



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2009-0097119  
 (43) 공개일자 2009년09월15일

(51) Int. Cl.

H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/48 (2006.01)  
 H01M 4/04 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0018873  
 (22) 출원일자 2009년03월05일  
 심사청구일자 없음  
 (30) 우선권주장 JP-P-2008-059498 2008년03월10일 일본(JP)

(71) 출원인  
 소니 가부시끼가이샤  
 일본국 도쿄도 미나토구 코난 1-7-1

(72) 발명자  
 이하라, 마사유키  
 일본, 도쿄, 미나토구, 1-7-1 코난  
 야마구치, 히로유키  
 일본, 도쿄, 미나토구, 1-7-1 코난  
 구보타, 타다히코  
 일본, 도쿄, 미나토구, 1-7-1 코난

(74) 대리인  
 김학수, 문경진

전체 청구항 수 : 총 18 항

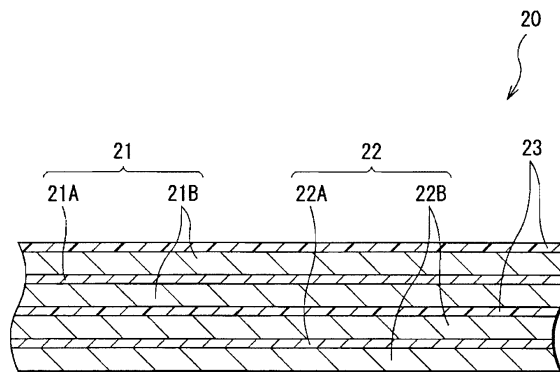
**(54) 2차 전지**

**(57) 요약**

초회 충방전 특성을 확보하면서 사이클 특성을 향상시키는 것이 가능한 2차 전지를 제공한다.

2차 전지는, 정극, 부극 및 전해액을 구비한다. 부극은, 규소(Si)를 가지는 복수의 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질층을 가지고 있다. 부극 활물질층은, 부극 활물질 입자의 표면을 피복하는 산화물 함유막 및, 부극 활물질층내의 틈새(隙間; gap)에 설치된 전극 반응물질과 합금화되지 않는 금속 재료 중의 적어도 한쪽을 포함하고 있다. 전해액의 용매는, 중앙에 -(O=C-C(=O)- 결합 등의 전자 흡인성 기(基)를 포함하는 부위(portion)를 가짐과 동시에, 양 말단(兩末端)에 수산기를 가지는 유기산을 함유하고 있다.

**대표도** - 도2



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

정극;

부극 및;

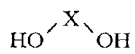
전해액을 구비한 2차 전지로서,

상기 부극은, 규소(Si)를 가지는 복수의 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질층을 가지고,

상기 부극 활물질층은, 상기 부극 활물질 입자의 표면을 피복하는 산화물 함유막 및, 상기 부극 활물질층내의 틈새(隙間; gap)에 설치된 전극 반응물질과 합금화되지 않는 금속 재료 중의 적어도 한쪽을 포함하고,

상기 전해액은, 화학식 1로 표시되는 유기산 중의 적어도 1종을 함유하는 용매를 포함하는 2차 전지.

[화학식 1]



(여기서, X는,  $-(\text{O}=\text{C})-\text{C}(\text{R}1)_2-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-(\text{R}2)_2\text{C}-\text{C}(\text{R}1)_2-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-(\text{O}=\text{S})_2-\text{C}(\text{R}3)_2-\text{S}(=\text{O})_2-$ ,  $-(\text{R}4)_2\text{C}-\text{C}(\text{R}3)_2-\text{S}(=\text{O})_2-$  또는  $-(\text{O}=\text{C})-\text{C}(\text{R}5)_2-\text{S}(=\text{O})_2-$ 이고; R1 내지 R5는 수소기, 알킬기, 아릴기, 할로젠기, 할로겐화 알킬기 또는 할로겐화 아릴기이며; a~e는 0~4의 정수 중의 하나이다.)

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 부극 활물질 입자는, 규소의 단체(單體), 합금 및 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 2차 전지.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 화학식 1중에서의 할로젠기, 할로겐화 알킬기 또는 할로겐화 아릴기는, 불소기, 불소화 알킬기 또는 불소화 아릴기인 2차 전지.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 화학식 1중에서의 a 내지 e는, 0인 2차 전지.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 산화물 함유막은, 규소, 게르마늄(Ge) 및 주석(Sn)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 산화물을 함유하는 2차 전지.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 산화물 함유막은, 불소 음이온, 또는 불소와 장주기형 주기율표에서의 13족 원소, 14족 원소 및 15족 원소 중의 적어도 1종과의 화합물을 함유하는 2차 전지.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 산화물 함유막은, 액상법(液相法)에 의해서 형성되는 2차 전지.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 산화물 함유막은, 액상 석출법, 졸겔법 및 딥 코팅법 중의 적어도 1종에 의해서 형성되는 2차 전지.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 금속 재료는, 상기 부극 활물질 입자 사이 틈새에 설치되어 있는 2차 전지.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 부극 활물질 입자는, 그 입자내에 다층 구조를 가지고, 상기 금속 재료는, 상기 부극 활물질 입자 내의 틈새에 설치되어 있는 2차 전지.

**청구항 11**

제1항에 있어서,

상기 금속 재료는, 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 아연(Zn) 및 구리(Cu) 중의 적어도 1종을 가지는 2차 전지.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

상기 금속 재료는, 액상법에 의해서 형성되는 2차 전지.

**청구항 13**

제1항에 있어서,

상기 금속 재료는, 전해 도금법 또는 무전해 도금법에 의해서 형성되는 2차 전지.

**청구항 14**

제1항에 있어서,

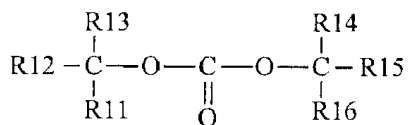
상기 용매중에서의 상기 화학식 1로 표시되는 유기산의 함유량은, 0.01wt% 내지 3wt%의 범위 내인 2차 전지.

**청구항 15**

제1항에 있어서,

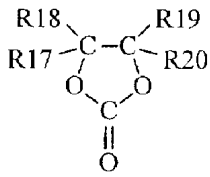
상기 용매는, 화학식 2로 표시되는 할로젠을 가지는 쇠상 탄산 에스테르, 화학식 3으로 표시되는 할로젠을 가지는 환상 탄산 에스테르, 화학식 4 내지 화학식 6으로 표시되는 불포화 결합을 가지는 환상 탄산 에스테르, 술폰 및 산 무수물 중의 적어도 1종을 함유하는 2차 전지.

[화학식 2]



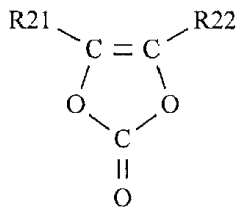
(여기서, R11~R16은 수소기, 할로젠기, 알킬기 또는 할로겐화 알킬기이고; R11~R16 중의 적어도 1개는 할로젠기 또는 할로겐화 알킬기이다.)

[화학식 3]



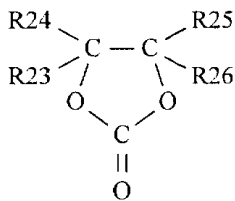
(여기서, R17~R20은 수소기, 할로젠기, 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이고; R17~R20 중의 적어도 1개는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다.)

[화학식 4]



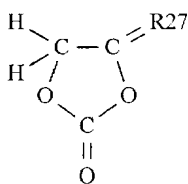
(여기서, R21 및 R22는 수소기 또는 알킬기이다.)

[화학식 5]



(여기서, R23~R26은 수소기, 알킬기, 비닐기 또는 알릴기이고; R23~R26 중의 적어도 1개는 비닐기 또는 알릴기이다.)

[화학식 6]



(여기서, R27은 알킬렌기이다.)

### 청구항 16

제15항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 할로젠을 가지는 쇠상 탄산 에스테르는, 탄산 플루오로메틸 메틸, 탄산 디플루오로메틸 메틸 또는 탄산 비스(플루오로메틸)이며, 상기 화학식 3으로 표시되는 할로젠을 가지는 환상 탄산 에스테르는, 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-원 또는 4,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-원이며,

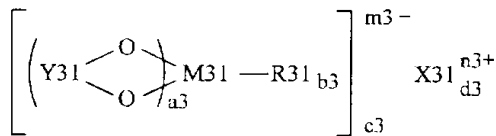
상기 화학식 4로 표시되는 불포화 결합을 가지는 환상 탄산 에스테르는 탄산 비닐렌이고, 상기 화학식 5로 표시되는 불포화 결합을 가지는 환상 탄산 에스테르는 탄산 비닐에틸렌이며, 상기 화학식 6으로 표시되는 불포화 결합을 가지는 환상 탄산 에스테르는 탄산 메틸렌 에틸렌인 2차 전지.

청구항 17

제1항에 있어서,

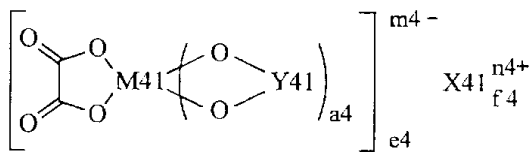
상기 전해액은, 6불화 인산 리튬(LiPF<sub>6</sub>), 4불화 붕산 리튬(LiBF<sub>4</sub>), 과염소산 리튬(LiClO<sub>4</sub>) 및 6불화 비산 리튬(LiAsF<sub>6</sub>), 화학식 7 내지 화학식 9로 표시되는 화합물 및, 화학식 10 내지 화학식 12로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 전해질염을 포함하는 2차 전지.

[화학식 7]



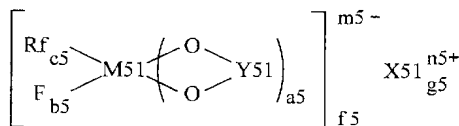
(여기서, X31은 장주기형 주기율표에서의 1족 원소 또는 2족 원소, 혹은 알루미늄(Al)이고; M31은 전이금속 원소, 장주기형 주기율표에서의 13족 원소, 14족 원소 또는 15족 원소이고; R31은 할로젠기이고; Y31은 -(O=)C-R32-C(=O)-, -(O=)C-C(R33)<sub>2</sub>-또는 -(O=)C-C(=O)-이고; R32는 알킬렌기, 할로젠화 알킬렌기, 아틸렌기 또는 할로젠화 아틸렌기이고; R33은 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아틸기 또는 할로젠화 아틸기이고; a3은 1~4의 정수 중의 하나이고; b3은 0, 2 또는 4이며; c3, d3, m3 및 n3은 1~3의 정수 중의 하나이다.)

[화학식 8]



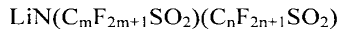
(여기서, X41은 장주기형 주기율표에서의 1족 원소 또는 2족 원소이고; M41은 전이금속 원소, 장주기형 주기율표에서의 13족 원소, 14족 원소 또는 15족 원소이고, Y41은 -(O=)C-(C(R41)<sub>2</sub>)<sub>b4</sub>-C(=O)-, -(R43)<sub>2</sub>C-(C(R42)<sub>2</sub>)<sub>c4</sub>-C(=O)-, -(R43)<sub>2</sub>C-(C(R42)<sub>2</sub>)<sub>c4</sub>-C(R43)<sub>2</sub>-, -(R43)<sub>2</sub>C-(C(R42)<sub>2</sub>)<sub>c4</sub>-S(=O)<sub>2</sub>-, -(O=)<sub>2</sub>S-(C(R42)<sub>2</sub>)<sub>d4</sub>-S(=O)<sub>2</sub>- 또는 -(O=)C-(C(R42)<sub>2</sub>)<sub>d4</sub>-S(=O)<sub>2</sub>-이고; R41 및 R43은 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이고; R41 및 R43 중의 적어도 1개는 각각 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이고; R42는 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이고; a4, e4 및 n4는 1 또는 2이고; b4 및 d4는 1~4의 정수 중의 하나이고; c4는 0~4의 정수 중의 하나이며; f4 및 m4는 1~3의 정수 중의 하나이다.)

[화학식 9]



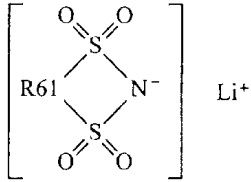
(여기서, X51은 장주기형 주기율표에서의 1족 원소 또는 2족 원소이고; M51은 전이금속 원소, 장주기형 주기율표에서의 13족 원소, 14족 원소 또는 15족 원소이고; Rf는 불소화 알킬기 또는 불소화 아틸기이고, 어느 것의 탄소수도 1 이상 10 이하의 범위내이고; Y51은 -(O=)C-(C(R51)<sub>2</sub>)<sub>d5</sub>-C(=O)-, -(R52)<sub>2</sub>C-(C(R51)<sub>2</sub>)<sub>d5</sub>-C(=O)-, -(R52)<sub>2</sub>C-(C(R51)<sub>2</sub>)<sub>d5</sub>-C(R52)<sub>2</sub>-, -(R52)<sub>2</sub>C-(C(R51)<sub>2</sub>)<sub>d5</sub>-S(=O)<sub>2</sub>-, -(O=)<sub>2</sub>S-(C(R51)<sub>2</sub>)<sub>e5</sub>-S(=O)<sub>2</sub>- 또는 -(O=)C-(C(R51)<sub>2</sub>)<sub>e5</sub>-S(=O)<sub>2</sub>-이고; R51은 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이고; R52는 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이며, 그 중의 적어도 1개는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이고; a5, f5 및 n5는 1 또는 2이고; b5, c5 및 e5는 1~4의 정수 중의 하나이고; d5는 0~4의 정수 중의 하나이며; g5 및 m5는 1~3의 정수 중의 하나이다.)

[화학식 10]



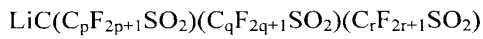
(여기서, m 및 n은 1 이상의 정수이다.)

[화학식 11]



(여기서, R61은 탄소수가 2 이상 4 이하의 범위내인 직쇄상(直鎖狀)/분기상(分岐狀)의 퍼플루오로 알킬렌기이다.)

[화학식 12]



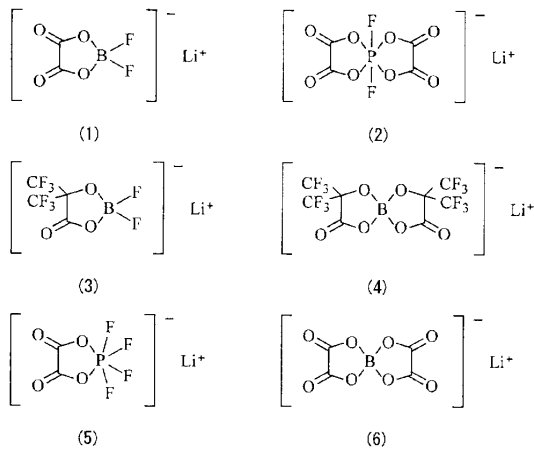
(여기서, p, q 및 r은 1이상의 정수이다.)

### 청구항 18

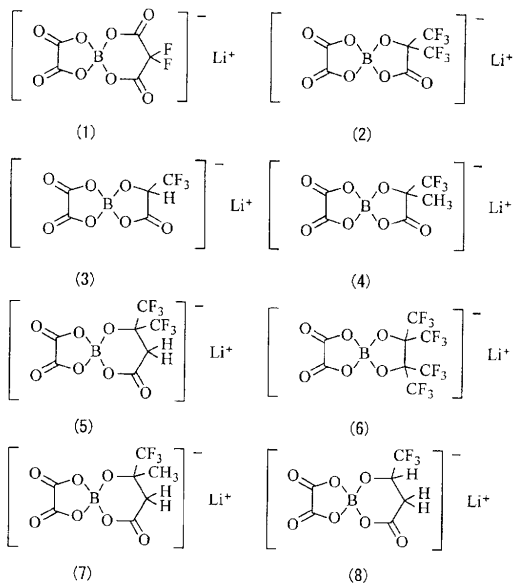
제17항에 있어서,

상기 화학식 7로 표시되는 화합물은, 화학식 13(1) 내지 13(6)으로 표시되는 화합물이고, 상기 화학식 8로 표시되는 화합물은, 화학식 14(1) 내지 14(8)로 표시되는 화합물이며, 상기 화학식 9로 표시되는 화합물은, 화학식 15로 표시되는 화합물인 2차 전지

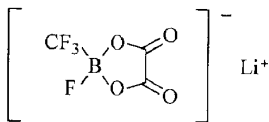
[화학식 13]



[화학식 14]



[화학식 15]



**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

<1> 본 발명은, 그 전체 내용이 본원 명세서에 참고용으로 병합되어 있는, 2008년 3월 10일자로 일본 특허청에 출원된 일본특허출원 제2008-059498호에 관련된 주제를 포함한다.

<2> 본 발명은, 부극 활물질층을 가지는 부극을 구비한 2차 전지에 관한 것이다.

**배경기술**

<3> 요즘(최근에), 카메라 일체형 VTR(video tape recorder), 휴대 전화 또는 노트북 퍼스널 컴퓨터 등의 휴대용 전자 기기가 널리 보급되어 있으며, 그의 소형화 및 경량화와 긴(長) 수명화가 강하게 요구되고 있다. 이것에 수반해서, 휴대용 전자 기기의 전원으로서, 전지, 특히 경량이고 높은(高) 에너지 밀도를 얻는 것이 가능한 2차 전지의 개발이 진행되고 있다.

<4> 그 중에서도(특히), 충방전 반응에 리튬의 흡장(insertion) 및 방출(extraction)을 이용하는 2차 전지(소위, 리튬 이온 2차 전지)는, 납 전지나 니켈 카드뮴 전지에 비해 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문에, 크게 기대되고 있다. 이 리튬 이온 2차 전지는, 정극, 부극 및 전해액을 구비하고 있다. 정극은, 정극 집전체 상에 정극 활물질층을 가지고 있다. 부극은, 부극 집전체 상에 부극 활물질층을 가지고 있다.

<5> 리튬 2차 전지에 이용되는 전해액의 조성에 대해서는, 사이클 특성 등의 전지 특성을 향상시키기 위해서, 각종 유기산을 이용하는 기술이 제안되어 있다. 이 유기산으로서, 포름산, 초산, 옥살산(蓆酸), 말론산, 말레산, 푸마르산 또는 안식향산 등이 이용되고 있다(예를 들면, 일본공개특허공보 제(特開)2000-012079호 및 일본공개특허공보 제2006-351242호 참조).

<6> 상기한 유기산에 대해서는, 그 유기산을 전해액에 이용하는 기술 이외에, 정극이나 부극 등에 이용하는 기술도

제안되어 있다. 이 유기산으로서는, 옥살산, 호박산, 말론산, 아디프산, 세바스산 또는 인산 등이 이용되고 있으며, 이들의 금속염도 이용되고 있다(예를 들면, 일본공개특허공보 평(特開平)09-190819호, 일본공개특허공보 평09-190820호, 일본공개특허공보 제2004-335379호, 일본공개특허공보 제2005-011594호 및 일본공개특허공보 제2006-134584호 참조).

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

- <7> 요즈음, 휴대용 전자 기기는 점점 더 고성능화 및 다기능화되고 있으며, 그 소비 전력은 증대하는 경향에 있다. 그 때문에, 2차 전지의 충방전이 빈번하게 반복되며, 이것에 의해 그 사이클 특성이 저하하기 쉬운 상황에 있다. 그 때문에, 2차 전지의 사이클 특성에 관해서, 한층 더 높은 향상이 요망되고 있다. 이 경우에는, 뛰어난 사이클 특성을 얻기 위해서, 초회(初回) 충방전 특성을 확보하는 것이 중요하다.
- <8> 본 발명은 상기한 점(사항)을 감안해서 이루어진 것으로, 그 목적은, 초회 충방전 특성을 확보하면서 사이클 특성을 향상시키는 것이 가능한 2차 전지를 제공하는데 있다.

**과제 해결수단**

- <9> 본 발명의 실시형태에 따르면, 정극, 부극 및 전해액을 구비한 2차 전지가 제공된다. 부극은, 규소를 가지는 복수의 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질층을 가지고 있다. 부극 활물질층은, 부극 활물질 입자의 표면을 피복하는 산화물 함유막 및, 부극 활물질층 내의 틈새(隙間; gap)에 설치된 전극 반응물질과 합금화되지 않는 금속 재료 중의 적어도 한쪽을 포함한다. 전해액은, 화학식 1로 표시되는 유기산 중의 적어도 1종을 함유하는 용매를 포함하는 것이다.

<10> [화학식 1]



<12> 식 중(식에 있어서), X는,  $-(\text{O}=\text{C})-\text{C}(\text{R}1)_2-\text{C}(\text{O}=\text{O})-$ ,  $-(\text{R}2)_2\text{C}-\text{C}(\text{R}1)_2-\text{C}(\text{O}=\text{O})-$ ,  $-(\text{O}=\text{S})-\text{C}(\text{R}3)_2-\text{C}(\text{O}=\text{O})-$ ,  $-(\text{R}4)_2\text{C}-\text{C}(\text{R}3)_2-\text{C}(\text{O}=\text{O})-$  또는  $-(\text{O}=\text{C})-\text{C}(\text{R}5)_2-\text{C}(\text{O}=\text{O})-$ 이다. R1~R5는, 수소기, 알킬기, 아릴기, 할로젠기, 할로젠화 알킬기 또는 할로젠화 아릴기이다. a~e는, 0~4의 정수(整數)이다.

