부극 활물질을 결합제 등과 혼합한 후, 용제에 분산시켜서 도포하는 방법이다. 소성법이란, 예를 들면, 도포법을 이용하여 도포한 후, 결합제 등의 용점보다도 높은 온도로 열처리하는 방법이다. 소성법에 관해서도, 공지의 수법을 이용 가능하고, 예를 들면, 분위기 소성법, 반응 소성법 또는 핫 프레스 소성법을 들 수 있다.

[0066] 부극 결합제로서는, 예를 들면, 스티렌부타디엔계 고무, 불소계 고무 또는 에틸렌프로필렌디엔 등의 합성 고무나, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드 또는 폴리불화 비닐리텐 등의 고분자 재료 등을 들 수 있다. 이들은 단독이라도 좋고, 혼합되어도 좋다.

[0067] 그 중에서도, 폴리이미드, 폴리아미드 및 폴리아미드이미드로 이루어지는 군중의 적어도 1종의 수지가 바람직하다. 내열성이 우수하기 때문이다. 이 경우에는, 수지중의 적어도 일부가 탄화하여 있는 것이 바람직하다. 탄화물이 도전체로서 기능하기 때문이다. 수지를 탄화하는 경우에는, 예를 들면, 소성법에 의해 부극 활물질층(2)을 형성할 때에, 수지의 분해 온도보다도 높은 온도로 열처리하면 좋다. 이 열처리 온도는, 수지의 분해 온도나 탄

화도(炭化度) 등의 조건에 따라 임의로 설정 가능하다. 단, 열처리 온도가 너무 높으면 부극 집전체(1)가 변형 등을 하여 파손될 가능성이 있기 때문에, 그 열처리 온도는, 부극 집전체(1)가 변형 등을 하는 온도(예를 들면 용점)보다도 낮은 것이 바람직하다.

[0068] 또한, 부극 활물질층(2)은, 부극 활물질 및 부극 결합제에 더하여, 부극 도전제 등의 다른 재료를 포함하고 있어도 좋다.

[0069] 부극 도전제로서는, 예를 들면, 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙 또는 케첸블랙 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 이들은 단독이라도 좋고, 혼합되어도 좋다. 또한, 부극 도전제는, 도전성을 갖는 재료이면, 금속 재료 또는 도전성 고분자 등이라도 좋다.

[0070] 또한, 부극 활물질층(2)중에서의 부극 결합제나 부극 도전제 등의 함유량은, 임의로 설정 가능하다. 한 예를 들면, 부극 결합제의 함유량은, 20중량% 이상 50중량% 이하이고, 부극 도전제의 함유량은, 1중량% 이상 10중량% 이하이다.

[0071] 이 부극은, 예를 들면, 이하의 순서에 의해 제조된다.

[0072] 우선, 전해동박 등으로 이루어지는 부극 집전체(1)를 준비한다. 계속해서, 부극 활물질과, 부극 결합제와, 필요에 따라 부극 도전제 등과를 혼합하여 부극 합제로 한 후, 용제에 분산시켜서 부극 합제 슬러리로 한다. 계속해서, 독터 블레이드 또는 바 코터 등을 이용하여 부극 집전체(1)의 양면에 부극 합제 슬러리를 균일하게 도포하여 건조시킨다. 계속해서, 필요에 따라, 롤 프레스기 등을 이용하여 도막을 압축 성형한다. 최후로, 진공 분위기 중에서 도막을 열처리하여 부극 활물질층(2)을 형성한다. 이 때, 부극 결합제의 분해 온도 이상의 온도로 도막을 가열하여, 그 일부를 탄화시키는 것이 바람직하다. 이로써, 부극이 완성된다.

[0073] 이 부극 활물질층(2)을 형성하는 경우에는, 예를 들면, 이하의 방법에 의해, 도 2 및 도 3을 참조하여 설명한 피크의 위치(구멍지름)를 조정 가능하다. 즉, 부극 활물질층(2)의 형성 방법으로서 도포법을 이용하는 경우에는, 부극 활물질층(2)중에서의 부극 결합제의 함유량을 조정하거나, 부극 활물질층(2)의 형성시에 프레스 압(壓)을 조정함에 의해, 피크의 위치를 변화시킬 수 있다. 또한, 소결법을 이용하는 경우에는, 상기한 도포법과 마찬가지로의 조정을 행하거나, 열처리 온도를 조정함에 의해, 피크의 위치를 변화시킬 수 있다.

[0074] 이 부극에 의하면, 부극 활물질 및 부극 결합제를 포함하는 부극 활물질층(2)이 복수의 세공을 가지며, 수은압입법에 의해 측정되는 복수의 세공에의 수은의 침입량의 변화율이 30nm 이상 10000nm 이하의 구멍지름에 피크를 나타내도록 분포하고 있다. 이 경우에는, 상기한 구멍지름의 범위 내에 피크를 나타내지 않는 경우와 비교하여, 전극 반응시에 있어서 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축이 억제됨과 함께 그에 수반하는 내부 응력이 완화된다. 이로써, 전기화학 디바이스의 동작시에 있어서 부극 활물질층(2)의 탈락이 억제됨과 함께 그 두께의 증가가 억제되기 때문에, 사이클 특성 및 팽창 특성의 향상에 기여할 수 있다. 이 경우에는, 수은의 침입량의 변화율이 100nm 이상 5000nm 이하의 구멍지름에 피크를 나타내도록 하면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

[0075] 특히, 복수의 세공에의 수은의 침입량의 변화율이 복수의 피크를 나타내는 경우에, 그 피크중의 최대 피크가 100nm 이상 5000nm 이하의 구멍지름에 존재하거나, 또는 부극 활물질층(2)의 공극률이 4% 이상 70% 이하이면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

[0076] 또한, 부극 활물질이 복수의 입자형상을 이루는 경우에, 그 메디언 지름이 0.5 μ m 이상 20 μ m 이하이면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

[0077] 또한, 부극 활물질층(2)이 부극 활물질로서 고용량화에 유리한 규소(전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능함과 함께 금속 원소 및 반금속 원소중의 적어도 1종을 갖는 재료)를 함유하는 경우에, 그 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축이 억제되기 때문에, 탄소 재료 등의 다른 부극 재료를 함유하는 경우와 비교하여, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

[0078] 또한, 부극 결합제가 폴리이미드, 폴리아미드 및 폴리아미드이미드로 이루어지는 군중의 적어도 1종의 수지이면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다. 이 경우에는, 수지중의 적어도 일부가 탄화하여 있으면, 더욱 높은 효과를 얻을 수 있다.

[0079] 또한, 부극 활물질층(2)과 대향하는 부극 집전체(1)의 표면이 조면화되어 있으면, 부극 집전체(1)와 부극 활물질층(2) 사이의 밀착성을 높일 수 있다. 이 경우에는, 부극 집전체(1)의 표면의 10점평균조도(Rz)가 0.5 μ m 이상 6.5 μ m 이하이면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

- [0080] 다음에, 상기한 부극의 사용예에 관해 설명한다. 여기서, 전기화학 디바이스의 한 예로서 2차전지를 예에 들면, 상기한 부극은, 이하와 같이 하여 2차전지에 사용된다.
- [0081] (제 1의 2차전지)
- [0082] 도 4 및 도 5는 제 1의 2차전지의 단면 구성을 도시하고 있고, 도 5에서는 도 4에 도시한 V-V선에 따른 단면을 도시하고 있다. 여기서 설명하는 2차전지는, 예를 들면, 부극(22)의 용량이 전극 반응 물질인 리튬의 흡장 및 방출에 의거하여 표시되는 리튬이온 2차전지이다.
- [0083] 이 2차전지는, 주로, 전지 캔(11)의 내부에, 편평한 권회 구조를 갖는 전지 소자(20)가 수납된 것이다.
- [0084] 전지 캔(11)은, 예를 들면, 각형(角形)의 외장 부재이다. 이 각형의 외장 부재란, 도 5에 표시한 바와 같이, 긴 변방향에서의 단면(斷面)이 직사각형 형 또는 개략 직사각형 형(일부에 곡선을 포함한다)의 형상을 갖는 것이고, 직사각형 형상의 각형 전지뿐만 아니라 타원형상의 각형 전지도 구성하는 것이다. 즉, 각형의 외장 부재란, 직사각형 형상 또는 원호를 직선으로 연결한 개략 직사각형 형상(타원형상)의 개구부를 갖는 유저 직사각형 형 또는 바닥이 있는 타원 형상형의 용기형상 부재이다. 또한, 도 5에서는, 전지 캔(11)이 직사각형 형의 단면 형상을 갖는 경우를 나타내고 있다. 이 전지 캔(11)을 포함하는 전지 구조는, 이른바 각형이라고 불리고 있다.
- [0085] 이 전지 캔(11)은, 예를 들면, 철, 알루미늄(Al) 또는 그들의 합금 등의 금속 재료에 의해 구성되어 있고, 전극 단자로서의 기능을 갖고 있는 경우도 있다. 이 경우에는, 충방전시에 전지 캔(11)의 균음(변형하기 어려움)을 이용하여 2차전지의 팽창을 억제하기 위해, 알루미늄보다도 굳은 철이 바람직하다. 전지 캔(11)이 철에 의해 구성되는 경우에는, 예를 들면, 니켈(Ni) 등의 도금이 시행되어 있어도 좋다.
- [0086] 또한, 전지 캔(11)은, 일단부 및 타단부가 각각 폐쇄 및 개방된 중공 구조를 갖고 있고, 그 개방단부에 절연판(12) 및 전지 덮개(13)가 부착되어 밀폐되어 있다. 절연판(12)은, 전지 소자(20)와 전지 덮개(13) 사이에, 그 전지 소자(20)의 권회(卷回) 주면(周面)에 대해 수직으로 배치되어 있고, 예를 들면, 폴리프로필렌 등에 의해 구성되어 있다. 전지 덮개(13)는, 예를 들면, 전지 캔(11)과 같은 재료에 의해 구성되어 있고, 그것과 마찬가지로 전극 단자로서의 기능을 갖고 있어도 좋다.
- [0087] 전지 덮개(13)의 외측에는, 정극 단자가 되는 단자판(14)이 마련되어 있고, 그 단자판(14)은, 절연 케이스(16)를 통하여 전지 덮개(13)로부터 전기적으로 절연되어 있다. 이 절연 케이스(16)는, 예를 들면, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등에 의해 구성되어 있다. 또한, 전지 덮개(13)의 거의 중앙에는 관통구멍이 마련되어 있고, 그 관통구멍에는, 단자판(14)과 전기적으로 접속됨과 함께 개스킷(17)을 통하여 전지 덮개(13)로부터 전기적으로 절연되도록 정극 핀(15)이 삽입되어 있다. 이 개스킷(17)은, 예를 들면, 절연 재료에 의해 구성되어 있고, 그 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.
- [0088] 전지 덮개(13)의 주연(周緣) 부근에는, 개열(開裂) 밸브(18) 및 주입구멍(19)이 마련되어 있다. 개열 밸브(18)는, 전지 덮개(13)와 전기적으로 접속되어 있고, 내부 단락 또는 외부로부터의 가열 등에 기인하여 전지의 내압이 일정 이상이 된 경우에, 전지 덮개(13)로부터 분리되어 내압을 개방하도록 되어 있다. 주입구멍(19)은, 예를 들면, 스테인리스 강구(鋼球)로 이루어지는 밀봉 부재(19A)에 의해 막혀 있다.
- [0089] 전지 소자(20)는, 세퍼레이터(23)를 통하여 정극(21)과 부극(22)이 적층 및 권회된 것이고, 전지 캔(11)의 형상에 따라 편평한 상태로 되어 있다. 정극(21)의 단부(예를 들면 내종단부)에는 알루미늄 등의 금속 재료에 의해 구성된 정극 리드(24)가 부착되어 있고, 부극(22)의 단부(예를 들면 외종단부)에는 니켈 등의 금속 재료에 의해 구성된 부극 리드(25)가 부착되어 있다. 정극 리드(24)는, 정극 핀(15)의 일단에 용접되어 단자판(14)과 전기적으로 접속되어 있고, 부극 리드(25)는, 전지 캔(11)에 용접되어 전기적으로 접속되어 있다.
- [0090] 정극(21)은, 예를 들면, 한 쌍의 면을 갖는 정극 집전체(21A)의 양면에 정극 활물질층(21B)이 마련된 것이다. 단, 정극 활물질층(21B)은, 정극 집전체(21A)의 편면만으로 마련되어 있어도 좋다.
- [0091] 정극 집전체(21A)는, 예를 들면, 알루미늄, 니켈 또는 스테인리스 등의 금속 재료에 의해 구성되어 있다.
- [0092] 정극 활물질층(21B)은, 정극 활물질로서, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료의 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있고, 필요에 따라, 정극 결합제나 정극 도전제 등의 다른 재료를 포함하고 있어도 좋다. 또한, 정극 결합제 및 정극 도전제에 관한 상세는, 부극 결합제 및 부극 도전제에 관해 설명한 경우와 마찬가지로 이다.

- [0093] 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료로서는, 예를 들면, 리튬 함유 화합물이 바람직하다. 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문이다. 이 리튬 함유 화합물로서는, 예를 들면, 리튬과 천이금속 원소를 포함하는 복합산화물이나, 리튬과 천이금속 원소를 포함하는 인산 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 천이금속 원소로서 코발트, 니켈, 망간 및 철로 이루어지는 군중의 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다. 보다 높은 전압을 얻을 수 있기 때문이다. 그 화학식은, 예를 들면, $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 또는 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 로 표시된다. 식중, M1 및 M2는, 1종류 이상의 천이금속 원소를 나타낸다. x 및 y의 값은, 충방전 상태에 따라 다르고, 통상적으로는, $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.05 \leq y \leq 1.10$ 이다.
- [0094] 리튬과 천이금속 원소를 포함하는 복합산화물로서는, 예를 들면, 리튬 코발트 복합산화물(Li_xCoO_2), 리튬 니켈 복합산화물(Li_xNiO_2), 리튬 니켈 코발트 복합산화물($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_2$ ($z < 1$)), 리튬 니켈 코발트 망간 복합산화물($\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-v-w)}\text{Co}_v\text{Mn}_w\text{O}_2$ ($v+w < 1$)), 또는 스피넬형 구조를 갖는 리튬 망간 복합산화물(LiMn_2O_4) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 코발트를 포함하는 복합산화물이 바람직하다. 높은 용량을 얻을 수 있음과 함께, 우수한 사이클 특성도 얻어지기 때문이다. 또한, 리튬과 천이금속 원소를 포함하는 인산 화합물로서는, 예를 들면, 리튬 철 인산 화합물(LiFePO_4) 또는 리튬 철 망간 인산 화합물($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($u < 1$)) 등을 들 수 있다.
- [0095] 이 밖에, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료로서는, 예를 들면, 산화 티탄, 산화 바나듐 또는 이산화 망간 등의 산화물이나, 이황화 티탄 또는 황화 몰리브덴 등의 이황화물이나, 셀렌화 니오브 등의 칼코겐화물이나, 유황, 폴리아닐린 또는 폴리티오펜 등의 도전성 고분자도 들 수 있다.
- [0096] 물론, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료는, 상기 이외의 것이라도 좋다. 또한, 상기한 일련의 정극 재료는, 임의의 조합으로 2종 이상 혼합되어도 좋다.
- [0097] 부극(22)은, 상기한 부극과 같은 구성을 갖고 있고, 예를 들면, 한 쌍의 면을 갖는 부극 집전체(22A)의 양면에 부극 활물질층(22B)이 마련된 것이다. 부극 집전체(22A) 및 부극 활물질층(22B)의 구성은, 각각 상기한 부극에서의 부극 집전체(1) 및 부극 활물질층(2)의 구성과 마찬가지로이다. 이 부극(22)에서는, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료에서의 충전 가능한 용량이, 정극(21)의 방전용량보다도 크게 되어 있는 것이 바람직하다.
- [0098] 이 부극(22)의 만충전(滿充電) 상태에서 최대 이용률(부극 이용률)은, 특히 한정되지 않지만, 그 중에서도, 정극(21)의 용량과 부극(22)의 용량과의 비율을 조정함에 의해, 20% 이상 80% 이하인 것이 바람직하고, 30% 이상 70% 이하인 것이 보다 바람직하다. 우수한 사이클 특성 및 초회(初回) 충방전 특성을 얻을 수 있기 때문이다. 상세하게는, 부극 이용률이 20%보다 작으면, 초회 충방전 효율이 저하될 가능성이 있다. 또한, 부극 이용률이 80%보다 크면, 충방전시에 있어서 부극 활물질층(22B)의 팽창 및 수축이 억제되기 어려워지기 때문에, 그 부극 활물질층(22B)이 탈락할 가능성이 있다.
- [0099] 상기한 「부극 이용률」이란, 부극(22)의 만충전 상태에서의 단위면적당의 리튬의 흡장량을 X로 하고, 부극(22)이 단위면적당에 있어서 전기화학적으로 흡장하는 것이 가능한 리튬의 양을 Y로 하였을 때, 부극 이용률(%)=(X/Y)×100로 표시된다. 또한, 부극 재료가, 리튬과 합금을 형성하는 것이 가능한 금속 원소 또는 반금속 원소를 갖는 재료인 경우에는, 상기한 「흡장」이란, 부극 재료가 리튬과 합금화하는 것을 의미한다.
- [0100] 흡장량(X)에 관해서는, 예를 들면, 이하의 순서에 의해 구할 수 있다. 최초에, 만충전 상태가 될 때까지 2차전지를 충전한 후, 그 2차전지를 해체하여, 부극(22)중의 정극(21)과 대향하고 있는 부분을 검사 부극으로서 잘라낸다. 계속해서, 검사 부극을 이용하여, 금속 리튬을 대극(對極)으로 한 평가 전지를 조립한다. 최후로, 평가 전지를 방전시켜서 초회 방전시의 방전용량을 조사한 후, 그 방전용량을 검사 부극의 면적으로 나누어서 흡장량(X)을 산출한다. 이 경우의 「방전」이란, 검사 부극으로부터 리튬이온이 방출되는 방향으로 통전하는 것을 의미한다.
- [0101] 한편, 흡장량(Y)에 관해서는, 예를 들면, 상기한 방전이 끝난 평가 전지를 전지 전압이 0V가 될 때까지 정전류 정전압 충전하여 충전 용량을 조사한 후, 그 충전 용량을 검사 부극의 면적으로 나누어서 산출한다. 이 경우의 「충전」이란, 검사 부극에 리튬이온이 흡장되는 방향으로 통전하는 것을 의미한다.
- [0102] 상기한 흡장량(X, Y)을 구할 때의 충방전 조건으로서, 예를 들면, 전류 밀도를 1mA/cm²로 하고, 전지 전압이 1.5V에 도달할 때까지 방전함과 함께, 전지 전압을 0V로 하면서 전류치가 0.05mA 이하가 될 때까지 정전압 충전한다.

