



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0103438
(43) 공개일자 2008년11월27일

(51) Int. Cl.

H01M 4/64 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0047611

(22) 출원일자 2008년05월22일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2007-00136815 2007년05월23일 일본(JP)

(71) 출원인

소니 가부시끼 가이샤

일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1

(72) 발명자

히로세, 다카카즈

일본 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 가부시끼 가이샤 내

이와마, 마사유키

일본 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 가부시끼 가이샤 내

가와세, 겐이찌

일본 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 가부시끼 가이샤 내

(74) 대리인

박보현, 장수길

전체 청구항 수 : 총 49 항

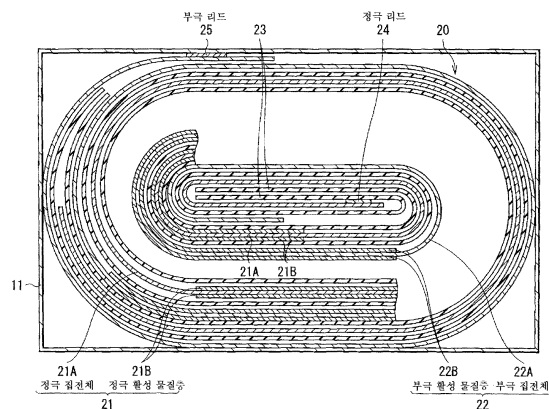
(54) 집전체, 부극 및 전지

(57) 요약

본 발명은 사이클 특성을 향상시키는 것이 가능한 전지를 제공한다.

정극 (21) 및 부극 (22)와 함께 전해액을 구비하고, 정극 (21)과 부극 (22) 사이에 설치된 세퍼레이터 (23)에 전해액이 함침되어 있다. 부극 (22)는 부극 집전체 (22A) 및 그것에 설치된 부극 활성 물질층 (22B)를 가지고 있다. 이 부극 집전체 (22A)는 구리를 함유하고, X선 회절에 의해 얻어지는 구리의 (200) 결정면에서 기인하는 피크 강도 I(200)과 (111) 결정면에서 기인하는 피크 강도 I(111)과의 비 I(200)/I(111)은 0.5 이상 1.5 이하이다. 강도비 I(200)/I(111)이 상기한 범위밖인 경우보다 부극 집전체 (22A)와 부극 활성 물질층 (22B) 사이의 밀착성이 향상된다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

구리(Cu)를 함유하는 집전체로서,

X선 회절에 의해 얻어지는 구리의 (200) 결정면에서 기인하는 피크 강도 $I(200)$ 과 (111) 결정면에서 기인하는 피크 강도 $I(111)$ 과의 비 $I(200)/I(111)$ 은 0.5 이상 1.5 이하인 것을 특징으로 하는 집전체.

청구항 2

제1항에 있어서, 복수개의 구리 결정자를 가지며, 각 결정자의 단면적이 $100\ \mu\text{m}^2$ 이하인 것을 특징으로 하는 집전체.

청구항 3

제1항에 있어서, 표면의 십점 평균 조도 R_z 는 $1.5\ \mu\text{m}$ 이상 $5.5\ \mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 집전체.

청구항 4

제1항에 있어서, 원박(原箔)과 그의 표면에 형성된 복수개의 미립자를 가지며, 상기 원박의 두께가 $10\ \mu\text{m}$ 이상 $25\ \mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 집전체.

청구항 5

제1항에 있어서, 신장률이 1 % 이상 10 % 이하, 영률이 $5 \times 10^7\ \text{MPa}$ 이상 $5 \times 10^9\ \text{MPa}$ 이하인 것을 특징으로 하는 집전체.

청구항 6

집전체와 그것에 설치된 활성 물질층을 포함하는 부극으로서,

상기 집전체가 구리를 함유하고, X선 회절에 의해 얻어지는 구리의 (200) 결정면에서 기인하는 피크 강도 $I(200)$ 과 (111) 결정면에서 기인하는 피크 강도 $I(111)$ 과의 비 $I(200)/I(111)$ 은 0.5 이상 1.5 이하인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 집전체가 복수개의 구리 결정자를 가지며, 각 결정자의 단면적이 $100\ \mu\text{m}^2$ 이하인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 집전체 표면의 십점 평균 조도 R_z 가 $1.5\ \mu\text{m}$ 이상 $5.5\ \mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 집전체가 원박과 그의 표면에 형성된 복수개의 미립자를 가지며, 상기 원박의 두께가 $10\ \mu\text{m}$ 이상 $25\ \mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 집전체의 신장률이 1 % 이상 10 % 이하, 영률이 $5 \times 10^7\ \text{MPa}$ 이상 $5 \times 10^9\ \text{MPa}$ 이하인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 집전체와 상기 활성 물질층이 계면의 적어도 일부에서 합금화되어 있는 것을 특징으로 하는 부극.

는 부극.

청구항 12

제6항에 있어서, 상기 활성 물질층이 규소(Si)를 함유하는 복수개의 활성 물질 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 활성 물질 입자가 산소(O)를 더 함유하고, 상기 활성 물질 입자 중에서의 산소 함유량이 3 원자수% 이상 40 원자수% 이하인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 활성 물질 입자가 두께 방향에서 산소를 더 함유하는 산소 함유 영역을 가지며, 상기 산소 함유 영역에서의 산소 함유량이 그 이외의 영역에서의 산소 함유량보다 높은 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 활성 물질층이 상기 활성 물질 입자 사이의 간극에 전극 반응 물질과 합금화되지 않는 금속 원소를 함유하는 금속을 갖는 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 활성 물질층이 상기 활성 물질 입자의 노출면의 적어도 일부에 상기 금속을 갖는 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 활성 물질 입자가 입자 내에 다층 구조를 가지며, 상기 활성 물질층이 상기 활성 물질 입자 내의 간극에 상기 금속을 갖는 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 금속 원소가 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 아연(Zn) 및 구리(Cu)로 이루어지는 군 중 1종 이상인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 19

제15항에 있어서, 상기 활성 물질 입자의 단위 면적당 몰수 M1과 상기 금속의 단위 면적당 몰수 M2와의 비 M2/M1이 1/15 이상 3/1 이하인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 20

제15항에 있어서, 상기 활성 물질층의 표면에서 상기 금속이 차지하는 원자수의 비율이 2 원자수% 이상 30 원자수% 이하인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 21

제12항에 있어서, 상기 활성 물질 입자가 기상법에 의해 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 22

제15항에 있어서, 상기 금속이 액상법에 의해 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 23

정극 및 부극과 함께 전해액을 구비한 전지로서,

상기 부극은 집전체와 그것에 설치된 활성 물질층을 포함하고,

상기 집전체는 구리를 함유하며, X선 회절에 의해 얻어지는 구리의 (200) 결정면에서 기인하는 피크 강도

I(200)과 (111) 결정면에서 기인하는 피크 강도 I(111)과의 비 $I(200)/I(111)$ 은 0.5 이상 1.5 이하인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 집전체가 복수개의 구리 결정자를 가지며, 각 결정자의 단면적이 $100\ \mu\text{m}^2$ 이하인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 25

제23항에 있어서, 상기 집전체 표면의 십점 평균 조도 R_z 가 $1.5\ \mu\text{m}$ 이상 $5.5\ \mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 26

제23항에 있어서, 상기 집전체가 원박과 그의 표면에 형성된 복수개의 미립자를 가지며, 상기 원박의 두께가 $10\ \mu\text{m}$ 이상 $25\ \mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 27

제23항에 있어서, 상기 집전체의 신장률이 1 % 이상 10 % 이하, 영률이 $5 \times 10^7\ \text{MPa}$ 이상 $5 \times 10^9\ \text{MPa}$ 이하인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 28

제23항에 있어서, 상기 집전체와 상기 활성 물질층이 계면의 적어도 일부에서 합금화되어 있는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 29

제23항에 있어서, 상기 활성 물질층이 규소를 함유하는 복수개의 활성 물질 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 활성 물질 입자가 산소를 더 함유하며, 상기 활성 물질 입자 중에서의 산소 함유량이 3 원자수% 이상 40 원자수% 이하인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 31

제29항에 있어서, 상기 활성 물질 입자가 두께 방향에서 산소를 더 함유하는 산소 함유 영역을 가지며, 상기 산소 함유 영역에서의 산소 함유량이 그 이외의 영역에서의 산소 함유량보다 높은 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 32

제29항에 있어서, 상기 활성 물질층이 상기 활성 물질 입자 사이의 간극에 전극 반응 물질과 합금화되지 않는 금속 원소를 함유하는 금속을 갖는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 33

제32항에 있어서, 상기 활성 물질층이 상기 활성 물질 입자의 노출면의 적어도 일부에 상기 금속을 갖는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 34

제32항에 있어서, 상기 활성 물질 입자가 입자 내에 다층 구조를 가지며, 상기 활성 물질층이 상기 활성 물질 입자 내의 간극에 상기 금속을 갖는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 35

제32항에 있어서, 상기 금속 원소가 철, 코발트, 니켈, 아연 및 구리로 이루어지는 군 중 1종 이상인 것을 특징

으로 하는 전지.