**효과**

- <13> 본 발명의 실시형태에 따른 2차 전지에 의하면, 부극의 부극 활물질층이, 규소를 가지는 복수의 부극 활물질 입자를 포함함과 동시에, 부극 활물질 입자의 표면을 피복하는 산화물 함유막 및 부극 활물질층내의 틈새에 설치된 전극 반응물질과 합금화되지 않는 금속 재료 중의 적어도 한쪽을 포함한다. 또, 전해액의 용매가, 화학식 1로 표시되는 유기산 중의 적어도 1종을 함유한다. 이 경우에는, 부극 활물질층이 산화물 함유막 및 금속 재료를 포함하지 않는 경우와 비교해서, 충방전시에 있어서의 부극 활물질층의 팽창(expansion) 및 수축(shrinkage)이 억제(방지)됨과 동시에, 전해액의 분해 반응이 억제된다. 또, 전해액이 화학식 1로 표시되는 유기산을 함유하고 있지 않은 경우와 비교해서, 전해액의 화학적 안정성이 향상되기 때문에, 충방전시에 있어서의 전해액의 분해 반응이 억제된다. 그러므로, 초회 충방전 특성을 확보하면서 사이클 특성을 향상시킬 수가 있다.
- <14> 본 발명의 그 밖의 또다른 목적, 특징 및 이점(작용효과)은, 이하의 설명으로부터 더욱 명확하게 될 것이다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- <15> 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서, 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.
- <16> [제1 실시형태]
- <17> 도 1 및 도 2는 본 발명의 제1 실시형태에 따른 2차 전지의 단면 구성을 도시하고 있다. 도 2에서는 도 1에 도시한 권회(卷回; spirally wound) 전극체(20)의 일부를 확대해서 도시하고 있다. 여기서 설명하는 2차 전지는, 예를 들면 부극(22)의 용량이 전극 반응물질인 리튬의 흡장 및 방출에 의거해서 표현되는 리튬 이온 2차 전지이다.

- <18> 이 2차 전지는 주로, 거의 중공(中空) 원기둥형상의 전지 캔((11)의 내부에, 세퍼레이터(23)를 개재해서 정극(21)과 부극(22)이 적층 및 권회된 권회 전극체(20)와, 한쌍의 절연판(12, 13)이 수납(수용)된 것이다. 이 원기둥형상의 전지 캔((11)을 이용한 전지 구조는, 원통형이라고 불리고 있다.
- <19> 전지 캔((11)은, 예를 들면 그의 일단부가 폐쇄됨과 동시에 그의 타단부가 개방된 중공 구조를 가지고 있으며, 철, 알루미늄 및 이들의 합금 등의 금속 재료에 의해서 구성되어(만들어져) 있다. 또한, 전지 캔((11)이 철에 의해서 구성되는 경우에는, 예를 들면 니켈 등의 도금이 이루어져 있어도 좋다. 한쌍의 절연판(12, 13)은, 권회 전극체(20)를 상하에서 협지(사이에 끼움)하고, 그의 권회 둘레면(周面)에 대해서 수직으로 연장하도록 배치되어 있다.
- <20> 전지 캔((11)의 개방 단부에는, 전지 뚜껑(14)과, 그의 내측에 설치된 안전밸브 기구(15) 및 PTC(Positive Temperature Coefficient : 열감 저항) 소자(16)가, 개스킷(17)을 거쳐서 코킹되는 것에 의해서 부착(取付; attach)되어 있다. 이것에 의해, 전지 캔((11)의 내부는 밀폐되어 있다. 전지 뚜껑(14)은, 예를 들면 전지 캔((11)과 동일한 금속 재료에 의해서 구성되어 있다. 안전밸브 기구(15)는, PTC 소자(16)를 거쳐서 전지 뚜껑(14)에 전기적으로 접속되어 있다. 이 안전밸브 기구(15)에서는, 내부 단락, 또는 외부로부터의 가열 등에 기인해서 내압(內壓)이 일정 레벨 이상으로 된 경우에, 디스크판(15A)이 반전해서, 전지 뚜껑(14)과 권회 전극체(20) 사이의 전기적 접속을 절단하도록 되어 있다. PTC 소자(16)는, 온도의 상승에 따라서 저항이 증대하는 것에 의해, 전류를 제한하며, 이것에 의해 대전류에 기인하는 비정상적인(이상한) 발열을 방지하는 것이다. 개스킷(17)은, 예를 들면 절연 재료에 의해서 구성되어 있으며, 그의 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.
- <21> 권회 전극체(20)의 중심에는, 센터 핀((24)이 삽입되어 있어도 좋다. 이 권회 전극체(20)에서는, 알루미늄 등의 금속 재료에 의해서 구성된 정극 리드(25)가 정극(21)에 접속되어 있음과 동시에, 니켈 등의 금속 재료에 의해서 구성된 부극 리드(26)이 부극(22)에 접속되어 있다. 정극 리드(25)는, 안전밸브 기구(15)에 용접되어(용접에 의해) 전지 뚜껑(14)과 전기적으로 접속되어 있으며, 부극 리드(26)는, 전지 캔((11)에 용접되어 전기적으로 접속되어 있다.
- <22> 정극(21)은, 예를 들면 한쌍의 면을 가지는 정극 집전체(21A)의 양면에 정극 활물질층(21B)이 설치된 것이다. 단, 정극 활물질층(21B)은, 정극 집전체(21A)의 한면에만 설치되어 있어도 좋다.
- <23> 정극 집전체(21A)는, 예를 들면 알루미늄, 니켈 또는 스테인레스 등의 금속 재료에 의해서 구성되어 있다.
- <24> 정극 활물질층(21B)은, 정극 활물질로서, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료의 어느것인가 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있다.
- <25> 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료로서는, 예를 들면 리튬 함유 화합물이 바람직하며, 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다. 이 리튬 함유 화합물로서는, 예를 들면 리튬과 전이금속 원소를 포함하는 복합 산화물이나, 리튬과 전이금속 원소를 포함하는 인산 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 전이금속 원소로서 코발트, 니켈, 망간 및 철로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하며, 높은 전압이 얻어지기 때문이다. 그의 화학식은, 예를 들면  $Li_xM_1O_2$  또는  $Li_yM_2PO_4$ 로 표시된다. 식 중, M1 및 M2는, 1종류 이상의 전이금속 원소를 나타낸다. x 및 y의 값은, 충방전 상태에 따라서 다르며(변화하며), 통상  $0.05 \leq x \leq 1.10$  및  $0.05 \leq y \leq 1.10$ 의 범위 내이다.
- <26> 리튬과 전이금속 원소를 포함하는 복합 산화물로서는, 예를 들면 리튬 코발트 복합 산화물( $Li_xCoO_2$ ), 리튬 니켈 복합 산화물( $Li_xNiO_2$ ), 리튬 니켈 코발트 복합 산화물( $\{Li_xNi_{1-z}Co_zO_2(z < 1)\}$ ), 리튬 니켈 코발트 망간 복합 산화물( $\{Li_xNi_{(1-v-w)}Co_vMn_wO_2(v+w < 1)\}$ ), 또는 스피넬형 구조를 가지는 리튬 망간 복합 산화물( $LiMn_2O_4$ ) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 코발트를 포함하는 복합 산화물이 바람직하며, 높은 용량이 얻어짐과 동시에, 뛰어난 사이클 특성도 얻어지기 때문이다. 또, 리튬과 전이금속 원소를 포함하는 인산 화합물로서는, 예를 들면 리튬 철 인산 화합물( $LiFePO_4$ ) 또는 리튬 철 망간 인산 화합물( $LiFe_{1-u}Mn_uPO_4(u < 1)$ ) 등을 들 수 있다.
- <27> 그 이외에, 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 카르코겐 화물이나; 황; 폴리아닐린 또는 폴리티오펜 등의 도전성 고분자도 들 수 있다.
- <28> 물론, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료는, 상기 이외의 것이라도 좋다. 또, 상기한 정극 재료의 2종 이상을, 임의로 혼합해서 이용해도 좋다.

- <29> 정극 활물질층(21B)은, 필요에 따라서, 상기한 정극 활물질과 함께, 정극 결합제 및 정극 도전제 등의 다른 재료를 포함하고 있어도 좋다.
- <30> 정극 결합제로서는, 예를 들면 스티렌-부타디엔계 고무, 불소계 고무 및 에틸렌 프로필렌 디엔 등의 합성 고무; 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드 등의 고분자 재료를 들 수 있다. 이들의 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 이들의 복수종을 혼합해서 이용해도 좋다.
- <31> 정극 도전제로서는, 예를 들면 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙 또는 켄첸 블랙(ketjen black) 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 이와 같은 탄소 재료는 단독으로 이용해도 좋고, 이들의 복수종을 혼합해서 이용해도 좋다. 정극 도전제는, 도전성을 가지는 재료이면, 금속 재료 또는 도전성 고분자 등이어도 좋다.
- <32> 부극(22)은, 예를 들면 한쌍의 면을 가지는 부극 집전체(22A)의 양면에, 부극 활물질층(22B)이 설치된 것이다. 단, 부극 활물질층(22B)은, 부극 집전체(22A)의 한면에만 설치되어 있어도 좋다.
- <33> 부극 집전체(22A)는, 예를 들면 구리, 니켈 또는 스테인레스 등의 금속 재료에 의해 구성되어 있다. 이 부극 집전체(22A)의 표면은, 조면화(粗面化; roughen)되어 있는 것이 바람직하다. 그것에 의해, 소위 앵커 효과(anchor effect)에 의해서 부극 집전체(22A)와 부극 활물질층(22B) 사이의 밀착성이 향상되기 때문이다. 이 경우에는, 적어도 부극 활물질층(22B)과 대향하는 영역에서, 부극 집전체(22A)의 표면이 조면화되어 있으면 좋다. 조면화의 방법으로는, 예를 들면 전해(電解) 처리에 의해서 미립자를 형성하는 방법 등을 들 수 있다. 이 전해 처리라는 것은, 전해조 중에서 전해법에 의해서 부극 집전체(22A)의 표면에 미립자를 형성하여 요철(凹凸; unevenness)을 설치하는 방법이다. 전해법을 사용해서 제작된 동박은, 일반적으로 "전해 동박"이라고 불리고 있다.
- <34> 부극 활물질층(22B)는, 부극 활물질로서, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료의 어느것인가 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있다. 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료에서의 충전 가능한 용량은, 정극(21)의 방전 용량보다도 크게 되어 있는 것이 바람직하다.
- <35> 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료로서는, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능함과 동시에, 금속 원소 및 반금속(半金屬) 원소 중의 적어도 1종을 구성원소(element)로서 가지는 재료를 들 수 있다. 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다. 이와 같은 부극 재료는, 금속 원소 또는 반금속 원소의 단체(單體; simple substance)라도 합금이라도 화합물이라도 좋으며, 이들의 1종 또는 2종 이상의 상(相)을 적어도 일부에 가지는 바와 같은 것이라도 좋다. 본 발명에서의 "합금"에는, 2종 이상의 금속 원소로 이루어지는 것에 더하여, 1종 이상의 금속 원소와 1종 이상의 반금속 원소를 포함하는 것도 포함된다. 또, "합금"은, 비금속 원소를 포함하고 있어도 좋다. 그의 조직에는, 고용체(固溶體), 공정(共晶)(공용 혼합물), 금속간 화합물, 또는 이들의 2종 이상이 공존하는 것이 포함된다.
- <36> 상기한 금속 원소 또는 반금속 원소로서는, 리튬과 합금을 형성하는 것이 가능한 금속 원소 또는 반금속 원소를 들 수 있다. 구체적으로는(그 중에서도), 마그네슘, 붕소(B), 알루미늄, 갈륨(Ga), 인듐(In), 규소, 게르마늄(Ge), 주석, 납(Pb), 비스무스(Bi), 카드뮴(Cd), 은(Ag), 아연, 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr), 이트륨(Y), 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 규소 및 주석 중의 적어도 1종이 바람직하며, 규소가 보다 더 바람직하다. 규소는 리튬을 흡장 및 방출하는 능력이 크고, 높은 에너지 밀도를 제공한다.
- <37> 규소 및 주석 중의 적어도 1종을 구성원소로서 가지는 부극 재료로서는, 예를 들면 규소의 단체, 합금 또는 화합물; 주석의 단체, 합금 또는 화합물 및; 이들의 1종 또는 2종 이상의 상을 적어도 일부에 가지는 재료를 들 수 있다.
- <38> 규소의 합금으로서, 예를 들면 규소 이외의 제2 구성원소로서, 주석, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티타늄, 게르마늄, 비스무스, 안티몬(Sb) 및 크로뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 가지는 것을 들 수 있다. 규소의 화합물로서는, 예를 들면 산소 또는 탄소(C)를 가지는 것을 들 수 있으며, 규소에 더하여, 상기한 제2 구성원소를 가지고 있어도 좋다. 규소의 합금 또는 화합물의 1예로서는,  $SiB_4$ ,  $SiB_6$ ,  $Mg_2Si$ ,  $Ni_2Si$ ,  $TiSi_2$ ,  $MoSi_2$ ,  $CoSi_2$ ,  $NiSi_2$ ,  $CaSi_2$ ,  $CrSi_2$ ,  $Cu_3Si$ ,  $FeSi_2$ ,  $MnSi_2$ ,  $NbSi_2$ ,  $TaSi_2$ ,  $VSi_2$ ,  $WSi_2$ ,  $ZnSi_2$ ,  $SiC$ ,  $Si_3N_4$ ,  $Si_2N_2O$ ,  $SiO_v(0 < v \leq 2)$ ,  $SnO_w(0 < w \leq 2)$ ,  $LiSiO$  등을 들 수 있다.
- <39> 주석의 합금으로서, 예를 들면 주석 이외의 제2 구성원소로서, 규소, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티타늄, 게르마늄, 비스무스, 안티몬 및 크로뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 가지는 것을 들 수 있다. 주석의 화합물로서는, 예를 들면 산소 또는 탄소를 가지는 것을 들 수 있으며, 주석에 더

하여, 상기한 제2 구성원소를 가지고 있어도 좋다. 주석의 합금 또는 화합물의 1예로서는, SnSiO<sub>3</sub>, LiSnO, Mg<sub>2</sub>Sn 등을 들 수 있다.

- <40> 특히, 규소 및 주석 중의 적어도 1종을 구성원소로서 가지는 부극 재료로서는, 예를 들면 주석을 제1 구성원소로 하고, 그것에 더하여, 제2 및 제3 구성원소를 가지는 것이 바람직하다. 제2 구성원소는, 코발트, 철, 마그네슘, 티타늄, 바나듐(V), 크로뮴, 망간, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 지르코늄, 니오븀(Nb), 몰리브덴, 은, 인듐, 세륨(Ce), 하프늄, 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 비스무스 및 규소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이다. 제3 구성원소는, 붕소, 탄소, 알루미늄 및 인(P)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이다. 제2 및 제3 구성원소가 포함되어 있는 경우에는, 사이클 특성이 향상된다.
- <41> 그 중에서도, 주석, 코발트 및 탄소를 구성원소로서 포함하고, 탄소의 함유량이 9.9wt% 이상 29.7wt% 이하의 범위내이고, 주석 및 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율(Co/(Sn+Co))이 30wt% 이상 70wt% 이하의 범위내인 SnCoC함유 재료가 바람직하다. 이와 같은 조성 범위에서는, 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다.
- <42> 이 SnCoC함유 재료는, 필요에 따라서, 다른 구성원소를 더 포함하고 있어도 좋다. 다른 구성원소로서는, 예를 들면 규소, 철, 니켈, 크로뮴, 인듐, 니오븀, 게르마늄, 티타늄, 몰리브덴, 알루미늄, 인, 갈륨 또는 비스무스 등이 바람직하다. 이들의 2종 이상을 포함하고 있어도 좋으며, 그것에 의해 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.
- <43> SnCoC함유 재료는, 주석, 코발트 및 탄소를 포함하는 상을 가지고 있다. 그 상은, 저결정성 또는 비정질(아몰퍼스) 상인 것이 바람직하다. 이 상은, 리튬과 반응 가능한 반응상이며, 이것에 의해서 뛰어난 사이클 특성이 얻어지도록 되어 있다. 이 상의 X선 회절에 의해서 얻어지는 회절 피크의 반값폭은, 특정 X선으로서 CuK $\alpha$  선을 이용하고, 삽입(挿引; insertion) 속도를 1° /min으로 한 경우에, 회절각 2 $\theta$ 에 대해(회절각 2 $\theta$ 에서) 1.0° 이상인 것이 바람직하다. 그것에 의해, 리튬이 보다 원활하게 흡장 및 방출됨과 동시에, 전해질과의 반응성이 저감되기 때문이다.
- <44> 상기 상의 X선 회절에 의해서 얻어진 회절 피크가 리튬과 반응 가능한 반응상(反應相)에 대응하는 것인지 여부는, 리튬과의 전기화학적 반응의 전후에 있어서의 X선 회절 차트를 비교하는 것에 의해 용이하게 판단할 수가 있다. 예를 들면, 리튬과의 전기화학적 반응의 전후에 있어서 회절 피크의 위치가 변화하면, 리튬과 반응 가능한 반응상에 대응하는 것이다. 이 경우에는, 예를 들면 저결정성 또는 비정질인 반응상의 회절 피크가 2 $\theta$ =20° ~50° 의 범위에서 보인다. 이 저결정성 또는 비정질인 반응상은, 예를 들면 상기한 각 구성원소를 포함하고 있다. 이것은, 주로 탄소에 의해서 저결정화 또는 비정질화하고 있는 것이라고 생각된다.
- <45> SnCoC함유 재료는, 저결정성 또는 비정질인 상에 더하여, 각 구성원소의 단체 또는 일부를 포함하는 상을 가지고 있는 경우도 있다.
- <46> 특히, SnCoC함유 재료에서는, 구성원소인 탄소의 적어도 일부가, 다른 구성원소인 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합되어 있는 것이 바람직하다. 그것에 의해, 주석 등의 응집(cohesion) 또는 결정화(crystallization)가 억제되기 때문이다.
- <47> 원소의 결합 상태를 조사하는 측정 방법으로서, 예를 들면 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)을 들 수 있다. 이 XPS는, 연(soft)X선(시판되는 장치에서는 Al-K $\alpha$  선이나, Mg-K $\alpha$  선을 이용한다)을 시료 표면에 조사하고, 시료 표면으로부터 튀어나오는(飛出; jumping out) 광전자의 운동 에너지를 측정하는 것에 의해서, 시료 표면으로부터 수nm 영역의 원소 조성 및 원소의 결합 상태를 조사하는 방법이다.
- <48> 원소의 내각(內殼; inner) 궤도 전자의 속박(束縛; bound) 에너지는, 제1 근사적으로는, 원소 상(上)의 전하 밀도와 상관해서 변화한다. 예를 들면, 탄소 원소의 전하 밀도가 근방에 존재하는 원소와의 상호작용에 의해서 감소한 경우에는, 2p 전자 등의 외각(外殼; outer) 궤도 전자가 감소하고 있으며, 이것에 의해 탄소 원소의 1s 전자는 그 궤도에 의해 강한 속박력을 받게 된다. 즉, 원소의 전하 밀도가 감소하면, 속박 에너지는 높아진다. XPS에서는, 속박 에너지가 높아지면, 피크는 높은 에너지 영역으로 시프트하도록 되어 있다.
- <49> XPS에 있어서, 탄소의 1s 궤도(C1s)의 피크는, 흑연인 경우에는, 금 원자의 4f 궤도(Au4f)의 피크가 84.0eV에서 얻어지도록 에너지 교정된 장치에 있어서, 284.5eV에서 관측된다(출현한다). 또, 표면 오염 탄소인 경우, 그 피크는 284.8eV에서 관측된다. 이것에 대해서(한편), 탄소 원소의 전하 밀도가 높아지는 경우, 예를 들면 탄소보다도 양성(陽性)인 원소와 결합되어 있는 탄소의 경우에는, C1s의 피크는, 284.5eV보다도 낮은 영역에서 관측된다. 즉, SnCoC함유 재료에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 구성원소인 금속 원소 또는 반금속 원소 등

과 결합되어 있는 경우에는, SnCoC함유 재료에 대해서 얻어지는 C1s의 합성파의 피크가 284.5eV보다도 낮은 영역에서 관측된다.