[0103] 세퍼레이터(23)는, 정극(21)과 부극(22)을 격리하고, 양극(兩極)의 접촉에 기인하는 전류의 단락을 방지하면서 전극 반응물질의 이온을 통과시키는 것이다. 이 세퍼레이터(23)는, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 합성 수지로 이루어지는 다공질막이나, 세라믹으로 이루어지는 다공질막 등에 의해 구성되어 있고, 이들의 2종 이상의 다공질막이 적층된 것이라도 좋다.

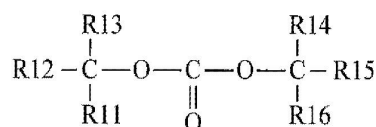
[0104] 이 세퍼레이터(23)에는, 액상의 전해질인 전해액이 함침되어 있다. 이 전해액은, 용매와, 그것에 용해된 전해질을 포함하고 있다.

[0105] 용매는, 예를 들면, 유기 용제 등의 비수(非水) 용매의 1종 또는 2종 이상을 함유하고 있다. 이하에서 설명하는 일련의 용매는, 임의로 조합되어도 좋다.

[0106] 비수 용매로서는, 예를 들면, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 탄산 부틸렌, 탄산 디메틸, 탄산 디에틸, 탄산 에틸메틸, 탄산 메틸프로필, γ -부티롤락톤, γ -발레로락톤, 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 부티르산 메틸, 이소부티르산 메틸, 트리메틸아세트산 메틸, 트리메틸아세트산 에틸, 아세토니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 메톡시아세토니트릴, 3-메톡시프로피오니트릴, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리디논, N-메틸옥사졸리디논, N,N'-디메틸이미다졸리디논, 니트로메탄, 니트로에탄, 술폴란, 인산 트리메틸, 또는 디메틸술포사이드 등을 들 수 있다. 우수한 전지 용량, 사이클 특성 및 보존 특성을 얻을 수 있기 때문이다. 그 중에서도, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 탄산 디메틸, 탄산 디에틸 및 탄산 에틸메틸로 이루어지는 군중의 적어도 1종이 바람직하다. 이 경우에는, 탄산 에틸렌 또는 탄산 프로필렌 등의 고점도(고유전율) 용매(예를 들면, 비유전율 $\epsilon \geq 30$)와 탄산 디메틸, 탄산 에틸메틸 또는 탄산 디에틸 등의 저점도 용매(예를 들면, 점도 $\leq 1\text{mPa} \cdot \text{s}$)와의 조합이 보다 바람직하다. 전해질염의 해리성 및 이온의 이동도가 향상하기 때문이다.

[0107] 특히, 용매는, 화학식 1로 표시되는 할로젠을 구성 원소로서 갖는 쇄상(鎖狀) 탄산 에스테르 및 화학식 2로 표시되는 할로젠을 구성 원소로서 갖는 환상(環狀) 탄산 에스테르중의 적어도 1종을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 충방전시에 있어서 부극(22)의 표면에 안정한 보호막이 형성되기 때문에, 전해액의 분해 반응이 억제되기 때문이다.

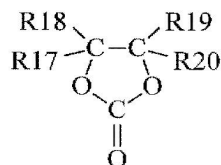
[0108] [화학식 1]



[0109]

[0110] R11 내지 R16은 수소기, 할로젠기, 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이고, 그들중의 적어도 하나는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다.

[0111] [화학식 2]



[0112]

[0113] R17 내지 R20은 수소기, 할로젠기, 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이고, 그들중의 적어도 하나는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다.

[0114] 화학식 1중의 R11 내지 R16은, 동일하여도 좋고, 달라도 좋다. 즉, R11 내지 R16의 종류에 관해서는, 상기한 일련의 기(基)의 범위 내에서 개별적으로 설정 가능하다. 화학식 2중의 R17 내지 R20에 대해서도, 마찬가지이다.

[0115] 할로젠의 종류는, 특히 한정되지 않지만, 그 중에서도, 불소, 염소 또는 브롬이 바람직하고, 불소가 보다 바람직하다. 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 다른 할로젠과 비교하여, 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

[0116] 단, 할로젠의 수는, 하나보다도 2개가 바람직하고, 또한 3개 이상이라도 좋다. 보호막을 형성하는 능력이 높아

지고, 보다 강고하고 안정한 보호막이 형성되기 때문에, 전해액의 분해 반응이 보다 억제되기 때문이다.

[0117]

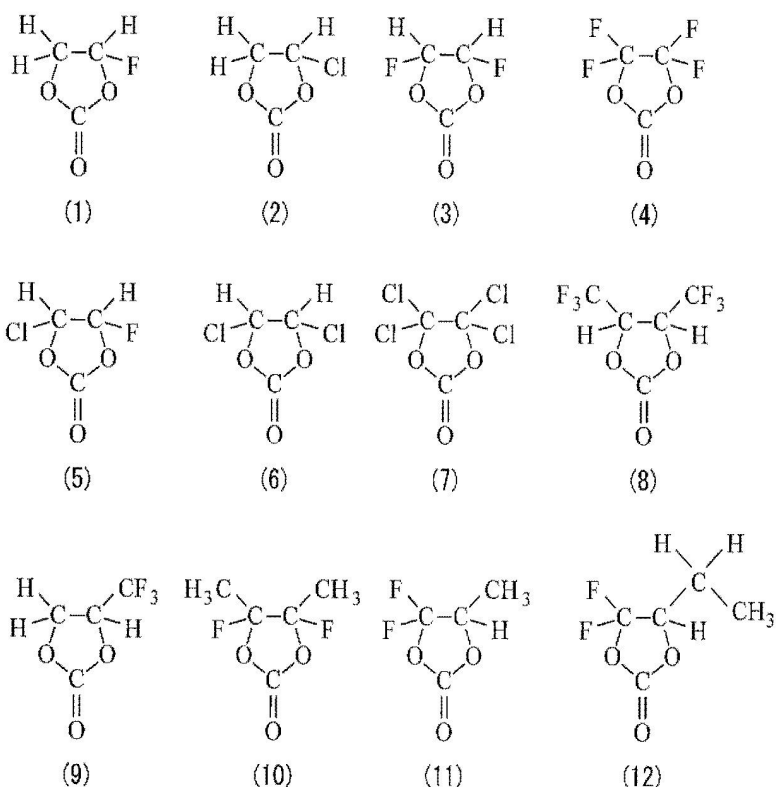
화학식 1로 표시한 할로젠을 갖는 쇠상 탄산 에스테르로서는, 예를 들면, 탄산 플루오로메틸메틸, 탄산 비스(플루오로메틸) 또는 탄산 디플루오로메틸메틸 등을 들 수 있다. 이들은 단독이라도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다. 그 중에서도, 탄산 비스(플루오로메틸)가 바람직하다. 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

[0118]

화학식 2로 표시한 할로젠을 갖는 환상 탄산 에스테르로서는, 예를 들면, 화학식 3(1) 및 화학식 4(9)로 표시된 일련의 화합물을 들 수 있다. 즉, 화학식 3으로 표시한 3(1)의 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 3(2)의 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온, 3(3)의 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 3(4)의 테트라플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 3(5)의 4-클로로-5-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 3(6)의 4,5-디클로로-1,3-디옥솔란-2-온, 3(7)의 테트라클로로-1,3-디옥솔란-2-온, 3(8)의 4,5-비스트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 3(9)의 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 3(10)의 4,5-디플루오로-4,5-디메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 3(11)의 4,4-디플루오로-5-메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 3(12)의 4-에틸-5,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 등이다. 또한, 화학식 4로 표시한 4(1)의 4-플루오로-5-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4(2)의 4-메틸-5-트리플루오로-메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4(3)의 4-플루오로-4,5-디메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4(4)의 5-(1,1-디플루오로에틸)-4,4-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4(5)의 4,5-디클로로-4,5-디메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4(6)의 4-에틸-5-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, (7)의 4-에틸-4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4(8)의 4-에틸-4,5,5-트리플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4(9)의 4-플루오로-4-메틸-1,3-디옥솔란-2-온 등이다. 이들은 단독이라도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다.

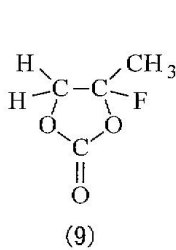
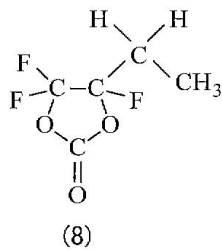
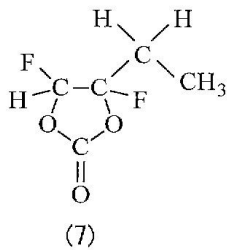
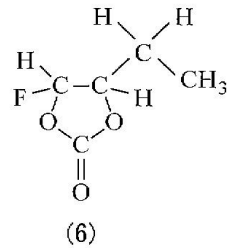
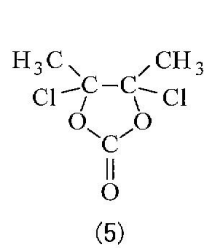
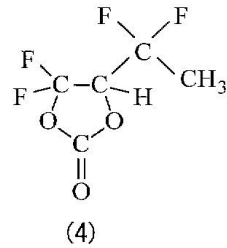
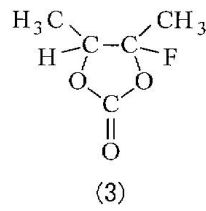
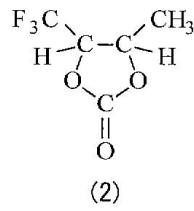
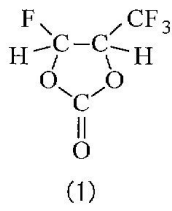
[0119]

[화학식 3]



[0120]

[0121] [화학식 4]

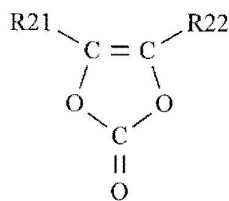


[0122]

[0123] 그 중에서도, 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 또는 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온이 바람직하고, 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온이 보다 바람직하다. 특히, 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온으로서는, 시스 이성체보다도 트랜스 이성체가 바람직하다. 용이하게 입수 가능함과 함께, 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

[0124] 또한, 용매는, 화학식 5 내지 화학식 7로 표시되는 불포화 결합을 갖는 환상 탄산 에스테르를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 전해액의 화학적 안정성이 보다 향상하기 때문이다. 이들은 단독이라도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다.

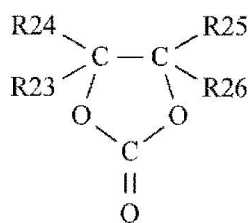
[0125] [화학식 5]



[0126]

[0127] (R21 및 R22는 수소기 또는 알킬기이다)

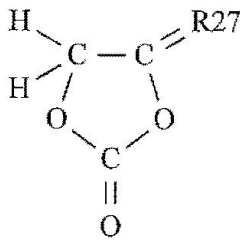
[0128] [화학식 6]



[0129]

[0130] (R23 내지 R26은 수소기, 알킬기, 비닐기 또는 알릴기이고, 그들중의 적어도 하나는 비닐기 또는 알릴기이다)

[0131] [화학식 7]



[0132]

[0133] (R27은 알킬렌기이다)

[0134] 화학식 5로 표시한 불포화 결합을 갖는 환상 탄산 에스테르는, 탄산 비닐렌계 화합물이다. 이 탄산 비닐렌계 화합물로서는, 예를 들면, 탄산 비닐렌(1,3-디옥솔-2-온), 탄산 메틸비닐렌(4-메틸-1,3-디옥솔-2-온), 탄산 에틸비닐렌(4-에틸-1,3-디옥솔-2-온), 4,5-디메틸-1,3-디옥솔-2-온, 4,5-디에틸-1,3-디옥솔-2-온, 4-플루오로-1,3-디옥솔-2-온, 또는 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔-2-온 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 탄산 비닐렌이 바람직하다. 용이하게 입수 가능함과 함께, 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

[0135] 화학식 6으로 표시한 불포화 결합을 갖는 환상 탄산 에스테르는, 탄산 비닐에틸렌계 화합물이다. 탄산 비닐에틸렌계 화합물로서는, 예를 들면, 탄산 비닐에틸렌(4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온), 4-메틸-4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 4-에틸-4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 4-n-프로필-4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 5-메틸-4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4-디비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 또는 4,5-디비닐-1,3-디옥솔란-2-온 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 탄산 비닐에틸렌이 바람직하다. 용이하게 입수 가능함과 함께, 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 물론, R23 내지 R26으로서는, 모두가 비닐기라도 좋고, 모두가 알릴기라도 좋고, 비닐기와 알릴기가 혼재하고 있어도 좋다.

[0136] 화학식 7로 표시한 불포화 결합을 갖는 환상 탄산 에스테르는, 탄산 메틸렌에틸렌계 화합물이다. 탄산 메틸렌에틸렌계 화합물로서는, 4-메틸렌-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4-디메틸-5-메틸렌-1,3-디옥솔란-2-온, 또는 4,4-디에틸-5-메틸렌-1,3-디옥솔란-2-온 등을 들 수 있다. 이 탄산 메틸렌에틸렌계 화합물로서는, 하나의 메틸렌기를 갖는 것(화학식 7로 표시한 화합물) 외에, 2개의 메틸렌기를 갖는 것이라도 좋다.

[0137] 또한, 불포화 결합을 갖는 환상 탄산 에스테르로서는, 화학식 5 내지 화학식 7로 표시한 것 외에, 벤젠환을 갖는 탄산 카테콜(카테콜 카보네이트) 등이라도 좋다.

[0138] 또한, 용매는, 술포(환상 술포산 에스테르)이나 산무수물을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 전해액의 화학적 안정성이 보다 향상하기 때문이다.

[0139] 술포로서는, 예를 들면, 프로판술포 또는 프로펜술포 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 프로펜술포가 바람직하다. 이들은 단독이라도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다. 용매중에서 술포의 함유량은, 예를 들면, 0.5중량% 이상 5중량% 이하이다.

[0140] 산무수물로서는, 예를 들면, 호박산 무수물, 글루타르산 무수물 또는 말레인산 무수물 등의 카르본산 무수물이나, 에탄디술포산 무수물 또는 프로판디술포산 무수물 등의 디술포산 무수물이나, 술포안식향산 무수물, 술포프로피온산 무수물 또는 술포낙산 무수물 등의 카르본산과 술포산과의 무수물 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 호박산 무수물 또는 술포안식향산 무수물이 바람직하다. 이들은 단독이라도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다. 용매중에서 산무수물의 함유량은, 예를 들면, 0.5중량% 이상 3중량% 이하이다.

[0141] 전해질염은, 예를 들면, 리튬염 등의 경금속염의 어느 1종 또는 2종 이상을 함유하고 있다. 이하에서 설명하는 일련의 전해질염은, 임의로 조합하여도 좋다.

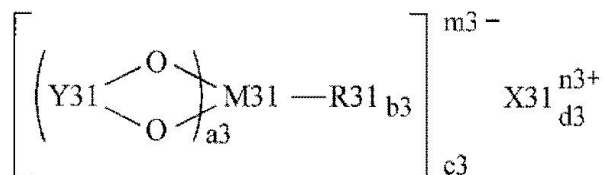
[0142] 리튬염으로서, 예를 들면, 6불화인산 리튬, 4불화붕산 리튬, 과염소산 리튬, 6불화비산 리튬, 테트라페닐붕산 리튬(LiB(C₆H₅)₄), 메탄술포산 리튬(LiCH₃SO₃), 트리플루오로메탄술포산 리튬(LiCF₃SO₃), 테트라클로로알루미늄산 리튬(LiAlCl₄), 6불화규산₂ 리튬(Li₂SiF₆), 염화 리튬(LiCl), 또는 취화 리튬(LiBr) 등을 들 수 있다. 우수한 전지 용량, 사이클 특성 및 보존 특성을 얻을 수 있기 때문이다.

[0143] 그 중에서도, 6불화인산 리튬, 4불화붕산 리튬, 과염소산 리튬 및 6불화비산 리튬으로 이루어지는 군중의 적어

도 1종이 바람직하고, 6불화인산 리튬이 보다 바람직하다. 내부 저항이 저하되기 때문에, 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

[0144] 특히, 전해질염은, 화학식 8 내지 화학식 10으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군중의 적어도 1종을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 상기한 6불화인산 리튬 등과 함께 사용된 경우에, 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 또한, 화학식 8종의 R31 및 R33은, 동일하여도 좋고, 달라도 좋다. 이것은, 화학식 9종의 R41 내지 R43 및 화학식 10종의 R51 및 R52에 대해서도 마찬가지이다.