청구항 36

제32항에 있어서, 상기 활성 물질 입자의 단위 면적당 몰수 M1과 상기 금속의 단위 면적당 몰수 M2와의 비 M2/M1이 1/15 이상 3/1 이하인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 37

제32항에 있어서, 상기 활성 물질층의 표면에서 상기 금속이 차지하는 원자수의 비율이 2 원자수% 이상 30 원자수% 이하인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 38

제29항에 있어서, 상기 활성 물질 입자가 기상법에 의해 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 39

제32항에 있어서, 상기 금속이 액상법에 의해 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 40

제23항에 있어서, 상기 전해액이 술포를 함유하는 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 41

제40항에 있어서, 상기 술포가 1,3-프로펜술포인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 42

제23항에 있어서, 상기 전해액이 불포화 결합을 갖는 환상 탄산에스테르를 함유하는 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 43

제42항에 있어서, 상기 불포화 결합을 갖는 환상 탄산에스테르가 탄산비닐렌 또는 탄산비닐에틸렌인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 44

제23항에 있어서, 상기 전해액이 불소화 탄산에스테르를 함유하는 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 45

제44항에 있어서, 상기 불소화 탄산에스테르가 탄산디플루오로에틸렌인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 46

제23항에 있어서, 상기 전해액이 붕소(B) 및 불소(F)를 갖는 전해질염을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 47

제46항에 있어서, 상기 전해질염이 사불화붕산리튬(LiBF₄)인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 48

제23항에 있어서, 상기 정극, 상기 부극 및 상기 전해액이 원통형 또는 각형 외장 부재의 내부에 수납되어 있는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 49

제48항에 있어서, 상기 외장 부재가 철 또는 철 합금을 함유하는 것을 특징으로 하는 전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 구리를 함유하는 집전체 및 그것을 이용한 부극 및 전지에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 최근 카메라 일체형 VTR(비디오 테이프 리코더), 휴대 전화 또는 노트북 등의 휴대용 전자 기기가 널리 보급되었고, 그의 소형화, 경량화 및 장기 수명화가 강하게 요구되었다. 이에 따라서, 휴대용 전자 기기의 전원으로서는, 전지, 특히 경량이며 고에너지 밀도가 얻어지는 이차 전지의 개발이 진행되고 있다.
- <3> 그 중에서도 충방전 반응에 리튬의 흡장 및 방출을 이용하는 이차 전지(소위 리튬 이온 이차 전지)는, 납 전지나 니켈 카드뮴 전지보다 큰 에너지 밀도가 얻어지기 때문에 크게 기대되고 있다.
- <4> 리튬 이온 이차 전지는 정극 및 부극과 함께 전해액을 구비한다. 이 부극은, 집전체에 활성 물질층이 설치된 구성을 가지고, 그의 활성 물질층은 전극 반응에 기여하는 활성 물질을 포함한다. 부극 활성 물질로서는, 탄소 재료가 널리 이용되고 있지만, 최근에는 휴대용 전자 기기의 고성능화 및 다기능화에 따라서 전지 용량의 한층 더 향상이 요구되고 있기 때문에, 탄소 재료 대신에 규소를 이용하는 것이 검토되고 있다. 규소의 이론 용량(4199 mAh/g)은 흑연의 이론 용량(372 mAh/g)보다 각별히 커서 전지 용량의 대폭적인 향상이 기대되기 때문이다.
- <5> 그런데, 기상법에 의해 활성 물질로서 규소를 퇴적시킨 경우에는, 활성 물질층이 집전체에 밀착되기 어려운 경향이 있기 때문에, 그의 밀착 정도에 따라서는 충방전을 반복하였을 때에 활성 물질층이 집전체로부터 박리될 가능성이 있다. 활성 물질층이 박리되면, 집전성의 저하 등에서 기인하여 부극의 전극 반응이 저해되기 때문에, 이차 전지의 중요한 특성인 사이클 특성이 저하되어 버린다.
- <6> 따라서, 부극 활성 물질로서 규소를 이용한 경우에도 사이클 특성을 향상시키기 위해서 각종 고안이 이루어졌다. 구체적으로는, 신장물이 13 % 이상인 집전체를 이용하는 기술(예를 들면, 특허 문헌 1 참조)나, 산술 평균 조도 Ra가 0.01 μm 이상 1 μm 이하인 집전체를 이용하는 기술(예를 들면, 특허 문헌 2 참조)이나, 인장 강도가 3.82 N/mm 이상임과 동시에 산술 평균 조도 Ra가 0.01 μm 이상 1 μm 이하인 집전체를 이용하는 기술(예를 들면, 특허 문헌 3 참조) 등이 제안되어 있다.
- <7> [특허 문헌 1] 일본 특허 공개 제2005-135856호 공보
- <8> [특허 문헌 2] 일본 특허 제3733066호 명세서
- <9> [특허 문헌 3] 국제 공개 제01/29912호 공보

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <10> 최근 휴대용 전자 기기는 점점 소형화, 고성능화 및 다기능화되었고, 그에 따라서 이차 전지의 충방전이 빈번하게 반복되는 경향이 있기 때문에, 사이클 특성이 저하되기 쉬운 상황에 있다. 특히 고용량화를 위해서 부극 활성 물질로서 규소를 이용한 리튬 이온 이차 전지에서는, 충방전에서의 활성 물질의 팽창 및 수축에 의해서도 활성 물질층이 집전체로부터 박리되기 쉽기 때문에, 사이클 특성이 현저히 저하되기 쉽다. 이 때문에, 이차 전지 사이클 특성에 대해서도 한층 더 향상이 요망되었다.
- <11> 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 그의 목적은 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 집전체, 부극 및 전지를 제공하는 것에 있다.

과제 해결수단

- <12> 본 발명의 집전체는 구리를 함유하는 집전체이다. 이 집전체에서는, X선 회절에 의해 얻어지는 구리의 (200) 결정면에서 기인하는 피크 강도 I(200)과 (111) 결정면에서 기인하는 피크 강도 I(111)과의 비 I(200)/I(111)이

0.5 이상 1.5 이하이다.

<13> 본 발명의 부극은 집전체와 그것에 설치된 활성 물질층을 포함하는 부극이다. 이 부극에서는, 집전체가 구리를 함유하고, X선 회절에 의해 얻어지는 구리의 (200) 결정면에서 기인하는 피크 강도 $I(200)$ 과 (111) 결정면에서 기인하는 피크 강도 $I(111)$ 과의 비 $I(200)/I(111)$ 이 0.5 이상 1.5 이하이다.

<14> 본 발명의 전지는 정극 및 부극과 함께 전해액을 구비한 전지이며, 부극이 집전체와 그것에 설치된 활성 물질층을 포함한다. 이 전지에서는, 집전체가 구리를 함유하고, X선 회절에 의해 얻어지는 구리의 (200) 결정면에서 기인하는 피크 강도 $I(200)$ 과 (111) 결정면에서 기인하는 피크 강도 $I(111)$ 과의 비 $I(200)/I(111)$ 이 0.5 이상 1.5 이하이다.

효 과

<15> 본 발명에 의한 집전체 또는 부극에 따르면, 집전체가 구리를 함유하고, X선 회절에 의해 얻어지는 구리의 결정면에서 기인하는 피크 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 0.5 이상 1.5 이하이기 때문에, 집전체와 활성 물질층 사이의 밀착성이 향상된다. 따라서, 본 발명의 집전체 또는 부극을 이용한 전지에 따르면, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<16> 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

<17> 도 1은 본 발명의 한 실시 형태에 따른 집전체를 이용한 부극의 단면 구성을 나타낸다. 이 부극은, 예를 들면 전지 등의 전기 화학 디바이스에 이용되는 것이며, 대향하는 한쌍의 면을 갖는 부극 집전체 (1)과 그것에 설치된 부극 활성 물질층 (2)를 포함한다.