- <50> XPS 측정을 행하는 경우에는, 표면이 표면 오염 탄소에 덮여(피복되어) 있을 때에, XPS 장치에 부착(부착)되어 있는 아르곤 이온총으로 표면을 가볍게 스퍼터하는 것이 바람직하다. 또, 측정 대상으로서의 SnCoC함유 재료가 부극(22)중에 존재하는 경우에는, 부극(22)의 표면에 존재하는 휘발성이 낮은 용매와 전해질염을 제거하기 위해서, 2차 전지를 해체해서 부극(22)을 취출(取出; take out)한 후, 탄산 디메틸 등의 휘발성 용매로 세정하면 좋다. 이러한 샘플링은, 불활성 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다.
- <51> 또, XPS 측정에서는, 스펙트럼의 에너지축의 보정에, 예를 들면 C1s의 피크를 이용한다. 통상, 물질 표면에는 표면 오염 탄소가 존재하고 있으므로, 표면 오염 탄소의 C1s의 피크를 284.8eV로 설정하고, 그것을 에너지 기준으로 이용한다. XPS 측정에서는, C1s의 피크의 파형은, 표면 오염 탄소의 피크와 SnCoC함유 재료중의 탄소의 피크를 포함한 형태로서 얻어진다. 그러므로, 예를 들면 시판되는 소프트웨어를 이용해서 해석하는 것에 의해, 표면 오염 탄소의 피크와 SnCoC함유 재료중의 탄소의 피크를 분리한다. 파형의 해석에서는, 최저 속박 에너지 축에 존재하는 주(主)피크의 위치를 에너지 기준(284.8eV)으로 설정한다.
- <52> 이 SnCoC함유 재료는, 예를 들면 각 구성원소의 원료를 혼합한 혼합물을 전기로(電氣爐), 고주파 유도로 또는 아크 용해로 등에서 용해시킨 후, 응고시키는 것에 의해서 형성가능하다. 한편(또), 가스 아토마이즈(atomizing) 또는 물(水) 아토마이즈 등의 각종 아토마이즈법; 각종 롤법; 또는 메카니컬 얼로잉(alloying)법 또는 메카니컬 밀링법 등의 메카노케미컬 반응을 이용한 방법 등을 이용해도 좋다. 그 중에서도, 메카노케미컬 반응을 이용한 방법이 바람직하며, SnCoC함유 재료가 저결정성 또는 비정질인 구조로 되기 때문이다. 메카노케미컬 반응을 이용한 방법에서는, 예를 들면 유성(遊星) 볼밀 장치나 애틀라이터(attlitter) 등의 제조 장치를 이용할 수가 있다.
- <53> 원료로서는, 각 구성원소의 단체를 혼합해서 이용해도 좋지만, 탄소 이외의 구성원소의 일부에 대해서 합금을 이용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 합금에 탄소를 첨가해서 메카니컬 얼로잉법을 이용한 방법에 의해서 합성하는 것에 의해, 저결정화 또는 비정질인 구조가 얻어지고, 반응 시간도 단축되기 때문이다. 원료의 형태(state)는, 분체(粉體)라도 좋고, 덩어리형상(塊狀; mass)이라도 좋다.
- <54> 이 SnCoC함유 재료 이외에, 주석, 코발트, 철 및 탄소를 구성원소로서 가지는 SnCoFeC함유 재료도 바람직하다. 이 SnCoFeC함유 재료의 조성은, 임의로 설정가능하다. 예를 들면, 철의 함유량을 적게(small) 설정하는 경우의 조성으로서는, 탄소의 함유량이 9.9wt% 이상 29.7wt% 이하의 범위내이고, 철의 함유량이 0.3wt% 이상 5.9wt% 이하의 범위내이며, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율(Co/(Sn+Co))이 30wt% 이상 70wt% 이하의 범위내인 것이 바람직하다. 또, 예를 들면 철의 함유량을 넉넉히(large) 설정하는 경우의 조성으로서는, 탄소의 함유량이 11.9wt% 이상 29.7wt% 이하의 범위내이고, 주석과 코발트와 철의 합계에 대한 코발트와 철의 합계의 비율((Co+Fe)/(Sn+Co+Fe))이 26.4wt% 이상 48.5wt% 이하의 범위내이며, 코발트와 철의 합계에 대한 코발트의 비율(Co/(Co+Fe))이 9.9wt% 이상 79.5wt% 이하의 범위내인 것이 바람직하다. 이와 같은 조성 범위에서, 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다. 이 SnCoFeC함유 재료의 결정성, 원소의 결합 상태의 측정 방법 및 형성 방법 등에 대해서는, 상기한 SnCoC함유 재료와 마찬가지로이다.
- <55> 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료로서, 규소의 단체, 합금 또는 화합물; 주석의 단체, 합금 또는 화합물; 또는 이들의 1종 또는 2종 이상의 상을 적어도 일부에 가지는 재료를 이용한 부극 활물질층(22B)은, 예를 들면 기상법(氣相法), 액상법(液相法), 용사법(溶射法; spraying method), 도포법(塗布法), 소성법(燒成法; firing method), 또는 이들의 2종 이상의 방법을 조합한 것을 이용해서 형성된다. 이 경우에는, 부극 집전체(22A)와 부극 활물질층(22B)이 계면의 적어도 일부에 대해서 합금화되어 있는 것이 바람직하다. 더 상세하게는, 양자의 계면에서, 부극 집전체(22A)의 구성원소가 부극 활물질층(22B)에 확산되어 있어도 좋고; 또는 부극 활물질층(22B)의 구성원소가 부극 집전체(22A)에 확산되어 있어도 좋고; 또는 이들의 구성원소가 서로 확산되어 있어도 좋다. 충방전시에 있어서의 부극 활물질층(22B)의 팽창 및 수축에 기인하는 파괴가 억제됨과 동시에, 부극 집전체(22A)와 부극 활물질층(22B) 사이의 전자 전도성이 향상되기 때문이다.
- <56> 기상법으로서는, 예를 들면 물리 퇴적법 또는 화학 퇴적법을 들 수 있다. 구체적으로는, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 도금법, 레이저 애블레이션법, 열 화학 기상 성장(Chemical Vapor Deposition: CVD)법 또는 플라즈마 화학 기상 성장법 등을 들 수 있다. 액상법으로서는, 전해 도금 또는 무전해 도금 등의 공지의 수법을 이용할 수가 있다. 도포법이라는 것은, 예를 들면 입자형상(粒子狀)의 부극 활물질을 결합체 등과 혼합한 후, 얻어진 혼합물을 용매에 분산시켜, 도포하는 방법이다. 소성법이라는 것은, 예를 들면 도포법에 의해서 도포한 후, 결

합제 등의 용점보다도 높은 온도에서 열처리하는 방법이다. 소성법에 관해서도, 공지의 수법을 사용가능하며, 예를 들면 분위기 소성법, 반응 소성법 또는 핫 프레스 소성법을 들 수 있다.

- <57> 상기한 것 이외에, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료로서는, 예를 들면 탄소 재료를 들 수 있다. 이 탄소 재료로서는, 예를 들면 이(易)흑연화성 탄소나, (002)면의 면간격(spacing)이 0.37nm 이상인 난(難)흑연화성 탄소나, (002)면의 면간격이 0.34nm 이하인 흑연 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 열분해 탄소류, 코크스류, 유리질 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체, 활성탄 또는 카본 블랙류 등을 들 수 있다. 그 중에서, 코크스류에는, 피치 코크스, 니들 코크스 또는 석유 코크스 등을 들 수 있다. 유기 고분자 화합물 소성체라는 것은, 페놀 수지나 푸란 수지 등을 적당한 온도에서 소성하여 탄소화한 것을 말한다. 탄소 재료는, 리튬의 흡장 및 방출에 수반하는 결정 구조의 변화가 매우 적다. 그 때문에, 높은 에너지 밀도가 얻어짐과 동시에, 뛰어난 사이클 특성이 얻어진다. 게다가, 도전체로서도 기능하므로 바람직하다. 탄소 재료의 형상은, 섬유형상, 구형상(球狀), 입자형상(粒狀) 또는 비늘조각형상(鱗片狀; scale-like shape)의 어느 것이라도 좋다.
- <58> 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료로서는, 예를 들면 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 금속 산화물 또는 고분자 화합물 등도 들 수 있다. 금속 산화물로서는, 예를 들면 산화철, 산화 루테튬 또는 산화 몰리브덴 등을 들 수 있다. 고분자 화합물로서, 예를 들면 폴리아세틸렌, 폴리아닐린 또는 폴리피롤 등을 들 수 있다.
- <59> 물론, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료는, 상기 이외의 것이어도 좋다. 또, 상기한 일련의 부극 재료의 2종 이상을, 임의로 혼합해서 이용해도 좋다.
- <60> 상기한 부극 활물질은, 복수의 입자로 구성되어 있다(복수의 입자형상을 이루고 있다). 즉, 부극 활물질층(22B)은, 복수의 부극 활물질 입자(이하, 간단히 "부극 활물질 입자"라고 한다)를 가지고 있다. 그 부극 활물질 입자는, 예를 들면 상기한 기상법 등에 의해서 형성되어 있다. 단, 부극 활물질 입자는, 기상법 이외의 방법에 의해서 형성되어 있어도 좋다.
- <61> 부극 활물질 입자가 기상법 등의 퇴적법에 의해서 형성되는 경우에는, 그 부극 활물질 입자가 단일의 퇴적 공정을 거쳐 형성된 단층 구조를 가지고 있어도 좋고, 복수회의 퇴적 공정을 거쳐 형성된 다층 구조를 가지고 있어도 좋다. 단, 퇴적시에 고열을 수반하는 증착법 등에 의해서 부극 활물질 입자를 형성하는 경우에는, 그 부극 활물질 입자가 다층 구조를 가지고 있는 것이 바람직하다. 부극 재료의 퇴적 공정을 복수회로 분할해서 행하는(부극 재료를 순차적으로 복수의 얇은층으로 형성해서 퇴적시키는) 것에 의해서, 그 퇴적 공정을 1회 행하는 경우와 비교해서 부극 집전체(22A)가 고열에 노출되는 시간이 짧아지며, 이것에 의해 열적(熱的) 손상을 받기 어렵게 되기 때문이다.
- <62> 이 부극 활물질 입자는, 예를 들면 부극 집전체(22A)의 표면으로부터 부극 활물질층(22B)의 두께 방향으로 성장하고 있다. 이 부극 활물질 입자는, 그의 근원에서, 부극 집전체(22A)에 연결되어 있는 것이 바람직하며, 충방전시에 있어서 부극 활물질층(22B)의 팽창 및 수축이 억제되기 때문이다. 이 경우에는, 부극 활물질 입자가 기상법 등에 의해서 형성되어 있으며, 상기한 바와 같이, 부극 집전체(22A)와의 계면의 적어도 일부에 있어서 합금화되어 있는 것이 바람직하다. 더 상세하게는, 양자의 계면에 있어서, 부극 집전체(22A)의 구성원소가 부극 활물질 입자에 확산되어 있어도 좋고; 또는 부극 활물질 입자의 구성원소가 부극 집전체(22A)에 확산되어 있어도 좋으며; 또는 이들의(양자의) 구성원소가 서로 확산되어 있어도 좋다.
- <63> 특히, 부극 활물질층(22B)은, 복수의 부극 활물질 입자와 함께, 부극 활물질 입자의 표면을 피복하는 산화물 함유막 및, 부극 활물질층(22B)내의 틈새에 설치된 리튬과 합금화되지 않는 금속 재료 중의 적어도 한쪽을 포함하고 있다.
- <64> 산화물 함유막은, 부극 활물질 입자의 표면, 즉 산화물 함유막을 설치하지 않는다면, 전해액과 접하게 되는 부극 활물질 입자의 표면을 피복하고 있다. 부극 활물질층(22B)이 산화물 함유막을 포함하고 있는 것은, 그 산화물 함유막이 전해액에 대한 보호막으로서 기능하고, 충방전을 반복해도 전해액의 분해 반응이 억제되며, 그로 인해 사이클 특성이 향상되기 때문이다. 또한, 산화물 함유막은, 부극 활물질 입자의 표면 전부를 피복하고 있어도 좋고, 일부만을 피복하고 있어도 좋다. 그 중에서도, 부극 활물질 입자의 표면 전부를 피복하고 있는 것이 바람직하며, 전해액의 분해 반응이 효과적으로 억제되기 때문이다.
- <65> 이 산화물 함유막은, 예를 들면 규소, 게르마늄 및 주석으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 산화물을 함유하고 있다. 그 중에서도, 규소의 산화물을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 그것에 의해, 부극 활물질 입자의 표면을 전체에 걸쳐서 용이하게 피복하기 쉬움과 동시에, 뛰어난 보호 작용이 얻어지기 때문이다.

물론, 산화물 함유막은, 상기 이외의 다른 산화물을 함유하고 있어도 좋다.

- <66> 산화물 함유막은, 예를 들면 기상법 또는 액상법에 의해서 형성되어 있다. 그 중에서도, 산화물 함유막은, 액상법에 의해서 형성되어 있는 것이 바람직하며, 부극 활물질 입자의 표면을 넓은 범위에 걸쳐서 용이하게 피복하기 쉽기 때문이다. 액상법으로서는, 액상 석출법, 졸 겔법, 도포법 또는 딥 코팅(dip coating)법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 액상 석출법, 졸 겔법 또는 딥 코팅법이 바람직하고, 액상 석출법이 보다(더) 바람직하며, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다. 산화물 함유막은, 상기한 일련의 형성 방법 중에서, 단독의 형성 방법에 의해서 형성되어 있어도 좋고, 2종 이상의 형성 방법에 의해서 형성되어 있어도 좋다.
- <67> 액상 석출법에 의해서 산화물 함유막을 형성하면, 산화물을 용이하게 제어하면서, 산화물 함유막을 석출시킬 수가 있다. 이 액상 석출법은, 예를 들면 규소, 주석 또는 게르마늄의 불화 착물의 용액에, 음이온 포착제(捕捉劑; capture agent)로서 불소(F)를 배위(配位; coordination)하기 쉬운 용존종(溶存種; dissolved form; 용존태)을 첨가해서 혼합한 후, 부극 활물질층(22B)이 형성된 부극 집전체(22A)를 침지(浸漬; dip)시키고, 불화 착물로부터 생기는 불소 음이온을 용존종에 포착시키며, 이것에 의해, 부극 활물질층(22B)의 표면에 산화물을 석출시켜, 산화물 함유막을 형성하는 방법이다. 불화 착물에 대신에, 예를 들면 황산 이온 등의 다른 음이온을 일으키는(발생하는) 규소의 화합물, 주석의 화합물 또는 게르마늄의 화합물을 이용해도 좋다.
- <68> 졸-겔법에 의해서 산화물 함유막을 형성하는 경우에는, 불소 음이온, 또는 불소와 장주기형 주기율표에서의 13족 원소, 14족 원소 또는 15족 원소 중의 1종과의 화합물(구체적으로는, 불소 이온, 테트라플루오로 붕산 이온, 헥사플루오로인산 이온 등)을 반응 촉진 물질로서 포함하는 처리액을 이용하는 것이 바람직하다. 이 처리액을 이용해서 형성된 산화물 함유막에서는, 알콕시기의 함유량이 낮다. 그 때문에, 그 산화물 함유막을 부극(22)에 이용한 경우에, 가스 발생량이 감소하기 때문이다.
- <69> 산화물 함유막의 두께는, 특별히 한정되지 않는다. 그 중에서도, 0.1nm 이상 500nm 이하의 범위내인 것이 바람직하며, 부극 활물질 입자의 표면을 넓은 범위에 걸쳐서 피복하기 쉽기 때문이다. 더 상세하게는, 산화물 함유막의 두께가 0.1nm보다 얇으면, 부극 활물질 입자의 표면을 광범위에 걸쳐서 피복하기 어려워질 가능성이 있다. 이것에 대해서(그 반면), 두께가 500nm보다도 두꺼우면, 산화물 함유막의 형성량이 너무 많아지고, 에너지 밀도가 저하할 가능성이 있다. 이 산화물 함유막의 두께는, 1nm 이상 200nm 이하의 범위내인 것이 보다 바람직하고, 10nm 이상 150nm 이하의 범위내인 것이 더 바람직하고, 20nm 이상 100nm 이하의 범위내이면 한층 더 바람직하며, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.
- <70> 리튬과 합금화되지 않는 금속 재료(이하, 간단히 "금속 재료"라고 한다)는, 부극 활물질층(22B)내의 틈새, 즉 후술하는 부극 활물질 입자 사이의 틈새나 부극 활물질 입자내의 틈새에 설치되어 있다. 부극 활물질층(22B)이 금속 재료를 포함하고 있는 경우에는, 금속 재료를 거쳐서 복수의 부극 활물질 입자가 서로 결합(bind)된다. 게다가, 상기한 틈새에 금속 재료가 존재하는 경우에는, 부극 활물질층(22B)의 팽창 및 수축이 억제된다. 그 때문에, 사이클 특성이 향상된다.
- <71> 이 금속 재료는, 예를 들면 리튬과 합금화되지 않는 금속 원소를 구성원소로서 가지고 있다. 이와 같은 금속 원소로서는, 예를 들면 철, 코발트, 니켈, 아연 및 구리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다. 그 중에서도, 코발트가 바람직하며, 상기한 틈새에 금속 재료가 용이하게 비집고 들어가기(intrude) 쉬움과 동시에, 뛰어난 결합 작용이 얻어지기 때문이다. 물론, 금속 재료는, 상기 이외의 다른 금속 원소를 가지고 있어도 좋다. 단, 여기서 말하는 "금속 재료"라는 것은, 단체에 한정되지 않고, 합금이나 금속 화합물까지 포함하는 넓은 개념이다.
- <72> 금속 재료는, 예를 들면 기상법 또는 액상법에 의해서 형성되어 있다. 그 중에서도, 금속 재료는 액상법에 의해서 형성되는 것이 바람직하며, 부극 활물질층(22B)내의 틈새에 금속 재료가 비집고 들어가기 쉽기 때문이다. 액상법으로서는, 예를 들면 전해 도금법 또는 무전해 도금법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 전해 도금법이 바람직하며, 상기한 틈새에 금속 재료가 보다 들어가기 쉬움과 동시에, 그의 형성 시간이 짧아지기 때문이다. 또한, 금속 재료는, 상기한 일련의 형성 방법중에서, 단독의 형성 방법에 의해서 형성되어도 좋고, 2종 이상의 형성 방법에 의해서 형성되어도 좋다.
- <73> "부극 활물질층(22B)은, 산화물 함유막 및 금속 재료 중의 적어도 한쪽을 함유하고 있다"고 설명하고 있는 것로부터 명확화한 바와 같이, 산화물 함유막 또는 금속 재료의 어느것인가 한쪽만을 포함하고 있어도 좋고, 쌍방을 포함하고 있어도 좋다. 단, 사이클 특성을 보다 향상시키기 위해서는, 쌍방을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 또, 산화물 함유막 및 금속 재료의 쌍방을 포함하는 경우에는, 어느 쪽을 먼저 형성해도 좋다. 그렇지만,

사이클 특성을 보다 향상시키기 위해서는, 산화물 함유막을 먼저 형성하는 것이 바람직하다.

- <74> 부극 활물질층(22B)은, 필요에 따라서, 상기한 부극 활물질 등과 함께, 부극 결합제나 부극 도전제 등의 다른 재료를 포함하고 있어도 좋다. 부극 결합제 및 부극 도전제에 관한 상세는, 예를 들면 각각 정극 결합제 및 정극 도전제와 마찬가지로이다.
- <75> 여기서, 도 3~도 6을 참조해서, 부극(22)의 상세한 구성에 대해서 설명한다.
- <76> 우선, 부극 활물질층(22B)이 복수의 부극 활물질 입자와 함께 산화물 함유막을 포함하는 경우에 대해서 설명한다. 도 3은 본 발명의 부극(22)의 단면 구조를 개략적으로 도시하고 있다. 도 4는 참고예의 부극의 단면 구조를 개략적으로 도시하고 있다. 도 3 및 도 4에서는, 부극 활물질 입자가 다층 구조를 가지고 있는 경우를 도시하고 있다.
- <77> 본 발명의 부극에서는, 도 3에 도시한 바와 같이, 예를 들면 증착법 등의 기상법에 의해서 부극 집전체(22A) 상에 부극 재료가 퇴적되면, 그 부극 집전체(22A) 상에 복수의 부극 활물질 입자(221)가 형성된다. 이 경우에는, 부극 집전체(22A)의 표면이 조면화되고, 그의 표면에 복수의 돌기부(예를 들면, 전해 처리에 의해서 형성된 미립자)가 존재하면, 부극 활물질 입자(221)가 상기한 돌기부마다 두께 방향으로 성장한다. 그 때문에, 복수의 부극 활물질 입자(221)가 부극 집전체(22A) 상에 있어서 배열됨과 동시에, 그의 근원에 있어서 부극 집전체(22A)의 표면에 연결된다. 그 후, 예를 들면 액상 석출법 등의 액상법에 의해서 부극 활물질 입자(221)의 표면에 산화물 함유막(222)이 형성되면, 그 산화물 함유막(222)은 부극 활물질 입자(221)의 표면을 거의 전체에 걸쳐서 피복하며, 특히 부극 활물질 입자(221)의 머리꼭대기부(頭頂部; apex section)로부터 근원에 이르는 넓은 범위를 피복한다. 이 산화물 함유막(222)에 의한 광범위한 피복 상태는, 그 산화물 함유막(222)이 액상법에 의해서 형성된 경우에 얻어지는 특징이다. 즉, 액상법에 의해서 산화물 함유막(222)을 형성하면, 그 피복 작용이 부극 활물질 입자(221)의 머리꼭대기부 뿐만 아니라 근원까지 넓게 미치기 때문에, 그 근원까지 산화물 함유막(222)에 의해서 피복된다.
- <78> 이것에 대해서, 참고예의 부극에서는, 도 4에 도시한 바와 같이, 예를 들면 기상법에 의해서 복수의 부극 활물질 입자(221)가 형성된 후, 마찬가지로 기상법에 의해서 산화물 함유막(223)이 형성되면, 그 산화물 함유막(223)은 부극 활물질 입자(221)의 머리꼭대기부만을 피복한다. 이 산화물 함유막(223)에 의한 좁은 범위의 피복 상태는, 그 산화물 함유막(223)이 기상법에 의해서 형성된 경우에 얻어지는 특징이다. 즉, 기상법에 의해서 산화물 함유막(223)을 형성하면, 그 피복 작용이 부극 활물질 입자(221)의 머리꼭대기부에는 이르지만, 그의 근원까지 미치지 않는다. 그 때문에, 그 근원까지는 산화물 함유막(223)에 의해서 피복되지 않는다.
- <79> 도 3에서는, 기상법에 의해서 부극 활물질층(22B)이 형성되는 경우에 대해서 설명했다. 그렇지만, 도포법이나 소결법 등의 다른 형성 방법에 의해서 부극 활물질층(22B)이 형성되는 경우에 있어서도 마찬가지로, 복수의 부극 활물질 입자의 표면을 거의 전체에 걸쳐서 피복하도록 산화물 함유막이 형성된다.
- <80> 다음에, 부극 활물질층(22B)이 복수의 부극 활물질 입자와 함께, 리튬과 합금화되지 않는 금속 재료를 포함하는 경우에 대해서 설명한다. 도 5의 (a) 및 (b)는, 부극(22)의 단면 구조를 확대해서 도시하고 있다. 도 5의 (a)는, 주사형 전자 현미경(scanning electron microscope: SEM) 사진(2차 전자상(電子像))이고, 도 5의 (b)는 도 5의 (a)에 도시한 SEM상의 개략도이다. 도 5의 (a) 및 (b)에서는, 복수의 부극 활물질 입자(221)가 그 입자내에 다층 구조를 가지고 있는 경우를 도시하고 있다.
- <81> 부극 활물질 입자(221)가 다층 구조를 가지는 경우에는, 그 복수의 부극 활물질 입자(221)의 배열 구조, 다층 구조 및 표면 구조에 기인해서, 부극 활물질층(22B) 중에 복수의 틈새(224)가 생긴다(발생한다). 이 틈새(224)는 주로, 발생 원인에 따라서 분류된 2종류의 틈새(224A, 224B)를 포함하고 있다. 틈새(224A)는, 인접하는 부극 활물질 입자(221) 사이에 생기는 것이다. 이것에 대해서, 틈새(224B)는, 부극 활물질 입자(221)내의 각 계층(階層; layer) 사이에 생기는 것이다.
- <82> 부극 활물질 입자(221)의 노출면(가장 외측 표면)에는, 공극(空隙; void)(225)이 생기는 경우가 있다. 이 공극(225)은, 부극 활물질 입자(221)의 표면에 수염형상(髮狀; fibrous)의 미세한 돌기부(도시하지 않음)가 생기는 것에 수반하여, 그 돌기부 사이에 생기는 것이다. 이 공극(225)은, 부극 활물질 입자(221)의 노출면에 있어서, 전체에 걸쳐서 생기는 경우도 있고, 일부에만 생기는 경우도 있다. 단, 상기한 수염형상의 미세한 돌기부는, 부극 활물질 입자(221)의 형성시마다 그의 표면에 생기기 때문에, 공극(225)은, 부극 활물질 입자(221)의 노출면 뿐만 아니라, 각 계층 사이에도 생기는 경우가 있다.
- <83> 도 6의 (a) 및 (b)는, 부극(22)의 다른 단면 구조를 도시하고 있으며, 도 5의 (a) 및 (b)에 대응하고 있다. 부

극 활물질층(22B)은, 틸새(224A, 224B)에, 리튬과 합금화되지 않는 금속 재료(226)를 가지고 있다. 이 경우에는, 틸새(224A, 224B)중의 어느것인가 한쪽에만 금속 재료(226)를 가지고 있어도 좋지만, 쌍방에 금속 재료(226)를 가지고 있는 것이 바람직하며, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

<84> 이 금속 재료(226)는, 인접하는 부극 활물질 입자(221) 사이의 틸새(224A)로 비집고 들어가 있다. 더 상세하게는, 기상법 등에 의해서 부극 활물질 입자(221)가 형성되는 경우에는, 상기한 바와 같이, 부극 집전체(22A)의 표면에 존재하는 돌기부마다 부극 활물질 입자(221)가 성장하기 때문에, 인접하는 부극 활물질 입자(221) 사이에 틸새(224A)가 생긴다. 이 틸새(224A)는, 부극 활물질층(22B)의 결합성을 저하시키는 원인이 된다. 그 때문에, 그의 결합성을 높이기 위해서, 상기한 틸새(224A)에 금속 재료(226)가 매입(fill)되어 있다. 이 경우에는, 틸새(224A)의 일부라도 충전되어 있으면 좋지만, 그 충전량이 많을 수록 바람직하며, 부극 활물질층(22B)의 결합성이 보다 향상되기 때문이다. 금속 재료(226)의 충전량은, 20% 이상이 바람직하고, 40% 이상이 보다 바람직하고, 80% 이상이 한층 더 바람직하다.