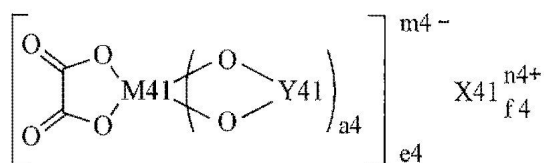
[0145] [화학식 8]



[0146]

[0147] (X31은 장주기형 주기표에서의 1족 원소 또는 2족 원소, 또는 알루미늄이다. M31은 천이금속 원소, 또는 장주기형 주기표에서의 13족 원소, 14족 원소 또는 15족 원소이다. R31은 할로젠기이다. Y31은 $-(\text{O}=\text{C})-\text{R32}-\text{C}(=\text{O})-$, $-(\text{O}=\text{C})-\text{C}(\text{R33})_2-$ 또는 $-(\text{O}=\text{C})-\text{C}(=\text{O})-$ 이다. 단, R32는 알킬렌기, 할로젠화 알킬렌기, 아릴렌기 또는 할로젠화 아릴렌기이다. R33은 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기 또는 할로젠화 아릴기이다. 또한, a3은 1 내지 4의 정수(整数)이고, b3은 0, 2 또는 4이고, c3, d3, m3 및 n3은 1 내지 3의 정수이다)

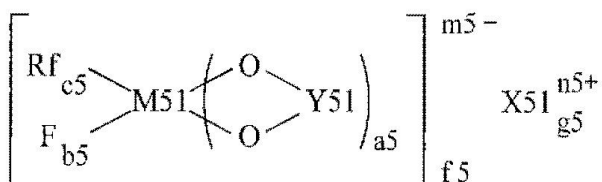
[0148] [화학식 9]



[0149]

[0150] (X41은 장주기형 주기표에서의 1족 원소 또는 2족 원소이다. M41은 천이금속 원소, 또는 장주기형 주기표에서의 13족 원소, 14족 원소 또는 15족 원소이다. Y41은 $-(\text{O}=\text{C})-(\text{C}(\text{R41})_2)_{\text{b4}}-\text{C}(=\text{O})-$, $-(\text{R43})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{c4}}-\text{C}(=\text{O})-$, $-(\text{R43})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{c4}}-\text{C}(\text{R43})_2-$, $-(\text{R43})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{c4}}-\text{S}(=\text{O})_2-$, $-(\text{O})_2\text{S}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{d4}}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 또는 $-(\text{O}=\text{C})-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{d4}}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 이다. 단, R41 및 R43은 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이고, 각각중의 적어도 하나는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. R42는 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. 또한, a4, e4 및 n4는 1 또는 2이고, b4 및 d4는 1 내지 4의 정수이고, c4는 0 내지 4의 정수이고, f4 및 m4는 1 내지 3의 정수이다)

[0151] [화학식 10]



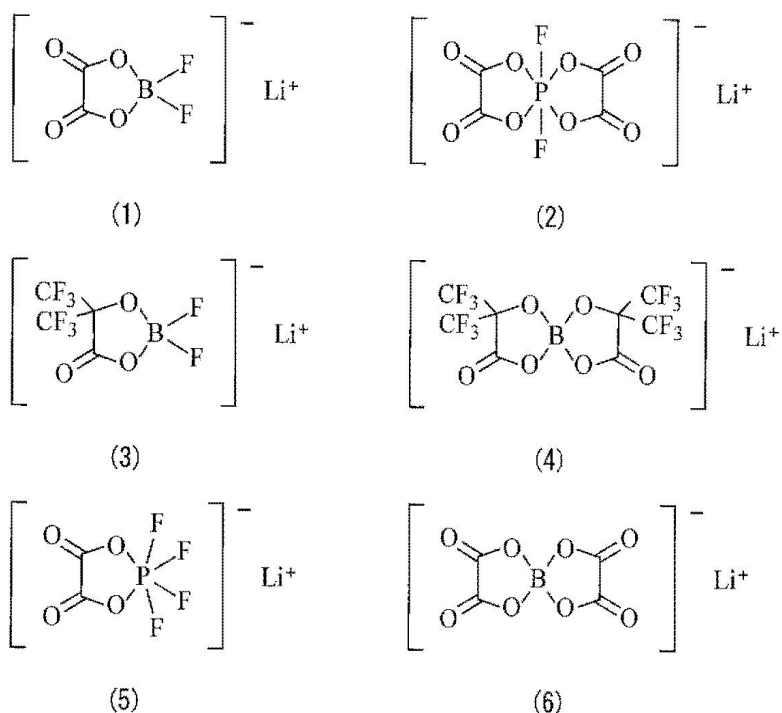
[0152]

[0153] (X51은 장주기형 주기표에서의 1족 원소 또는 2족 원소이다. M51은 천이금속 원소, 또는 장주기형 주기표에서의 13족 원소, 14족 원소 또는 15족 원소이다. Rf는 불소화 알킬기 또는 불소화 아릴기이고, 어느 탄소수도 1 내지 10이다. Y51은 $-(\text{O}=\text{C})-(\text{C}(\text{R51})_2)_{\text{d5}}-\text{C}(=\text{O})-$, $-(\text{R52})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{\text{d5}}-\text{C}(=\text{O})-$, $-(\text{R52})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{\text{d5}}-\text{C}(\text{R52})_2-$, $-(\text{R52})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{\text{d5}}-\text{S}(=\text{O})_2-$, $-(\text{O})_2\text{S}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{\text{e5}}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 또는 $-(\text{O}=\text{C})-(\text{C}(\text{R51})_2)_{\text{e5}}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 이다. 단, R51은 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. R52는 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이고, 그 중의 적어도 하나는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. 또한, a5, f5 및 n5는 1 또는 2이고, b5, c5 및 e5는 1 내지 4의 정수이고, d5는 0 내지 4의 정수이고, g5 및 m5는 1 내지 3의 정수이다)

[0154] 그리고, 장주기형 주기표란, IUPAC(국제 순정·응용 화학 연합)가 제창하는 무기 화학 명명법 개정판에 의해 표시되는 것이다. 구체적으로는, 1족 원소란, 수소, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 및 프랑슘이다. 2족 원소란, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 및 라듐이다. 13족 원소란, 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐 및 탈륨이다. 14족 원소란, 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납이다. 15족 원소란, 질소, 인, 비소, 안티몬 및 비스무트이다.

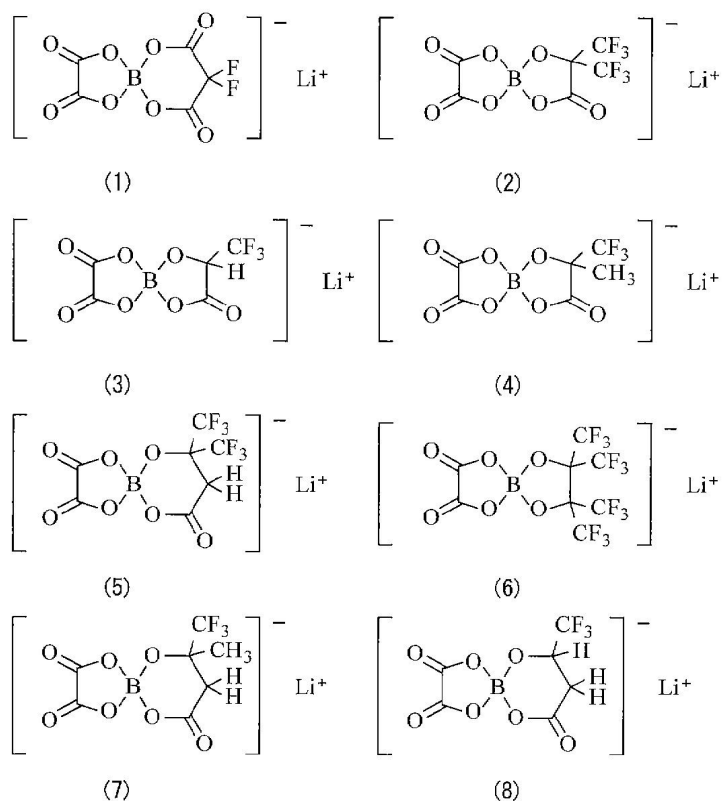
[0155] 화학식 8로 표시한 화합물로서는, 예를 들면, 화학식 11의 (1) 내지 (6)으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다. 화학식 9로 표시한 화합물로서는, 예를 들면, 화학식 12의 (1) 내지 (8)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다. 화학식 10으로 표시한 화합물로서는, 예를 들면, 화학식 13으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 화학식 8 내지 화학식 10으로 표시한 구조를 갖는 화합물이라면, 화학식 11 내지 화학식 13으로 표시한 화합물로 한정되지 않는 것은 말할 필요도 없다.

[0156] [화학식 11]



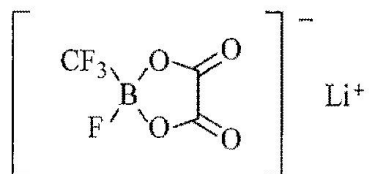
[0157]

[0158] [화학식 12]



[0159]

[0160] [화학식 13]



[0161]

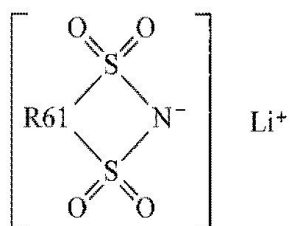
[0162] 또한, 전해질염은, 화학식 14 내지 화학식 16으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군중의 적어도 1종을 함유하고 있어도 좋다. 상기한 6불화인산 리튬 등과 함께 사용된 경우에, 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 또한, 화학식 14중의 m 및 n은, 동일하여도 좋고, 달라도 좋다. 이것은, 화학식 16중의 p, q 및 r에 대해서도 마찬가지이다.

[0163] [화학식 14]

[0164] $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$

[0165] (m 및 n은 1 이상의 정수이다)

[0166] [화학식 15]



[0167]

[0168] (R61은 탄소수 2 이상 4 이하의 직쇄상(直鎖狀) 또는 분기상(分岐狀)의 퍼플루오로알킬렌기이다)

[0169] [화학식 16]

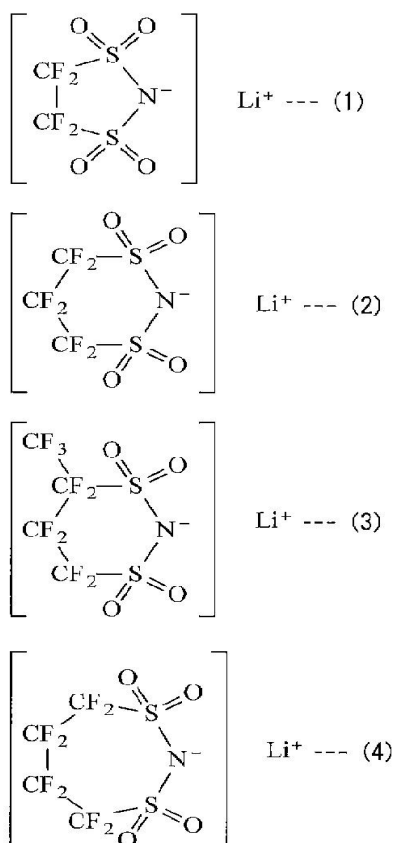
[0170] $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$

[0171] (p, q 및 r은 1 이상의 정수이다)

[0172] 화학식 14로 표시한 쇄상의 화합물로서는, 예를 들면, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드리튬($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), 비스(펜타플루오로에탄술포닐)이미드리튬($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$), (트리플루오로메탄술포닐)(펜타플루오로에탄술포닐)이미드리튬($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$), (트리플루오로메탄술포닐)(헵타플루오로프로판술포닐)이미드리튬($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$), 또는 (트리플루오로메탄술포닐)(나노플루오로부탄술포닐)이미드리튬($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$) 등을 들 수 있다. 이들은 단독이라도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다.

[0173] 화학식 15로 표시한 환상의 화합물로서는, 예를 들면, 화학식 17로 표시되는 일련의 화합물을 들 수 있다. 즉, 화학식 17로 표시한 (1)의 1,2-퍼플루오로에탄디술포닐이미드리튬, (2)의 1,3-퍼플루오로프로판디술포닐이미드리튬, (3)의 1,3-퍼플루오로부탄디술포닐이미드리튬, (4)의 1,4-퍼플루오로부탄디술포닐이미드리튬 등이다. 이들은 단독이라도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다. 그 중에서도, 1,2-퍼플루오로에탄디술포닐이미드리튬이 바람직하다. 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

[0174] [화학식 17]



[0175]

[0176] 화학식 16으로 표시한 쇄상의 화합물로서는, 예를 들면, 리튬트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$) 등을 들 수 있다.

[0177] 전해질염의 함유량은, 용매에 대해 0.3mol/kg 이상 3.0mol/kg 이하인 것이 바람직하다. 이 범위 외에서는, 이온 전도성이 극단적으로 저하될 가능성이 있기 때문이다.

[0178] 이 2차전지는, 예를 들면, 이하의 순서에 의해 제조된다.

- [0179] 우선, 정극(21)을 제작한다. 최초에, 정극 활물질과, 정극 결합제와, 정극 도전제를 혼합하여 정극 합제로 한 후, 유기 용제에 분산시켜서 페이스트상의 정극 합제 슬러리로 한다. 계속해서, 도커 블레이드 또는 바 코터 등을 이용하여 정극 집전체(21A)의 양면에 정극 합제 슬러리를 균일하게 도포하여 건조시킨다. 최후로, 필요에 따라 가열하면서, 롤 프레스기 등을 이용하여 도막을 압축 성형하고 정극 활물질층(21B)을 형성한다. 이 경우에는, 압축 성형을 복수회에 걸쳐서 반복하여도 좋다.
- [0180] 다음에, 상기한 부극의 제작 순서와 같은 순서에 의해, 부극 집전체(22A)의 양면에 부극 활물질층(22B)을 형성하여 부극(22)을 제작한다.
- [0181] 다음에, 정극(21) 및 부극(22)을 이용하여 전지 소자(20)를 제작한다. 최초에, 정극 집전체(21A)에 정극 리드(24)를 용접 등을 하여 부착함과 함께, 부극 집전체(22A)에 부극 리드(25)를 용접 등을 하여 부착한다. 계속해서, 세퍼레이터(23)를 통하여 정극(21)과 부극(22)을 적층시킨 후, 긴변방향으로 권회시킨다. 최후로, 편평한 형상이 되도록 권회체를 성형한다.
- [0182] 2차전지의 조립은, 이하와 같이 하여 행한다. 최초에, 전지 캔(11)의 내부에 전지 소자(20)를 수납한 후, 그 전지 소자(20)상에 절연판(12)을 배치한다. 계속해서, 정극 리드(24)를 정극 핀(15)에 용접 등을 하여 접속시킴과 함께, 부극 리드(25)를 전지 캔(11)에 용접 등을 하여 접속시킨 후, 레이저 용접 등에 의해 전지 캔(11)의 개방 단부에 전지 덮개(13)를 고정한다. 최후로, 주입구멍(19)으로부터 전지 캔(11)의 내부에 전해액을 주입하여 세퍼레이터(23)에 함침시킨 후, 그 주입구멍(19)을 밀봉 부재(19A)로 막는다. 이로써, 도 4 및 도 5에 도시한 2차전지가 완성된다.
- [0183] 이 2차전지에서는, 충전을 행하면, 예를 들면, 정극(21)으로부터 리튬이온이 방출되고, 세퍼레이터(23)에 함침된 전해액을 통하여 부극(22)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들면, 부극(22)으로부터 리튬이온이 방출되고, 세퍼레이터(23)에 함침된 전해액을 통하여 정극(21)에 흡장된다.
- [0184] 이 각형의 2차전지에 의하면, 부극(22)이 상기한 부극과 같은 구성을 갖고 있기 때문에, 충방전시에 있어서 부극 활물질층(22B)의 탈락이 억제됨과 함께 그 두께의 증가가 억제된다. 이 경우에는, 부극(22)에서의 전해액의 함침성도 향상한다. 따라서 사이클 특성 및 팽창 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0185] 특히, 부극 이용률이 20% 이상 80% 이하이면, 우수한 사이클 특성, 팽창 특성 및 초회 충방전 특성을 얻을 수 있다.
- [0186] 또한, 전해액의 용매가, 화학식 1로 표시한 할로젠을 갖는 쇠상 탄산 에스테르 및 화학식 2로 표시한 할로젠을 갖는 환상 탄산 에스테르중의 적어도 1종이나, 화학식 5 내지 화학식 7로 표시한 불포화 결합을 갖는 환상 탄산 에스테르중의 적어도 1종이나, 술포나, 산무수물을 함유하고 있으면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0187] 또한, 전해질염의 전해질염이, 6불화인산 리튬, 4불화붕산 리튬, 과염소산 리튬 및 6불화비산 리튬으로 이루어지는 군중의 적어도 1종이나, 화학식 8 내지 화학식 10으로 표시한 화합물로 이루어지는 군중의 적어도 1종이나, 화학식 14 내지 화학식 16으로 표시한 화합물로 이루어지는 군중의 적어도 1종을 함유하고 있으면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0188] 또한, 전지 캔(11)이 굳은 금속제이면, 연한 필름제인 경우와 비교하여, 부극 활물질층(22B)이 팽창 및 수축한 때에 부극(22)이 파손되기 어려워진다. 따라서 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 이 경우에는, 전지 캔(11)이 알루미늄보다도 굳은 철제이면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0189] 이 2차전지에 관한 상기 이외의 효과는, 상기한 부극과 마찬가지로이다.
- [0190] (제 2의 2차전지)
- [0191] 도 6 및 도 7은 제 2의 2차전지의 단면 구성을 도시하고 있고, 도 7에서는 도 6에 도시한 권회 전극체(40)의 일부를 확대하여 도시하고 있다.
- [0192] 제 2의 2차전지는, 예를 들면, 상기한 제 1의 2차전지와 마찬가지로, 리튬이온 2차전지이다. 이 2차전지는, 주로, 거의 중공 원통형상의 전지 캔(31)의 내부에, 세퍼레이터(43)를 통하여 정극(41)과 부극(42)이 적층 및 권회된 권회 전극체(40)와, 한 쌍의 절연판(32, 33)이 수납된 것이다. 이 전지 캔(31)을 포함하는 전지 구조는, 이른바 원통형이라고 불리고 있다.
- [0193] 전지 캔(31)은, 예를 들면, 상기한 제 1의 2차전지에서 전지 캔(11)과 같은 금속 재료에 의해 구성되어 있고, 그 일단부 및 타단부는 각각 폐쇄 및 개방되어 있다. 한 쌍의 절연판(32, 33)은, 권회 전극체(40)를 상하에서

끼고, 그 권회 주변(周面)에 대해 수직으로 연재되도록 배치되어 있다.

[0194] 전지 캔(31)의 개방단부에는, 전지 덮개(34)와, 그 내측에 마련된 안전밸브 기구(35) 및 열감저항 소자(Positive Temperature Coefficient : PTC 소자)(36)가, 개스킷(37)을 통하여 코킹됨에 의해 부착되어 있다. 이로써, 전지 캔(31)의 내부는 밀폐되어 있다. 전지 덮개(34)는, 예를 들면, 전지 캔(31)과 같은 금속 재료에 의해 구성되어 있다. 안전밸브 기구(35)는, 열감저항 소자(36)를 통하여 전지 덮개(34)와 전기적으로 접속되어 있다. 이 안전밸브 기구(35)에서는, 내부 단락, 또는 외부로부터의 가열 등에 기인하여 내압이 일정 이상이 된 경우에, 디스크판(35A)이 반전하여 전지 덮개(34)와 권회 전극체(40) 사이의 전기적 접속을 절단하도록 되어 있다. 열감저항 소자(36)는, 온도의 상승에 따라 저항이 증대함에 의해 전류를 제한하고, 대전류에 기인하는 이상한 발열을 방지하는 것이다. 개스킷(37)은, 예를 들면, 절연 재료에 의해 구성되어 있고, 그 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.

[0195] 권회 전극체(40)의 중심에는, 센터 핀(44)이 삽입되어 있어도 좋다. 이 권회 전극체(40)에서는, 알루미늄 등의 금속 재료에 의해 구성된 정극 리드(45)가 정극(41)에 접속되어 있음과 함께, 니켈 등의 금속 재료에 의해 구성된 부극 리드(46)가 부극(42)에 접속되어 있다. 정극 리드(45)는, 안전밸브 기구(35)에 용접 등이 되어 전지 덮개(34)와 전기적으로 접속되어 있고, 부극 리드(46)는, 전지 캔(31)에 용접 등 되어 전기적으로 접속되어 있다.

[0196] 정극(41)은, 예를 들면, 한 쌍의 면을 갖는 정극 집전체(41A)의 양면에 정극 활물질층(41B)이 마련된 것이다. 부극(42)은, 상기한 부극과 같은 구성을 갖고 있고, 예를 들면, 한 쌍의 면을 갖는 부극 집전체(42A)의 양면에 부극 활물질층(42B)이 마련된 것이다. 정극 집전체(41A), 정극 활물질층(41B), 부극 집전체(42A), 부극 활물질층(42B) 및 세퍼레이터(43)의 구성, 및 전해액의 조성은, 각각 상기한 제 1의 2차전지에서의 정극 집전체(21A), 정극 활물질층(21B), 부극 집전체(22A), 부극 활물질층(22B) 및 세퍼레이터(23)의 구성, 및 전해액의 조성과 마찬가지로이다.