<18> 부극 집전체 (1)은 양호한 전기 화학적 안정성, 전기 전도성 및 기계적 강도를 갖는 금속 재료에 의해 구성되어 있고, 구리를 함유한다. 이 부극 집전체 (1)이 구리를 함유하는 것은 이하의 이유에 의한다. 첫째로, 구리는 금속 재료 중에서도 높은 전기 전도성을 가지고 있기 때문에, 높은 도전율이 얻어진다. 둘째로, 전극 반응 물질(예를 들면 리튬 등)이 구리와 금속간 화합물을 형성하지 않는 것이면, 전기 화학 디바이스의 동작시(예를 들면 전지의 충방전시)에 부극 활성 물질층 (2)가 팽창 및 수축하더라도, 집전체의 저하나 부극 활성 물질층 (2)의 박리가 억제된다. 셋째로, 부극 활성 물질층 (2)가 구리와 합금화되는 것이면, 부극 집전체 (1)과 부극 활성 물질층 (2) 사이의 밀착성이 향상되기 때문에, 그 부극 활성 물질층 (2)의 박리가 억제된다.

<19> 이 부극 집전체 (1)은 구리와 함께 다른 금속 원소를 함유할 수도 있다. 이 외의 금속 원소의 종류는 부극의 용도 등의 조건에 따라서 임의로 선택 가능하다. 이 경우에는, 부극 집전체 (1)이 구리 단체로 한정되지 않고, 합금이나 다른 화합물일 수도 있다.

<20> 또한, 부극 집전체 (1)은 단층 구조를 가질 수도 있고, 다층 구조를 가질 수도 있다. 다층 구조를 갖는 경우에는, 부극 활성 물질층 (2)와 인접하는 층이 그것과 합금화하는 금속 재료에 의해 구성되어 있고, 인접하지 않는 층이 다른 금속 재료에 의해 구성되어 있는 것이 바람직하다.

<21> 특히, 부극 집전체 (1)에서는, X선 회절에 의해 얻어지는 구리의 (200) 결정면에서 기인하는 피크 강도 $I(200)$ 과 (111) 결정면에서 기인하는 피크 강도 $I(111)$ 과의 비(강도비) $I(200)/I(111)$ 이 0.5 이상 1.5 이하이다. 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 상기한 범위밖인 경우보다 부극 집전체 (1)과 부극 활성 물질층 (2) 사이의 밀착성이 향상되므로, 그 부극 활성 물질층 (2)의 박리가 억제되기 때문이다. 이 경우에는, 특히 부극 활성 물질층 (2)가 기상법에 의해 형성된 구조를 함유하는 경우에도, 충분한 밀착성이 얻어진다. 이 강도비 $I(200)/I(111)$ 은, X선 회절(X-ray diffraction: XRD) 장치를 이용하여 부극 집전체 (1)을 분석하고, 2개의 강도 $I(200)$, $I(111)$ 을 측정함으로써 산출 가능하다.

<22> 이 부극 집전체 (1)은 복수개의 구리 결정자를 가지고 있다. 이 결정자에 대해서는, 예를 들면 주사형 전자 현미경(scanning electron microscope: SEM) 등을 이용하여 부극 집전체 (1)의 단면을 관찰함으로써 확인 가능하다. 각 결정자의 단면적은 $100 \mu\text{m}^2$ 이하인 것이 바람직하다. 부극 집전체 (1)과 부극 활성 물질층 (2) 사이의 밀착성이 보다 향상되기 때문이다. 이 「결정자의 단면적」이란, 예를 들면 SEM 사진(이차 전자상) 내에 복수개의 구리 결정자가 확인된 경우에, 각 결정자가 차지하는 단면의 면적이다. 이 단면적은, 예를 들면 크로스섹션 폴리셔(crosssection polisher)에 의해 부극 집전체 (1)의 단면을 노출시킨 후, 저가속 전압 SEM을 이용하여

단면을 관찰함으로써 측정 가능하다.

- <23> 전기 화학 디바이스의 동작시에 부극 활성 물질층 (2)가 팽창 및 수축하는 경우에는, 부극 집전체 (1)의 신장 (유연성)이 매우 중요하다. 이러한 관점에서, 부극 집전체 (1)의 신장률은 1 % 이상 10 % 이하인 것이 바람직하다. 신장률이 1 %보다 작으면, 부극 활성 물질층 (2)가 팽창 및 수축하였을 때에 생기는 응력을 부극 집전체 (1)의 유연성에 의해 완화시키기 어렵기 때문에, 부극 활성 물질층 (2)가 박리될 가능성이 있기 때문이다. 또한, 신장률이 10 %보다 크면, 부극 활성 물질층 (2)가 팽창 및 수축하였을 때에 부극 집전체 (1)에 주름이 생길 가능성이 있기 때문이다. 이 외, 부극 집전체 (1)의 영(Young)률은 5×10^7 MPa 이상 5×10^9 MPa 이하인 것이 바람직하다. 부극 집전체 (1)과 부극 활성 물질층 (2) 사이의 밀착성이 보다 향상되기 때문이다.
- <24> 부극 집전체 (1)의 표면은 조면화되어 있는 것이 바람직하다. 소위 앵커 효과에 의해, 부극 집전체 (1)과 부극 활성 물질층 (2) 사이의 밀착성이 향상되기 때문이다. 이 경우에는, 적어도 부극 활성 물질층 (2)와 대향하는 부극 집전체 (1)의 표면이 조면화되어 있으면 좋다. 조면화 방법으로서, 예를 들면 전해 처리에 의해 미립자를 형성하는 방법 등을 들 수 있다. 이 전해 처리는, 전해조 중에서 전해법에 의해서 금속 표면에 미립자를 형성함으로써 요철을 설치하는 방법이다. 이 금속이 동박인 경우, 전해 처리가 실시된 동박은 일반적으로 「전해 동박」이라 불린다.
- <25> 부극 집전체 (1)의 표면의 십점 평균 조도 Rz는 $1.5 \mu\text{m}$ 이상 $5.5 \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 십점 평균 조도 Rz가 $1.5 \mu\text{m}$ 보다 작으면, 부극 집전체 (1)과 부극 활성 물질층 (2) 사이의 밀착성이 저하될 가능성이 있고, $5.5 \mu\text{m}$ 보다 크면, 부극 활성 물질의 퇴적시에 양호한 입자 형상이 얻어지지 않을 가능성이 있기 때문이다. 이 십점 평균 조도 Rz의 정의는 JIS B 0601에 준거한다.
- <26> 도 2는 도 1에 나타난 부극 집전체 (1)의 일부를 확대하여 모식적으로 나타낸다. 부극 집전체 (1)이 전해 동박으로 이루어지는 경우, 그 부극 집전체 (1)은, 예를 들면 금속박(소위 원박) (1A)와, 그의 표면(예를 들면 양면)에 형성된 복수개의 미립자 (1B)를 가지고 있다. 이 경우에는, 복수개의 미립자 (1B)가 도금막 (1C)에 의해서 피복됨으로써 원박 (1A)에 고정될 수도 있다. 이에 따라, 부극 집전체 (1)의 표면에는, 미립자 (1B)의 위치마다 복수개의 돌기부가 설치되어 있다. 또한, 도금막 (1C)는, 예를 들면 커버링 도금 처리 또는 베이킹 도금 처리에 의해 형성되어 있다.
- <27> 원박 (1A)의 두께는 $10 \mu\text{m}$ 이상 $25 \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 두께가 $10 \mu\text{m}$ 보다 얇으면, 부극 전체의 부피를 일정하게 한 경우에 부극 활성 물질층 (2)가 차지하는 비율이 커져 부극의 성능을 향상시키기 때문에 바람직하지만, 그의 한편, 고열을 수반하는 증착법 등을 이용하여 부극 활성 물질층 (2)를 형성하는 경우에는 열적 손상을 받을 가능성이 있기 때문이다. 또한, 두께가 $25 \mu\text{m}$ 보다 두꺼우면, 부극 전체의 유연성이 저하되기 때문에, 부극의 성능이 저하될 가능성이 있기 때문이다.
- <28> 부극 활성 물질층 (2)는, 전극 반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활성 물질로서, 규소를 함유하는 복수개의 부극 활성 물질 입자를 포함한다. 규소는 전극 반응 물질을 흡장 및 방출하는 능력이 크기 때문에, 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다. 이 부극 활성 물질 입자는 규소의 단체, 합금 또는 화합물일 수도 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상의 상을 적어도 일부에 갖는 것일 수도 있다. 이들은 단독으로 이용될 수도 있고, 복수종이 혼합되어 이용될 수도 있다. 또한, 본 발명에 있어서의 「합금」에는, 2종 이상의 금속 원소로 이루어지는 것뿐 아니라, 1종 이상의 금속 원소와 1종 이상의 반금속 원소를 함유하는 것도 포함된다. 물론 「합금」은 비금속 원소를 포함할 수도 있다. 그의 조직에는, 고용체, 공정(공용 혼합물), 금속간 화합물 또는 이들의 2종 이상이 공존하는 것도 있다.
- <29> 규소의 합금으로서, 예를 들면 규소 이외의 구성 원소로서, 주석(Sn), 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간(Mn), 아연, 인듐(In), 은(Ag), 티탄, 게르마늄(Ge), 비스무스(Bi), 안티몬(Sb) 및 크롬으로 이루어지는 군 중 1종 이상을 갖는 것 등을 들 수 있다.
- <30> 규소의 화합물로서, 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 대하여 설명한 일련의 원소 중 1종 또는 2종 이상을 포함할 수도 있다.
- <31> 부극 활성 물질 입자는 부극 집전체 (1)에 연결되어 있고, 그 부극 집전체 (1)의 표면에서 부극 활성 물질층 (2)의 두께 방향으로 성장한다. 이 경우에는, 부극 활성 물질 입자가 기상법에 의해 형성되고, 상기한 바와 같이 부극 집전체 (1)과 부극 활성 물질층 (2)의 계면의 적어도 일부에서 합금화되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 양자의 계면에 있어서 부극 집전체 (1)의 구성 원소가 부극 활성 물질 입자로 확산될 수도 있고,

부극 활성 물질 입자의 구성 원소가 부극 집전체 (1)로 확산될 수도 있고, 양자의 구성 원소가 서로 확산될 수도 있다.