<85> 또, 금속 재료(226)는, 부극 활물질 입자(221)내의 틸새(224B)로 비집고 들어가 있다. 더 상세하게는, 부극 활물질 입자(221)가 다층 구조를 가지는 경우에는, 각 계층 사이에 틸새(224B)가 생긴다. 이 틸새(224B)는, 상기한 틸새(224A)와 마찬가지로, 부극 활물질층(22B)의 결합성을 저하시키는 원인이 된다. 그 때문에, 그의 결합성을 높이기 위해서, 상기한 틸새(224B)에 금속 재료(226)가 충전되어 있다. 이 경우에는, 틸새(224B)의 일부라도 충전되어 있으면 좋지만, 그 충전량이 많을 수록 바람직하며, 부극 활물질층(22B)의 결합성이 보다 향상되기 때문이다.

<86> 부극 활물질층(22B)은, 최상층의 부극 활물질 입자(221)의 노출면에 생기는 수염형상의 미세한 돌기부(도시하지 않음)가 2차 전지의 성능에 악영향을 미치는 것을 억제하기 위해서, 공극(225)에 금속 재료(226)를 가지고 있어도 좋다. 더 상세하게는, 기상법 등에 의해서 부극 활물질 입자(221)가 형성되는 경우에는, 그의 표면에 수염형상의 미세한 돌기부가 생기기 때문에, 그 돌기부 사이에 공극(225)이 생긴다. 이 공극(225)은, 부극 활물질 입자(221)의 표면적의 증가를 초래하며, 이것에 의해 그 표면에 형성되는 불가역성의 피막의 양도 증가시키기 때문에, 전극 반응(충방전 반응)의 진행도를 저하시키는 원인이 될 가능성이 있다. 따라서, 전극 반응의 진행도의 저하를 억제하기 위해서, 상기한 공극(225)에 금속 재료(226)가 매입(埋入)되어 있다. 이 경우에는, 공극(225)의 일부라도 매입되어(채워져) 있으면 좋지만, 그 매입량이 많을수록 바람직하며, 전극 반응의 진행도의 저하가 보다 억제되기 때문이다. 도 6의 (a) 및 (b)에서, 최상층의 부극 활물질 입자(221)의 표면에 금속 재료(226)가 점재(点在; dot)하고 있는 것은, 그 점재된 위치에 상기한 미세한 돌기부가 존재하고 있는 것을 나타내고 있다. 물론, 금속 재료(226)는, 반드시 부극 활물질 입자(221)의 표면에 점재하고 있어야 하는 것은 아니며, 그의 표면 전체를 피복하고 있어도 좋다.

<87> 특히, 틸새(224B)로 비집고 들어간 금속 재료(226)는, 각 층에서의 공극(225)을 매입하는(채우는) 기능도 하고 있다. 더 상세하게는, 부극 재료가 복수회에 걸쳐서 퇴적되는 경우에는, 그 퇴적시마다 부극 활물질 입자(221)의 표면에 상기한 미세한 돌기부가 생긴다. 그 때문에, 금속 재료(226)는, 각 계층에서의 틸새(224B)에 매입되어 있을 뿐만 아니라, 각 계층에서의 공극(225)도 매입하고 있다.

<88> 또한, 도 5의 (a) 및 (b)와 도 6의 (a) 및 (b)에서는, 부극 활물질 입자(221)가 다층 구조를 가지고 있으며, 부극 활물질층(22B) 중에 틸새(224A, 224B)의 쌍방이 존재하고 있는 경우에 대해서 설명했다. 그 때문에, 부극 활물질층(22B)이 틸새(224A, 224B)에 금속 재료(226)를 가지고 있다. 이것에 대해, 부극 활물질 입자(221)가 단층 구조를 가지고 있으며, 부극 활물질층(22B)중에 틸새(224A)만이 존재하는 경우에는, 부극 활물질층(22B)이 틸새(224A)에만 금속 재료(226)를 가지게 된다. 물론, 공극(225)은 양자(兩者)의 경우에 있어서 생기기 때문에, 어느 경우에 있어서도 공극(225)에 금속 재료(226)를 가지게 된다.

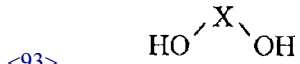
<89> 세퍼레이터(23)는, 정극(21)과 부극(22)을 격리하고, 양극(兩極)의 접촉에 기인하는 전류의 단락을 방지하면서 리튬 이온을 통과시키는 것이다. 이 세퍼레이터(23)는, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 합성 수지로 이루어지는 다공질막이나, 세라믹으로 이루어지는 다공질막 등에 의해서 구성되어 있다. 이 세퍼레이터(23)는, 상기한 2종 이상의 다공질막이 적층된 구조의 것이라도 좋다.

<90> 이 세퍼레이터(23)에는, 액상의 전해질인 전해액이 함침(含浸)되어 있다. 이 전해액은, 용매와, 그것에 용해된 전해질염을 포함하고 있다.

<91> 용매는, 화학식 1로 표시되는 유기산 중의 적어도 1종을 함유하고 있으며, 그것에 의해 전해액의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 화학식 1로 표시되는 유기산은, 중앙에 카르보닐기(-C(=O)-)나 술폰닐기(-S(=O)<sub>2</sub>-) 등

의 전자 흡인성 기를 포함하는 부위를 가짐과 동시에, 양 말단(兩末端)에 수산기(-OH)를 가지는 화합물이다.

<92> [화학식 1]



<94> 식 중, X는,  $-(\text{O}=\text{C})-\text{C}(\text{R}1)_2-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-(\text{R}2)_2\text{C}-\text{C}(\text{R}1)_2-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-(\text{O})_2\text{S}-\text{C}(\text{R}3)_2-\text{S}(=\text{O})_2-$ ,  $-(\text{R}4)_2\text{C}-\text{C}(\text{R}3)_2-\text{S}(=\text{O})_2-$  또는  $-(\text{O})-\text{C}(\text{R}5)_2-\text{S}(=\text{O})_2-$ 이다. R1~R5는, 수소기, 알킬기, 아릴기, 할로젠기, 할로젠화 알킬기 또는 할로젠화 아릴기이다. a~e는, 0~4의 정수 중의 하나이다.

<95> 상기한 "할로젠화 알킬기" 또는 "할로젠화 아릴기"라는 것은, 알킬기 또는 아릴기 중의 적어도 일부의 수소가 할로젠에 의해서 치환된 기이다.

<96> 화학식 1중의 할로겐의 종류는, 특별히 한정되지 않지만, 그 중에서도 불소가 바람직하며, 다른 할로겐과 비교해서, 전해액의 화학적 안정성이 높아지기 때문이다. 즉, 화학식 1중의 할로젠기, 할로젠화 알킬기 또는 할로젠화 아릴기로서는, 불소기, 불소화 알킬기 또는 불소화 아릴기가 바람직하다.

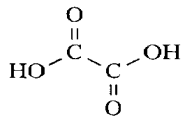
<97> 화학식 1중의 a~e는, 0~4의 정수 중의 하나이면 특별히 한정되지 않지만, 그 중에서도 0인 것이 바람직하며, 0이외인 경우와 비교해서 전해액의 화학적 안정성이 높아지기 때문이다.

<98> 용매중에서의 화학식 1로 표시되는 유기산의 함유량은, 임의로 설정 가능하지만, 가능한 한 적은 것이 바람직하다. 유기산의 함유량이 너무 많으면, 오히려 전해액의 화학적 안정성이 저하할 가능성이 있기 때문이다. 전해액의 화학적 안정성을 높게 하고, 뛰어난 전지 용량 및 사이클 특성을 얻기 위해서는, 유기산의 함유량이 0.01wt% 이상 3wt% 이하의 범위내인 것이 바람직하고, 0.01wt% 이상 1wt% 이하의 범위내인 것이 보다 바람직하다. 함유량이 0.01wt%보다도 적으면, 전해액의 화학적 안정성이 충분하고 또한 안정하게 얻어지지 않을 가능성이 있기 때문이다. 또, 함유량이 3wt%보다도 많으면, 상기한 바와 같이 전해액의 화학적 안정성이 저하할 가능성이 있음과 동시에, 전지 용량이 저하할 가능성도 있기 때문이다.

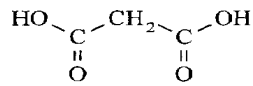
<99> 화학식 1로 표시되는 유기산의 구체예로서는, 화학식 2(1)~화학식 11(6)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 확인삼아(확인을 위해), X의 종류(type)에 대해서 설명해 둔다. 화학식 2(1)~화학식 3(6)에서, X는  $-(\text{O}=\text{C})-\text{C}(\text{R}1)_2-\text{C}(=\text{O})-$ 이다. 화학식 4(1)~화학식 5(9)에서, X는  $-(\text{R}2)_2\text{C}-\text{C}(\text{R}1)_2-\text{C}(=\text{O})-$ 이다. 화학식 6(1)~화학식 7(6)에서, X는  $-(\text{O})_2\text{S}-\text{C}(\text{R}3)_2-\text{S}(=\text{O})_2-$ 이다. 화학식 8(1)~화학식 9(9)에서, X는  $-(\text{R}4)_2\text{C}-\text{C}(\text{R}3)_2-\text{S}(=\text{O})_2-$ 이다. 화학식 10(1)~화학식 11(6)에서, X는  $-(\text{O})-\text{C}(\text{R}5)_2-\text{S}(=\text{O})_2-$ 이다.

<100>

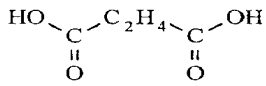
[화학식 2]



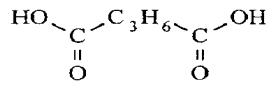
(1)



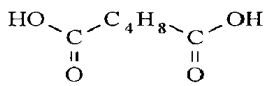
(2)



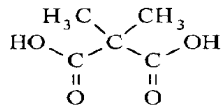
(3)



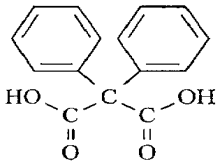
(4)



(5)



(6)

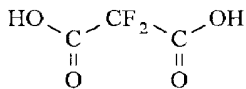


(7)

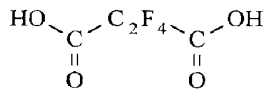
<101>

<102>

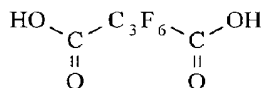
[화학식 3]



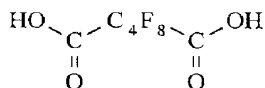
(1)



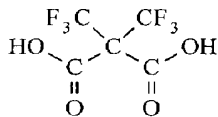
(2)



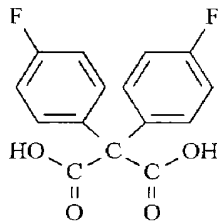
(3)



(4)



(5)

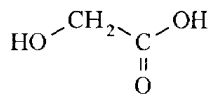


(6)

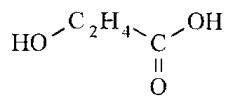
<103>

<104>

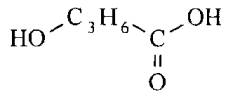
[화학식 4]



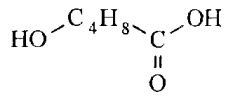
(1)



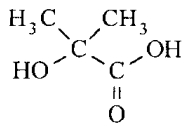
(2)



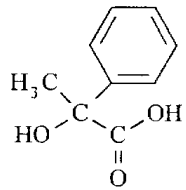
(3)



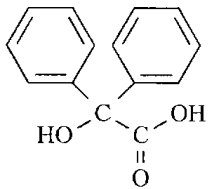
(4)



(5)



(6)

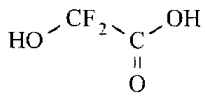


(7)

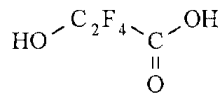
<105>

<106>

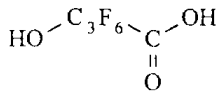
[화학식 5]



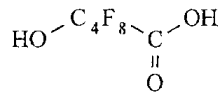
(1)



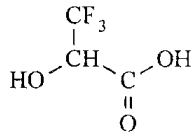
(2)



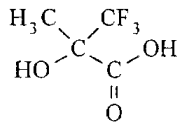
(3)



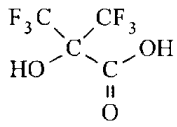
(4)



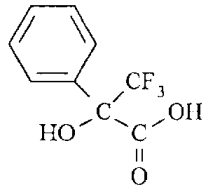
(5)



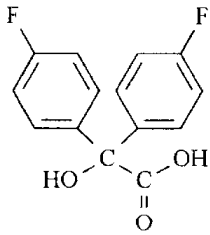
(6)



(7)



(8)

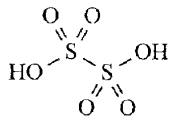


(9)

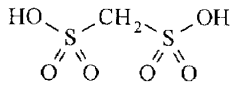
<107>

<108>

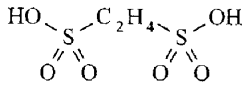
[화학식 6]



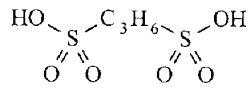
(1)



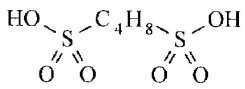
(2)



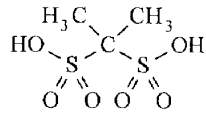
(3)



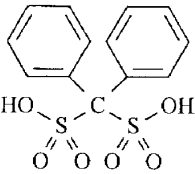
(4)



(5)



(6)

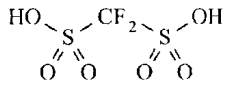


(7)

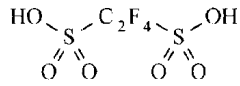
<109>

<110>

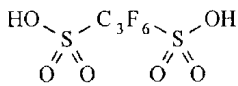
[화학식 7]



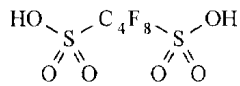
(1)



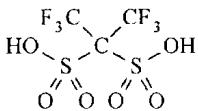
(2)



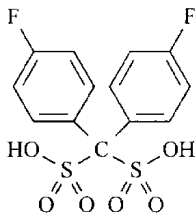
(3)



(4)



(5)

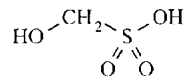


(6)

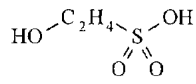
<111>

<112>

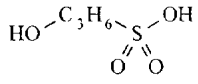
[화학식 8]



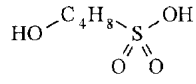
(1)



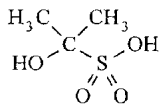
(2)



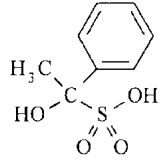
(3)



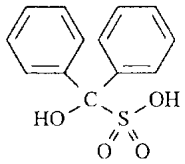
(4)



(5)



(6)

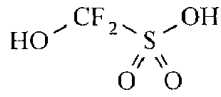


(7)

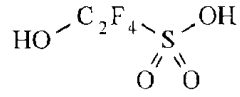
<113>

<114>

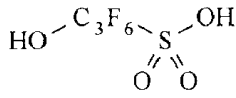
[화학식 9]



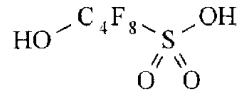
(1)



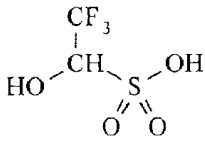
(2)



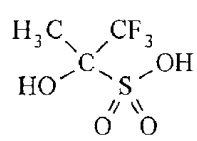
(3)



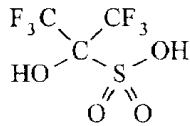
(4)



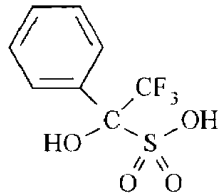
(5)



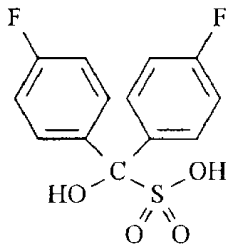
(6)



(7)



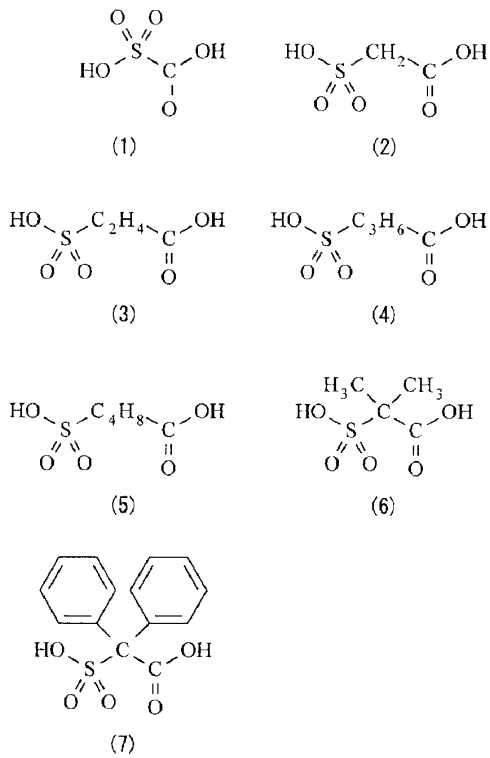
(8)



(9)

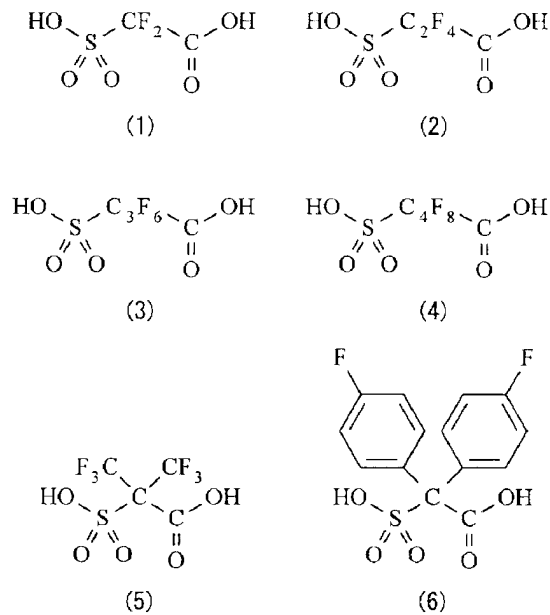
<115>

<116> [화학식 10]



<117>

<118> [화학식 11]



<119>

<120> 물론, 유기산이 화학식 1로 표시되는 구조를 가지고 있으면, 화학식 2(1)~화학식 11(6)으로 표시되는 구조를 가지는 것에 한정되지 않는 것은 말할 필요도 없다. 이 경우에는, 기하 이성질체(幾何學異性體; geometric isomer)가 존재하는 화합물에 대해서는, 그 기하 이성질체도 포함된다.

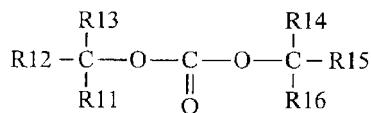
<121> 이 용매는, 화학식 1로 표시되는 유기산과 함께, 다른 유기 용매 등의 비수 용매의 어느것인가 1종 또는 2종 이상을 함유하고 있어도 좋다. 이하에서 설명하는 일련의 용매는, 임의로 조합해도 좋다.

<122> 비수 용매로서는, 예를 들면 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 탄산 부틸렌, 탄산 디메틸, 탄산 디에틸, 탄산 에틸

메틸, 탄산 메틸 프로필,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 초산 메틸, 초산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 부탄산 메틸, 이소부탄산 메틸, 트리메틸초산 메틸, 트리메틸초산 에틸, 아세트나이트릴, 글루타로나이트릴, 아디포나이트릴, 메톡시아세트나이트릴, 3-메톡시프로피오나이트릴, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리디논, N-메틸옥사졸리디논, N,N'-디메틸이미다졸리디논, 나이트로메탄, 나이트로에탄, 술폴란, 인산 트리메틸 및 디메틸술폴사이드 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 탄산 디메틸, 탄산 디에틸 및 탄산 에틸 메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 이 경우에는, 탄산 에틸렌 또는 탄산 프로필렌 등의 고점도(고유전율) 용매(예를 들면, 비유전률  $\epsilon \geq 30$ )와, 탄산 디메틸, 탄산 에틸 메틸 또는 탄산 디에틸 등의 저점도 용매(예를 들면, 점도  $\leq 1\text{mPa} \cdot \text{s}$ )와의 조합(혼합물)이 보다 바람직하다. 그것에 의해, 전해질염의 해리성 및 이온의 이동도가 향상하기 때문이다.