[0197] 이 2차전지는, 예를 들면, 이하의 순서에 의해 제조된다.

[0198] 우선, 예를 들면, 상기한 제 1의 2차전지에서의 정극(21) 및 부극(22)의 제작 순서와 같은 순서에 의해, 정극 집전체(41A)의 양면에 정극 활물질층(41B)을 형성하여 정극(41)을 제작함과 함께, 부극 집전체(42A)의 양면에 부극 활물질층(42B)을 형성하여 부극(42)을 제작한다. 계속해서, 정극(41)에 정극 리드(45)를 용접 등을 하여 부착함과 함께, 부극(42)에 부극 리드(46)를 용접 등을 하여 부착한다. 계속해서, 세퍼레이터(34)를 통하여 정극(41)과 부극(42)을 적층 및 권회하여 권회 전극체(40)를 제작한 후, 그 권회 중심에 센터 핀(44)을 삽입한다. 계속해서, 한 쌍의 절연판(32, 33)으로 끼우면서 권회 전극체(40)를 전지 캔(31)의 내부에 수납함과 함께, 정극 리드(45)의 선단부를 안전밸브 기구(35)에 용접하고, 부극 리드(46)의 선단부를 전지 캔(31)에 용접한다. 계속해서, 전지 캔(31)의 내부에 전해액을 주입하여 세퍼레이터(43)에 함침시킨다. 최후로, 전지 캔(31)의 개구단부에 전지 덮개(34), 안전밸브 기구(35) 및 열감저항 소자(36)를 개스킷(37)을 통하여 코킹하여 고정한다. 이로써, 도 6 및 도 7에 표시한 2차전지가 완성된다.

[0199] 이 2차전지에서는, 충전을 행하면, 예를 들면, 정극(41)으로부터 리튬이온이 방출되고, 전해액을 통하여 부극(42)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들면, 부극(42)으로부터 리튬이온이 방출되고, 전해액을 통하여 정극(41)에 흡장된다.

[0200] 이 원통형의 2차전지에 의하면, 부극(42)이 상기한 부극과 같은 구성을 갖고 있기 때문에, 사이클 특성 및 팽창 특성을 향상시킬 수 있다. 이 2차전지에 관한 상기 이외의 효과는, 제 1의 2차전지와 마찬가지로이다.

[0201] (제 3의 2차전지)

[0202] 도 8은 제 3의 2차전지의 분해 사시 구성을 도시하고 있고, 도 9는 도 8에 도시한 IX-IX선에 따른 단면을 확대하여 도시하고 있다.

[0203] 제 3의 2차전지는, 예를 들면, 상기한 제 1의 2차전지와 마찬가지로, 리튬이온 2차전지이다. 이 2차전지는, 주로, 필름형상의 외장 부재(60)의 내부에, 정극 리드(51) 및 부극 리드(52)가 부착된 권회 전극체(50)가 수납된 것이다. 이 외장 부재(60)를 포함하는 전지 구조는, 이른바 래미네이트 필름형이라고 불리고 있다.

[0204] 정극 리드(51) 및 부극 리드(52)는, 예를 들면, 외장 부재(60)의 내부로부터 외부로 향하여 동일 방향으로 도출되어 있다. 정극 리드(51)는, 예를 들면, 알루미늄 등의 금속 재료에 의해 구성되어 있고, 부극 리드(52)는, 예를 들면, 구리, 니켈 또는 스테인리스 등의 금속 재료에 의해 구성되어 있다. 이들의 금속 재료는, 예를 들면, 박판형상 또는 망목형상으로 되어 있다.

- [0205] 외장 부재(60)는, 예를 들면, 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리에틸렌 필름이 이 순서로 서로 부착된 알루미늄 래미네이트 필름에 의해 구성되어 있다. 이 외장 부재(60)는, 예를 들면, 폴리에틸렌 필름이 권회 전극체(50)와 대향하도록, 2장의 직사각형 형의 알루미늄 래미네이트 필름의 외연부끼리가 융착 또는 접착제에 의해 서로 접착된 구조를 갖고 있다.
- [0206] 외장 부재(60)와 정극 리드(51) 및 부극 리드(52) 사이에는, 외기의 침입을 방지하기 위해 밀착 필름(61)이 삽입되어 있다. 이 밀착 필름(61)은, 정극 리드(51) 및 부극 리드(52)에 대해 밀착성을 갖는 재료에 의해 구성되어 있다. 이와 같은 재료로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 또는 변성 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 들 수 있다.
- [0207] 또한, 외장 부재(60)는, 상기한 알루미늄 래미네이트 필름에 대신하여, 다른 적층 구조를 갖는 래미네이트 필름에 의해 구성되어 있어도 좋고, 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 또는 금속 필름에 의해 구성되어 있어도 좋다.
- [0208] 권회 전극체(50)는, 세퍼레이터(55) 및 전해질(56)을 통하여 정극(53)과 부극(54)이 적층 및 권회된 것이고, 그 최외주부는, 보호 테이프(57)에 의해 보호되어 있다.
- [0209] 정극(53)은, 예를 들면, 한 쌍의 면을 갖는 정극 집전체(53A)의 양면에 정극 활물질층(53B)이 마련된 것이다. 부극(54)은, 상기한 부극과 같은 구성을 갖고 있고, 예를 들면, 한 쌍의 면을 갖는 부극 집전체(54A)의 양면에 부극 활물질층(54B)이 마련된 것이다. 정극 집전체(53A), 정극 활물질층(53B), 부극 집전체(54A), 부극 활물질층(54B) 및 세퍼레이터(55)의 구성은, 각각 상기한 제 1의 2차전지에서의 정극 집전체(21A), 정극 활물질층(21B), 부극 집전체(22A), 부극 활물질층(22B) 및 세퍼레이터(23)의 구성과 마찬가지로이다.
- [0210] 전해질(56)은, 전해액과, 그것을 지지하는 고분자 화합물을 포함하고 있고, 이온바 겔상의 전해질이다. 겔 전해질은, 높은 이온 전도율(예를 들면, 실온에서 1mS/cm 이상)을 얻을 수 있음과 함께 누액이 방지되기 때문에 바람직하다.
- [0211] 고분자 화합물로서는, 예를 들면, 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화 비닐리덴, 폴리불화 비닐리덴과 폴리헥사플루오로피렌과의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리포스파젠, 폴리실록산, 폴리아세트산 비닐, 폴리비닐알코올, 폴리메타크릴산 메틸, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 폴리스티렌, 또는 폴리카보네이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독이라도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다. 그 중에서도, 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화 비닐리덴, 폴리헥사플루오로프로필렌 또는 폴리에틸렌옥사이드가 바람직하다. 전기화학적으로 안정하기 때문이다.
- [0212] 전해액의 조성은, 제 1의 2차전지에서 전해액의 조성과 마찬가지로이다. 단, 겔상의 전해질인 전해질(56)에 있어서, 전해액의 용매란, 액상의 용매뿐만 아니라, 전해질염을 해리시키는 것이 가능한 이온 전도성을 갖는 것까지 포함하는 넓은 개념이다. 따라서 이온 전도성을 갖는 고분자 화합물을 사용하는 경우에는, 그 고분자 화합물도 용매에 포함된다.
- [0213] 또한, 전해액을 고분자 화합물에 지지시킨 겔상의 전해질(56)에 대신하여, 전해액을 그대로 사용하여도 좋다. 이 경우에는, 전해액이 세퍼레이터(55)에 함침된다.
- [0214] 이 겔상의 전해질(56)을 구비한 2차전지는, 예를 들면, 이하의 3종류의 순서에 의해 제조된다.
- [0215] 제 1의 제조 방법에서는, 최초에, 예를 들면, 상기한 제 1의 2차전지에서의 정극(21) 및 부극(22)의 제작 순서와 같은 순서에 의해, 정극 집전체(53A)의 양면에 정극 활물질층(53B)을 형성하여 정극(53)을 제작함과 함께, 부극 집전체(54A)의 양면에 부극 활물질층(54B)을 형성하여 부극(54)을 제작한다. 계속해서, 전해액과, 고분자 화합물과, 용제를 포함하는 전구(前驅) 용액을 조제하여 정극(53) 및 부극(54)에 도포한 후, 용제를 휘발시켜서 겔상의 전해질(56)을 형성한다. 계속해서, 정극 집전체(53A)에 정극 리드(51)를 부착함과 함께, 부극 집전체(54A)에 부극 리드(52)를 부착한다. 계속해서, 전해질(56)이 형성된 정극(53)과 부극(54)을 세퍼레이터(55)를 통하여 적층 및 권회한 후, 그 최외주부에 보호 테이프(57)를 접착시켜서 권회 전극체(50)를 제작한다. 최후로, 예를 들면, 2장의 필름형상의 외장 부재(60)의 사이에 권회 전극체(50)를 끼워 넣은 후, 그 외장 부재(60)의 외연부끼리를 열융착 등으로 접착시켜서 권회 전극체(50)를 봉입(封入)한다. 이 때, 정극 리드(51) 및 부극 리드(52)와 외장 부재(60) 사이에, 밀착 필름(61)을 삽입한다. 이로써, 도 8 및 도 9에 도시한 2차전지가 완성된다.
- [0216] 제 2의 제조 방법에서는, 최초에, 정극(53)에 정극 리드(51)를 부착함과 함께, 부극(54)에 부극 리드(52)를 부착한다. 계속해서, 세퍼레이터(55)를 통하여 정극(53)과 부극(54)을 적층하여 권회시킨 후, 그 최외주부에 보호

테이프(57)를 접착시켜서, 권회 전극체(50)의 전구체인 권회체를 제작한다. 계속해서, 2장의 필름형상의 외장 부재(60)의 사이에 권회체를 끼워 넣은 후, 1번의 외주연부를 제외한 나머지 외주연부를 열융착 등으로 접착시켜서, 주머니 모양의 외장 부재(60)의 내부에 권회체를 수납한다. 계속해서, 전해액과, 고분자 화합물의 원료인 모노머와, 중합 개시제와, 필요에 따라 중합 금지제 등의 다른 재료를 포함하는 전해질용 조성물을 조제하여 주머니 모양의 외장 부재(60)의 내부에 주입한 후, 외장 부재(60)의 개구부를 열융착 등으로 밀봉한다. 최후로, 모노머를 열중합시켜서 고분자 화합물로 함에 의해, 겔상의 전해질(56)을 형성한다. 이로써, 2차전지가 완성된다.

[0217] 제 3의 제조 방법에서는, 최초에, 고분자 화합물이 양면에 도포된 세퍼레이터(55)를 이용하는 것을 제외하고, 상기한 제 2의 제조 방법과 마찬가지로, 권회체를 형성하고 주머니 모양의 외장 부재(60)의 내부에 수납한다. 이 세퍼레이터(55)에 도포한 고분자 화합물로서는, 예를 들면, 불화 비닐리텐을 성분으로 하는 중합체, 즉 단독 중합체, 공중합체 또는 다원(多元) 공중합체 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 폴리불화 비닐리텐이나, 불화 비닐리텐 및 헥사플루오로프로필렌을 성분으로 하는 2원계 공중합체나, 불화 비닐리텐, 헥사플루오로프로필렌 및 클로로트리플루오로에틸렌을 성분으로 하는 3원계 공중합체 등이다. 또한, 고분자 화합물은, 상기한 불화 비닐리텐을 성분으로 하는 중합체와 함께, 다른 1종 또는 2종 이상의 고분자 화합물을 포함하고 있어도 좋다. 계속해서, 전해액을 조제하여 외장 부재(40)의 내부에 주입한 후, 그 외장 부재(60)의 개구부를 열융착 등으로 밀봉한다. 최후로, 외장 부재(60)에 가중(加重)을 걸면서 가열하고, 고분자 화합물을 이용하여 세퍼레이터(55)를 정극(53) 및 부극(54)에 밀착시킨다. 이로써, 전해액이 고분자 화합물에 함침하고, 그 고분자 화합물이 겔화하여 전해질(56)이 형성되기 때문에, 2차전지가 완성된다.

[0218] 이 제 3의 제조 방법에서는, 제 1의 제조 방법과 비교하여, 2차전지의 팽창이 억제된다. 또한, 제 3의 제조 방법에서는, 제 2의 제조 방법과 비교하여, 고분자 화합물의 원료인 모노머나 용매 등이 전해질(56)중에 거의 남지 않고, 게다가 고분자 화합물의 형성 공정이 양호하게 제어되기 때문에, 정극(53), 부극(54) 및 세퍼레이터(55)와 전해질(56) 사이에서 충분한 밀착성을 얻을 수 있다.

[0219] 이 래미네이트 필름형의 2차전지에 의하면, 부극(54)이 상기한 부극과 같은 구성을 갖고 있기 때문에, 사이클 특성 및 팽창 특성을 향상시킬 수 있다. 이 2차전지에 관한 상기 이외의 효과는, 제 1의 2차전지와 마찬가지로이다.

[0220] [실시에]

[0221] 본 발명의 실시예에 관해 상세히 설명한다.

[0222] (실시에 1-1)

[0223] 이하의 순서에 의해, 도 8 및 도 9에 도시한 래미네이트 필름형의 2차전지를 제조하였다. 이 때, 부극(54)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의거하여 표시되는 리튬이온 2차전지가 되도록 하였다.

[0224] 우선, 정극(53)을 제작하였다. 최초에, 탄산 리튬(Li_2CO_3)과 탄산 코발트(CoCO_3)를 0.5 : 1의 몰비로 혼합한 후, 공기중에서 900℃로 5시간 소성함에 의해, 리튬 코발트 복합산화물(LiCoO_2)을 얻었다. 계속해서, 정극 활물질로서 리튬 코발트 복합산화물 91질량부와, 정극 도전제로서 그래파이트 6질량부와, 정극 결합제로서 폴리불화 비닐리텐 3질량부를 혼합하여 정극 합제로 한 후, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시킴에 의해, 페이스트상의 정극 합제 슬러리로 하였다. 최후로, 띠 모양의 알루미늄박(두께=12 μm)으로 이루어지는 정극 집전체(53A)의 양면에 정극 합제 슬러리를 균일하게 도포하여 건조시킨 후, 롤 프레스기로 압축 성형함에 의해, 정극 활물질층(53B)을 형성하였다.

[0225] 다음에, 부극(54)을 제작하였다. 우선, 조면화된 전해동박으로 이루어지는 부극 집전체(54A)(두께=15 μm , 10점평 균조도(R_z)=3 μm)를 준비하였다. 계속해서, 부극 활물질로서 규소 분말(메디언 지름=5 μm)과, 부극 결합제의 전구체인 폴리아미산 용액을 80 : 20의 건조 중량비로 혼합한 후, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜서 페이스트상으로 하고, 소정의 점도를 갖는 부극 합제 슬러리로 하였다. 계속해서, 코팅 장치를 이용하여 부극 집전체(54A)의 양면에 부극 합제 슬러리를 균일하게 도포하여 건조시킨 후, 필요에 따라 롤 프레스기를 이용하여 도막을 압축 성형하였다. 최후로, 진공 분위기중에서 400℃×1시간의 조건으로 도막을 열처리하였다. 이로써, 부극 결합제로서 폴리이미드(PI)가 생성됨과 함께, 그 폴리이미드의 일부가 탄화하여, 부극 활물질층(54B)이 형성되었다. 이 부극 활물질층(54B)을 형성하는 경우에는, 부극(54)에 관해 수은의 침입량의 변화율의 분포를 측정할 경우에 하나의 피크만이 존재하도록 하고, 그 피크의 구멍지름을 30nm로 하였다. 또한, 공극률을 20%로 하였다. 또한, 상기

한 수은의 침입량의 변화율을 측정하기 위해서는, Micromeritics사제의 수은 포로시미터(오토포어 9500시리즈)를 이용하여, 25mm×350mm의 사이즈로 컷한 부극(54)에 관해 측정하였다.

[0226] 다음에, 용매로서 탄산 에틸렌(EC)과 탄산 디에틸(DEC)을 혼합한 후, 전해질염으로서 6불화인산 리튬(LiPF₆)을 용해시켜서, 전해액을 조제하였다. 이 때, 용매의 조성(EC : DEC)을 중량비로 50 : 50으로 하고, 전해질염의 함유량을 용매에 대해 1mol/kg로 하였다.

[0227] 최후로, 정극(53) 및 부극(54)과 함께 전해액을 이용하여 2차전지를 조립하였다. 최초에, 정극 집전체(53A)의 일단에 알루미늄제의 정극 리드(51)를 용접함과 함께, 부극 집전체(54A)의 일단에 니켈제의 부극 리드(52)를 용접하였다. 계속해서, 정극(53)과, 다공성 폴리프로필렌을 주성분으로 하는 필름에 의해 다공성 폴리에틸렌을 주성분으로 하는 필름이 낀 3층 구조의 세퍼레이터(55)(두께=23μm)와, 부극(54)과, 상기한 세퍼레이터(55)를 이 순서로 적층하고 나서 긴변방향으로 권회시킨 후, 점착 테이프를 이루어지는 보호 테이프(57)로 감는 끝 부분을 고정하고, 권회 전극체(50)의 전구체인 권회체를 형성하였다. 계속해서, 외측부터, 나일론 필름(두께=30μm)과, 알루미늄박(두께=40μm)과, 무연신 폴리프로필렌 필름(두께=30μm)이 적층된 3층 구조의 래미네이트 필름(총 두께=100μm)으로 이루어지는 외장 부재(60)의 사이에 권회체를 끼워 넣은 후, 1변을 제외한 외연부끼리를 열융착하여, 주머니 모양의 외장 부재(60)의 내부에 권회체를 수납하였다. 계속해서, 외장 부재(60)의 개구부로부터 전해액을 주입하여 세퍼레이터(55)에 함침시켜서 권회 전극체(50)를 제작하였다. 최후로, 진공 분위기중에서 외장 부재(60)의 개구부를 열융착하여 밀봉함에 의해, 래미네이트 필름형의 2차전지가 완성되었다.

[0228] 이 2차전지에 관해서는, 정극 활물질층(53B)의 두께를 조절하고, 만충전시에 있어서 부극(54)에 리튬 금속이 석출하지 않도록 하였다. 또한, 정극(53)의 용량과 부극(54)의 용량과의 비율을 조정하여, 부극 이용률을 50%로 하였다.

[0229] (실시에 1-2 내지 1-11)

[0230] 피크의 구멍지름을 50μm(실시에 1-2), 100μm(실시에 1-3), 200μm(실시에 1-4), 500μm(실시에 1-5), 700μm(실시에 1-6), 1000μm(실시에 1-7), 2000μm(실시에 1-8), 5000μm(실시에 1-9), 7000μm(실시에 1-10), 또는 10000μm(실시에 1-11)로 변경한 것을 제외하고, 실시에 1-1과 같은 순서를 경유하였다. 이 때, 부극 활물질층(54B)중에서의 부극 결합제의 함유량, 압축 성형시의 프레스 압, 또는 열처리 온도 등의 조건을 조정함에 의해, 피크의 구멍지름을 변화시켰다.