- <32> 전기 화학 디바이스의 동작시에 부극 활성 물질층 (2)의 팽창 및 수축에 기인하여 파손되기 어려워짐과 동시에, 부극 집전체 (1)과 부극 활성 물질층 (2) 사이에서 전자 전도성이 향상되기 때문이다.
- <33> 상기한 기상법으로서는, 예를 들면 물리 퇴적법 또는 화학 퇴적법, 보다 구체적으로는 진공 증착법, 스퍼터법, 이온 플레이팅법, 레이저 박리법, 열 화학 기상 성장(chemical vapor deposition: CVD)법 또는 플라즈마 화학 기상 성장법 등을 들 수 있다.
- <34> 이 부극 활성 물질 입자는 1회의 퇴적 공정을 거쳐 형성됨으로써 단층 구조를 가질 수도 있고, 복수회의 퇴적 공정을 거쳐 형성됨으로써 입자 내에 다층 구조를 가질 수도 있다. 단, 퇴적시에 고열을 수반하는 증착법 등에 의해 부극 활성 물질 입자를 퇴적시키는 경우에, 부극 집전체 (1)이 열적 손상을 지나치게 받는 것을 억제하기 위해서는, 다층 구조를 갖는 것이 바람직하다. 부극 활성 물질 입자의 퇴적 공정을 복수회로 분할하여 행함으로써(부극 활성 물질 입자를 차례로 퇴적시켜 적층함으로써), 그 퇴적 공정을 1회에 행하는 경우보다 부극 집전체 (1)이 고열에 노출되는 시간이 짧아지기 때문이다.
- <35> 부극 활성 물질 입자는 규소와 함께 산소를 더 함유하는 것이 바람직하다. 부극 활성 물질층 (2)의 팽창 및 수축이 억제되기 때문이다. 이 경우에는, 적어도 일부의 산소가 일부의 규소와 결합되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 결합 상태는 일산화규소 또는 이산화규소일 수도 있고, 다른 준안정 상태일 수도 있다.
- <36> 부극 활성 물질 입자 중에서의 산소 함유량은 3 원자수% 이상 40 원자수% 이하인 것이 바람직하다. 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다. 상세하게는 산소 함유량이 3 원자수%보다 적으면, 부극 활성 물질층 (2)의 팽창 및 수축이 충분히 억제되지 않을 가능성이 있고, 40 원자수%보다 많으면, 저항이 너무 증대될 가능성이 있기 때문이다. 또한, 전기 화학 디바이스에 있어서 부극이 전해액과 함께 이용되는 경우에는, 그 전해액의 분해 반응에 의해 형성되는 피막 등은 부극 활성 물질 입자에 포함시키지 않는 것으로 한다. 즉, 부극 활성 물질 입자 중에서의 산소 함유량을 산출하는 경우에는, 상기한 피막 중의 산소는 포함시키지 않는다.
- <37> 산소를 함유하는 부극 활성 물질 입자는, 기상법에 의해 부극 활성 물질 입자를 형성할 때에, 챔버 내에 연속적으로 산소 가스를 도입함으로써 형성 가능하다. 특히, 산소 가스를 도입하는 것만으로는 원하는 산소 함유량이 얻어지지 않는 경우에는, 챔버 내에 산소 공급원으로서 액체(예를 들면 수증기 등)를 도입할 수도 있다.
- <38> 또한, 부극 활성 물질 입자는 규소와 함께 금속 원소를 더불어 함유할 수도 있다. 부극 활성 물질층 (2)의 팽창 및 수축이 억제되기 때문이다. 이 금속 원소로서는, 예를 들면 철, 코발트, 니켈, 티탄, 크롬 및 몰리브덴으로 이루어지는 군 중 1종 이상 등을 들 수 있다. 부극 활성 물질 입자 중에서의 금속 원소의 함유량은 임의로 설정 가능하다. 단, 부극이 전지에 이용되는 경우에는, 금속 원소의 함유량이 너무 많아지면 원하는 전지 용량을 얻기 위해서 부극 활성 물질층 (2)를 두껍게 해야만 하고, 부극 활성 물질층 (2)의 박리나 균열이 발생하기 쉬워질 가능성이 있다.
- <39> 상기한 금속 원소를 함유하는 부극 활성 물질 입자는, 예를 들면 기상법으로서 증착법에 의해 부극 활성 물질 입자를 형성할 때에, 금속 원소를 혼합시킨 증착원 또는 다원계 증착원 등을 이용함으로써 형성 가능하다.
- <40> 또한, 부극 활성 물질 입자는 그의 두께 방향에서 규소와 함께 산소를 더불어 함유하는 산소 함유 영역을 가지고, 그 산소 함유 영역에서의 산소 함유량은 그 이외의 영역에서의 산소 함유량보다 높아진 것이 바람직하다. 부극 활성 물질층 (2)의 팽창 및 수축이 억제되기 때문이다. 이 산소 함유 영역 이외의 영역은 산소를 함유할 수도 있고, 함유하지 않을 수도 있다. 물론, 산소 함유 영역 이외의 영역도 산소를 함유하는 경우에는, 그 산소 함유량이 산소 함유 영역에서의 산소 함유량보다 낮은 것은 물론이다.
- <41> 이 경우에는, 부극 활성 물질층 (2)의 팽창 및 수축을 보다 억제하기 위해서, 산소 함유 영역 이외의 영역도 산소를 함유하며, 부극 활성 물질 입자가 제1 산소 함유 영역(보다 낮은 산소 함유량을 갖는 영역) 및 그보다 높은 산소 함유량을 갖는 제2 산소 함유 영역(보다 높은 산소 함유량을 갖는 영역)을 포함하는 것이 바람직하다. 특히, 제1 산소 함유 영역에 의해 제2 산소 함유 영역이 사이에 끼워진 것이 바람직하고, 이들이 교대로 반복하여 적층된 것이 보다 바람직하다. 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다. 제1 산소 함유 영역에서의 산소 함유량은 가능한 한 적은 것이 바람직하고, 제2 산소 함유 영역에서의 산소 함유량은, 예를 들면 상기한 부극 활성 물질 입자가 산소를 함유하는 경우의 함유량과 동일하다.
- <42> 제1 및 제2 산소 함유 영역을 포함하는 부극 활성 물질 입자는, 예를 들면 기상법에 의해 부극 활성 물질 입자

를 형성할 때에, 챔버 내에 간헐적으로 산소 가스를 도입함으로써 형성 가능하다. 물론, 산소 가스를 도입하는 것만으로는 원하는 산소 함유량이 얻어지지 않는 경우에는, 챔버 내에 액체(예를 들면 수증기 등)을 도입할 수도 있다.

<43> 또한, 제1 및 제2 산소 함유 영역 사이에서는, 산소 함유량이 명확하게 상이할 수도 있고, 명확하게 상이하지 않을 수도 있다. 특히, 상기한 산소 가스의 도입량을 연속적으로 변화시킨 경우에는, 산소 함유량이 연속적으로 변화될 수도 있다. 제1 및 제2 산소 함유 영역은 산소 가스의 도입량을 간헐적으로 변화시킨 경우에는 소위 「층」이 되고, 한편 산소 가스의 도입량을 연속적으로 변화시킨 경우에는 「층」이라고 하기 보다 오히려 「층상」이 된다. 후자의 경우에는, 부극 활성 물질 입자 중에서 산소 함유량이 고저를 반복하면서 분포한다. 이 경우에는, 제1 및 제2 산소 함유 영역 사이에서, 산소 함유량이 단계적 또는 연속적으로 변화되는 것이 바람직하다. 산소 함유량이 급격히 변화되면, 이온 확산성의 저하나 저항의 증대를 초래할 가능성이 있기 때문이다.