<123> 특히, 용매는, 화학식 12로 표시되는 할로젠을 구성원소로서 가지는 쇠상(鎖狀;chain) 탄산 에스테르 및, 화학식 13으로 표시되는 할로젠을 구성원소로서 가지는 환상(環狀;cyclic) 탄산 에스테르 중의 적어도 1종을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 부극(22)의 표면에 안정한 보호막이 형성되기 때문에, 전해액의 분해 반응이 억제되기 때문이다.

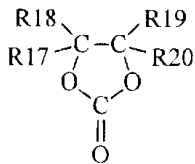
<124> [화학식 12]



<125>

<126> 식 중, R11~R16은 수소기, 할로젠기, 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이다. R11~R16 중의 적어도 1개는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다.

<127> [화학식 13]



<128>

<129> 식 중, R17~R20은 수소기, 할로젠기, 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이다. R17~R20 중의 적어도 1개는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다.

<130> 화학식 12중의 R11~R16은, 동일해도 좋고 달라도 좋다. 즉, R11~R16의 종류에 대해서는, 상기한 일련의 기의 범위내에서 개별적으로 설정가능하다. 화학식 13중의 R17~R20에 대해서도, 마찬가지이다.

<131> 할로젠의 종류는, 특별히 한정되지 않지만, 그 중에서도, 불소, 염소 또는 브롬이 바람직하고, 불소가 보다 바람직하며, 다른 할로젠과 비교해서 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

<132> 단, 할로젠의 수는, 1개보다 2개가 바람직하고, 또 3개 이상이어도 좋으며, 보호막을 형성하는 능력이 높아지고, 보다 견고하고(rigid) 안정한 보호막이 형성되기 때문이다. 따라서, 전해액의 분해 반응이 더욱더 억제된다.

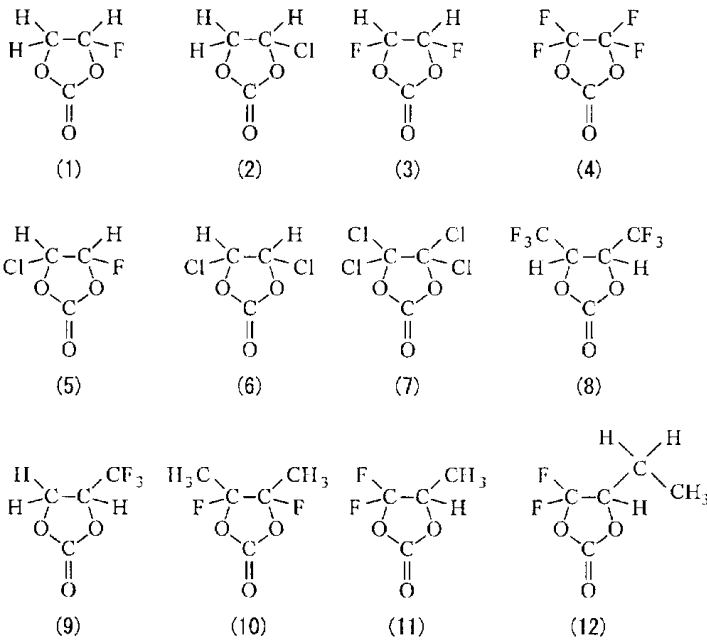
<133> 화학식 12로 표시되는 할로젠을 가지는 쇠상 탄산 에스테르로서는, 예를 들면 탄산 플루오로메틸 메틸, 탄산 비스(플루오로메틸) 및 탄산 디플루오로메틸 메틸 등을 들 수 있다. 이들의 하나를 단독으로 이용해도 좋고, 이들의 복수종을 혼합해서 이용해도 좋다. 그 중에서도, 탄산 비스(플루오로메틸)이 바람직하며, 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

<134> 화학식 13으로 표시되는 할로젠을 가지는 환상 탄산 에스테르로서는, 예를 들면 화학식 14(1)~화학식 15(9)로 표시되는 일련의 화합물을 들 수 있다. 즉, 화학식 14(1)의 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-원, 화학식 14(2)의 4-클로로-1,3-디옥소란-2-원, 화학식 14(3)의 4,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-원, 화학식 14(4)의 테트라플루오로-1,3-디옥소란-2-원, 화학식 14(5)의 4-클로로-5-플루오로-1,3-디옥소란-2-원, 화학식 14(6)의 4,5-디클로로-

1, 3-디옥소란-2-원, 화학식 14(7)의 테트라클로로-1,3-디옥소란-2-원, 화학식 14(8)의 4,5-비스트리플루오로메틸-1,3-디옥소란-2-원, 화학식 14(9)의 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥소란-2-원, 화학식 14(10)의 4,5-디플루오로-4,5-디메틸-1,3-디옥소란-2-원, 화학식 14(11)의 4,4-디플루오로-5-메틸-1,3-디옥소란-2-원, 화학식 14(12)의 4-에틸-5,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-원 등을 들 수 있다. 또, 화학식 15(1)의 4-플루오로-5-트리플루오로메틸-1, 3-디옥소란-2-원, 화학식 15(2)의 4-메틸-5-트리플루오로메틸-1,3-디옥소란-2-원, 화학식 15(3)의 4-플루오로-4,5-디메틸-1,3-디옥소란-2-원, 화학식 15(4)의 5-(1, 1-디플루오로에틸)-4,4-디플루오로-1,3-디옥소란-2-원, 화학식 15(5)의 4,5-디클로로-4, 5-디메틸-1,3-디옥소란-2-원, 화학식 15(6)의 4-에틸-5-플루오로-1,3-디옥소란-2-원, 화학식 15(7)의 4-에틸-4, 5-디플루오로-1, 3-디옥소란-2-원, 화학식 15(8)의 4-에틸-4,5,5-트리플루오로-1,3-디옥소란-2-원, 화학식 15(9)의 4-플루오로-4-메틸-1,3-디옥소란-2-원 등을 들 수 있다. 이들의 1개를 단독으로 이용해도 좋고, 이들의 복수종을 혼합해서 이용해도 좋다.

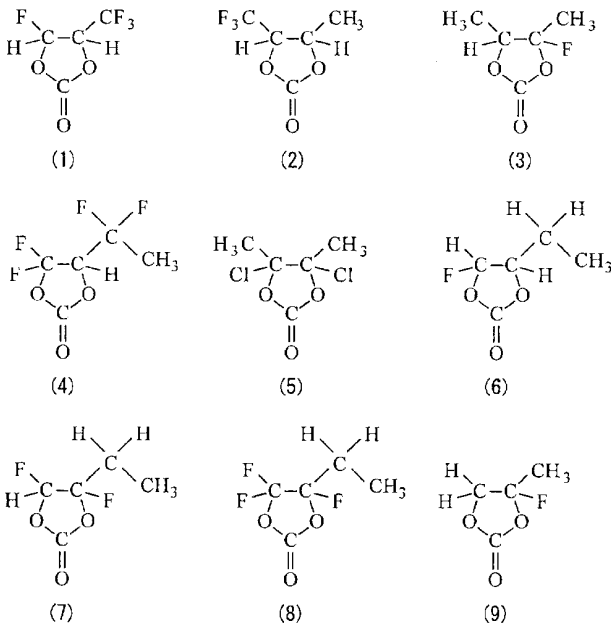
<135>

[화학식 14]



<136>

<137> [화학식 15]

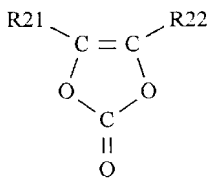


<138>

<139> 그 중에서도, 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-원 또는 4,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-원이 바람직하고, 4,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-원이 보다 바람직하다. 특히, 4,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-원으로는, 시스(cis) 이성질체보다도 트랜스(trans) 이성질체가 바람직하며, 용이하게 얻을 수 있으며 동시에 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

<140> 용매는, 화학식 16~화학식 18로 표시되는 불포화 결합을 가지는 환상 탄산 에스테르를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 그것에 의해, 전해액의 화학적 안정성이 보다 향상되기 때문이다. 이들의 1개를 단독으로 이용해도 좋고, 이들의 복수종을 혼합해서 이용해도 좋다.

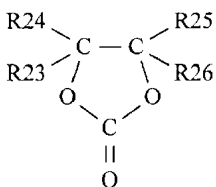
<141> [화학식 16]



<142>

<143> 식 중, R21 및 R22는 수소기 또는 알킬기이다.

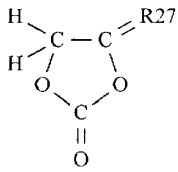
<144> [화학식 17]



<145>

<146> 식 중, R23~R26은 수소기, 알킬기, 비닐기 또는 알릴기이다. R23~R26 중의 적어도 1개는 비닐기 또는 알릴기이다.

<147> [화학식 18]



<148>

<149> 식 중, R27은 알킬렌기이다.

<150> 화학식 16으로 표시되는 불포화 결합을 가지는 환상 탄산 에스테르는, 탄산 비닐렌계 화합물이다. 이 탄산 비닐렌계 화합물로서는, 예를 들면 탄산 비닐렌(1, 3-디옥솔-2-원), 탄산 메틸비닐렌(4-메틸-1,3-디옥솔-2-원), 탄산 에틸비닐렌(4-에틸-1,3-디옥솔-2-원), 4,5-디메틸-1,3-디옥솔-2-원, 4,5-디에틸-1,3-디옥솔-2-원, 4-플루오로-1,3-디옥솔-2-원 및 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔-2-원 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 탄산 비닐렌이 바람직하며, 용이하게 얻을 수 있으며 동시에 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

<151> 화학식 17로 표시되는 불포화 결합을 가지는 환상 탄산 에스테르는, 탄산 비닐 에틸렌계 화합물이다. 탄산 비닐 에틸렌계 화합물로서는, 예를 들면 탄산 비닐에틸렌(4-비닐-1,3-디옥소란-2-원), 4-메틸-4-비닐-1,3-디옥소란-2-원, 4-에틸-4-비닐-1,3-디옥소란-2-원, 4-n-프로필-4-비닐-1, 3-디옥소란-2-원, 5-메틸-4-비닐-1,3-디옥소란-2-원, 4, 4-디비닐-1,3-디옥소란-2-원 및 4,5-디비닐-1,3-디옥소란-2-원 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 탄산 비닐 에틸렌이 바람직하며, 용이하게 입수가능함과 동시에 높은 효과가 얻어지기 때문이다. 물론, R23~R26으로서는, 모두가 비닐기라도 좋고, 또는 모두가 알릴기라도 좋다. 또, R23~R26의 일부가 비닐기이고, 나머지가 아릴기라도 좋다.

<152> 화학식 18로 표시되는 불포화 결합을 가지는 환상 탄산 에스테르는, 탄산 메틸렌 에틸렌계 화합물이다. 탄산 메틸렌 에틸렌계 화합물로서는, 4-메틸렌-1,3-디옥소란-2-원, 4,4-디메틸-5-메틸렌-1,3-디옥소란-2-원 및 4,4-디에틸-5-메틸렌-1, 3-디옥소란-2-원 등을 들 수 있다. 이 탄산 메틸렌 에틸렌계 화합물로서는, 1개의 메틸렌기를 가지는 것(화학식 18로 표시되는 화합물) 이외에, 2개의 메틸렌기를 가지는 것이라도 좋다.

<153> 불포화 결합을 가지는 환상 탄산 에스테르로서는, 화학식 16~화학식 18로 표시된 화합물 이외에, 벤젠환을 가지는 탄산 카테콜(카테콜 카보네이트) 등이어도 좋다.

<154> 또, 용매는, 술포(환상 술포산 에스테르)이나 산 무수물을 함유하고 있는 것이 바람직하며, 전해액의 화학적 안정성이 보다 향상하기 때문이다.

<155> 술포로서는, 예를 들면 프로판 술포 또는 프로펜 술포 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 프로펜 술포가 바람직하다. 이들 술포는 단독으로 이용해도 좋고, 복수종을 혼합해서 이용해도 좋다. 용매중에서의 술포의 함유량은, 예를 들면 0.5wt% 이상 5wt% 이하의 범위 내이다.

<156> 산 무수물로서는, 예를 들면 호박산 무수물, 글루타르산 무수물 및 말레산 무수물 등의 카르복실산 무수물; 에탄 디술포산 무수물 및 프로판 디술포산 무수물 등의 디술포산 무수물; 술포안식향산 무수물, 술포프로피온산 무수물 및 술포부탄산 무수물 등의 카르복실산과 술포산과의 무수물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 호박산 무수물 또는 술포안식향산 무수물이 바람직하다. 이들 무수물은 단독으로 이용해도 좋고, 이들의 복수종을 혼합해서 이용해도 좋다. 용매중에서의 산 무수물의 함유량은, 예를 들면 0.5wt% 이상 5wt% 이하의 범위 내이다.

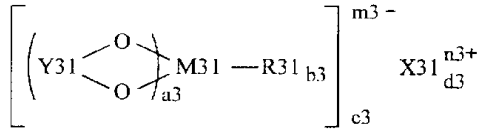
<157> 전해질염은, 예를 들면 리튬염 등의 경금속염의 어느것인가 1종 또는 2종 이상을 함유하고 있다. 이하에서 설명하는 일련의 전해질염은, 임의로 조합해도 좋다.

<158> 리튬염으로서, 예를 들면 6불화 인산 리튬, 4불화 붕산 리튬, 과염소산 리튬, 6불화 비산 리튬, 테트라페닐붕산 리튬(LiB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 메탄술포산 리튬(LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 트리플루오로메탄 술포산 리튬(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 테트라클로로알루미늄산 리튬(LiAlCl<sub>4</sub>), 6불화 규산 2리튬(Li<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), 염화 리튬(LiCl) 및 브롬화(臭化) 리튬(LiBr) 등을 들 수 있으며, 뛰어난 전지 용량이 얻어지기 때문이다.

<159> 그 중에서도, 6불화 인산 리튬, 4불화 붕산 리튬, 과염소산 리튬 및 6불화 비산 리튬으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 6불화 인산 리튬이 보다 바람직하며, 내부 저항이 저하하므로, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

<160> 특히, 전해질염은, 화학식 19~화학식 21로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 그것에 의해서, 상기한 6불화 인산 리튬 등과 함께 이용된 경우에, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다. 화학식 19중의 R31 및 R33은, 동일해도 좋고, 달라도 좋다. 이것은, 화학식 20중의 R41~R43 및 화학식 21중의 R51 및 R52에 대해서도 마찬가지이다.

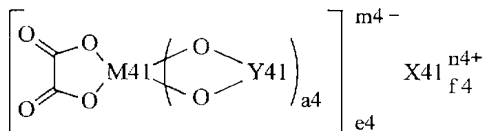
<161> [화학식 19]



<162>

<163> 식 중, X31은 장주기형 주기율표에서의 1족 원소 또는 2족 원소, 혹은 알루미늄이다. M31은 전이금속 원소, 혹은 장주기형 주기율표에서의 13족 원소, 14족 원소 또는 15족 원소이다. R31은 할로젠기이다. Y31은 -(O=)C-R32-C(=O)-, -(O=)C-C(R33)<sub>2</sub>- 또는 -(O=)C-C(=O)-이다. R32는 알킬렌기, 할로젠화 알킬렌기, 아릴렌기 또는 할로젠화 아릴렌기이다. R33은 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기 또는 할로젠화 아릴기이다. a3은 1~4의 정수의 하나이다. b3은 0, 2 또는 4이다. c3, d3, m3 및 n3은 1~3의 정수의 하나이다.

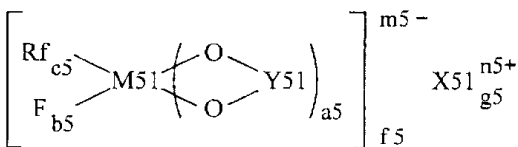
<164> [화학식 20]



<165>

<166> 식 중, X41은 장주기형 주기율표에서의 1족 원소 또는 2족 원소이다. M41은 전이금속 원소, 혹은 장주기형 주기율표에서의 13족 원소, 14족 원소 또는 15족 원소이다. Y41은 -(O=)C-(C(R41)<sub>2</sub>)<sub>b4</sub>-C(=O)-, -(R43)<sub>2</sub>C-(C(R42)<sub>2</sub>)<sub>c4</sub>-C(=O)-, -(R43)<sub>2</sub>C-(C(R42)<sub>2</sub>)<sub>c4</sub>-C(R43)<sub>2</sub>-, -(R43)<sub>2</sub>C-(C(R42)<sub>2</sub>)<sub>c4</sub>-S(=O)<sub>2</sub>-, -(O=)<sub>2</sub>S-(C(R42)<sub>2</sub>)<sub>d4</sub>-S(=O)<sub>2</sub>- 또는 -(O=)C-(C(R42)<sub>2</sub>)<sub>d4</sub>-S(=O)<sub>2</sub>-이다. R41 및 R43은 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. R41 및 R43 중의 적어도 1개는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. R42는 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. a4, e4 및 n4는 1 또는 2의 정수이다. b4 및 d4는 1~4의 정수 중의 하나이다. c4는 0~4의 정수 중의 하나이다. f4 및 m4는 1~3의 정수 중의 하나이다.

<167> [화학식 21]



<168>

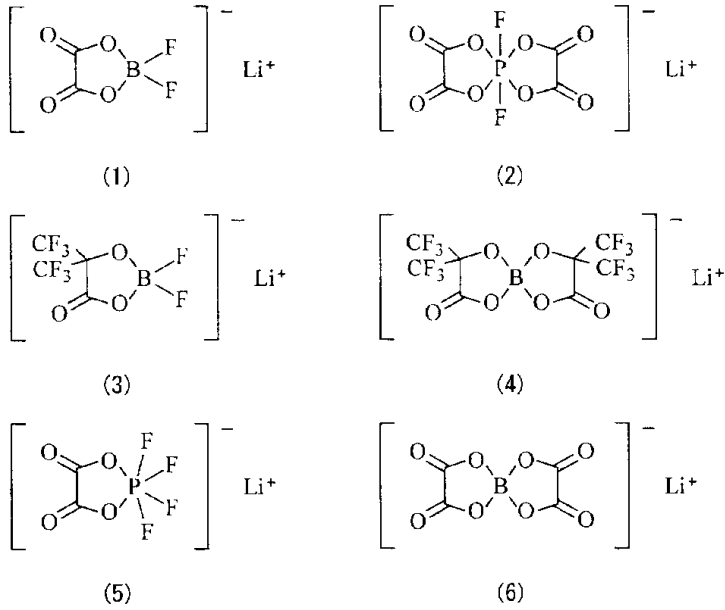
<169> 식 중, X51은 장주기형 주기율표에서의 1족 원소 또는 2족 원소이다. M51은 전이금속 원소, 혹은 장주기형 주기율표에서의 13족 원소, 14족 원소 또는 15족 원소이다. Rf는 불소화 알킬기 또는 불소화 아릴기이며, 어느것의 탄소수도 1 이상 10 이하의 범위내이다. Y51은 -(O=)C-(C(R51)<sub>2</sub>)<sub>d5</sub>-C(=O)-, -(R52)<sub>2</sub>C-(C(R51)<sub>2</sub>)<sub>d5</sub>-C(=O)-, -(R52)<sub>2</sub>C-(C(R51)<sub>2</sub>)<sub>d5</sub>-C(R52)<sub>2</sub>-, -(R52)<sub>2</sub>C-(C(R51)<sub>2</sub>)<sub>d5</sub>-S(=O)<sub>2</sub>-, -(O=)<sub>2</sub>S-(C(R51)<sub>2</sub>)<sub>e5</sub>-S(=O)<sub>2</sub>- 또는 -(O=)C-(C(R51)<sub>2</sub>)<sub>e5</sub>-S(=O)<sub>2</sub>-이다. R51은 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. R52는 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이며, 그 중의 적어도 1개는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. a5, f5 및 n5는 1 또는 2이다. b5, c5 및 e5는 1~4의 정수 중의 하나이다. d5는 0~4의 정수 중의 하나이다. g5 및 m5는 1~3의 정수 중의 하나이다.

<170> 장주기형 주기율표는, IUPAC(국제 순수·응용 화학 연합)가 제창하는 무기 화학 명명법 개정판에 의해서 표시되는(나타내어지는) 것이다. 구체적으로는, 1족 원소는, 수소, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 및

프란슘이다. 2족 원소는, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 및 라듐이다. 13족 원소는, 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐 및 탈륨이다. 14족 원소는, 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납이다. 15족 원소는, 질소, 인, 비소, 안티몬 및 비스무스이다.

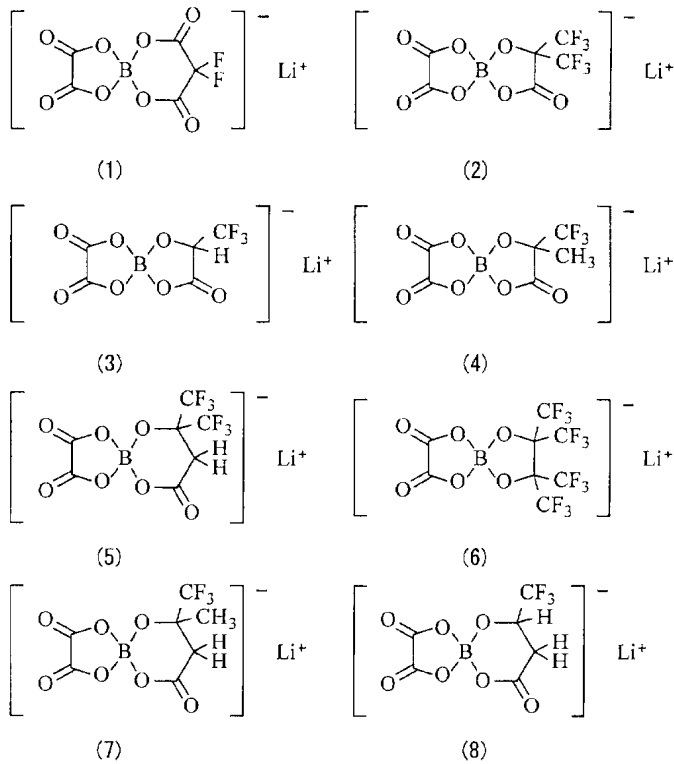
<171> 화학식 19로 표시되는 화합물로서는, 예를 들면 화학식 22(1)~22(6)으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다. 화학식 20으로 표시되는 화합물로서는, 예를 들면 화학식 23(1)~23(8)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다. 화학식 21로 표시되는 화합물로서는, 예를 들면 화학식 24로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다. 화학식 19~화학식 21로 표시되는 구조를 가지는 화합물이면, 화학식 22(1)~화학식 23(8)로 표시되는 화합물에 한정되지 않는 것은 말할 필요도 없다.