[0231] (비교예 1-1 내지 1-3)

[0232] 피크의 구멍지름을 15μm(비교예 1-1), 25μm(비교예 1-2), 또는 20000μm(비교예 1-3)로 변경한 것을 제외하고, 실시에 1-1과 같은 순서를 경유하였다.

[0233] 이들의 실시에 1-1 내지 1-11 및 비교예 1-1 내지 1-3의 2차전지에 관해 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 바, 표 1 및 도 10에 표시한 결과가 얻어졌다. 또한, 실시에 1-5의 부극(54)에 관해 수은의 침입량의 변화율의 분포를 측정한 결과는, 도 11에 표시한 바와 같다.

[0234] 사이클 특성을 조사할 때에는, 사이클 시험을 행하여 방전용량 유지율을 구하였다. 구체적으로는, 최초에, 전지 상태를 안정화시키기 위해 23℃의 분위기중에서 충방전시킨 후, 재차 충방전시켜서, 2사이클째의 방전용량을 측정하였다. 계속해서, 동 분위기중에서 99사이클 충방전시켜서, 101사이클째의 방전용량을 측정하였다. 최후로, 방전용량 유지율(%)=(101사이클째의 방전용량/2사이클째의 방전용량)×100을 산출하였다. 이 때, 충전 조건으로서는, 3mA/cm²의 정전류 밀도로 전지 전압이 4.2V에 도달할 때까지 충전한 후, 계속해서 4.2V의 정전압으로 전류 밀도가 0.3mA/cm²에 도달할 때까지 충전하였다. 또한, 방전 조건으로서는, 3mA/cm²의 정전류 밀도로 전지 전압이 2.5V에 도달할 때까지 방전하였다.

[0235] 팽창 특성을 조사할 때에는, 상기한 사이클 시험을 행하여 팽창률을 구하였다. 구체적으로는, 최초에, 전지 상태를 안정화시키기 위해 23℃의 분위기중에서 충방전시킨 후, 사이클 시험 전의 두께를 측정하였다. 계속해서, 사이클 시험을 행한 후, 사이클 시험 후의 두께를 측정하였다. 최후로, 팽창률(%)=[(사이클 시험 후의 두께-사이클 시험 전의 두께)/사이클 시험 전의 두께]×100을 산출하였다.

[0236] 또한, 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 때의 순서 및 조건은, 이후의 일련의 실시에 및 비교예에 관한 동 특성의 평가에 대해서도 마찬가지이다.

[0237] [표 1]

[0238] 부극 활물질 : 규소

[0239] 10점평균조도(Rz)=3 μ m, 부극 이용률=50%

	부극활물질층				방전 용량 유지율 (%)	팽창율 (%)	
	부극활물질		부극결착제				피크의 구멍지름 (nm)
	메디언 지름 (μm)	공극율 (%)	종류	열처리 온도 (deg C)			
실시예 1-1	5	20	PI	400	30	72	9
실시예 1-2					50	75	6
실시예 1-3					100	80	2.2
실시예 1-4					200	82	1.6
실시예 1-5					500	84	1.3
실시예 1-6					700	85	1.2
실시예 1-7					1000	85	1.2
실시예 1-8					2000	84	1.2
실시예 1-9					5000	83	1.1
실시예 1-10					7000	82	1.1
실시예 1-11					10000	80	1.1
비교예 1-1	5	20	PI	400	15	35	20
비교예 1-2					25	55	14
비교예 1-3					20000	57	1

[0240]

[0241]

표 1 및 도 10에 표시한 바와 같이, 수은의 침입량의 변화율이 1개의 피크만을 나타내도록 분포하는 경우에는, 피크의 구멍지름이 30nm 이상 10000nm 이하인 실시예 1-1 내지 1-11에서, 피크의 구멍지름이 30nm 미만 또는 10000nm 초과인 비교예 1-1 내지 1-3과 비교하여, 70% 이상의 높은 방전용량 유지율이 얻어졌음과 함께, 10% 미만의 작은 팽창률이 얻어졌다. 이 결과는, 수은의 침입량의 변화율이 30nm 이상 10000nm 이하의 구멍지름에 피크를 나타내도록 분포하면, 부극 활물질층(43B)의 내부에 예비 스페이스를 확보하기 위해 필요 충분한 수 및 구멍지름의 세공을 얻을 수 있는 것을 나타내고 있다. 이로써, 충방전시에 있어서, 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축이 억제됨과 함께, 그에 수반하는 내부 응력이 완화되기 때문에, 팽창률이 증가한 것을 억제하면서, 방전용량 유지율이 증가한다.

[0242]

특히, 실시예 1-1 내지 1-11에서는, 피크의 구멍지름이 100nm 이상이면, 팽창률이 현저하게 작아졌다. 이 경우에는, 피크의 구멍지름이 5000nm 이하이면, 팽창률을 최저로 하면서, 높은 방전용량 유지율이 얻어졌다.

[0243]

이들로부터, 본 발명의 2차전지에서는, 부극 활물질(규소) 및 부극 결착제(폴리이미드)를 포함하는 부극 활물질층(54B)이 복수의 세공을 가지며, 수은압입법에 의해 측정되는 복수의 세공에의 수은의 침입량의 변화율이 하나의 피크만을 나타내도록 분포하는 경우에, 30nm 이상 10000nm 이하의 구멍지름에 피크를 나타냄에 의해, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 100nm 이상 5000nm 이하의 구멍지름에 피크를 나타내도록 하면, 양 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.

[0244]

(실시예 2-1 내지 2-16)

[0245]

수은의 침입량의 변화율이 2개의 피크를 나타내도록 함과 함께, 그 2개의 피크의 구멍지름을 조정한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 경유하였다. 구체적으로는, 2개의 피크의 구멍지름을 15nm 및 700nm(실시예 2-1), 25nm 및 1000nm(실시예 2-2), 100nm 및 500nm(실시예 2-3), 200nm 및 500nm(실시예 2-4), 100nm 및 700nm(실시예 2-5), 200nm 및 700nm(실시예 2-6), 100nm 및 1000nm(실시예 2-7), 150nm 및 1300nm(실시예 2-8), 500nm 및 1000nm(실시예 2-9), 700nm 및 6000nm(실시예 2-10), 900nm 및 1500nm(실시예 2-11), 1000nm 및 5000nm(실시예 2-12), 15nm 및 700nm(실시예 2-13), 100nm 및 500nm(실시예 2-14), 200nm 및 700nm(실시예 2-15), 또는 700nm 및 6000nm(실시예 2-16)로 하였다. 이 때, 부극 활물질층(54B)중에서의 부극 결착제의 함유량, 압축 성형시의 프레스 압, 또는 열처리 온도 등의 조건을 조정함에 의해, 피크의 수 및 구멍지름을 변화시켰다.

[0246]

(비교예 2-1, 2-2)

[0247]

2개의 피크의 구멍지름을 15nm 및 25nm(비교예 2-1), 또는 20000nm 및 30000nm(비교예 2-2)로 한 것을 제외하고, 실시예 2-1 내지 2-16과 같은 순서를 경유하였다.

[0248]

이들의 실시예 2-1 내지 2-16 및 비교예 2-1, 2-2의 2차전지에 관해 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 바, 표

2에 표시한 결과가 얻어졌다. 또한, 실시예 2-7, 2-10, 2-11의 부극(54)에 관해 수은의 침입량의 변화율의 분포를 측정한 결과는, 각각 도 12 내지 도 14에 표시한 바와 같다.

[0249] [표 2]

[0250] 부극 활물질 : 규소

[0251] 10점평균조도(Rz)=3 μ m, 부극 이용률=50%

	부극활물질층						방전 용량 유지율 (%)	팽창율 (%)
	부극활물질		부극결착제		피크의 구멍지름 (nm)			
	메디언 지름 (μm)	공극율 (%)	종류	열처리 온도 (deg C)	최대	그외		
실시에 2-1	5	20	PI	400	700	15	82	1.8
실시에 2-2					1000	25	83	1.5
실시에 2-3					500	100	83	1.5
실시에 2-4					500	200	84	1.4
실시에 2-5					700	100	83	1.35
실시에 2-6					700	200	84	1.3
실시에 2-7					1000	100	84	1.3
실시에 2-8					1300	150	83	1.2
실시에 2-9					1000	500	82	1.2
실시에 2-10					700	6000	82	1.2
실시에 2-11					900	1500	83	1.2
실시에 2-12					1000	5000	82	1.1
실시에 2-13					15	700	70	3.5
실시에 2-14					100	500	72	3.6
실시에 2-15					200	700	71	2.9
실시에 2-16					6000	700	73	2.8
비교예 2-1	5	20	PI	400	25	15	31	19.5
비교예 2-2					20000	30000	54	1

[0252]

[0253] 표 2에 표시한 바와 같이, 수은의 침입량의 변화율이 2개의 피크를 나타내는 경우에도, 표 1과 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 2개의 피크 중, 하나 또는 2개의 피크의 구멍지름이 30nm 이상 10000nm 이하인 실시예 2-1 내지 2-16에서는, 2개의 피크의 구멍지름이 30nm 미만 또는 10000nm 초과인 비교예 1-1 내지 1-3과 비교하여, 70% 이상의 높은 방전용량 유지율이 얻어짐과 함께, 10% 미만의 작은 팽창률이 얻어졌다.

[0254]

특히, 실시예 2-1 내지 2-16에서는, 2개의 피크중, 최대 피크(최대치를 나타내는 피크)의 구멍지름이 100nm 이상 5000nm 이하인 실시예 2-1 내지 2-12에서, 최대 피크의 구멍지름이 100nm 미만 또는 5000nm 초과인 실시예 2-13 내지 2-16과 비교하여, 방전용량 유지율이 높아짐과 함께, 팽창률이 보다 작아졌다.

[0255]

이들로부터, 본 발명의 2차전지에서는, 부극 활물질(규소) 및 부극 결착제(폴리이미드)를 포함하는 부극 활물질층(54B)이 복수의 세공을 가지며, 수은압입법에 의해 측정되는 복수의 세공에의 수은의 침입량의 변화율이 2개의 피크를 나타내도록 분포하는 경우에도, 30nm 이상 10000nm 이하의 구멍지름에 피크를 나타냄에 의해, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 2개의 피크중, 최대 피크가 100nm 이상 5000nm 이하의 구멍지름에 존재하면, 양 특성이 보다 향상되는 것도 확인되었다.

[0256]

(실시예 3-1 내지 3-3)

[0257]

부극 활물질로서 규소를 대신하여 규소 합금, 구체적으로는 규소 철 합금(실시예 3-1), 규소 티탄 합금(실시예 3-2), 또는 규소 코발트 합금(실시예 3-3)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1-6과 같은 순서를 경유하였다. 이 규소 합금을 형성하는 경우에는, 최초에, 규소 분말에 금속 원소 분말(철, 티탄 또는 코발트)을 가하여 건식 혼합하였다. 이 때, 금속 원소 분말의 첨가량은, 철에 관해 5원자수%, 티탄에 관해 10원자수%, 코발트에 관해 20원자수%로 하였다. 계속해서, 이토제작소제의 유성분말의 반응용기 안에, 상기한 혼합물 10g를 직경 9mm의 강옥(鋼玉) 약 400g과 함께 세트하였다. 계속해서, 반응용기 내를 아르곤 분위기로 치환한 후, 매분 250회전의 회전 속도에 의한 10분간의 운전과 10분간의 중지를 운전시간의 합계가 20시간이 될 때까지 반복하였다. 계속해서, 반응용기를 실온까지 냉각하여 규소 합금을 취출한 후, 280 메시의 체를 통과하여 거친분말(粗粉)을 제거하였다.

[0258]

이들의 실시예 3-1 내지 3-3의 2차전지에 관해 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 바, 표 3에 표시한 결과가

얻어졌다.

[표 3]

부극 활물질 : 규소

10점평균조도(Rz)=3 μ m, 부극 이용률=50%

	부극활물질층						방전용량 유지율 (%)	팽창율 (%)
	부극활물질			부극결착제		피크의 구멍지름 (nm)		
	금속 원소	매디언 지름 (μm)	공극율 (%)	종류	열처리 온도 (deg C)			
실시예 1-6	-	5	20	PI	400	700	85	1.2
실시예 3-1	Fe						87	1.2
실시예 3-2	Ti						86	1.2
실시예 3-3	Co						86.5	1.2
비교예 1-1	-	5	20	PI	400	15	35	20
비교예 1-2						25	55	14
비교예 1-3						20000	57	1

표 3에 표시한 바와 같이, 부극 활물질로서 규소 합금을 사용한 경우에도, 표 1과 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 피크의 구멍지름이 30nm 이상 10000nm 이하인 실시예 3-1 내지 3-3에서는, 실시예 1-6과 마찬가지로, 피크의 구멍지름이 30nm 미만 또는 10000nm 초과인 비교예 1-1 내지 1-3과 비교하여, 80% 이상의 높은 방전용량 유지율이 얻어짐과 함께, 10% 미만의 작은 팽창률이 얻어졌다.

특히, 규소 합금을 사용한 실시예 3-1 내지 3-3에서는, 규소를 사용한 실시예 1-6과 비교하여, 팽창률이 일정하게 유지된 채로, 방전용량 유지율이 높아졌다.

이들로부터, 본 발명의 2차전지에서는, 부극 활물질(규소 합금) 및 부극 결착제(폴리이미드)를 포함하는 부극 활물질층(54B)이 복수의 세공을 갖는 경우에도, 수은압입법에 의해 측정되는 복수의 세공에의 수은의 침입량의 변화율이 30nm 이상 10000nm 이하의 구멍지름에 피크를 나타냄에 의해, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 부극 활물질로서 규소 합금을 사용하면, 사이클 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.

(실시예 4-1 내지 4-11)

부극 활물질층(54B)의 공극률을 2%(실시예 4-1), 3%(실시예 4-2), 4%(실시예 4-3), 5%(실시예 4-4), 8%(실시예 4-5), 10%(실시예 4-6), 30%(실시예 4-7), 50%(실시예 4-8), 70%(실시예 4-9), 75%(실시예 4-10), 또는 80%(실시예 4-11)로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1-6과 같은 순서를 경유하였다. 이 때, 부극 활물질층(54B)중에서의 부극 결착제의 함유량, 압축 성형시의 프레스 압, 또는 열처리 온도 등의 조건을 조정함에 의해, 공극률을 변화시켰다.

이들의 실시예 4-1 내지 4-11의 2차전지에 관해 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 바, 표 4 및 도 15에 표시한 결과가 얻어졌다.

[표 4]

부극 활물질 : 규소

[0271] 10점평균조도(Rz)=3 μ m, 부극 이용률=50%

	부극활물질층				방전용량 유지율 (%)	팽창율 (%)	
	부극활물질		부극결착제				
	메디언 지름 (μm)	공극율 (%)	종류	열처리 온도 (deg C)			
실시예 4-1	5	2	PI	400	700	60	12
실시예 4-2		3				64	10.5
실시예 4-3		4				80	5
실시예 4-4		5				82	3
실시예 4-5		8				83	2.5
실시예 4-6		10				84	1.7
실시예 1-6		20				85	1.2
실시예 4-7		30				84	1.1
실시예 4-8		50				83	1.1
실시예 4-9		70				81	1
실시예 4-10		75				65	0.9
실시예 4-11		80				61	0.9
비교예 1-1	5	20	PI	400	15	35	20
비교예 1-2					25	55	14
비교예 1-3					20000	57	1

[0272]

[0273] 표 4 및 도 15에 도시한 바와 같이, 부극 활물질층(54B)의 공극률을 변화시킨 경우에도, 표 1과 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 피크의 구멍지름이 30nm 이상 10000nm 이하인 실시예 4-1 내지 4-11에서는, 실시예 1-6과 마찬가지로, 피크의 구멍지름이 30nm 미만 또는 10000nm 초과인 비교예 1-1 내지 1-3과 비교하여, 60% 이상의 높은 방전용량 유지율이 얻어짐과 함께, 거의 10% 이하의 작은 팽창률이 얻어졌다.

[0274] 특히, 실시예 4-1 내지 4-11에서는, 공극률이 커짐에 따라, 방전용량 유지율이 증가한 후에 감소함과 함께 팽창률이 감소하는 경향을 나타내었다. 이 경우에는, 공극률이 4% 이상 70% 이하이면, 80% 이상의 높은 방전용량 유지율이 얻어짐과 함께, 10% 미만의 작은 팽창률이 얻어졌다. 또한, 공극률이 20% 이상 30% 이하이면, 방전용량 유지율이 거의 최대가 되고, 팽창률이 거의 최소가 되었다.

[0275] 이들로부터, 본 발명의 2차전지에서는, 부극 활물질층(54B)의 공극률을 변경한 경우에도, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 공극률이 4% 이상 70% 이하, 바람직하게는 20% 이상 30% 이하이면, 양 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.

[0276] (실시예 5-1 내지 5-8)

[0277] 부극 활물질의 메디언 지름을 0.2 μ m(실시예 5-1), 0.3 μ m(실시예 5-2), 0.5 μ m(실시예 5-3), 1 μ m(실시예 5-4), 10 μ m(실시예 5-5), 20 μ m(실시예 5-6), 30 μ m(실시예 5-7), 또는 40 μ m(실시예 5-8)로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1-6과 같은 순서를 경유하였다.

[0278] 이들의 실시예 5-1 내지 5-8의 2차전지에 관해 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 바, 표 5 및 도 16에 표시한 결과가 얻어졌다.

[0279] [표 5]

[0280] 부극 활물질 : 규소

[0281] 10점평균조도(Rz)=3 μ m, 부극 이용률=50%

	부극활물질층					방전용량 유지율 (%)	팽창율 (%)
	부극활물질		부극결착제		피크의 구멍지름 (nm)		
	메디언 지름 (μm)	공극율 (%)	종류	열처리 온도 (deg C)			
실시예 5-1	0.2	20	PI	400	700	76	1.3
실시예 5-2	0.3					78	1.3
실시예 5-3	0.5					81	1.2
실시예 5-4	1					83	1.2
실시예 1-6	5					85	1.2
실시예 5-5	10					85	1.2
실시예 5-6	20					82	1.2
실시예 5-7	30					79	1.3
실시예 5-8	40					77	1.4
비교예 1-1	5	20	PI	400	15	35	20
비교예 1-2					25	55	14
비교예 1-3					20000	57	1

[0282]

[0283] 표 5 및 도 16에 도시한 바와 같이, 부극 활물질의 메디언 지름을 변화시킨 경우에도, 표 1과 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 피크의 구멍지름이 30nm 이상 10000nm 이하인 실시예 5-1 내지 5-8에서는, 실시예 1-6과 마찬가지로, 피크의 구멍지름이 30nm 미만 또는 10000nm 초과인 비교예 1-1 내지 1-3과 비교하여, 70% 이상의 높은 방전용량 유지율이 얻어짐과 함께, 10% 미만의 작은 팽창률이 얻어졌다.