<44> 특히, 부극 활성 물질층 (2)는 부극 활성 물질 입자와 함께, 전극 반응 물질과 합금화되지 않는 금속 원소를 함유하는 금속을 더불어 포함하는 것이 바람직하다. 이 금속을 통해 부극 활성 물질 입자끼리 결합되므로, 부극 활성 물질층 (2)의 팽창 및 수축이 억제되기 때문이다. 이 「금속」이란, 광의의 의미이고, 전극 반응 물질과 합금화되지 않는 금속 원소를 함유하면, 단체, 합금 또는 화합물 중 어느 것일 수도 있다. 이 경우에는, 특히 기상법 등에 의해 부극 활성 물질 입자를 형성한 경우에도 높은 결합성이 얻어진다. 이 금속 원소로서는, 예를 들면 철, 코발트, 니켈, 아연 및 구리로 이루어지는 군 중 1종 이상 등을 들 수 있다.

<45> 이 금속은, 상기한 바와 같이 부극 활성 물질 입자가 부극 집전체 (1)의 표면에서 부극 활성 물질층 (2)의 두께 방향으로 성장된 경우에, 인접하는 부극 활성 물질 입자 사이의 간극에 설치되어 있다. 또한, 금속은, 예를 들면 부극 활성 물질 입자의 노출면, 즉 다른 부극 활성 물질 입자와 인접하지 않은 표면의 적어도 일부를 피복한다. 또한, 금속은, 예를 들면 부극 활성 물질 입자가 입자 내에 다층 구조를 갖는 경우에, 그 입자 내의 간극에 설치되어 있다.

<46> 도 3은 도 1에 나타낸 부극의 일부를 확대하여 나타내었고, (A)는 SEM 사진, (B)는 (A)에 나타낸 SEM상의 모식도를 각각 나타낸다. 도 3에서는, (A)에 있어서 (B)에서 해칭이 부여되지 않은 부분이 부극 활성 물질 입자 (201)이고, 해칭이 부여된 부분이 금속 (202)이다. 또한, 도 3에서는, 부극 활성 물질 입자 (201)이 입자 내에 다층 구조를 갖는 경우를 나타낸다.

<47> 도 3에 나타낸 바와 같이, 부극 집전체 (1)의 표면에 복수회에 걸쳐 퇴적된 부극 활성 물질 입자 (201)은, 그 입자 내에 다층 구조를 갖는다. 이 경우에는, 부극 집전체 (1)의 표면이 조면화되어 있기 때문에(부극 집전체 (1)의 표면에 복수개의 돌기가 존재함), 부극 활성 물질 입자 (201)이 돌기부마다 두께 방향으로 단계적으로 성장한다. 금속 (202)는, 예를 들면 인접하는 부극 활성 물질 입자 (201) 사이의 간극에 설치되어 있고(금속 (202A)), 부극 활성 물질 입자 (201)의 노출면이 부분적으로 피복되어 있으며(금속 (202B)), 부극 활성 물질 입자 (201)의 입자 내 간극에 설치되어 있다(금속 (202C)).

<48> 금속 (202A)는 부극 활성 물질층 (2)의 결합성을 높이기 위해서, 인접하는 부극 활성 물질 입자 사이의 간극에 들어가 있다. 상세하게는 기상법 등에 의해 부극 활성 물질 입자 (201)이 형성되는 경우에는, 상기한 바와 같이 부극 집전체 (1)의 표면에 존재하는 돌기부마다 부극 활성 물질 입자 (201)이 성장하기 때문에, 인접하는 부극 활성 물질 입자 (201) 사이에 간극이 생긴다. 이 간극은 부극 활성 물질층 (2)의 결합성을 저하시키는 원인이 되기 때문에, 그 결합성을 높이기 위해서, 상기한 간극에 금속 (202A)가 충전되어 있다. 이 경우에는, 간극의 일부라도 충전되어 있으면 좋지만, 그 충전량이 많을수록 바람직하다. 부극 활성 물질층 (2)의 결합성이 보다 향상되기 때문이다. 금속 (202A)의 충전량은 20 % 이상인 것이 바람직하고, 40 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 80 % 이상인 것이 더욱 바람직하다.

<49> 금속 (202B)는, 최상층의 부극 활성 물질 입자 (201)의 노출면에 생기는 수염 형상의 미세한 돌기부(도시하지 않음)가 전기 화학 디바이스의 성능에 악영향을 미치는 것을 방지하기 위해서, 그 돌기부를 피복하고 있다. 상세하게는 기상법 등에 의해 부극 활성 물질 입자 (201)이 형성되는 경우에는, 그 표면에 수염 형상의 미세한 돌기부가 생기기 때문에, 돌기부 사이에 공극이 생긴다. 이 공극은 부극 활성 물질 입자 (201)의 표면적의 증가를 초래하고, 그 표면에 형성되는 불가역성의 피막량도 증가시키기 때문에, 전극 반응의 진행도를 저하시키는 원인이 될 가능성이 있다. 따라서, 전극 반응 진행도의 저하를 방지하기 위해서, 상기한 공극이 금속 (202B)에 의해 매립된다. 이 경우에는, 공극의 일부라도 매립되어 있으면 좋지만, 그 매립량이 많을수록 바람직하다. 전극 반응 진행도의 저하가 보다 억제되기 때문이다. 도 3에 있어서, 최상층의 부극 활성 물질 입자 (201)의 표면에 금속 (202B)가 점재된 것은, 그 점재 개소에 상기한 미세한 돌기부가 존재하는 것을 나타낸다.