<172> [화학식 22]



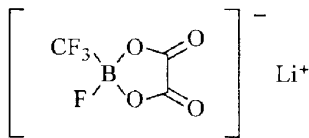
<173>

<174> [화학식 23]



<175>

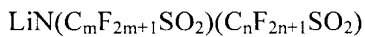
<176> [화학식 24]



<177>

<178> 또, 전해질염은, 화학식 25~화학식 27로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하고 있어도 좋다. 그것에 의해, 상기한 6불화 인산 리튬 등과 함께 이용된 경우에, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다. 화학식 25중의 m 및 n은, 동일해도 좋고, 달라도 좋다. 이것은, 화학식 27중의 p, q 및 r에 대해서도 마찬가지로 적용된다.

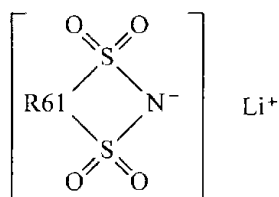
<179> [화학식 25]



<180>

<181> 식 중, m 및 n은 1이상의 정수이다.

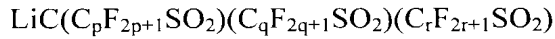
<182> [화학식 26]



<183>

<184> 식 중, R61은 탄소수가 2 이상 4 이하의 범위내인 직쇄상(直鎖狀)/분기상(分岐狀)의 퍼플루오로 알킬렌기이다.

<185> [화학식 27]



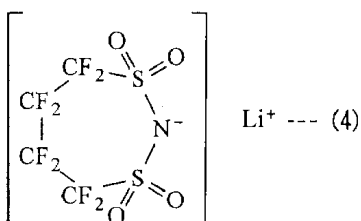
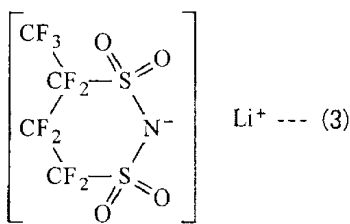
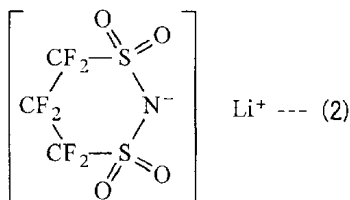
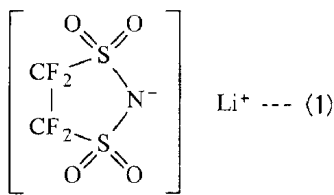
<186>

<187> 식 중, p, q 및 r은 1이상의 정수이다.

<188> 화학식 25로 표시되는 쇠상의 화합물로서는, 예를 들면 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 리튬  $\{\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\}$ , 비스(펜타플루오로에탄술포닐)이미드 리튬  $\{\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\}$ , (트리플루오로메탄술포닐)(펜타플루오로에탄술포닐)이미드 리튬  $\{\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\}$ , (트리플루오로메탄술포닐)(헵타플루오로프로판술포닐)이미드 리튬  $\{\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)\}$  및 (트리플루오로메탄술포닐)(노나플루오로부탄술포닐)이미드 리튬  $\{\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\}$  등을 들 수 있다. 이들의 하나를 단독으로 이용해도 좋고, 이들의 복수종을 혼합해서 이용해도 좋다.

<189> 화학식 26으로 표시되는 환상의 화합물로서는, 예를 들면 화학식 28(1)~28(4)로 표시되는 일련의 화합물을 들 수 있다. 즉, 화학식 28(1)의 1, 2-퍼플루오로에탄디술포닐이미드 리튬, 화학식 28(2)의 1, 3-퍼플루오로프로판디술포닐이미드 리튬, 화학식 28(3)의 1, 3-퍼플루오로부탄디술포닐이미드 리튬, 화학식 28(4)의 1, 4-퍼플루오로부탄디술포닐이미드 리튬 등을 들 수 있다. 이들의 하나를 단독으로 이용해도 좋고, 이들의 복수종을 혼합해서 이용해도 좋다. 그 중에서도, 1, 2-퍼플루오로에탄디술포닐이미드 리튬이 바람직하며, 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

<190> [화학식 28]



<191>

<192> 화학식 27로 표시되는 쇠상의 화합물로서는, 예를 들면 리튬 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메치드  $\{\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\}$  등을 들 수 있다.

<193> 전해질염의 함유량은, 용매에 대해서 0.3mol/kg 이상 3.0mol/kg 이하의 범위내인 것이 바람직하다. 이 범위외에

서는, 이온 전도성이 극단적으로 저하할 가능성이 있기 때문이다.

- <194> 이 2차 전지는, 예를 들면 이하의 수순(手順)에 의해서 제조된다.
- <195> 우선, 정극(21)을 제작(형성)한다. 최초에, 정극 활물질과 정극 결합제와 정극 도전제를 혼합해서, 정극 합제를 준비한 후, 유기 용매에 분산시켜, 페이스트형태의 정극 합제 슬러리를 형성한다. 계속해서, 닥터 블레이드(doctor blade) 또는 바 코터(bar coater) 등에 의해서 정극 집전체(21A)의 양면에 정극 합제 슬러리를 균일하게 도포해서, 건조시킨다. 최후에, 필요에 따라서 가열하면서 롤 프레스기 등에 의해서 도포막(塗膜)을 압축 성형해서, 정극 활물질층(21B)을 형성한다. 이 경우에는, 압축 성형을 복수회에 걸쳐 반복해도 좋다.
- <196> 다음에, 부극(22)을 제작한다. 최초에, 전해 동박 등으로 이루어지는 부극 집전체(22A)를 준비한다. 그 후, 증착법 등의 기상법에 의해서 부극 집전체(22A)의 양면에 부극 재료를 퇴적시켜, 규소를 구성원소로서 가지는 복수의 부극 활물질 입자를 형성한다. 그 후, 액상 석출법 등의 액상법에 의해서 산화물 함유막을 형성하거나, 전해 도금법 등의 액상법에 의해서 금속 재료를 형성하거나, 이들의 쌍방을 형성하는 것에 의해서, 부극 활물질층(22B)을 형성한다.
- <197> 다음에, 화학식 1로 표시되는 유기산 중의 적어도 1종과, 다른 유기 용매 등을 혼합해서 용매를 준비한다. 그 후, 그 용매에 전해질염을 용해시켜, 전해액을 조제(준비)한다.
- <198> 2차 전지의 조립은, 이하와 같이 해서 실시한다. 최초에, 정극 집전체(21A)에 정극 리드(25)를 용접 등에 의해 부착함과 동시에, 부극 집전체(22A)에 부극 리드(26)를 용접 등에 의해 부착한다. 계속해서, 세퍼레이터(23)를 개재해서 정극(21)과 부극(22)을 적층 및 권회해서, 권회 전극체(20)를 제작한다. 그 후, 그 권회 중심에 센터 핀((24)을 삽입한다. 계속해서, 권회 전극체(20)를 한쌍의 절연판(12, 13) 사이에 협지하면서, 전지 캔((11)의 내부에 수납함과 동시에, 정극 리드(25)의 선단부를 안전밸브 기구(15)에 용접하고, 부극 리드(26)의 선단부를 전지 캔((11)에 용접한다. 계속해서, 상기한 전해액을 전지 캔((11)의 내부에 주입하고, 세퍼레이터(23)에 합침시킨다. 최후에, 전지 캔((11)의 개구 단부에 전지 뚜껑(14), 안전밸브 기구(15) 및 PTC 소자(16)를 개스킷(17)을 거쳐서 코킹하는 것에 의해 고정시킨다. 이것에 의해, 도 1 및 도 2에 도시한 2차 전지가 완성된다.
- <199> 이 2차 전지에서는, 충전을 행하면, 예를 들면 정극(21)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 세퍼레이터(23)에 함침된 전해액을 거쳐서 부극(22)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들면 부극(22)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 세퍼레이터(23)에 함침된 전해액을 거쳐서 정극(21)에 흡장된다.
- <200> 이 원통형의 2차 전지에 의하면, 부극(22)의 부극 활물질층(22B)이, 규소를 가지는 복수의 부극 활물질 입자를 포함한다. 게다가, 부극 활물질 입자의 표면을 피복하는 산화물 함유막 및, 부극 활물질층(22B)내의 틈새에 설치된 리튬과 합금화되지 않는 금속 재료 중의 적어도 한쪽을 포함하고 있다. 또, 전해액의 용매가, 화학식 1로 표시되는 유기산 중의 적어도 1종을 함유하고 있다. 이 경우에는, 부극 활물질층이 산화물 함유막 및 금속 재료를 함유하고 있지 않은 경우와 비교해서, 충방전시에 있어서의 부극 활물질층(22B)의 팽창 및 수축이 억제됨과 동시에 전해액의 분해 반응이 억제된다. 또, 전해액의 용매가 화학식 1로 표시되는 유기산을 함유하고 있지 않은 경우와 비교해서, 전해액의 화학적 안정성이 향상되기 때문에, 충방전시에 있어서의 전해액의 분해 반응이 억제된다. 따라서, 초회 충방전 특성을 확보하면서 사이클 특성을 향상시킬 수가 있다. 이 경우에는, 용매중에서의 유기산의 함유량이 0.01wt% 이상 3wt% 이하의 범위내이면, 높은 효과를 얻을 수가 있다.
- <201> 특히, 부극(22)이 부극 활물질로서 고용량화에 유리한 규소를 가지는 경우에는, 사이클 특성이 현저하게 향상되기 때문에, 탄소 재료 등의 다른 부극 재료를 함유하는 경우와 비교해서, 높은 효과를 얻을 수가 있다.
- <202> 그 이외에, 전해액의 용매가, 화학식 12로 표시되는 할로젠을 가지는 쇠상 탄산 에스테르 및 화학식 13으로 표시되는 할로젠을 가지는 환상 탄산 에스테르 중의 적어도 1종; 화학식 16~화학식 18로 표시되는 불포화 결합을 가지는 환상 탄산 에스테르 중의 적어도 1종; 술폰; 또는 산 무수물을 함유하고 있으면, 보다 높은 효과를 얻을 수가 있다. 특히, 화학식 12로 표시되는 할로젠을 가지는 쇠상 탄산 에스테르 및 화학식 13으로 표시되는 할로젠을 가지는 환상 탄산 에스테르 중의 적어도 1종을 이용하는 경우에는, 할로젠의 수가 많을 수록, 보다 높은 효과를 얻을 수가 있다.
- <203> 또, 전해액의 전해질염이, 6불화 인산 리튬, 4불화 붕산 리튬, 과염소산 리튬 및 6불화 비산 리튬으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종; 화학식 19~화학식 21로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종; 또는 화학식 25~화학식 27로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하고 있으면, 보다 높은 효과를 얻을 수가 있다.

- <204> [제2 실시형태]
- <205> 다음에, 본 발명의 제 2 실시형태에 대해서 설명한다.
- <206> 도 7은 제2 실시형태에 따른 2차 전지의 분해 사시 구성을 도시하고 있다. 도 8은 도 7에 도시한 권회 전극체(30)의 VIII-VIII선을 따른 단면을 확대해서 도시하고 있다.
- <207> 이 2차 전지는, 예를 들면 상기한 제 1 실시형태의 2차 전지와 마찬가지로 리튬 이온 2차 전지이다. 이 2차 전지에서는 주로, 필름형상의 외장 부재(40)의 내부에, 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)가 부착된 권회 전극체(30)가 수납(수용)되어 있다. 이 필름형상의 외장 부재(40)를 이용한 전지 구조는, 라미네이트 필름형이라고 불리고 있다.
- <208> 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)는, 예를 들면 외장 부재(40)의 내부로부터 외부로 향해서 동일 방향으로 도출(導出; direct)되어 있다. 정극 리드(31)는, 예를 들면 알루미늄 등의 금속 재료에 의해서 구성되어 있고, 부극 리드(32)는, 예를 들면 구리, 니켈 또는 스테인레스 등의 금속 재료에 의해서 구성되어 있다. 이들 금속 재료는, 예를 들면 박판 형상 또는 메시(網目; mesh) 형상으로 되어 있다.
- <209> 외장 부재(40)는, 예를 들면 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리에틸렌필름이 이 순으로 서로 접착된 알루미늄 라미네이트 필름에 의해서 구성되어 있다. 이 외장 부재(40)는, 예를 들면 폴리에틸렌 필름과 권회 전극체(30)가 서로 대향하도록, 2장의 직사각형(矩形) 모양의 알루미늄 라미네이트 필름의 외연부(外緣部; outer edge)끼리가 용착(融着) 또는 접착제에 의해서 서로 접착된 구조를 가지고 있다.
- <210> 외장 부재(40)와 정극 리드(31) 및 부극 리드(32) 사이에는, 외기의 침입을 방지하기 위한 밀착 필름(41)이 삽입되어 있다. 이 밀착 필름(41)은, 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)에 대해서 밀착성을 가지는 재료에 의해서 구성되어 있다. 이와 같은 재료로서는, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 및 변성 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 들 수 있다.
- <211> 외장 부재(40)는, 상기한 알루미늄 라미네이트 필름 대신에, 다른 적층 구조를 가지는 라미네이트 필름에 의해서 구성되어 있어도 좋고, 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 또는 금속 필름에 의해서 구성되어 있어도 좋다.
- <212> 권회 전극체(30)에 있어서, 세퍼레이터(35) 및 전해질(36)을 개재해서 정극(33)과 부극(34)이 적층된 후, 권회되어 있다. 그의 최외주부(最外周部)는, 보호 테이프(37)에 의해서 보호되어 있다.
- <213> 정극(33)은, 예를 들면 정극 집전체(33A)의 양면에 정극 활물질층(33B)이 설치된 것이다. 부극(34)은, 예를 들면 부극 집전체(34A)의 양면에 부극 활물질층(34B)이 설치된 것이다. 부극(34)은, 그 부극 활물질층(34B)이 정극 활물질층(33B)과 대향하도록 배치되어 있다. 정극 집전체(33A), 정극 활물질층(33B), 부극 집전체(34A), 부극 활물질층(34B) 및 세퍼레이터(35)의 구성은, 각각 상기한 제1 실시형태의 2차 전지에 있어서 정극 집전체(21A), 정극 활물질층(21B), 부극 집전체(22A), 부극 활물질층(22B) 및 세퍼레이터(23)의 구성과 마찬가지로 같다.
- <214> 전해질(36)은, 전해액과, 그것을 보존유지하는 고분자 화합물을 포함하고 있으며, 소위 겔상의 전해질이다. 겔상의 전해질은, 높은 이온 전도율(예를 들면, 실온에서 1mS/cm 이상)이 얻어짐과 동시에 누액(漏液)이 방지되므로 바람직하다.
- <215> 전해액의 조성은, 상기한 제 1 실시형태의 2차 전지에서의 전해액의 조성과 마찬가지로 같다.
- <216> 고분자 화합물로서는, 예를 들면 폴리아크릴로나이트릴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 폴리헥사플루오로프로필렌과의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리포스파젠, 폴리실록산, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 알콜, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 스티렌-부타디엔 고무, 나이트릴-부타디엔 고무, 폴리스틸렌 및 폴리카보네이트 등을 들 수 있다. 이들 고분자 화합물의 하나를 단독으로 이용해도 좋고, 이들의 복수종을 혼합해서 이용해도 좋다. 그 중에서도, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌 또는 폴리에틸렌 옥사이드가 바람직하며, 그와 같은 화합물이 전기화학적으로 안정하기 때문이다.
- <217> 겔상의 전해질인 전해질(36)에 있어서, 전해액의 용매라는 것은, 액상의 용매 뿐만 아니라, 전해질염을 해리시키는 것이 가능한 이온 전도성을 가지는 것까지 포함하는 넓은 개념을 의미한다. 따라서, 이온 전도성을 가지는 고분자 화합물을 이용하는 경우에는, 그 고분자 화합물도 용매에 포함된다.
- <218> 전해액을 고분자 화합물에 보존유지시킨 겔상의 전해질(36) 대신에, 전해액을 그대로(직접) 이용해도 좋다. 이

경우에는, 전해액이 세퍼레이터(35)에 함침된다.

<219> 이 2차 전지는, 예를 들면 이하의 3종류의 제조 방법에 의해서 제조된다.

<220> 제 1 제조 방법에서는, 최초에, 예를 들면 상기한 제 1 실시형태의 2차 전지에서의 정극(21) 및 부극(22)의 제작(형성) 수순과 마찬가지로 수순에 의해, 정극 집전체(33A)의 양면에 정극 활물질층(33B)을 형성해서 정극(33)을 제작(형성)함과 동시에, 부극 집전체(34A)의 양면에 부극 활물질층(34B)을 형성해서 부극(34)을 제작(형성)한다. 계속해서, 전해액과 고분자 화합물과 용매를 포함하는 전구(前驅) 용액을 조제(준비)한다. 정극(33) 및 부극(34)에 그 전구 용액을 도포한 후, 용매를 휘발시켜, 겔상의 전해질(36)을 형성한다. 계속해서, 정극 집전체(33A)에 정극 리드(31)를 부착함과 동시에, 부극 집전체(34A)에 부극 리드(32)를 부착한다. 계속해서, 전해질(36)이 형성(설치)된 정극(33)과 부극(34)을 세퍼레이터(35)를 개재해서 적층시켜, 적층체를 얻는다. 그 후, 적층체를 긴쪽 방향으로 권회하고, 그의 최외주부에 보호 테이프(37)를 접착시켜, 권회 전극체(30)를 제작(형성)한다. 최후에, 예를 들면 2장의 필름형상 외장 부재(40) 사이에 권회 전극체(30)를 협지한(끼워넣은) 후, 그 외장 부재(40)의 외연부 끼리를 열 용착 등으로 접착시켜, 권회 전극체(30)를 밀봉(enclose)한다. 이 때, 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)와 외장 부재(40) 사이에, 밀착 필름(41)을 삽입한다. 이것에 의해, 도 7 및 도 8에 도시한 2차 전지가 완성된다.

<221> 제 2 제조 방법에서는, 최초에, 정극(33)에 정극 리드(31)를 부착함과 동시에, 부극(34)에 부극 리드(32)를 부착한다. 그 후, 세퍼레이터(35)를 개재해서 정극(33)과 부극(34)을 적층 및 권회한다. 그의 최외주부에 보호 테이프(37)를 접착시켜, 권회 전극체(30)의 전구체인 권회체를 제작(형성)한다. 계속해서, 2장의 필름형상 외장 부재(40) 사이에 권회체를 협지한 후, 한 번의 외주연부를 제외한 나머지 외주연부를 열 용착 등으로 접착시켜, 주머니 모양(袋狀; pouched state)의 외장 부재(40)의 내부에 권회체를 수납한다. 계속해서, 전해액과, 고분자 화합물의 원료인 모노머와, 중합 개시제와, 필요에 따라서 중합 금지제 등의 다른 재료를 포함하는 전해질 용 조성물을 조제(준비)해서, 주머니 모양의 외장 부재(40)의 내부에 주입한다. 그 후, 외장 부재(40)의 개구부를 열 용착 등으로 밀봉한다. 최후에, 모노머를 열 중합시켜, 고분자 화합물을 얻는다. 이것에 의해, 겔상의 전해질(36)을 형성한다. 따라서, 2차 전지가 완성된다.

<222> 제 3 제조 방법에서는, 최초에, 고분자 화합물이 양면에 도포된 세퍼레이터(35)를 이용하는 것을 제외하고는, 상기한 제2 제조 방법과 마찬가지로, 권회체를 형성해서 주머니 모양의 외장 부재(40)의 내부에 수납한다. 이 세퍼레이터(35)에 도포하는 고분자 화합물로서는, 예를 들면 비닐리덴 플루오라이드를 성분(component)으로서 함유하는 중합체, 즉 단량체 중합체, 공중합체 또는 다원 공중합체 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드나, 비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로프로필렌을 성분으로서 함유하는 2원계(binary) 공중합체나, 비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌 및 클로로트리플루오로에틸렌을 성분으로서 함유하는 3원계(ternary) 공중합체 등을 들 수 있다. 고분자 화합물로서는, 상기한 비닐리덴 플루오라이드를 성분으로서 함유하는 중합체 이외에, 다른 1종 또는 2종 이상의 고분자 화합물을 포함하고 있어도 좋다. 계속해서, 전해액을 조제해서, 외장 부재(40)의 내부에 주입한다. 그 후, 그 외장 부재(40)의 개구부를 열 용착 등으로 밀봉한다. 최후에, 외장 부재(40)에 하중을 걸면서(하중을 인가하면서) 가열하고, 고분자 화합물을 개재해서 세퍼레이터(35)를 정극(33) 및 부극(34)에 밀착시킨다. 이것에 의해, 전해액이 고분자 화합물에 함침되고, 그 고분자 화합물이 겔화해서, 전해질(36)이 형성된다. 따라서, 2차 전지가 완성된다.

<223> 이 제3 제조 방법에서는, 제1 제조 방법과 비교해서, 2차 전지의 팽윤(swollenness; 부풀음)이 억제된다. 또, 제3 제조 방법에서는, 제2 제조 방법과 비교해서, 고분자 화합물의 원료인 모노머나 용매 등이 전해질(36)중에 거의 남지않는다. 게다가, 고분자 화합물의 형성 공정이 양호하게 제어된다. 그러므로, 정극(33), 부극(34) 및 세퍼레이터(35)와 전해질(36)과의 사이에서 충분한 밀착성이 얻어진다.

<224> 이 라미네이트 필름형의 2차 전지에 의하면, 부극(34) 및 전해액이 상기한 제1 실시형태의 2차 전지에서의 부극(22) 및 전해액과 마찬가지로 구성 및 조성을 가지고 있다. 그러므로, 초회 충방전 특성을 확보하면서, 사이클 특성을 향상시킬 수가 있다. 이 2차 전지에 관한 상기 이외의 효과는, 제1 실시형태의 2차 전지와 마찬가지로이다.