[0284] 특히, 실시예 5-1 내지 5-8에서는, 메디언 지름이 커짐에 따라, 방전용량 유지율이 증가한 후에 감소함과 함께, 팽창률이 거의 일정하게 되는 경향을 나타내었다. 이 경우에는, 메디언 지름이 0.5 μ m 이상 20 μ m 이하이면, 80% 이상의 높은 방전용량 유지율이 얻어졌다.

[0285] 이들로부터, 본 발명의 2차전지에서는, 부극 활물질의 메디언 지름을 변경한 경우에도, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 메디언 지름이 0.5 μ m 이상 20 μ m 이하이면, 사이클 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.

[0286] (실시예 6-1 내지 6-5)

[0287] 열처리 온도를 500 $^{\circ}$ C(실시예 6-1), 600 $^{\circ}$ C(실시예 6-2), 700 $^{\circ}$ C(실시예 6-3), 800 $^{\circ}$ C(실시예 6-4), 또는 900 $^{\circ}$ C(실시예 6-5)로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1-6과 같은 순서를 경유하였다.

[0288] 이들의 실시예 6-1 내지 6-5의 2차전지에 관해 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 바, 표 6에 표시한 결과가 얻어졌다.

[0289] [표 6]

[0290] 부극 활물질 : 규소

[0291] 10점평균조도(Rz)=3 μ m, 부극 이용률=50%

	부극활물질층					방전용량 유지율 (%)	팽창율 (%)
	부극활물질		부극결착제		피크의 구멍지름 (nm)		
	메디언 지름 (μm)	공극율 (%)	종류	열처리 온도 (deg C)			
실시예 1-6	5	20	PI	400	700	85	1.2
실시예 6-1				500		86	1.2
실시예 6-2				600		87	1.2
실시예 6-3				700		89	1.2
실시예 6-4				800		90	1.2
실시예 6-5				900		83	1.2

[0292]

[0293] 표 6에 표시한 바와 같이, 열처리 온도를 변화시킨 경우에도, 표 1과 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 피크의 구멍지름이 30nm 이상 10000nm 이하인 실시예 6-1 내지 6-5에서는, 실시예 1-6과 마찬가지로, 피크의 구멍지름이 30nm 미만 또는 10000nm 초과인 비교예 1-1 내지 1-3과 비교하여, 80% 이상의 높은 방전용량 유지율이 얻어짐과 함께, 10% 미만의 작은 팽창률이 얻어졌다.

[0294] 특히, 실시예 6-1 내지 6-5에서는, 열처리 온도가 높아짐에 따라, 방전용량 유지율이 증가한 후에 감소함과 함께 팽창률이 일정하게 되는 경향을 나타내었다. 이 경우에는, 열처리 온도가 800℃ 이하이면, 그 열처리 온도가 높아짐에 따라 방전용량 유지율이 증가하였다.

[0295] 이들로부터, 본 발명의 2차전지에서는, 열처리 온도를 변경한 경우에도, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 열처리 온도를 800℃ 이하의 범위 내에서 높게 하면, 사이클 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.

[0296] (실시예 7-1 내지 7-3)

[0297] 부극 활물질층(54B)중에서의 부극 결합제의 함유량을 30중량%(실시예 7-1), 40중량%(실시예 7-2), 또는 50중량%(실시예 7-3)로 변경한 것을 제외하고, 실시예 6-3과 같은 순서를 경유하였다.

[0298] 이들의 실시예 7-1 내지 7-3의 2차전지에 관해 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 바, 표 7에 표시한 결과가 얻어졌다.

[0299] [표 7]

[0300] 부극 활물질 : 규소

[0301] 10점평균조도(Rz)=3 μ m, 부극 이용률=50%

	부극활물질층					방전 용량 유지율 (%)	팽창율 (%)	
	부극활물질		부극결착제					
	메디언 지름 (μ m)	공극율 (%)	종류	함유량 (wt%)	열 처리 온도 (deg C)			피크의 구멍지름 (nm)
실시예 6-3	5	20	PI	20	700	700	89	1.2
실시예 7-1				30			89	1.2
실시예 7-2				40			89	1.2
실시예 7-3				50			89	1.2

[0302] 표 7에 표시한 바와 같이, 부극 결합제의 함유량을 변화시킨 경우에도, 표 1과 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 피크의 구멍지름이 30nm 이상 10000nm 이하인 실시예 7-1 내지 7-3에서는, 실시예 6-3과 동등한 방전용량 유지율 및 팽창률이 얻어졌다.

[0304] 이들로부터, 본 발명의 2차전지에서는, 부극 결합제의 함유량을 변경한 경우에도, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상하는 것이 확인되었다.

[0305] (실시예 8-1 내지 8-3)

[0306] 폴리아믹산 용액에 대신하여 폴리아미드 용액을 사용하고, 부극 결합제로서 폴리아미드(PA)를 생성한 것을 제외하고, 실시예 1-3, 1-6, 1-11과 같은 순서를 경유하였다.

[0307] (실시예 8-4 내지 8-6)

[0308] 폴리아믹산 용액에 대신하여 폴리아미드이미드 용액을 사용하고, 부극 결합제로서 폴리아미드이미드(PAI)를 생성한 것을 제외하고, 실시예 1-3, 1-6, 1-11과 같은 순서를 경유하였다.

[0309] (실시예 8-7 내지 8-9)

[0310] 부극 결합제로서 폴리아미드를 대신하여 폴리불화 비닐리덴(PVDF)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1-3, 1-6, 1-11과 같은 순서를 경유하였다.

[0311] (비교예 3-1,3-2)

[0312] 실시예 8-1 내지 8-3과 마찬가지로 부극 결합제로서 폴리아미드를 사용한 것을 제외하고, 비교예 1-2, 1-3과 같은 순서를 경유하였다.

[0313] (비교예 3-3, 3-4)

[0314] 실시예 8-4 내지 8-6과 마찬가지로 부극 결합제로서 폴리아미드이미드를 사용한 것을 제외하고, 비교예 1-2, 1-3과 같은 순서를 경유하였다.

- [0315] (비교예 3-5, 3-6)
- [0316] 실시예 8-7 내지 8-9와 마찬가지로 부극 결착제로서 폴리불화 비닐리텐을 사용한 것을 제외하고, 비교예 1-2, 1-3과 같은 순서를 경유하였다.
- [0317] 이들의 실시예 8-1 내지 8-9 및 비교예 3-1 내지 3-6의 2차전지에 관해 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 바, 표 8에 표시한 결과가 얻어졌다.
- [0318] [표 8]
- [0319] 부극 활물질 : 규소
- [0320] 10점평균조도(Rz)=3 μ m, 부극 이용률=50%

	부극활물질층				방전용량 유지율 (%)	팽창율 (%)	
	부극활물질		부극결착제				
	메디언 지름 (μm)	공극율 (%)	종류	열처리 온도 (deg C)			
실시예 1-3	5	20	PI	400	100	80	2.2
실시예 1-6					700	85	1.2
실시예 1-11					10000	80	1.1
실시예 8-1			PA		100	78	3
실시예 8-2					700	82	2
실시예 8-3					10000	80	1.5
실시예 8-4			PAI		100	74	4.1
실시예 8-5					700	79	1.9
실시예 8-6					10000	78	1.7
실시예 8-7			PVDF		100	75	3.1
실시예 8-8					700	79	1.8
실시예 8-9					10000	76	1.6
비교예 1-2	5	20	PI	400	25	55	14
비교예 1-3					20000	57	1
비교예 3-1			PA		25	54	14.5
비교예 3-2					20000	59	1.5
비교예 3-3			PAI		25	52	15.3
비교예 3-4					20000	56	1.6
비교예 3-5			PVDF		25	51	15
비교예 3-6					20000	53	1.6

- [0321]
- [0322] 표 8에 표시한 바와 같이, 부극 결착제의 종류를 변경한 경우에도, 표 1과 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 피크의 구멍지름이 30nm 이상 10000nm 이하인 실시예 8-1 내지 8-9에서는, 실시예 1-3, 1-6, 1-11과 마찬가지로, 피크의 구멍지름이 30nm 미만 또는 10000nm 초과인 비교예 1-2, 1-3, 3-1 내지 3-6과 비교하여, 70% 이상의 높은 방전용량 유지율이 얻어짐과 함께, 10% 미만의 작은 팽창률이 얻어졌다.
- [0323] 특히, 실시예 1-3, 1-6, 1-11, 8-1 내지 8-9에서는, 폴리에미드, 폴리아미드 또는 폴리아미드이미드를 사용한 경우에, 폴리불화 비닐리텐을 사용한 경우보다도 방전용량 유지율이 높아졌다. 또한, 폴리에미드, 폴리아미드 또는 폴리아미드이미드를 사용한 경우에는, 그 순서로 방전용량 유지율이 높아졌다.
- [0324] 이들로부터, 본 발명의 2차전지에서는, 부극 결착제의 종류를 변경한 경우에도, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 폴리에미드, 폴리아미드 또는 폴리아미드이미드를 사용하면, 사이클 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.
- [0325] (실시예 9-1 내지 9-3)
- [0326] 부극 도전제로서 인편상의 인조 흑연(메디언 지름=5 μ m)을 가하여, 그 함유량을 1중량%(실시예 9-1), 5중량%(실시예 9-2), 또는 10중량%(실시예 9-3)로 한 것을 제외하고, 실시예 1-6과 같은 순서를 경유하였다.
- [0327] (실시예 9-4 내지 9-6)

[0328] 부극 도전체로서 카본블랙(메디언 지름=5 μ m)을 가하여, 그 함유량을 1중량%(실시예 9-4), 5중량%(실시예 9-5), 또는 10중량%(실시예 9-6)로 한 것을 제외하고, 실시예 1-6과 같은 순서를 경유하였다.

[0329] 이들의 실시예 9-1 내지 9-6의 2차전지에 관해 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 바, 표 9에 표시한 결과가 얻어졌다.

[0330] [표 9]

[0331] 부극 활물질 : 규소

[0332] 10점평균조도(Rz)=3 μ m, 부극 이용률=50%

	부극활물질층						방전 용량 유지율 (%)	팽창율 (%)	
	부극활물질		부극결착제						
	메디언 지름 (μ m)	공극율 (%)	종류	열처리 온도 (deg C)	종류	함유량 (wt %)			피크의 구멍지름 (nm)
실시예 1-6	5	20	PI	400	-	-	700	85	1.2
실시예 9-1					인조 흑연	1		86	1.2
실시예 9-2						5		87	1.2
실시예 9-3						10		88	1.2
실시예 9-4					카본 블랙	1		85.5	1.2
실시예 9-5						5		86	1.2
실시예 9-6						10		87	1.2

[0333]

[0334] 표 9에 표시한 바와 같이, 부극 도전체를 가한 경우에도, 표 1과 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 피크의 구멍지름이 30nm 이상 10000nm 이하인 실시예 9-1 내지 9-6에서는, 실시예 1-6과 마찬가지로, 80% 이상의 높은 방전용량 유지율이 얻어짐과 함께, 10% 미만의 작은 팽창률이 얻어졌다.

[0335] 특히, 부극 도전체를 가한 실시예 9-1 내지 9-6에서는, 그것을 가하지 않은 실시예 1-6과 비교하여, 팽창률이 일정하게 유지된 채로, 방전용량 유지율이 높아졌다. 이 방전용량 유지율은, 부극 도전체의 함유량이 많아짐에 따라 증가하였다.

[0336] 이들로부터, 본 발명의 2차전지에서는, 부극 도전체를 가한 경우에도, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 부극 도전체를 가하면, 사이클 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.

[0337] (실시예 10-1 내지 10-7)

[0338] 부극 집전체(54A)의 표면의 10점평균조도(Rz)를 0.1 μ m(실시예 10-1), 0.5 μ m(실시예 10-2), 1 μ m(실시예 10-3), 2 μ m(실시예 10-4), 4 μ m(실시예 10-5), 6.5 μ m(실시예 10-6), 또는 7 μ m(실시예 10-7)로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1-6과 같은 순서를 경유하였다.

[0339] 이들의 실시예 10-1 내지 10-7의 2차전지에 관해 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 바, 표 10 및 도 17에 표시한 결과가 얻어졌다.

[0340] [표 10]

[0341] 부극 활물질 : 규소

[0342] 부극 이용률=50%

	십점평균 조도 Rz (μm)	부극활물질층				발전 용량 유지율 (%)	팽창율 (%)	
		부극활물질		부극결착제				피크의 구멍지름 (nm)
		메디언 지름 (μm)	공극율 (%)	종류	열처리 온도 (deg C)			
실시예 10-1	0.1	5	20	PI	400	700	71	1.3
실시예 10-2	0.5						80	1.3
실시예 10-3	1						82	1.2
실시예 10-4	2						84	1.2
실시예 1-6	3						85	1.2
실시예 10-5	4						85	1.2
실시예 10-6	6.5						84	1.2
실시예 10-7	7						76	1.3

[0343]

- [0344] 표 10 및 도 17에 표시한 바와 같이, 부극 집전체(54A)의 표면의 10점평균조도(Rz)를 변화시킨 경우에도, 표 1과 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 피크의 구멍지름이 30nm 이상 10000nm 이하인 실시예 10-1 내지 10-7에서는, 실시예 1-6과 마찬가지로, 70% 이상의 높은 방전용량 유지율이 얻어짐과 함께, 10% 미만의 작은 팽창률이 얻어졌다.
- [0345] 특히, 실시예 1-6, 10-1 내지 10-7에서는, 10점평균조도(Rz)가 커짐에 따라, 방전용량 유지율이 증가한 후에 감소함과 함께 팽창률이 거의 일정하게 되는 경향을 나타내었다. 이 경우에는, 10점평균조도(Rz)가 0.5 μ m 이상 6.5 μ m 이하이면, 80% 이상의 높은 방전용량 유지율이 얻어졌다.
- [0346] 이들로부터, 본 발명의 2차전지에서는, 부극 집전체(54A)의 표면의 10점평균조도(Rz)를 변경한 경우에도, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 10점평균조도(Rz)가 0.5 μ m 이상 6.5 μ m 이하이면, 사이클 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.
- [0347] (실시예 11-1)
- [0348] 용매로서, EC에 대신하여, 화학식 2로 표시한 할로젠을 갖는 환상 탄산 에스테르인 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온(FEC)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1-6과 같은 순서를 경유하였다.
- [0349] (실시예 11-2)
- [0350] 전해질염으로서 4불화붕산 리튬(LiBF₄)을 가함과 함께, 용매로서 산무수물인 술폰 안식향산 무수물(SBAH)을 가한 것을 제외하고, 실시예 11-1과 같은 순서를 경유하였다. 이 때, 6불화인산 리튬의 함유량을 용매에 대해 0.9mol/kg, 4불화붕산 리튬의 함유량을 용매에 대해 0.1mol/kg로 하고, 용매중에서의 SBAH의 함유량을 1중량%로 하였다.
- [0351] (실시예 11-3)
- [0352] 용매로서 탄산 프로필렌(PC)을 가한 것을 제외하고, 실시예 11-2와 같은 순서를 경유하였다. 이 때, 용매의 조성(PC : FEC : DEC)을 중량비로 20 : 30 : 50으로 하였다.
- [0353] (실시예 11-4)
- [0354] 용매로서, 화학식 2로 표시한 할로젠을 갖는 환상 탄산 에스테르인 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온(DFEC)을 가한 것을 제외하고, 실시예 11-3과 같은 순서를 경유하였다. 이 때, 용매의 조성(PC : FEC : DFEC : DEC)을 중량비로 30 : 10 : 10 : 50으로 하였다.
- [0355] (실시예 11-5)
- [0356] 용매로서 FEC를 사용하지 않은 것을 제외하고, 실시예 11-4와 같은 순서를 경유하였다. 이 때, 용매의 조성(PC : DFEC : DEC)을 중량비로 40 : 10 : 50으로 하였다.
- [0357] 이들의 실시예 11-1 내지 11-5의 2차전지에 관해 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 바, 표 11에 표시한 결과가 얻어졌다.
- [0358] [표 11]
- [0359] 부극 활물질 : 규소

[0360] 10점평균조도(Rz)=3μm, 부극 이용률=50%

	부극활물질종				전해액							팽창율 (%)		
	부극활물질		부극결착제		피크의 구멍지름 (nm)	용매 (wt%)				전해질염	그외			
	매디언 지름 (μm)	공극율 (%)	종류	열처리 온도 (deg C)		EC	PC	FEC	DFEC				DEC	
실시에 1-6	5	20	PI	400	700	50	-	-	-	50	LiPF ₆	-	85	1.2
실시에 11-1						-	-	-	-	50	LiPF ₆	-	86	1.1
실시에 11-2						-	-	-	-	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	86	1.1
실시에 11-3						-	20	30	-	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	87	1.1
실시에 11-4						-	30	10	10	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	87	1
실시에 11-5						-	40	-	10	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	88	1

[0361]

[0362] 표 11에 표시한 바와 같이, 용매의 조성이나 전해질염의 종류를 변경한 경우에도, 표 1과 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 피크의 구멍지름이 30nm 이상 10000nm 이하인 실시에 11-1 내지 11-5에서는, 실시에 1-6과 마찬가지로, 80% 이상의 높은 방전용량 유지율이 얻어짐과 함께, 10% 미만의 작은 팽창률이 얻어졌다.

[0363] 특히, 용매로서 할로젠을 갖는 환상 탄산 에스테르(FEC 또는 DFEC)나 산무수물 등을 가하거나, 전해질염으로서 4불화붕산 리튬을 가한 실시에 11-1 내지 11-5에서는, 그것들을 가하지 않았던 실시에 1-6과 비교하여, 팽창률이 작게 억제된 채로, 방전용량 유지율이 높아졌다. 또한, 할로젠을 갖는 환상 탄산 에스테르를 사용한 경우에는, FEC보다도 DFEC에서 방전용량 유지율이 높아졌다.

[0364] 또한, 여기서는, 용매로서 화학식 2로 표시한 할로젠을 갖는 환상 탄산 에스테르를 사용한 경우의 결과만을 나타내고 있고, 화학식 1로 표시한 할로젠을 갖는 쇠상 탄산 에스테르를 사용한 경우의 결과를 나타내고 있지 않다. 그러나, 할로젠을 갖는 쇠상 탄산 에스테르는, 할로젠을 갖는 환상 탄산 에스테르와 마찬가지로 방전용량 유지율을 증가시키는 기능을 다하기 때문에, 전자를 사용한 경우에도 후자를 사용한 경우와 같은 결과를 얻을 수 있음은 분명하다. 이것은, 화학식 5 내지 화학식 7로 표시한 불포화 결합을 갖는 환상 탄산 에스테르나 술포에 대해서도 마찬가지이다.