- <50> 금속 (202C)는 부극 활성 물질층 (2)의 결합성을 높이기 위해서 부극 활성 물질 입자 (201) 내의 간극에 들어간다. 상세하게는, 부극 활성 물질 입자 (201)이 다층 구조를 갖는 경우에는, 각 계층 사이에 간극이 생긴다. 이 간극은, 상기한 인접하는 부극 활성 물질 입자 (201) 사이의 간극과 동일하게, 부극 활성 물질층 (2)의 결합성을 저하시키는 원인이 되기 때문에, 그 결합성을 높이기 위해서 상기한 간극에 금속 (202C)가 충전된다. 이 경우에는, 간극의 일부라도 충전되어 있으면 좋지만, 그 충전량이 많을수록 바람직하다. 부극 활성 물질층 (2)의 결합성이 보다 향상되기 때문이다.
- <51> 특히, 금속 (202C)는 금속 (202B)와 동일한 기능도 담당한다. 상세하게는, 부극 활성 물질 입자 (201)이 복수회에 걸쳐 퇴적됨으로써 적층되는 경우에는, 그 퇴적시마다 부극 활성 물질 입자 (201)의 표면에 상기한 미세한 돌기부가 생긴다. 이로부터, 금속 (202C)는 부극 활성 물질 입자 (201) 내의 간극에 충전될 뿐만 아니라, 상기한 미세한 공극도 매립된다.
- <52> 이 금속은, 예를 들면 기상법 및 액상법으로 이루어지는 군 중 1종 이상의 방법에 의해 형성되어 있다. 그 중에서도 금속은 액상법에 의해 형성되어 있는 것이 바람직하다. 도 3을 참조하여 설명한 간극에 금속이 충전되기 쉬움과 동시에, 동일하게 공극에 금속이 매립되기 쉽기 때문이다.
- <53> 상기한 기상법으로서는, 예를 들면 부극 활성 물질 입자의 형성 방법과 동일한 방법을 들 수 있다. 또한, 액상법으로서는, 예를 들면 전해 도금법 또는 무전해 도금법 등의 도금법을 들 수 있다. 그 중에서도, 액상법으로서는, 무전해 도금법보다 전해 도금법이 바람직하다. 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.
- <54> 부극 활성 물질 입자의 단위 면적당 몰수 M1과 금속의 단위 면적당 몰수 M2와의 비(몰비) M2/M1은 1/15 이상 3/1 이하인 것이 바람직하다. 또한, 부극 표면에서 금속이 차지하는 원자수의 비율(금속의 점유 비율)은 2 원자수% 이상 30 원자수% 이하인 것이 바람직하다. 부극 활성 물질층 (2)의 팽창 및 수축이 억제되기 때문이다. 이 금속의 점유 비율은, 예를 들면 부극의 표면을 에너지 분산형 형광 X선 분석(energy dispersive x-ray fluorescence spectroscopy: EDX)으로 원소 분석함으로써 측정 가능하다.
- <55> 또한, 금속은 산소를 함유할 수도 있다. 부극 활성 물질층 (2)의 팽창 및 수축이 보다 억제되기 때문이다. 금속 중에서의 산소 함유량은 임의로 설정 가능하다. 산소를 함유하는 금속은, 예를 들면 산소를 함유하는 부극 활성 물질 입자와 동일한 절차에 의해 형성 가능하다.
- <56> 이 부극은, 예를 들면 이하의 절차에 의해 제조된다.
- <57> 우선, 구리를 함유하는 부극 집전체 (1)을 준비한 후, 기상법 등을 이용하여 부극 집전체 (1) 상에 규소를 함유하는 복수개의 부극 활성 물질 입자를 형성한다. 이 부극 집전체 (1)을 준비하는 경우에는, 원박 (1A)에 전해처리를 실시하여 복수개의 미립자 (1B) 및 도금막 (1C)를 형성함으로써 얻을 수도 있다. 또한, 부극 활성 물질 입자를 형성하는 경우에는, 1회의 퇴적 공정에 의해 단층 구조가 되도록 할 수도 있고, 복수회의 퇴적 공정에 의해 다층 구조가 되도록 할 수도 있다. 이 후, 액상법 등을 이용하여 전극 반응 물질과 합금화되지 않는 금속 원소를 갖는 금속을 형성한다. 이에 의해, 인접하는 부극 활성 물질 입자 사이의 간극에 금속이 들어가서 부극 활성 물질층 (2)가 형성된다. 이 경우에는, 예를 들면 부극 활성 물질 입자의 노출면의 적어도 일부가 금속에 의해 피복된다. 또한, 예를 들면 부극 활성 물질 입자를 다층 구조가 되도록 형성한 경우에는, 부극 활성 물질 입자 내의 간극에 금속이 들어간다.
- <58> 특히, 부극을 제조할 때는, 어느 하나의 공정에서 부극 집전체 (1)을 가열(소위 어닐링)함으로써, X선 회절에 의해 얻어지는 구리의 결정면에서 기인하는 피크 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 0.5 이상 1.5 이하가 되도록 한다. 이 경우에는, 부극 활성 물질층 (2)의 형성 전에 어닐링할 수도 있고, 그 형성 후에 어닐링할 수도 있다. 이 부극 집전체 (1)의 어닐링 온도는 상기한 강도비 $I(200)/I(111)$ 의 값에 따라서 임의로 설정 가능하다.
- <59> 또한, 두께가 10 μm 이상 25 μm 이하인 원박 (1A)를 이용함과 동시에, 신장률이 1 % 이상 10 % 이하, 영률이 5×10^7 MPa 이상 5×10^9 MPa 이하인 부극 집전체 (1)을 이용하는 것이 바람직하다. 이 경우에는, 원박 (1A)를 어닐링하여 구리의 각 결정자의 단면적이 100 μm^2 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다. 이 원박 (1A)의 어닐링 온도는 상기한 단면적의 값에 따라서 임의로 설정 가능하다.
- <60> 이 집전체를 이용한 부극에 따르면, 부극 집전체 (1)이 구리를 함유하고, X선 회절에 의해 얻어지는 구리의 결정면에서 기인하는 피크 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 0.5 이상 1.5 이하이기 때문에, 그 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 상기한 범위밖인 경우보다 부극 집전체 (1)과 부극 활성 물질층 (2) 사이의 밀착성이 향상된다. 이에 따라, 부극 활성 물질층 (2)가 부극 집전체 (1)로부터 박리되는 것이 억제된다. 이 경우에는, 부극 집전체 (1)이 전해

동박이면, 부극 집전체 (1)(도금막 (1C))과 부극 활성 물질층 (2)와의 밀착성이 충분한 경우에, 도금막 (1C)가 원박 (1A) 및 미립자 (1B)로부터 박리되거나, 미립자 (1B) 및 도금막 (1C)가 원박 (1A)로부터 박리되는 것도 억제된다. 따라서, 전기 전도성 등의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다. 특히, 부극 활성 물질층 (2)의 부극 활성 물질 입자가 규소를 함유하고, 그 부극 활성 물질 입자가 기상법에 의해 퇴적되어 있으면, 부극 활성 물질층 (2)의 팽창 및 수축에서 기인하여 밀착성이 저하되기 쉽기 때문에, 현저한 효과를 얻을 수 있다.

<61> 또한, 구리 결정자의 단면적이 $100 \mu\text{m}^2$ 이하이거나, 또는 원박 (1A)의 두께가 $10 \mu\text{m}$ 이상 $25 \mu\text{m}$ 이하이거나, 또는 부극 집전체 (1)의 신장률이 1 % 이상 10 % 이하, 영률이 $5 \times 10^7 \text{ MPa}$ 이상 $5 \times 10^9 \text{ MPa}$ 이하이거나, 또는 부극 집전체 (1)의 표면의 십점 평균 조도 Rz가 $1.5 \mu\text{m}$ 이상 $5.5 \mu\text{m}$ 이하이면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다. 이 외, 부극 집전체 (1) 및 부극 활성 물질층 (2)가 계면의 적어도 일부에서 합금화되어 있으면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

<62> 또한, 부극 활성 물질층 (2)가 규소를 함유하는 복수개의 부극 활성 물질 입자를 갖는 경우에, 그 부극 활성 물질 입자가 산소를 더 함유하고, 부극 활성 물질 입자 중에서의 산소 함유량이 3 원자수% 이상 40 원자수% 이하이거나, 또는 부극 활성 물질 입자가 두께 방향에서 산소를 더 함유하는 산소 함유 영역을 가지고, 산소 함유 영역에서의 산소 함유량이 그 이외의 영역에서의 산소 함유량보다 높아지면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

<63> 또한, 부극 활성 물질층 (2)가 부극 활성 물질 입자 사이의 간극에 전극 반응 물질과 합금화되지 않는 금속 원소를 함유하는 금속을 가지고 있으면, 그 금속을 통해 부극 활성 물질 입자끼리 결합되기 때문에, 부극 활성 물질층 (2)의 분쇄 및 붕락을 억제할 수 있다. 특히, 금속이 부극 활성 물질 입자의 노출면의 적어도 일부를 피복하고 있으면, 그 노출면에 생기는 수염 형상의 미세한 돌기부에 의한 악영향을 억제할 수 있다. 또한, 부극 활성 물질 입자가 입자 내에 다층 구조를 갖는 경우에, 그 입자 내의 간극에 금속을 가지고 있으면, 상기한 부극 활성 물질 입자 사이의 간극에 금속을 갖는 경우와 동일하게, 부극 활성 물질층 (2)의 분쇄 및 붕락을 억제할 수 있다. 이 경우에는, 부극 활성 물질 입자와 금속과의 몰비 M2/M1이 1/15 이상 3/1 이하이거나, 부극 활성 물질층 (2)의 표면에서의 금속의 점유 비율이 2 원자수% 이상 30 원자수% 이하이면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다. 또한, 금속이 액상법에 의해 형성되어 있으면, 부극 활성 물질 입자 사이의 간극 및 부극 활성 물질 입자 내의 간극에 금속이 들어가기 쉬워짐과 동시에, 수염 형상의 미세한 돌기부 사이의 공극에 금속이 매립되기 쉬워지기 때문에, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

<64> 다음에, 상기한 부극의 사용예에 대하여 설명한다. 여기서, 전기 화학 디바이스의 일례로서 전지를 예로 들면, 부극은 이하와 같이 하여 전지에 이용된다.

<65> (제1 전지)

<66> 도 4 및 도 5는 제1 전지의 단면 구성을 나타내고, 도 5에서는 도 4에 나타낸 V-V선에 따른 단면을 나타낸다. 여기서 설명하는 전지는, 예를 들면 부극 (22)의 용량이 전극 반응 물질인 리튬의 흡장 및 방출에 기초하여 표시되는 리튬 이온 이차 전지이다.

<67> 이 이차 전지는, 전지캔 (11)의 내부에, 편평한 권회 구조를 갖는 전지 소자 (20)이 수납된 것이다.

<68> 전지캔 (11)은, 예를 들면 각형 외장 부재이다. 이 전지캔 (11)을 포함하는 전지 구조는 소위 각형이라 불린다. 이 각형 외장 부재란, 도 5에 나타낸 바와 같이, 길이 방향에 있어서의 단면이 직사각형 또는 대략 직사각형(일부에 곡선을 포함함)의 형상을 갖는 것이고, 직사각형의 각형 전지뿐만 아니라 타원 형상의 각형 전지도 구성하는 것이다. 즉, 각형 외장 부재란, 직사각형 또는 원호를 직선으로 연결한 대략 직사각형(타원 형상)의 개구부를 갖는 유저 직사각형 형태 또는 유저 타원 형상 형태의 그릇형 부재이다. 또한, 도 5에서는, 전지캔 (11)이 직사각형의 단면 형상을 갖는 경우를 나타낸다.