### 실시예

<225> 본 발명의 실시예에 대해서 상세하게 설명한다.

<226> (실시예 1-1)

- <227> 이하의 수순에 의해, 도 7 및 도 8에 도시한 라미네이트 필름형의 2차 전지를 제작했다. 그 2차 전지는, 부극(34)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의거해서 표현되는 리튬 이온 2차 전지로서 제조했다.
- <228> 우선, 정극(33)을 제작(형성)했다. 최초에, 탄산 리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)과 탄산 코발트(CoCO<sub>3</sub>)를 0.5:1의 몰비로 혼합했다. 그 후, 공기중에서 900℃에서 5시간 동안 소성했다. 이것에 의해, 리튬 코발트 복합 산화물(LiCoO<sub>2</sub>)을 얻었다. 계속해서, 정극 활물질로서의 리튬 코발트 복합 산화물 91질량부와, 정극 결합제로서의 폴리비닐리덴 플루오라이드 3질량부와, 정극 도전체로서의 그래파이트 6질량부를 혼합해서, 정극 합제를 얻었다. 그 후, N-메틸-2-피롤리돈에 그 정극 합제를 분산시켜, 페이스트형태의 정극 합제 슬러리를 얻었다. 최후에, 바 코터에 의해서 띠모양(帶狀)의 알루미늄박(두께: 12μm)으로 이루어지는 정극 집전체(33A)의 양면에 정극 합제 슬러리를 균일하게 도포해서, 건조시켰다. 그 후, 롤 프레스기에 의해서 압축 성형해서, 정극 활물질층(33B)을 형성했다.
- <229> 다음에, 부극(34)을 제작(형성)했다. 최초에, 조면화된 전해 동박으로 이루어지는 부극 집전체(34A)(두께: 22 μm)를 준비했다. 그 후, 전자빔 증착법에 의해서 부극 집전체(34A)의 양면에, 부극 활물질로서의 규소를 퇴적시키는 것에 의해, 복수의 부극 활물질 입자를 형성했다. 이 부극 활물질 입자를 형성하는 경우에는, 10회의 퇴적 공정을 거치는 것에 의해, 부극 활물질 입자가 10층 구조로 되도록 했다. 부극 집전체(34A)의 한면측에서의 부극 활물질 입자의 두께(총두께)를 6μm로 했다. 계속해서, 액상 석출법에 의해서 부극 활물질 입자의 표면에 규소의 산화물(SiO<sub>2</sub>)을 석출시키는 것에 의해, 산화물 함유막을 형성했다. 이 산화물 함유막을 형성하는 경우에는, 플루오르화 규소(硅弗化) 수소산에 음이온 포착제로서의 붕소를 용해시킨 용액중에, 부극 활물질 입자가 형성된 부극 집전체(34A)를 3시간동안 침지하고, 그 부극 활물질 입자의 표면에 규소의 산화물을 석출시킨 후, 결과물(resultant)을 세정(水洗; wash)하고, 감압하에서 건조했다. 최후에, 복수의 부극 활물질 입자 및 산화물 함유막이 형성된 부극 집전체(34A)에, 전해 도금법에 의해서 코발트(Co)의 도금막을 성장시켜, 금속 재료를 형성했다. 이것에 의해, 부극 활물질층(34B)이 형성되었다. 이 금속 재료를 형성하는 경우에는, 도금조(鍍金浴; plating bath)에 에어를 공급하면서 전류를 인가해서, 부극 집전체(34A)의 양면에 코발트를 퇴적시켰다. 이 때, 도금액으로서, 일본 고순도 화학 주식회사(日本高純度化學株式會社; Japan Pure Chemical Co.,Ltd.)제의 코발트 도금액을 이용하고, 전류 밀도를 2A/dm<sup>2</sup>~5A/dm<sup>2</sup>의 범위내로 하고, 도금 속도를 10nm/초(sec)로 했다.
- <230> 다음에, 전해액을 조제(준비)했다. 최초에, 탄산 에틸렌(EC)과 탄산 디에틸(DEC)을 혼합했다. 그 후, 화학식 1로 표시되는 유기산인 화학식 2(1)의 화합물을 첨가해서, 용매를 준비했다. 이 때, EC와 DEC와의 혼합비를 중량비로 30:70으로 했다. 용매중에서의 화학식 2(1)로 표시되는 화합물의 함유량을 0.01wt%로 했다. 그 후, 용매에, 전해질염으로서의 6불화 인산 리튬(LiPF<sub>6</sub>)을 용해시켰다. 이 때, 6불화 인산 리튬의 함유량을, 용매에 대해서 1mol/kg로 했다.
- <231> 최후에, 정극(33), 부극(34) 및 전해액을 이용해서 2차 전지를 조립했다. 최초에, 정극 집전체(33A)의 일단에 알루미늄계 정극 리드(31)를 용접함과 동시에, 부극 집전체(34A)의 일단에 니켈계 부극 리드(32)를 용접했다. 계속해서, 정극(33), 미다공성 폴리프로필렌 필름으로 이루어지는 세퍼레이터(35)(두께: 25μm) 및, 부극(34)을 적층 및 권회했다. 그 후, 점착(粘着; adhesive) 테이프로서 이루어지는 보호 테이프(37)에 의해 권회체의 끝부분(卷終部分)을 고정시켜, 권회 전극체(30)의 전구체인 권회체를 형성했다. 계속해서, 외측으로부터, 나일론 필름(두께: 30μm)과, 알루미늄박(두께: 40μm)과, 무연산 폴리프로필렌 필름(두께: 30μm)이 적층된 3층 구조의 라미네이트 필름(총두께: 100μm)으로 이루어지는 외장 부재(40) 사이에 권회체를 협지했다. 그 후, 한 변을 제외한 외연부 끼리를 서로 열 융착했다. 이것에 의해, 주머니 모양의 외장 부재(40)의 내부에 권회체를 수납했다. 계속해서, 외장 부재(40)의 개구부를 통과하여 전해액을 주입하고, 그 전해액을 세퍼레이터(35)에 함침시켜, 권회 전극체(30)를 제작(형성)했다. 최후에, 진공 분위기중에 있어서 외장 부재(40)의 개구부를 열 융착해서 봉지하는 것에 의해, 라미네이트 필름형의 2차 전지가 완성되었다. 이 2차 전지에 대해서는, 정극 활물질층(33B)의 두께를 조절하는 것에 의해, 풀(滿) 충전시에 있어서 부극(34)에 리튬 금속이 석출되지 않도록 했다.
- <232> (실시에 1-2~1-5)
- <233> 화학식 2(1)로 표시되는 화합물의 함유량을 0.1wt%(실시에 1-2), 0.5wt%(실시에 1-3), 1wt%(실시에 1-4) 또는 3wt%(실시에 1-5)로 한 것을 제외하고는, 실시에 1-1과 마찬가지로 수순을 거쳤다(실행했다).
- <234> (비교예 1-1)

- <235> 산화물 함유막 및 금속 재료를 형성하지 않고, 화학식 2(1)로 표시되는 화합물을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <236> (비교예 1-2)
- <237> 화학식 2(1)로 표시되는 화합물을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <238> (비교예 1-3)
- <239> 산화물 함유막 및 금속 재료를 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <240> 이들 실시예 1-1~1-5 및 비교예 1-1~1-3의 2차 전지에 대해서 사이클 특성 및 초회 충방전 특성을 조사했다. 표 1에 나타낸 바와 같은 결과가 얻어졌다.
- <241> 사이클 특성을 조사할 때에는, 최초에, 23℃의 분위기중에 있어서 2사이클 충방전시켜, 2사이클째의 방전 용량을 측정했다. 계속해서, 같은 분위기중에 있어서 사이클수의 합계가 100사이클로 될 때까지 반복해서 충방전시켜, 100사이클째의 방전 용량을 측정했다. 최후에, 방전 용량 유지율(%)=(100사이클째의 방전 용량/2사이클째의 방전 용량)×100을 산출했다. 충방전 조건은 다음과 같다. 즉, 0.2C의 전류로 상한 전압 4.2V까지 정전류 정전압 충전을 행한 후, 0.2C의 전류로 종지 전압 2.7V까지 정전류 방전을 행했다. 이 "0.2 C"라는 것은, 이론 용량을 5시간에 완전히 방전해 버리는 전류값을 의미한다.
- <242> 초회 충방전 특성을 조사할 때에는, 최초에, 23℃의 분위기중에 있어서 2사이클 충방전시키고 나서, 충전시켜, 충전 용량을 측정했다. 계속해서, 같은 분위기중에 있어서 방전시켜, 방전 용량을 측정했다. 최후에, 초회 충방전 효율(%)=(방전 용량/충전 용량)×100을 산출했다. 충방전 조건에 대해서는, 사이클 특성을 조사한 경우와 마찬가지로 했다.
- <243> 상기한 사이클 특성 및 초회 충방전 특성을 조사할 때의 수순 및 조건은, 이후의 일련의 실시예 및 비교예에 대해서도 마찬가지로 한다.
- <244> [표 1]

부극활물질 : 규소

	부극		전해액				방전 용량 유지율 (%)	초회 충방전 효율 (%)
	산화물 함유막	금속 재료	전해질염	용매				
				종류	유기산			
					종류			
실시예 1-1	SiO <sub>2</sub>	Co	LiPF <sub>6</sub> 1 mol/kg	EC+ DEC	화학식 2(1)	0.01	80	87.5
실시예 1-2						0.1	81	87.2
실시예 1-3						0.5	82	86.8
실시예 1-4						1	84	86.2
실시예 1-5						3	87	82.5
비교예 1-1	-	-	-	-	-	-	40	88.0
비교예 1-2	SiO <sub>2</sub>	Co	LiPF <sub>6</sub> 1 mol/kg	EC+ DEC	-	-	75	88.5
비교예 1-3	-	-	-	-	화학식 2(1)	1	80	68.0

- <245>
- <246> 표 1에 나타내는 바와 같이, 부극(34)의 부극 활물질층(34B)이 산화물 함유막 및 금속 재료를 포함함과 동시에, 전해액의 용매가 화학식 2(1)로 표시되는 화합물을 함유하는 실시예 1-1~1-5에서는, 비교예 1-1~1-3과 비교해서, 화학식 2(1)의 화합물의 함유량에 의존하지 않고, 80% 이상의 높은 초회 충방전 효율이 얻어졌음과 동시에, 방전 용량 유지율이 높아졌다.
- <247> 더 상세하게는, 산화물 함유막 및 금속 재료를 포함하고 있지만 화학식 2(1)의 화합물을 함유하고 있지 않은 비교예 1-2에서는, 산화물 함유막 및 금속 재료를 포함하고 있지 않음과 동시에, 화학식 2(1)의 화합물도 함유하고 있지 않은 비교예 1-1과 비교해서, 80% 이상의 높은 초회 충방전 효율이 얻어졌음과 동시에, 방전 용량 유지율이 현저하게 높아졌다. 이 결과는, 산화물 함유막 및 금속 재료가, 초회 충방전 효율을 저하시키는 일없이

방전 용량 유지율을 증가시킨다는 것을 나타내고 있다. 그렇지만, 비교예 1-2에서 얻어진 방전 용량 유지율은 아직도(여전히) 충분하다고는 말할 수 없기 때문에, 산화물 함유막 및 금속 재료만으로는 방전 용량 유지율을 충분히 높게 할 수가 없다.

- <248> 또, 산화물 함유막 및 금속 재료를 포함하고 있지 않지만 화학식 2(1)의 화합물을 함유하는 비교예 1-3에서는, 비교예 1-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 현저하게 높아졌지만, 초회 충방전 효율이 80%를 하회했다(밑돌았다). 이 결과는, 화학식 2(1)의 화합물이, 방전 용량 유지율을 증가시키는 반면에 초회 충방전 효율을 저하시켜 버린다는 것을 나타내고 있다.
- <249> 한편, 산화물 함유막 및 금속 재료를 포함하고 있음과 동시에 화학식 2(1)의 화합물도 함유하고 있는 실시예 1-1~1-5에서는, 비교예 1-1~1-3과는 달리, 80% 이상의 높은 초회 충방전 효율이 얻어졌음과 동시에, 80% 이상의 높은 방전 용량 유지율도 얻어졌다. 이 결과는, 산화물 함유막 및 금속 재료와 화학식 2(1)의 화합물을 병용하는 것에 의해, 초회 충방전 효율의 저하가 억제되면서 방전 용량 유지율이 현저하게 높아진다는 것을 나타내고 있다.
- <250> 특히, 실시예 1-1~1-5에서는, 화학식 2(1)로 표시되는 화합물의 함유량이 증가함에 따라서, 방전 용량 유지율이 증가함과 동시에 초회 충방전 효율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이 경우에는, 함유량이 0.01wt%보다도 작아지면, 방전 용량 유지율이 충분히 높아지지 않고, 3wt%보다도 커지면, 높은 방전 용량 유지율 및 초회 충방전 효율이 얻어지는 반면에 전지 용량이 저하하기 쉽게 되었다. 또, 함유량이 1wt%보다도 커지면, 초회 충방전 효율이 저하하기 쉽게 되었다.
- <251> 따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극(34)의 부극 활물질층(34B)이 산화물 함유막 및 금속 재료를 포함함과 동시에, 전해액의 용매가 화학식 2(1)의 화합물을 함유하는 것에 의해, 초회 충방전 특성을 확보하면서 사이클 특성이 향상되는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 용매중에서의 화학식 2(1)로 표시되는 화합물의 함유량이 0.01wt% 이상 3wt% 이하의 범위 내이면, 뛰어난 전지 용량, 사이클 특성 및 초회 충방전 특성이 얻어지는 것도 확인되었다.
- <252> (실시예 2-1~2-6)
- <253> 화학식 1로 표시되는 유기산으로서, 화학식 2(1)의 화합물 대신에, 화학식 2(2)의 화합물(실시예 2-1), 화학식 2(3)의 화합물(실시예 2-2), 화학식 5(7)의 화합물(실시예 2-3), 화학식 6(3)의 화합물(실시예 2-4), 화학식 10(2)의 화합물(실시예 2-5), 또는 화학식 11(1)의 화합물(실시예 2-6)을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <254> 이들 실시예 2-1~2-6의 2차 전지에 대해서 사이클 특성 및 초회 충방전 특성을 조사했다. 표 2에 나타내는 바와 같은 결과가 얻어졌다.

<255> [표 2]

부극활물질 : 규소

	부극		전해액			방전 용량 유지율 (%)	초회 충방전 효율 (%)	
	산화물 함유막	금속 재료	전해질염	용매				
				종류	유기산			
				wt%				
실시에 1-4	SiO <sub>2</sub>	Co	LiPF <sub>6</sub> 1 mol/kg	EC+ DEC	화학식 2(1)	1	84	86.2
실시에 2-1					화학식 2(2)		82	87.0
실시에 2-2					화학식 2(3)		80	87.0
실시에 2-3					화학식 5(7)		77	88.0
실시에 2-4					화학식 6(3)		78	88.0
실시에 2-5					화학식 10(2)		80	85.2
실시에 2-6					화학식 11(1)		78	84.2
비교예 1-1	-	-	LiPF <sub>6</sub> 1 mol/kg	EC+ DEC	-	-	40	88.0
비교예 1-2	SiO <sub>2</sub>	Co			-	-	75	88.5
비교예 1-3	-	-			화학식 2(1)	1	80	68.0

<256>

<257> 표 2에 나타내는 바와 같이, 화학식 2(2)의 화합물 등을 이용한 실시예 2-1~2-6에 있어서도, 실시예 1-4와 마찬가지로, 비교예 1-1~1-3과 비교해서, 80% 이상의 높은 초회 충방전 효율이 얻어졌음과 동시에, 거의 80% 이상의 높은 방전 용량 유지율이 얻어졌다.

<258> 따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극(34)의 부극 활물질층(34B)이 산화물 함유막 및 금속 재료를 포함함과 동시에, 전해액의 용매가 화학식 2(2)의 화합물 등을 함유하는 것에 의해, 초회 충방전 특성을 확보하면서 사이클 특성이 향상되는 것이 확인되었다.

<259> 표 1 및 표 2에서는, 화학식 1로 표시되는 유기산을 단독으로 이용한 경우의 결과만을 나타내고 있으며, 그 유기산을 2종 이상 혼합시킨 경우의 결과를 나타내고 있지 않다. 그렇지만, 화학식 1로 표시되는 유기산을 단독으로 이용한 경우에 있어서 효과가 얻어지는 것은, 표 1 및 표 2의 결과로부터 명확하다. 그 유기산을 2종 이상 혼합시킨 경우에 있어서 효과가 상실하는 특별한 이유도 생각되지 않는다(없다). 따라서, 화학식 1로 표시되는 유기산을 2종 이상 혼합시킨 경우에 있어서도, 단독으로 이용한 경우와 마찬가지로 효과가 얻어지는 것은, 명확하다.

<260> 따라서, 표 1 및 표 2에 나타난 결과로부터, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극(34)의 부극 활물질층(34B)이 산화물 함유막 및 금속 재료를 포함함과 동시에, 전해액의 용매가 화학식 1로 표시되는 유기산을 함유하는 것에 의해, 초회 충방전 특성을 확보하면서 사이클 특성이 향상되는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 용매중에서의 유기산의 함유량이 0.01wt% 이상 3wt% 이하의 범위 내이면, 뛰어난 전지 용량, 사이클 특성 및 초회 충방전 특성이 얻어지는 것도 확인되었다.

<261> (실시에 3-1, 3-2)

<262> 용매로서 DEC 대신에 탄산 디메틸(DMC: 실시예 3-1) 또는 탄산 에틸메틸(EMC: 실시예 3-2)을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

- <263> (실시예 3-3)
- <264> 용매로서 탄산 프로필렌(PC)을 첨가하고, 용매의 조성(EC:PC:DEC)을 중량비로 10:20:70으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <265> (실시예 3-4~3-7)
- <266> 용매로서 화학식 12로 표시되는 할로젠을 가지는 쇠상 탄산 에스테르인 탄산 비스(플루오로메틸)(DFDMC)(실시예 3-4), 화학식 13으로 표시되는 할로젠을 가지는 환상 탄산 에스테르인 4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-원(FEC: 실시예 3-5), 화학식 13으로 표시되는 할로젠을 가지는 환상 탄산 에스테르인 4, 5-디플루오로-1, 3-디옥소란-2-원(DFEC: 실시예 3-6), 또는 화학식 16으로 표시되는 불포화 결합을 가지는 환상 탄산 에스테르인 탄산 비닐렌(VC: 실시예 3-7)을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다. 이 때, 용매중에 있어서의 DFDMC 등의 함유량을 5wt%로 했다.
- <267> (실시예 3-8, 3-9)
- <268> 용매로서, 술포인 프로펜 술포인(PRS: 실시예 3-8), 또는 산 무수물인 술포안식향산 무수물(SBAH: 실시예 3-9)을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다. 이 때, 용매중에서의 PRS 등의 함유량을 1wt%로 했다.
- <269> (비교예 2-1~2-4)
- <270> 산화물 함유막 및 금속 재료를 형성하지 않고, 화학식 2(1)로 표시되는 화합물을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 3-5~3-7, 3-9와 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <271> (비교예 2-5~2-8)
- <272> 화학식 2(1)로 표시되는 화합물을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 3-5~3-7, 3-9와 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <273> 이들 실시예 3-1~3-9 및 비교예 2-1~2-8의 2차 전지에 대해서 사이클 특성 및 초회 충방전 특성을 조사했다. 표 3 및 표 4에 나타난 바와 같은 결과가 얻어졌다.
- <274> [표 3]

부극활물질 : 규소

	부극		전해액				방전 용량 유지율 (%)	초회 충방전 효율 (%)			
	산화물 함유막	금속 재료	전해질염	용매							
				종류	유기산 종류	그 이외 wt %					
실시예 1-4	SiO <sub>2</sub>	Co	LiPF <sub>6</sub> 1 mol/kg	EC+DEC			-	84	86.2		
실시예 3-1				EC+DMC			-	86	86.2		
실시예 3-2				EC+EMC			-	85	86.2		
실시예 3-3				EC+PC+DEC			-	86	86.2		
실시예 3-4				화학식 2(1)	1	DFD MC	DEC	FEC t-DF EC VC	-	87	87.0
실시예 3-5									-	88	86.2
실시예 3-6									-	94	86.0
실시예 3-7									-	90	86.6
실시예 3-8									PRS	82	86.0
실시예 3-9				SBAH	87	86.0					

<275>

<276> [표 4]

부극활물질 : 규소

	부극		전해액				방전 용량 유지율 (%)	초회 충방전 효율 (%)	
	산화물 함유막	금속 재료	전해질염	용매					
				종류	유기산	그 이외			
									종류
비교예 1-1	-	-	LiPF <sub>6</sub> 1 mol/kg	EC+DEC			40	88.0	
비교예 2-1				EC+ DEC	-	-	FEC	66	87.8
비교예 2-2							t-DFEC	80	87.2
비교예 2-3							VC	70	87.2
비교예 2-4				EC+DEC			-	-	SBAH
비교예 1-2	SiO <sub>2</sub>	Co	LiPF <sub>6</sub> 1 mol/kg	EC+DEC			75	88.5	
비교예 2-5				EC+ DEC	-	-	FEC	84	88.3
비교예 2-6							t-DFEC	90	88.0
비교예 2-7							VC	87	88.0
비교예 2-8				EC+DEC			-	-	SBAH

<277>

<278>

표 3 및 표 4에 나타난 바와 같이, 용매의 조성을 변경한 실시예 3-1~3-9에서도, 실시예 1-4와 마찬가지로, 비교예 1-1, 1-2 및 2-1~2-8과 비교해서, 80% 이상의 초회 충방전 효율이 얻어졌음과 동시에, 방전 용량 유지율이 높아졌다.

<279>

특히, DEC를 DMC 등으로 변경하거나 PC를 첨가한 실시예 3-1~3-3에서는, 실시예 1-4와 비교해서, 동등한 초회 충방전 효율이 얻어졌음과 동시에, 방전 용량 유지율이 높아졌다.