[0365] 또한, 여기서는, 전해질염으로서 6불화인산 리튬 또는 4불화붕산 리튬을 사용한 경우의 결과만을 나타내고 있고, 과염소산 리튬, 6불화비산 리튬, 또는 화학식 8 내지 화학식 10 또는 화학식 14 내지 화학식 16으로 표시한 화합물을 사용한 경우의 결과를 나타내고 있지 않다. 그러나, 과염소산 리튬 등은, 6불화인산 리튬 등과 마찬가지로 방전용량 유지율을 증가시키는 기능을 다하기 때문에, 전자를 사용한 경우에도 후자를 사용한 경우와 같은 결과를 얻을 수 있음은 분명하다.

[0366] 이들로부터, 본 발명의 2차전지에서는, 용매의 조성이나 전해질염의 종류를 변경한 경우에도, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 용매로서 화학식 1로 표시한 할로젠을 갖는 채상 탄산 에스테르 및 화학식 2로 표시한 할로젠을 갖는 환상 탄산 에스테르중의 적어도 1종이나, 화학식 5 내지 화학식 7로 표시한 불포화 결합을 갖는 환상 탄산 에스테르나, 술폰이나, 산무수물을 사용하면, 사이클 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다. 또한, 전해질염으로서 6불화인산 리튬, 4불화붕산 리튬, 과염소산 리튬, 6불화비산 리튬, 화학식 8 내지 화학식 10으로 표시한 화합물, 또는 화학식 14 내지 화학식 16으로 표시한 화합물을 사용하면, 사이클 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.

[0367] (실시에 12-1 내지 12-9)

[0368] 부극 이용률을 10%(실시에 12-1), 20%(실시에 12-2), 30%(실시에 12-3), 40%(실시에 12-4), 60%(실시에 12-5), 70%(실시에 12-6), 80%(실시에 12-7), 90%(실시에 12-8), 또는 100%(실시에 12-9)로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1-6과 같은 순서를 경유하였다.

[0369] 이들의 실시예 12-1 내지 12-9의 2차전지에 관해 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 바, 표 12 및 도 18에 도시한 결과가 얻어졌다.

[0370] 또한, 실시예 1-6, 12-1 내지 12-9의 2차전지에 관해서는, 사이클 특성 및 팽창 특성 외에, 초회 충방전 특성도 조사하였다. 이 초회 충방전 특성을 조사할 때에는, 최초에, 전지 상태를 안정화시키기 위해 23℃의 분위기중에서 방전시키고 나서, 동 분위기중에서 재차 충전시켜서, 충전 용량을 측정하였다. 계속해서, 동 분위기중에서 방전시켜서, 방전용량을 측정하였다. 최후로, 초기효율(%)=(방전용량/충전 용량)×100을 산출하였다. 이 때, 충방전 조건으로서는, 1mA/cm²의 정전류 밀도로 전류치가 0.05mA로 조여질 때까지 정전압 충전한 후, 1mA/cm²의 정전류 밀도로 전지 전압이 1.5V에 도달할 때까지 방전하였다.

[0371] [표 12]

[0372] 부극 활물질 : 규소

[0373] 10점평균조도(Rz)=3μm

	부극활물질층					부극 이용률 (%)	방전 용량 유지율 (%)	팽창율 (%)	초기 효율 (%)
	부극활물질		부극결착제		피크의 구멍지름 (nm)				
	메디언 지름 (μm)	공극율 (%)	종류	열처리 온도 (deg C)					
실시예 12-1	5	20	PI	400	700	10	88	1.8	65
실시예 12-2						20	87	1.6	80
실시예 12-3						30	86.5	1.3	82
실시예 12-4						40	86	1.3	84
실시예 1-6						50	85	1.2	86
실시예 12-5						60	84	1.2	87
실시예 12-6						70	84	1.2	87
실시예 12-7						80	83	1.1	87
실시예 12-8						90	76	1.1	87
실시예 12-9						100	72	1	88

[0374]

[0375] 표 12 및 도 18에 도시한 바와 같이, 부극 이용률을 변화시킨 경우에도, 표 1과 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 피크의 구멍지름이 30nm 이상 10000nm 이하인 실시예 12-1 내지 12-9에서는, 실시예 1-6과 마찬가지로, 70% 이상의 높은 방전용량 유지율이 얻어짐과 함께, 10% 미만의 작은 팽창률이 얻어졌다.

[0376] 특히, 실시예 1-6, 12-1 내지 12-9에서는, 부극 이용률이 커짐에 따라, 방전용량 유지율 및 팽창률이 감소함과 함께 초기효율이 증가하는 경향을 나타내었다. 이 경우에는, 부극 이용률이 20% 이상 80% 이하이면, 80% 이상의 높은 방전용량 유지율 및 초기효율이 얻어졌다.

[0377] 이들로부터, 본 발명의 2차전지에서는, 부극 이용률을 변경한 경우에도, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 부극 이용률이 20% 이상 80% 이하이면, 우수한 사이클 특성 및 팽창 특성뿐만 아니라, 우수한 초회 충방전 특성도 얻어지는 것이 확인되었다.

[0378] (실시에 13-1)

[0379] 이하의 순서에 의해, 래미네이트 필름형의 2차전지에 대신하여, 도 4 및 도 5에 도시한 각형(角型)의 2차전지를 제조한 것을 제외하고, 실시예 1-6과 같은 순서를 경유하였다.

[0380] 우선, 정극(21) 및 부극(22)을 제작한 후, 정극 집전체(21A) 및 부극 집전체(22A)에 각각 알루미늄제의 정극 리드(24) 및 니켈제의 부극 리드(25)를 용접하였다. 계속해서, 정극(21)과, 세퍼레이터(23)와, 부극(22)을 이 순서로 적층하고, 긴변방향으로 권회시킨 후, 편평한 상태로 성형함에 의해, 전지 소자(20)를 제작하였다. 계속해서, 알루미늄제의 전지 캔(11)의 내부에 전지 소자(20)를 수납한 후, 그 전지 소자(20)상에 절연판(12)을 배치하였다. 계속해서, 정극 리드(24) 및 부극 리드(25)를 각각 정극 핀(15) 및 전지 캔(11)에 용접한 후, 전지 캔(11)의 개방단부에 전지 덮개(13)를 레이저 용접하여 고정하였다. 최후로, 주입구멍(19)을 통하여 전지 캔(11)의 내부에 전해액을 주입하고, 그 주입구멍(19)을 밀봉 부재(19A)로 막음에 의해, 각형 전지가 완성되었다.

[0381] (실시에 13-2)

[0382] 알루미늄제의 전지 캔(11)에 대신하여, 철제의 전지 캔(11)을 이용한 것을 제외하고, 실시예 13-1과 같은 순서를 경유하였다.

[0383] 이들의 실시예 13-1, 13-2의 2차전지에 관해 사이클 특성을 조사한 바, 표 13에 표시한 결과가 얻어졌다.

[0384] [표 13]

[0385] 부극 활물질 : 규소

[0386] 10점평균조도(Rz)=3 μ m, 부극 이용률=50%

	부극활물질층					전지구조	방전용량 유지율 (%)	팽창율 (%)
	부극활물질		부극결착제		피크의 구멍지름 (nm)			
	메디언 지름 (μ m)	공극율 (%)	종류	열처리 온도 (deg C)				
실시예 1-6	5	20	PI	400	700	적층필름	85	1.2
실시예 13-1						각형 (알루미늄)	87	0.6
실시예 13-2						각형 (철)	89	0.3

[0387]

[0388] 표 13에 표시한 바와 같이, 전지 구조를 변경한 경우에도, 표 1과 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 피크의 구멍지름이 30nm 이상 10000nm 이하인 실시예 13-1, 13-2에서는, 실시예 1-6과 마찬가지로, 80% 이상의 높은 방전용량 유지율이 얻어짐과 함께, 10% 미만의 작은 팽창률이 얻어졌다.

[0389] 특히, 전지 구조가 각형인 13-1, 13-2에서는, 래미네이트 필름형인 실시예 1-6과 비교하여, 방전용량 유지율이 높아짐과 함께, 팽창률이 작아졌다. 또한, 각형의 경우에는, 전지 캔(11)이 알루미늄제인 경우보다도 철제인 경우에, 방전용량 유지율이 높아짐과 함께, 팽창률이 작아졌다.

[0390] 또한, 여기서는 구체적인 실시예를 들어서 설명하지는 않지만, 외장 부재가 금속 재료로 이루어지는 각형인 경우에, 필름으로 이루어지는 래미네이트 필름형인 경우보다도 방전용량 유지율이 증가함과 함께 팽창률이 감소하기 때문에, 외장 부재가 금속 재료로 이루어지는 원통형의 2차전지에서도 같은 결과를 얻을 수 있음은 분명하다.

[0391] 이들로부터, 본 발명의 2차전지에서는, 전지 구조를 변경한 경우에도, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 전지 구조가 각형 또는 원통형이면, 양 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.

[0392] 상기한 표 1 내지 표 13 및 도 10 내지 도 18의 결과로부터, 본 발명의 2차전지에서는, 부극 활물질 및 부극 결착제를 포함하는 부극 활물질층이 복수의 세공을 가지며, 수은압입법에 의해 측정되는 복수의 세공에의 수은의 침입량의 변화율이 30nm 이상 10000nm 이하의 구멍지름에 피크를 나타내도록 분포함에 의해, 부극 활물질의 종류, 용매의 조성, 전해질염의 종류 또는 전지 구조 등에 의존하지 않고, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상하는 것이 확인되었다.

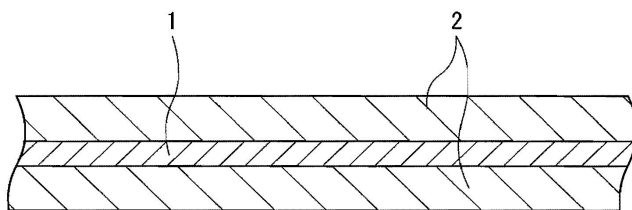
[0393] 특히, 규소 등의 고용량화 재료, 즉 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능함과 함께 금속 원소 및 반금속 원소중의 적어도 1종을 갖는 재료는, 충방전시에 있어서 팽창 및 수축하기 쉽다. 따라서, 본 발명의 2차전지에서는,

부극 활물질로서 규소 등의 고용량화 재료를 사용한 경우에, 큰 효과를 발휘한다.

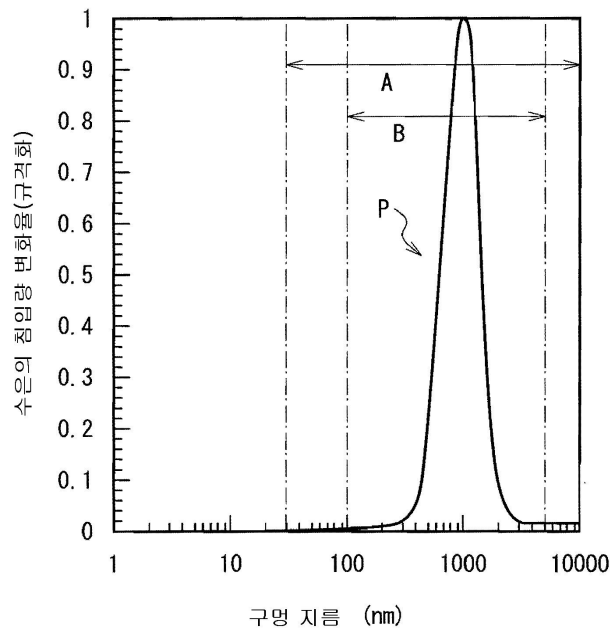
- [0394] 이상, 실시의 형태 및 실시예를 들어서 본 발명을 설명하였지만, 본 발명은 상기한 실시의 형태 및 실시예에서 설명한 양태로 한정되지 않고, 여러가지의 변형이 가능하다. 예를 들면, 본 발명의 부극의 사용 용도는, 반드시 2차전지로는 한하지 않고, 2차전지 이외의 다른 전기화학 디바이스라도 좋다. 다른 용도로서는, 예를 들면, 캐패시터 등을 들 수 있다.
- [0395] 또한, 상기한 실시의 형태 및 실시예에서는, 2차전지의 종류로서, 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의거하여 표시되는 리튬이온 2차전지에 관해 설명하였지만, 반드시 이것으로 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 2차전지는, 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 수반하는 용량과 리튬의 석출 및 용해에 수반하는 용량을 포함하고, 또한, 그들의 용량의 합에 의해 표시되는 2차전지에 대해서도, 마찬가지로 적용 가능하다. 이 2차전지에서는, 부극 활물질로서 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료가 사용되고, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료에서의 충전 가능한 용량이 정극의 방전용량보다도 작아지도록 설정된다.
- [0396] 또한, 상기한 실시의 형태 및 실시예에서는, 전지 구조가 각형, 원통형 또는 래미네이트 필름형인 경우, 및 전지 소자가 권회 구조를 갖는 경우를 예로 들어서 설명하였지만, 본 발명의 2차전지는, 코인형 또는 버튼형 등의 다른 전지 구조를 갖는 경우나, 전지 소자가 적층 구조 등의 다른 구조를 갖는 경우에 대해서도 마찬가지로 적용 가능하다.
- [0397] 또한, 상기한 실시의 형태 및 실시예에서는, 전극 반응물질로서 리튬을 사용하는 경우에 관해 설명하였지만, 나트륨(Na) 또는 칼륨(K) 등의 다른 1족 원소나, 마그네슘(Mg) 또는 칼슘(Ca) 등의 2족 원소나, 알루미늄 등의 다른 경금속을 사용하여도 좋다. 이들의 경우에도, 부극 활물질로서, 상기한 실시의 형태에서 설명한 부극 재료를 사용하는 것이 가능하다.
- [0398] 또한, 상기한 실시의 형태 및 실시예에서는, 본 발명의 부극 또는 2차전지에 관해, 수은압입법에 의해 측정되는 복수의 세공에의 수은의 침입량의 변화율이 피크를 나타내는 구멍지름에 관해, 실시예의 결과로부터 도출된 적정 범위(30nm 이상 10000nm 이하)를 설명하고 있지만, 그 설명은, 구멍지름이 상기한 범위 외가 되는 가능성을 완전히 부정하는 것이 아니다. 즉, 상기한 적정 범위는, 어디까지나 본 발명의 효과를 얻는데 특히 바람직한 범위이고, 본 발명의 효과를 얻을 수 있는 것이면, 구멍지름이 상기한 범위로부터 다소 어긋나도 좋다. 이것은, 최대 피크가 나타내는 구멍지름이나, 부극 활물질층의 공극물이나, 부극 활물질의 메디언 지름이나, 부극 집전체의 표면의 10점평균조도(Rz)나, 부극 이용률 등에 대해서도, 마찬가지이다.
- [0399] 본 발명은 일본국 출원 JP2008-100186호(2008.04.08)의 우선권 주장 출원이다.
- [0400] 본 발명은 첨부된 청구항의 범위내에서 다양한 변경, 조합, 변형 또는 대체가 이루어질 수 있다.