<69> 이 전지캔 (11)은, 예를 들면 철, 알루미늄(Al) 또는 이들의 합금을 함유하는 금속 재료에 의해 구성되어 있고, 전극 단자로서의 기능을 갖는 것도 가능하다. 이 경우에는, 충방전시에 전지캔 (11)의 단단함(변형되기 어려움)을 이용하여 이차 전지의 팽창을 억제하기 위해서, 알루미늄보다 단단한 철(그의 합금을 포함함)이 바람직하다. 전지캔 (11)이 철에 의해 구성되는 경우에는, 예를 들면 니켈(Ni) 등의 도금이 실시될 수도 있다.

<70> 또한, 전지캔 (11)은 한 단부 및 다른 단부가 각각 폐쇄 및 개방된 중공 구조를 가지며, 그 개방 단부에 절연판 (12) 및 전지 뚜껑 (13)이 부착되어 밀폐되어 있다. 절연판 (12)는 전지 소자 (20)과 전지 뚜껑 (13) 사이에, 그 전지 소자 (20)의 권회 주위면에 대하여 수직으로 배치되어 있고, 예를 들면 폴리프로필렌 등에 의해 구성되어 있다. 전지 뚜껑 (13)은, 예를 들면 전지캔 (11)과 동일한 재료에 의해 구성되어 있고, 그와 함께 부극 단

자로서의 기능도 가지고 있다.

- <71> 전지 뚜껑 (13)의 외측에는, 정극 단자가 되는 단자판 (14)가 설치되어 있고, 그 단자판 (14)는 절연 케이스 (16)을 통해 전지 뚜껑 (13)으로부터 전기적으로 절연되어 있다. 이 절연 케이스 (16)은, 예를 들면 폴리부틸렌테레프탈레이트 등에 의해 구성되어 있다. 또한, 전지 뚜껑 (13)의 거의 중앙에는 관통 구멍이 설치되어 있고, 그 관통 구멍에는 단자판 (14)와 전기적으로 접속됨과 동시에 가스켓 (17)을 통해 전지 뚜껑 (13)으로부터 전기적으로 절연되도록 정극 핀 (15)가 삽입되어 있다. 이 가스켓 (17)은, 예를 들면 절연 재료에 의해 구성되어 있고, 그 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.
- <72> 전지 뚜껑 (13)의 주변부 부근에는, 열개 밸브 (18) 및 주입 구멍 (19)이 설치되어 있다. 열개 밸브 (18)은 전지 뚜껑 (13)과 전기적으로 접속되어 있고, 내부 단락 또는 외부에서의 가열 등에서 기인하여 전지의 내압이 일정 이상이 된 경우에, 전지 뚜껑 (13)으로부터 분리되어 내압을 개방하도록 되어 있다. 주입 구멍 (19)는, 예를 들면 스테인레스강 볼로 이루어지는 밀봉 부재 (19A)에 의해 밀폐되어 있다.
- <73> 전지 소자 (20)은 세퍼레이터 (23)을 개재하여 정극 (21) 및 부극 (22)가 적층된 후에 권회된 것이고, 전지캔 (11)의 형상에 따라서 편평형으로 되어 있다. 정극 (21)의 단부(예를 들면 내중단부)에는, 알루미늄 등에 의해 구성된 정극 리드 (24)가 부착되어 있고, 부극 (22)의 단부(예를 들면 외중단부)에는, 니켈 등에 의해 구성된 부극 리드 (25)가 부착되어 있다. 정극 리드 (24)는 정극 핀 (15)의 한 단부에 용접되어 단자판 (14)와 전기적으로 접속되어 있고, 부극 리드 (25)는 전지캔 (11)에 용접되어 전기적으로 접속되어 있다.
- <74> 정극 (21)은, 예를 들면 벨트형 정극 집전체 (21A)의 양면에 정극 활성 물질층 (21B)가 설치된 것이다. 이 정극 집전체 (21A)는, 예를 들면 알루미늄, 니켈 또는 스테인레스 등의 금속 재료에 의해 구성되어 있다. 정극 활성 물질층 (21B)는 정극 활성 물질을 포함하고, 필요에 따라서 결합제나 도전제 등을 포함할 수도 있다.
- <75> 정극 활성 물질은 전극 반응 물질인 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함한다. 이 정극 재료로서는, 예를 들면 코발트산리튬, 니켈산리튬 또는 이들을 포함하는 고용체 ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$; x, y 및 z의 값은 각각 $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $x+y+z=1$ 이다.)나, 스피넬 구조를 갖는 망간산리튬(LiMn_2O_4) 또는 그의 고용체($\text{Li}(\text{Mn}_{2-v}\text{Ni}_v)\text{O}_4$; v의 값은 $v < 2$ 이다.) 등의 리튬 복합 산화물을 들 수 있다. 또한, 정극 재료로서는, 예를 들면 인산철리튬(LiFePO_4) 등의 올리빈 구조를 갖는 인산 화합물도 들 수 있다. 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다. 또한, 정극 재료는 상기 외, 예를 들면 산화티탄, 산화바나듐 또는 이산화망간 등의 산화물이나, 이황화철, 이황화티탄 또는 황화몰리브덴 등의 이황화물이나, 황이나, 폴리아닐린 또는 폴리티오펜 등의 도전성 고분자일 수도 있다.
- <76> 부극 (22)는 상기한 집전체를 이용한 부극과 동일한 구성을 가지고, 예를 들면 벨트형 부극 집전체 (22A)의 양면에 부극 활성 물질층 (22B)가 설치된 것이다. 부극 집전체 (22A) 및 부극 활성 물질층 (22B)의 구성은 각각 부극 집전체 (1) 및 부극 활성 물질층 (2)의 구성과 동일하다. 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활성 물질의 충전 용량은 정극의 충전 용량보다 커져 있는 것이 바람직하다.
- <77> 세퍼레이터 (23)은 정극 (21)과 부극 (22)를 격리시키고, 양극의 접촉에서 기인하는 전류의 단락을 방지하면서 전극 반응 물질의 이온을 통과시키는 것이다. 이 세퍼레이터 (23)은, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 합성 수지로 이루어지는 다공질막이나, 세라믹으로 이루어지는 다공질막 등에 의해 구성되어 있고, 이들 중 2종 이상의 다공질막이 적층된 것일 수도 있다.
- <78> 이 세퍼레이터 (23)에는, 액상 전해질로서 전해액이 함침되어 있다. 이 전해액은 용매 및 그것에 용해된 전해질을 포함한다.
- <79> 용매는, 예를 들면 유기 용제 등의 비수용매 중 1종 또는 2종 이상을 함유한다. 이 비수용매로서는, 예를 들면 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산부틸렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸 또는 탄산메틸프로필 등의 탄산에스테르계 용매를 들 수 있다. 우수한 용량 특성, 보존 특성 및 사이클 특성이 얻어지기 때문이다. 이들은 단독으로 이용될 수도 있고, 복수종이 혼합되어 이용될 수도 있다. 그 중에서도, 용매로서는, 탄산에틸렌 또는 탄산프로필렌 등의 고점도 용매와, 탄산디메틸, 탄산에틸메틸 또는 탄산디에틸 등의 저점도 용매를 혼합한 것이 바람직하다. 전해질염의 해리성 및 이온의 이동도가 향상되기 때문에, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.
- <80> 특히, 용매는 할로젠화 탄산에스테르를 함유하는 것이 바람직하다. 부극 (22)의 표면에 안정한 피막이 형성되어 전해액의 분해 반응이 억제되기 때문에, 사이클 특성이 향상되기 때문이다. 이 할로젠화 탄산에스테르로서는, 불소화 탄산에스테르가 바람직하고, 탄산디플루오로에틸렌이 보다 바람직하다. 보다 높은 효과가 얻어지기

때문이다. 이 탄산디플루오로에틸렌으로서는, 예를 들면 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 등을 들 수 있다.