<280>

또, DFMDC 등을 첨가한 실시예 3-4~3-7에서는, 실시예 1-4와 비교해서, 80% 이상의 초회 충방전 효율을 유지한 채로, 방전 용량 유지율이 높아졌다. 이 경우에는, 실시예 3-5와 실시예 3-6의 비교에 의해 명확해지는 바와 같이, 할로겐의 수가 많아지면, 방전 용량 유지율이 보다 높아지는 경향을 보였다.

<281>

또, PRS나 SBAH를 첨가한 실시예 3-8 및 3-9에서는, 실시예 1-4와 비교해서, 거의 동등한 방전 용량 유지율 및 초회 충방전 효율이 얻어졌다.

<282>

여기에서는, 용매로서 화학식 16으로 표시되는 불포화 결합을 가지는 환상 탄산 에스테르(탄산 비닐렌계 화합물)를 이용한 경우의 결과만을 나타내고 있으며, 화학식 17 또는 화학식 18로 표시되는 불포화 결합을 가지는 환상 탄산 에스테르(탄산 비닐에틸렌계 화합물 등)를 이용한 경우의 결과를 나타내고 있지 않다. 그렇지만, 탄산 비닐에틸렌 화합물 등은, 탄산 비닐렌계 화합물과 마찬가지로 방전 용량 유지율을 증가시키는 기능을 한다. 그 때문에, 탄산 비닐에틸렌계 화합물을 이용한 경우에 있어서도, 탄산 비닐렌계 화합물을 이용한 경우와 마찬가지로 결과가 얻어지는 것은, 명확하다. 이것은, 화학식 12로 표시되는 할로젠을 가지는 쇠상 탄산 에스테르 및 화학식 13으로 표시되는 할로젠을 가지는 환상 탄산 에스테르를 임의의 조합으로 2종 이상 혼합한 경우나, 화학식 16~화학식 18로 표시되는 불포화 결합을 가지는 환상 탄산 에스테르를 임의의 조합으로 2종 이상 혼합한 경우에 대해서도 마찬가지이다.

<283>

따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 용매의 조성을 변경한 경우에 있어서도, 초회 충방전 특성을 확보하면서 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 용매로서 화학식 12로 표시되는 할로젠을 가지는 쇠상 탄산 에스테르 및 화학식 13으로 표시되는 할로젠을 가지는 환상 탄산 에스테르 중의 적어도 1종이나, 화학식 16~화학식 18로 표시되는 불포화 결합을 가지는 환상 탄산 에스테르 중의 적어도 1종이나, 술폰이나, 산 무수물을 이용하면, 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다. 특히, 화학식 12로 표시되는 할로젠을 가지는 쇠상 탄산 에스테르나 화학식 13으로 표시되는 할로젠을 가지는 환상 탄산 에스테르를 이용하는 경우에는, 할로겐의 수가 많아지면 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.

<284> (실시예 4-1~4-3)

<285> 전해질염으로서, 4불화 붕산 리튬(LiBF<sub>4</sub>: 실시예 4-1), 화학식 19로 표시되는 화합물인 화학식 22(6)으로 표시되는 화합물(실시예 4-2), 또는 화학식 25로 표시되는 화합물인 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 리튬(LiTFSI: 실시예 4-3)을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다. 이 때, 6불화 인산 리튬의 함유량을 용매에 대해서 0.9mol/kg으로 하고, 4불화 붕산 리튬 등의 함유량을 용매에 대해서 0.1mol/kg으로 했다.

<286> 이들 실시예 4-1~4-3의 2차 전지에 대해서 사이클 특성 및 초회 충방전 특성을 조사했다. 표 5에 나타낸 바와 같은 결과가 얻어졌다.

<287> [표 5]

부극활물질 : 규소

	부극		전해액				방전 용량 유지율 (%)	초회 충방전 효율 (%)	
	산화물 함유막	금속 재료	전해질염		용매				
			종류	유기산	종류	wt%			
실시예 1-4	SiO <sub>2</sub>	Co	LiPF <sub>6</sub> 1 mol/kg		EC+ DEC	화학식 2(1)	1	84	86.2
실시예 4-1			LiPF <sub>6</sub> 0.9 mol/kg	LiBF <sub>4</sub> 0.1 mol/kg				84	85.7
실시예 4-2			LiPF <sub>6</sub> 0.9 mol/kg	화학식 22(6) 0.1 mol/kg				88	86.0
실시예 4-3			LiPF <sub>6</sub> 0.9 mol/kg	LiTFSI 0.1 mol/kg				85	86.2

<288>

<289> 표 5에 나타낸 바와 같이, 전해질염으로서 4불화 붕산 리튬 등을 첨가한 실시예 4-1~4-3에서는, 실시예 1-4와 비교해서, 80% 이상의 초회 충방전 효율을 유지한 채로, 동등 이상의 방전 용량 유지율이 얻어졌다.

<290> 여기에서는, 전해질염으로서 4불화 붕산 리튬, 또는 화학식 19 또는 화학식 25로 표시되는 화합물을 이용한 경우의 결과만을 나타내고 있고, 과염소산 리튬, 6불화 비산 리튬, 또는 화학식 20, 화학식 21, 화학식 26 또는 화학식 27로 표시되는 화합물을 이용한 경우의 결과를 나타내고 있지 않다. 그렇지만, 과염소산 리튬 등은, 4불화 붕산 리튬 등과 마찬가지로 방전 용량 유지율을 증가시키는 기능을 한다. 그 때문에, 과염소산 리튬을 이용한 경우에 있어서도 4불화 붕산 리튬을 이용한 경우와 마찬가지로 결과가 얻어지는 것은, 명확하다. 이것은, 상기한 일련의 전해질염을 임의의 조합으로 2종 이상 혼합한 경우에 대해서도 마찬가지이다.

<291> 따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 전해질염의 종류를 변경한 경우에 있어서도, 초회 충방전 특성을 확보하면서 사이클 특성이 향상되는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 전해질염으로서 4불화 붕산 리튬, 과염소산 리튬, 6불화 비산 리튬, 화학식 19~화학식 21로 표시되는 화합물, 또는 화학식 25~화학식 27로 표시되는 화합물을 이용하면, 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.

<292> (실시예 5)

<293> 금속 재료를 형성하지 않고 산화물 함유막만을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

<294> (비교예 3)

<295> 화학식 2(1)로 표시되는 화합물을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 5와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

<296> 이들 실시예 5 및 비교예 3의 2차 전지에 대해서 사이클 특성 및 초회 충방전 특성을 조사했다. 표 6에 나타낸 바와 같은 결과가 얻어졌다.

<297> [표 6]

부극활물질 : 규소

	부극 산화물 함유막	전해액				방전 용량 유지율 (%)	초회 충방전 효율 (%)
		전해질염	용매		유기산		
			종류	종류			
실시에 5	SiO <sub>2</sub>	LiPF <sub>6</sub> 1 mol/kg	EC+ DEC	화학식 2(1)	1	80	86.0
비교예 3	SiO <sub>2</sub>	LiPF <sub>6</sub> 1 mol/kg	EC+ DEC	-	-	70	88.5

<298>

<299> 표 6에 나타난 바와 같이, 산화물 함유막만을 형성한 경우에 있어서도, 표 1에 나타난 결과와 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, 산화물 함유막을 형성한 실시예 5에서는, 그것을 형성하고 있지 않은 비교예 3과 비교해서, 80% 이상의 초회 충방전 효율이 얻어졌음과 동시에, 방전 용량 유지율이 높아졌다.

<300> 여기에서는 산화물 함유막으로서 규소의 산화물을 형성한 경우의 결과만을 나타내고 있으며, 게르마늄이나 주석의 산화물을 형성한 경우의 결과를 나타내고 있지 않다. 그렇지만, 게르마늄 등의 산화물은, 규소의 산화물과 마찬가지로 방전 용량 유지율을 증가시키는 기능을 한다. 그 때문에, 게르마늄 등의 산화물을 이용한 경우에 있어서도 규소 산화물을 이용한 경우와 마찬가지로 결과가 얻어지는 것은, 명확하다. 이것은, 상기한 일련의 산화물을 임의의 조합으로 2종 이상 혼합한 경우에 대해서도 마찬가지이다.

<301> 따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극(34)의 부극 활물질층(34B)이 산화물 함유막만을 포함하는 경우에 있어서도, 전해액의 용매가 화학식 1로 표시되는 유기산을 함유하는 것에 의해, 초회 충방전 특성을 확보하면서 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.

<302> (실시에 6)

<303> 산화물 함유막을 형성하지 않고 금속 재료만을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

<304> (비교예 4)

<305> 화학식 2(1)로 표시되는 화합물을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 6과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

<306> 이들 실시예 6 및 비교예 4의 2차 전지에 대해서 사이클 특성 및 초회 충방전 특성을 조사했다. 표 7에 나타난 바와 같은 결과가 얻어졌다.

<307> [표 7]

부극활물질 : 규소

	부극 금속 재료	전해액				방전 용량 유지율 (%)	초회 충방전 효율 (%)
		전해질염	용매		유기산		
			종류	종류			
실시에 6	Co	LiPF <sub>6</sub> 1 mol/kg	EC+ DEC	화학식 2(1)	1	73	85.9
비교예 4	Co	LiPF <sub>6</sub> 1 mol/kg	EC+ DEC	-	-	65	88.2

<308>

<309> 표 7에 나타난 바와 같이, 금속 재료만을 형성한 경우에 있어서도, 표 1에 나타난 결과와 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, 금속 재료를 형성한 실시예 6에서는, 그것을 형성하지 않은 비교예 4와 비교해서, 80% 이상의 초회 충방전 효율이 얻어졌음과 동시에, 방전 용량 유지율이 높아졌다.

<310> 여기에서는 금속 재료로서 코발트의 도금막을 형성한 경우의 결과만을 나타내고 있고, 철, 니켈, 아연 또는 구

리의 도금막을 형성한 경우의 결과를 나타내고 있지 않다. 그렇지만, 철 등의 도금막은, 코발트의 도금막 등과 마찬가지로 방전 용량 유지율을 증가시키는 기능을 한다. 그 때문에, 철 등의 도금막을 이용한 경우에 있어서도 코발트의 도금막을 이용한 경우와 마찬가지로 결과가 얻어지는 것은, 명확하다. 이것은, 상기한 일련의 도금막을 임의의 조합으로 2종 이상 혼합한 경우에 대해서도 마찬가지이다.

- <311> 따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극(34)의 부극 활물질층(34B)이 금속 재료만을 포함하는 경우에 있어서도, 전해액의 용매가 화학식 1로 표시되는 유기산을 함유하는 것에 의해, 초회 충방전 특성을 확보하면서 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.
- <312> 화학식 2(1)로 표시되는 화합물의 함유량이 동일한 3개의 실시예 1-4, 1-5, 및 1-6 사이에서 비교하면, 방전 용량 유지율은, 산화물 함유막 또는 금속 재료의 어느것인가 한쪽만을 형성한 경우보다도, 산화물 함유막 및 금속 재료의 쌍방을 형성한 경우에 있어서 높아졌다. 또, 방전 용량 유지율은, 금속 재료만을 형성한 경우보다도, 산화물 함유막만을 형성한 경우에 있어서 높아졌다.
- <313> 따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 산화물 함유막 및 금속 재료 중의 어느것인가 한쪽만을 형성하는 경우보다도, 이들 쌍방을 형성하는 경우에 있어서 사이클 특성이 보다 향상되는 것이 확인되었다. 게다가, 어느것인가 한쪽만을 형성하는 경우에는, 금속 재료보다도 산화물 함유막의 사용에 있어서 사이클 특성이 보다 향상되는 것이 확인되었다.
- <314> 상기한 표 1~표 7의 결과로부터, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극의 부극 활물질층이 규소를 가지는 복수의 부극 활물질 입자를 포함하는 경우에, 그 부극 활물질층이 산화물 함유막 및 금속 재료 중의 적어도 한쪽을 포함함과 동시에, 전해액의 용매가 화학식 1로 표시되는 유기산 중의 적어도 1종을 함유하는 것에 의해, 용매의 조성이나 전해질염의 종류 등에 의존하지 않고, 초회 충방전 특성을 확보하면서 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.
- <315> 이상, 실시형태 및 실시예를 들어 본 발명을 설명했다. 그렇지만, 본 발명은 상기한 실시형태 및 실시예에서 설명한 양태(態樣; aspect)에 한정되지 않고, 여러가지 변형이 가능하다. 예를 들면, 상기한 실시형태 및 실시예에서는, 2차 전지의 종류로서, 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의거해서 표현되는 리튬 이온 2차 전지에 대해서 설명했다. 그렇지만, 본 발명의 전지는 반드시 이것에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 2차 전지는, 부극 활물질로서 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 이용하고, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료에서의 충전가능한 용량을 정극의 방전 용량보다도 작게 하는 것에 의해, 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 수반하는 용량과 리튬의 석출 및 용해에 수반하는 용량을 포함하고, 또한 이들 용량의 합에 의해서 표현되는 2차 전지에 대해서도, 마찬가지로 적용가능하다.
- <316> 또, 상기한 실시형태 및 실시예에서는, 전지 구조가 원통형 및 라미네이트 필름형인 경우와, 전지 소자가 권회 구조를 가지는 경우를 예로 들어 설명했다. 그렇지만, 본 발명의 2차 전지는, 각형(角型), 코인형 및 버튼형 등의 다른 전지 구조를 가지는 경우나, 전지 소자가 적층 구조 등의 다른 구조를 가지는 경우에 대해서도 마찬가지로 적용가능하다.
- <317> 또, 상기한 실시형태 및 실시예에서는, 전극 반응물질로서 리튬을 이용하는 경우에 대해서 설명했다. 그렇지만, 나트륨(Na) 또는 칼륨(K) 등의 다른 1족 원소, 마그네슘(Mg) 또는 칼슘(Ca) 등의 2족 원소, 또는 알루미늄 등의 다른 경금속을 이용해도 좋다. 이들 경우에서도, 부극 활물질로서 상기한 실시형태에서 설명한 부극 재료를 이용하는 것이 가능하다.
- <318> 또, 상기한 실시형태 및 실시예에서는, 본 발명의 2차 전지에서의 화학식 1로 표시되는 유기산의 함유량에 대해서, 실시예의 결과로부터 도출된 적정 범위를 설명하고 있다. 그렇지만, 그와 같은 설명은, 함유량이 상기한 범위외로 될 가능성을 완전히 부정하는 것은 아니다. 즉, 상기한 적정 범위는, 어디까지나 본 발명의 효과를 얻는데 있어서 특히 바람직한 범위이다. 따라서, 본 발명의 효과가 얻어지는 것이면, 함유량이 상기한 범위로부터 다소 벗어나도 된다.
- <319> 본 발명은 첨부하는 특허청구범위 또는 그 균등물의 범위내에서, 설계 요구조건 및 그 밖의 요인에 의거하여 각종 변형, 조합, 수정 및 변경 등을 행할 수 있다는 것은 당업자라면 당연히 이해할 수 있을 것이다.

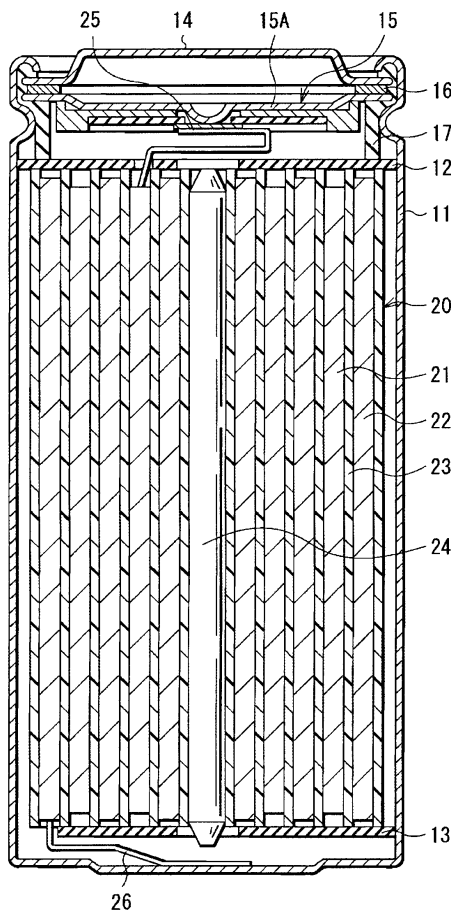
**도면의 간단한 설명**

- <320> 도 1은 본 발명의 제1 실시형태에 따른 2차 전지의 구성을 도시하는 단면도,

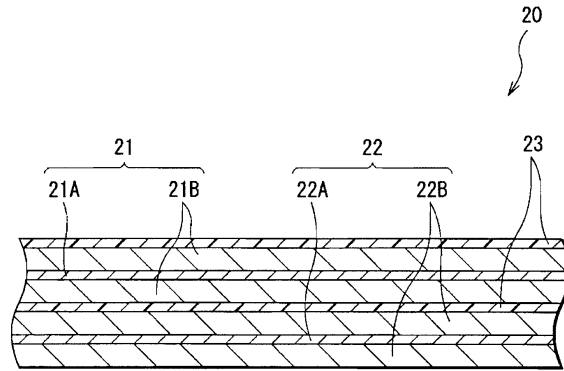
- <321> 도 2는 도 1에 도시한 권회 전극체의 일부를 확대해서 도시하는 단면도,
- <322> 도 3은 도 2에 도시한 부극의 구성을 확대해서 도시하는 단면도,
- <323> 도 4는 참고예의 부극의 구성을 도시하는 단면도,
- <324> 도 5의 (a) 및 (b)는 도 2에 도시한 부극의 단면 구조를 도시하는 SEM 사진 및 그의 개략도,
- <325> 도 6의 (a) 및 (b)는 도 2에 도시한 부극의 다른 단면 구조를 도시하는 SEM 사진 및 그의 개략도,
- <326> 도 7은 본 발명의 제2 실시형태에 따른 2차 전지의 구성을 도시하는 단면도,
- <327> 도 8은 도 7에 도시한 권회 전극체의 VIII-VIII선을 따른 단면도.

**도면**

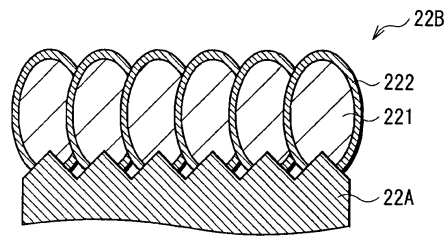
**도면1**



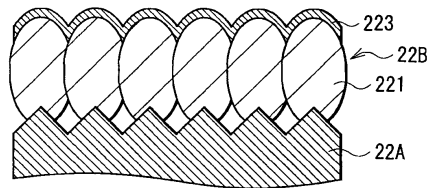
도면2



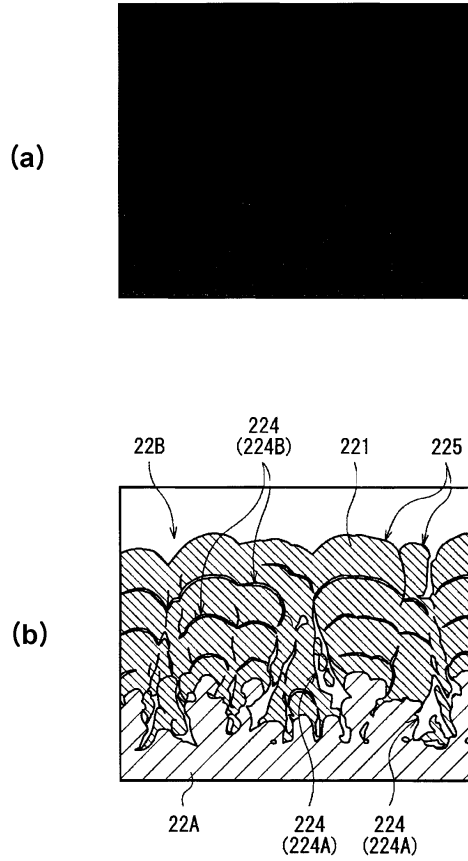
도면3



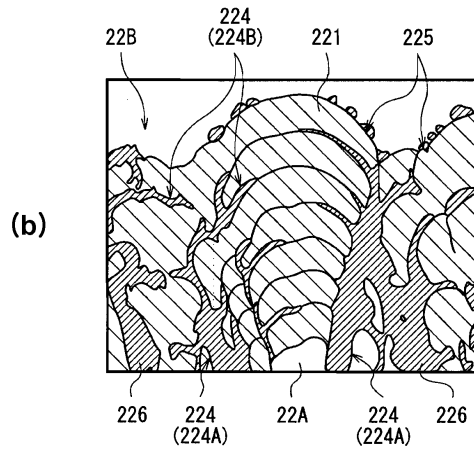
도면4



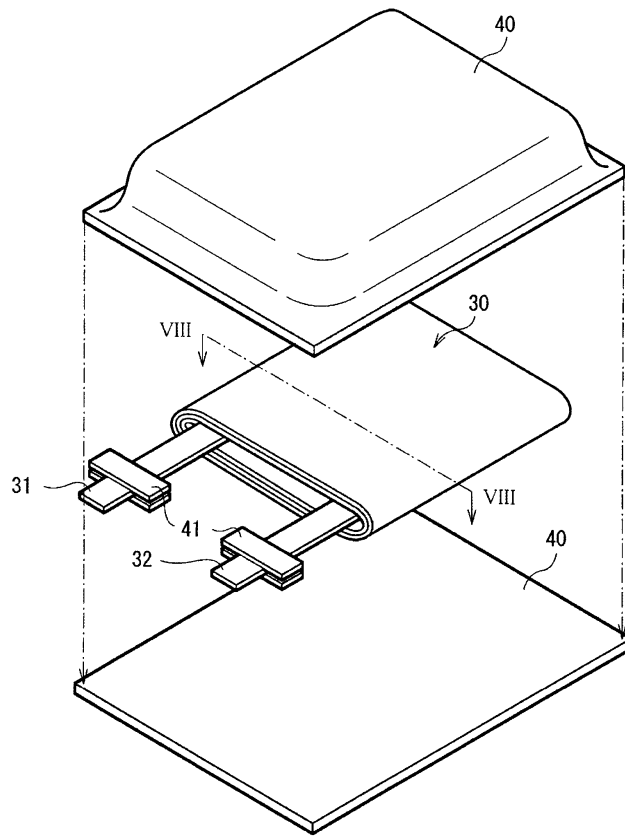
도면5



도면6



도면7



도면8