도면

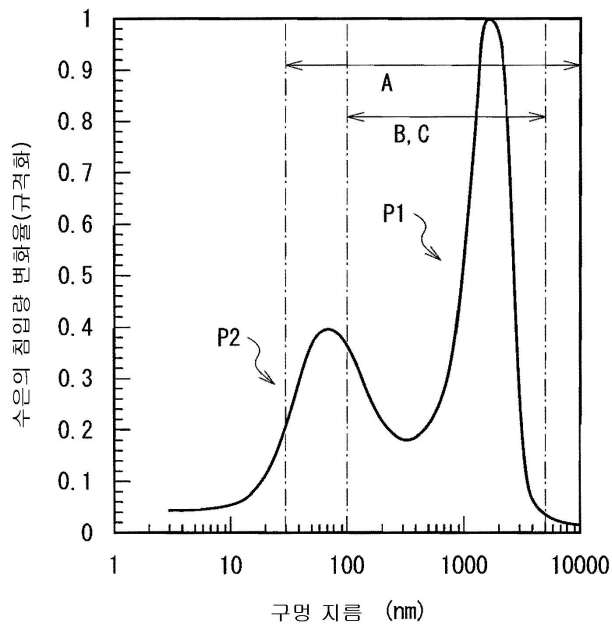
도면1



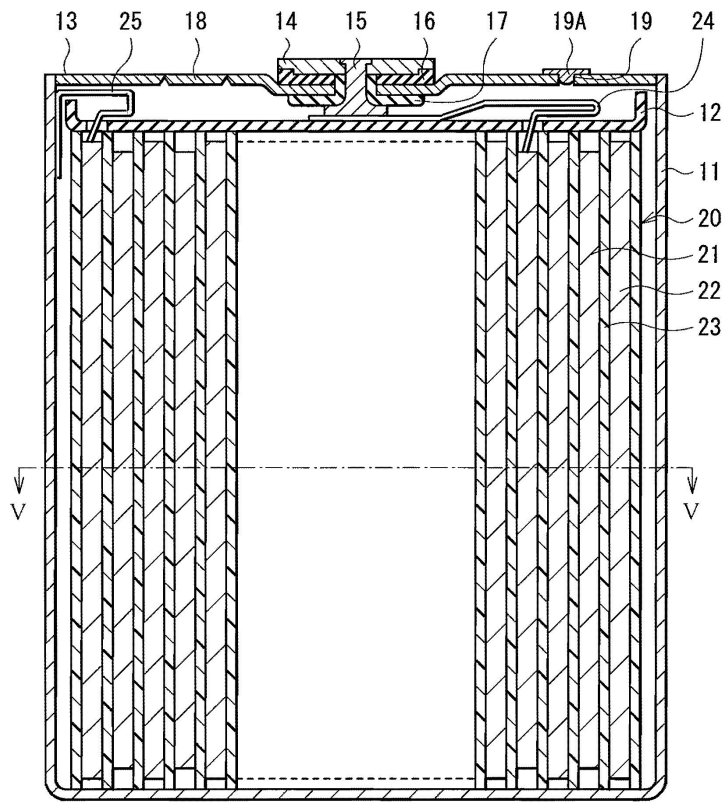
도면2



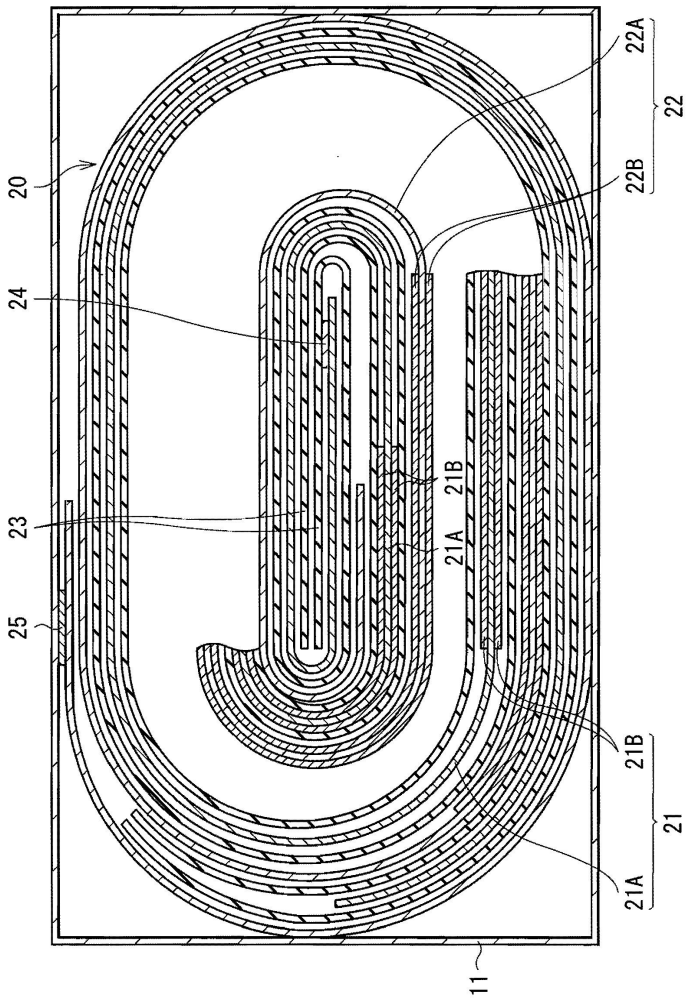
도면3



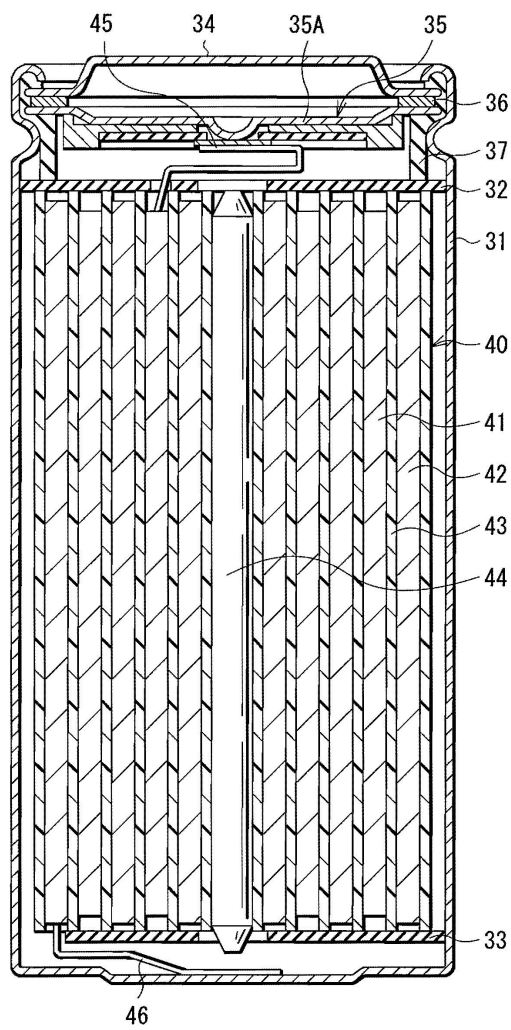
도면4



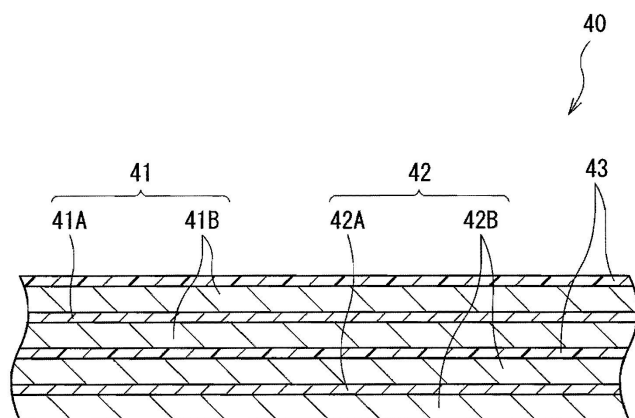
도면5



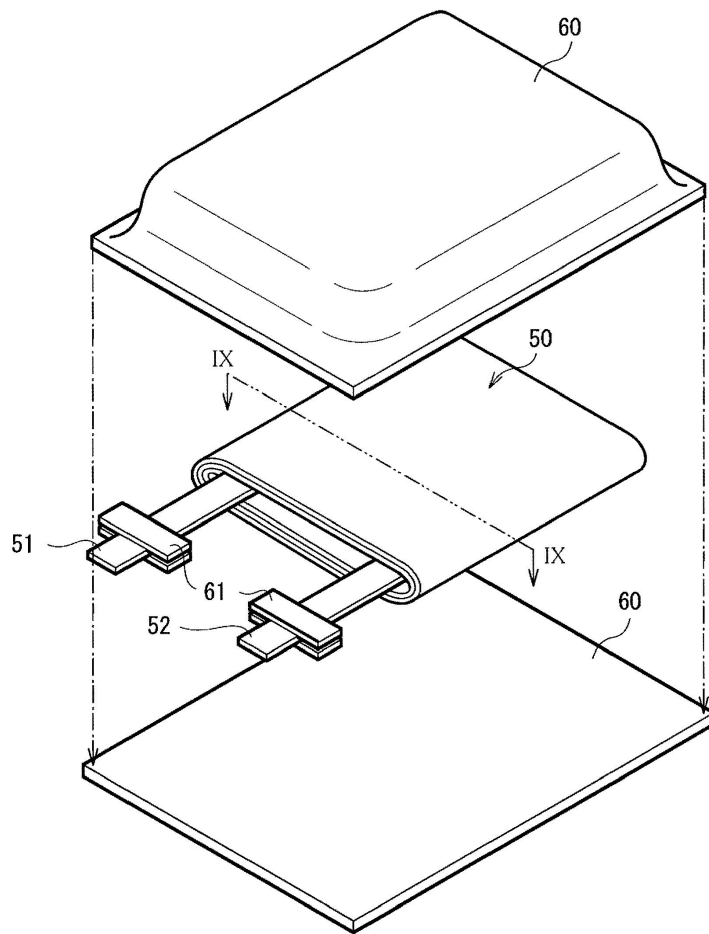
도면6



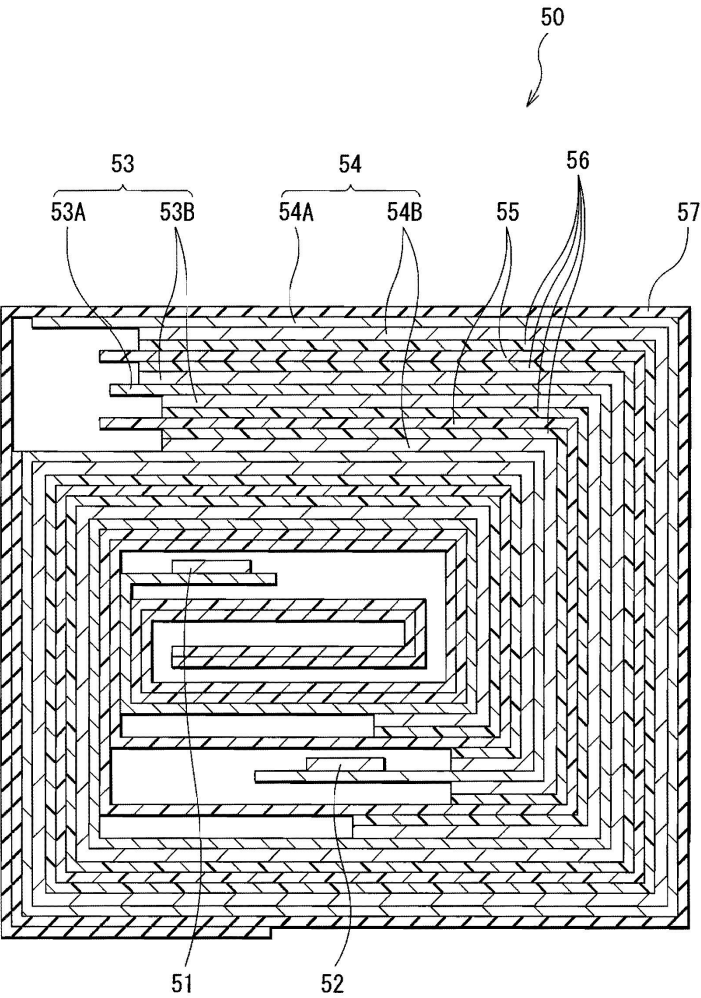
도면7



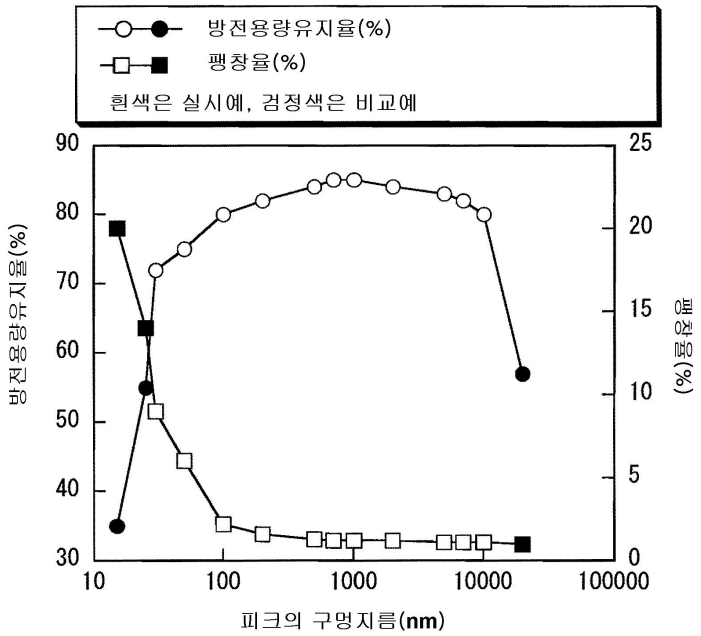
도면8



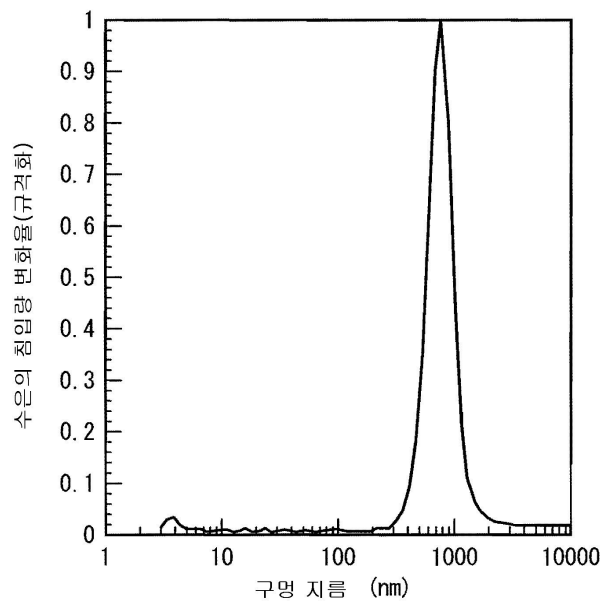
도면9



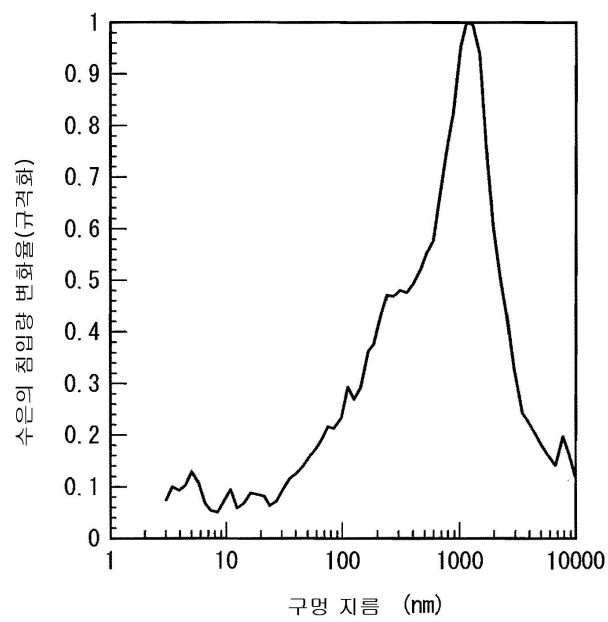
도면10



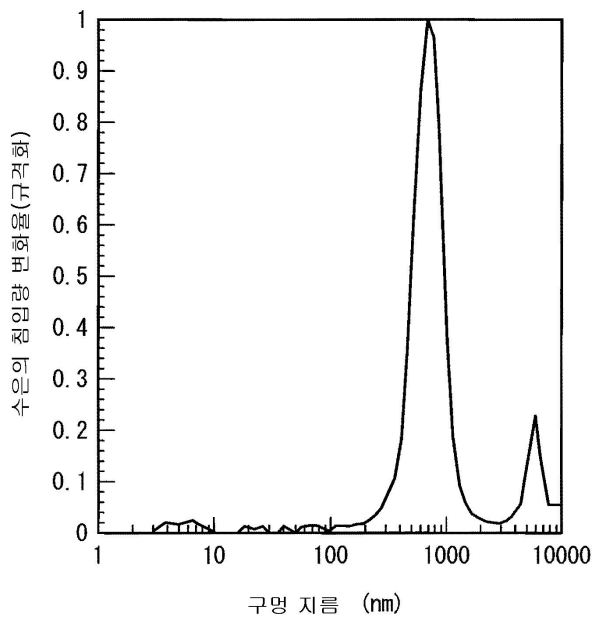
도면11



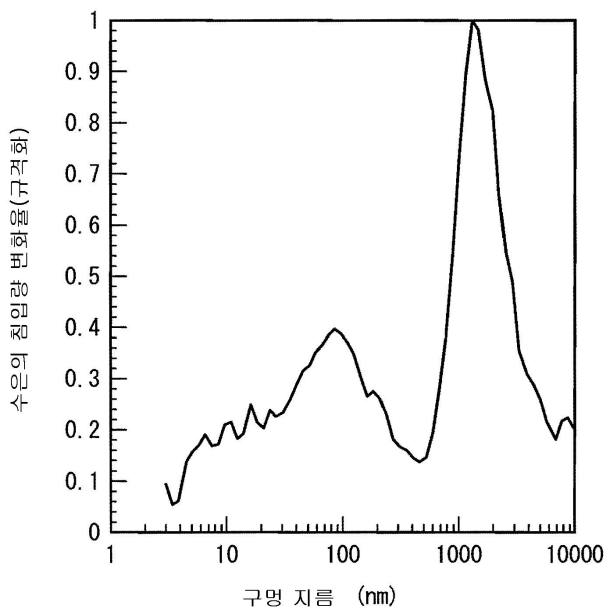
도면12



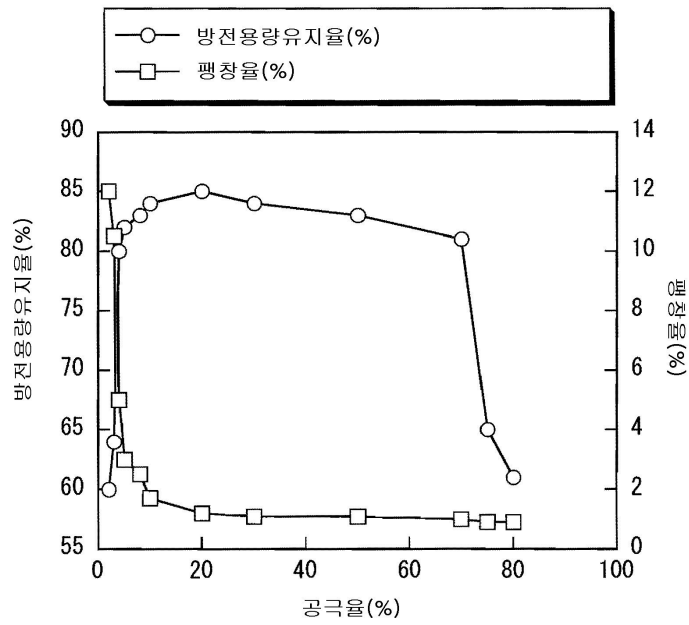
도면13



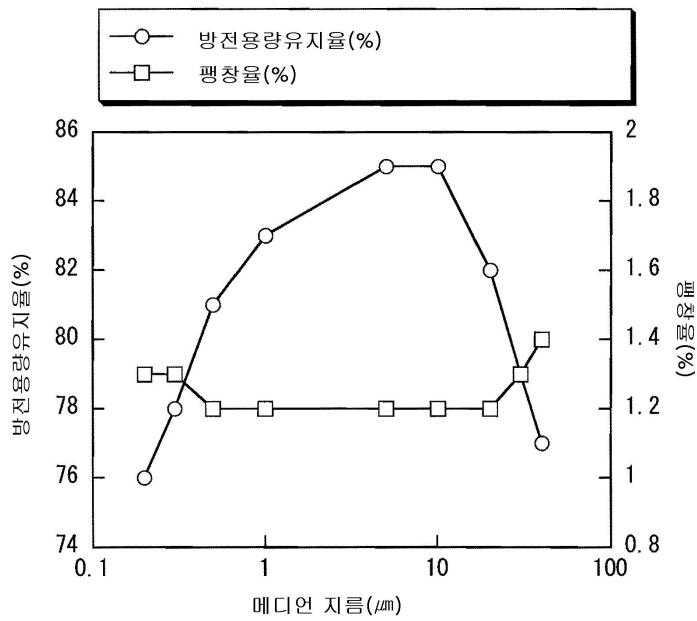
도면14



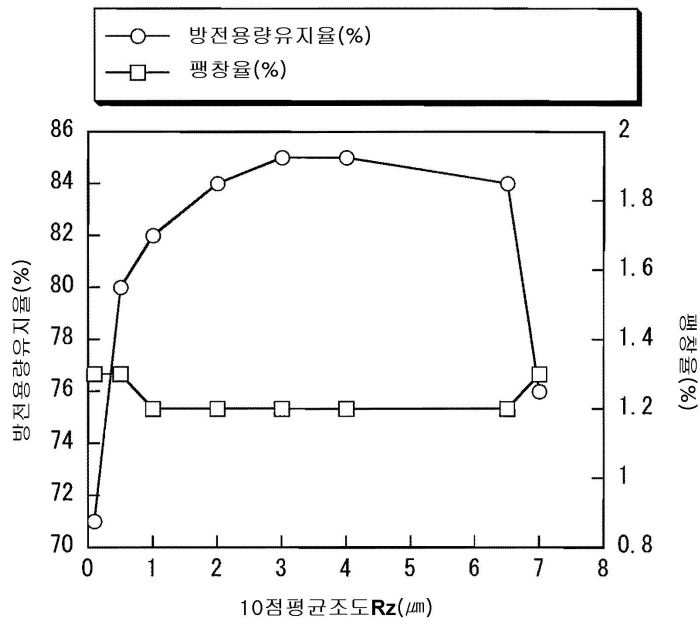
도면15



도면16



도면17



도면18