- <81> 또한, 용매는 불포화 결합을 갖는 환상 탄산에스테르를 함유하는 것이 바람직하다. 사이클 특성이 향상되기 때문이다. 이 불포화 결합을 갖는 환상 탄산에스테르로서는, 예를 들면 탄산비닐렌 또는 탄산비닐에틸렌 등을 들 수 있다.
- <82> 또한, 용매는 술포를 함유하는 것이 바람직하다. 사이클 특성이 향상됨과 동시에 이차 전지의 팽창이 억제되기 때문이다. 이 술포로서는, 예를 들면 1,3-프로펜술포 등을 들 수 있다.
- <83> 전해질염은, 예를 들면 리튬염 등의 경금속염 중 1종 또는 2종 이상을 포함한다. 이 리튬염으로서는, 예를 들면 육불화인산리튬(LiPF₆), 과염소산리튬(LiClO₄) 또는 육불화비소산리튬(LiAsF₆) 등을 들 수 있다. 우수한 용량 특성, 보존 특성 및 사이클 특성이 얻어지기 때문이다. 이들은 단독으로 이용될 수도 있고, 복수종이 혼합되어 이용될 수도 있다. 그 중에서도, 전해질염으로서는 육불화인산리튬이 바람직하다. 내부 저항이 저하되므로, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.
- <84> 특히, 전해질염은 붕소 및 불소를 갖는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 사이클 특성이 향상되기 때문이다. 이 붕소 및 불소를 갖는 화합물로서는, 예를 들면 사불화붕산리튬 등을 들 수 있다.
- <85> 용매 중에서의 전해질염의 함유량은 0.3 몰/kg 이상 3.0 몰/kg 이하인 것이 바람직하다. 우수한 용량 특성이 얻어지기 때문이다.
- <86> 이 이차 전지는, 예를 들면 이하의 절차에 의해 제조된다.
- <87> 최초로, 정극 (21)을 제조한다. 우선, 정극 활성 물질, 결합제 및 도전제를 혼합하여 양극 합제로 만든 후, 유기 용제에 분산시킴으로써 페이스트형 정극 합제 슬러리로 만든다. 계속해서, 닥터 블레이드 또는 바 코터 등을 이용하여 정극 집전체 (21A)의 양면에 정극 합제 슬러리를 균일하게 도포하여 건조시킨다. 마지막으로, 필요에 따라서 가열하면서 롤 프레스기 등을 이용하여 압축 성형함으로써 정극 활성 물질층 (21B)를 형성한다. 이 경우에는, 압축 성형을 복수회에 걸쳐 반복할 수도 있다.
- <88> 다음에, 상기한 부극의 제조 절차와 동일한 절차에 의해서 부극 집전체 (22A)의 양면에 부극 활성 물질층 (22B)를 형성함으로써 부극 (22)를 제조한다.
- <89> 또한, 정극 (21) 및 부극 (22)를 이용하여 전지 소자 (20)을 제조한다. 우선, 용접 등에 의해 정극 집전체 (21A) 및 부극 집전체 (22A)에 각각 정극 리드 (24) 및 부극 리드 (25)를 부착시킨다. 계속해서, 세퍼레이터 (23)을 개재하여 정극 (21) 및 부극 (22)를 적층시킨 후, 길이 방향에서 권회시킨다. 그 후, 편평한 형상이 되도록 성형함으로써 전지 소자 (20)을 형성한다.
- <90> 마지막으로, 이차 전지를 조립한다. 우선, 전지캔 (11)의 내부에 전지 소자 (20)을 수납한 후, 그 전지 소자 (20) 상에 절연판 (12)를 배치한다. 계속해서, 용접 등에 의해 정극 리드 (24) 및 부극 리드 (25)를 각각 정극 핀 (15) 및 전지캔 (11)에 접속시킨 후, 레이저 용접 등에 의해 전지캔 (11)의 개방 단부에 전지 뚜껑 (13)을 고정시킨다. 그 후, 주입 구멍 (19)로부터 전지캔 (11)의 내부에 전해액을 주입하여 세퍼레이터 (23)에 함침시킨 후, 그 주입 구멍 (19)를 밀봉 부재 (19A)로 막는다. 이에 따라, 도 4 및 도 5에 나타난 이차 전지가 완성된다.
- <91> 이 이차 전지에서는, 충전을 행하면, 예를 들면 정극 (21)로부터 리튬 이온이 방출되고, 세퍼레이터 (23)에 함침된 전해액을 통해 부극 (22)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들면 부극 (22)로부터 리튬 이온이 방출되고, 세퍼레이터 (23)에 함침된 전해액을 통해 정극 (21)에 흡장된다.
- <92> 이 각형 이차 전지에 따르면, 부극 (22)가 상기한 부극과 동일한 구성을 가지고 있기 때문에, 부극 집전체 (22A)와 부극 활성 물질층 (22B)와의 밀착성이 향상된다. 따라서, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 이 경우에는, 부극 (22)가 고용량화에 유리한 구조를 함유하는 경우에 사이클 특성이 향상되기 때문에, 탄소 재료 등의 다른 부극 재료를 포함하는 경우보다도 높은 효과를 얻을 수 있다. 이 이차 전지에 따른 상기 이외의 효과는 상기한 부극과 동일하다.
- <93> (제2 전지)
- <94> 도 6 및 도 7은 제2 전지의 단면 구성을 나타내고, 도 7에서는 도 6에 나타난 권회 전극체 (40)의 일부를 확대하여 나타낸다. 이 전지는, 예를 들면 상기한 제1 전지와 같이 리튬 이온 이차 전지이며, 거의 중공 원주형 전지캔 (31)의 내부에, 정극 (41) 및 부극 (42)가 세퍼레이터 (43)을 개재하여 권회된 권회 전극체 (40) 및 한쌍

의 절연판 (32), (33)이 수납된 것이다. 이 전지캔 (31)을 포함하는 전지 구조는 소위 원통형이라 불린다.

- <95> 전지캔 (31)은, 예를 들면 상기한 제1 전지에 있어서의 전지캔 (11)과 동일한 금속 재료에 의해 구성되어 있고, 그의 한 단부 및 다른 단부는 각각 폐쇄 및 개방되어 있다. 한쌍의 절연판 (32), (33)은 권회 전극체 (40)을 사이에 끼워, 그 권회 주위면에 대하여 수직으로 연장되도록 배치되어 있다.
- <96> 전지캔 (31)의 개방 단부에는, 전지 뚜껑 (34)와, 그의 내측에 설치된 안전 밸브 기구 (35) 및 열감 저항 소자 (Positive Temperature Coefficient: PTC 소자) (36)가 가스켓 (37)을 통해 코킹됨으로써 부착되어 있다. 이에 따라, 전지캔 (31)의 내부는 밀폐되어 있다. 전지 뚜껑 (34)는, 예를 들면 전지캔 (31)과 동일한 재료에 의해 구성되어 있다. 안전 밸브 기구 (35)는 열감 저항 소자 (36)를 통해 전지 뚜껑 (34)와 전기적으로 접속되어 있다. 이 안전 밸브 기구 (35)에서는, 내부 단락 또는 외부에서의 가열 등에서 기인하여 내압이 일정 이상이 된 경우에, 디스크 판 (35A)가 반전하여 전지 뚜껑 (34)와 권회 전극체 (40) 사이의 전기적 접속이 절단되도록 되어 있다. 열감 저항 소자 (36)은 온도의 상승에 따라서 저항이 증대됨으로써 전류를 제한하고, 대전류에서 기인하는 이상한 발열을 방지하는 것이다. 가스켓 (37)은, 예를 들면 절연 재료에 의해 구성되어 있고, 그 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.
- <97> 권회 전극체 (40)의 중심에는, 예를 들면 센터핀 (44)가 삽입될 수도 있다. 이 권회 전극체 (40)에서는, 알루미늄 등에 의해 구성된 정극 리드 (45)가 정극 (41)에 접속되어 있고, 니켈 등에 의해 구성된 부극 리드 (46)이 부극 (42)에 접속되어 있다. 정극 리드 (45)는 안전 밸브 기구 (35)에 용접됨으로써 전지 뚜껑 (34)와 전기적으로 접속되어 있고, 부극 리드 (46)은 전지캔 (31)에 용접되어 전기적으로 접속되어 있다.
- <98> 정극 (41)은, 예를 들면 벨트형 정극 집전체 (41A)의 양면에 정극 활성 물질층 (41B)가 설치된 것이다. 부극 (42)은 상기한 부극과 동일한 구성을 가지고 있고, 예를 들면 벨트형 부극 집전체 (42A)의 양면에 부극 활성 물질층 (42B)가 설치된 것이다. 정극 집전체 (41A), 정극 활성 물질층 (41B), 부극 집전체 (42A), 부극 활성 물질층 (42B) 및 세퍼레이터 (43)의 구성, 및 전해액의 조성은 각각 상기한 제1 전지에 있어서의 정극 집전체 (21A), 정극 활성 물질층 (21B), 부극 집전체 (22A), 부극 활성 물질층 (22B) 및 세퍼레이터 (23)의 구성, 및 전해액의 조성과 동일하다.
- <99> 이 이차 전지는, 예를 들면 이하와 같이 하여 제조된다.
- <100> 우선, 예를 들면 상기한 제1 전지에 있어서의 정극 (21) 및 부극 (22)의 제조 절차와 동일한 절차에 의해, 정극 집전체 (41A)의 양면에 정극 활성 물질층 (41B)가 설치된 정극 (41)을 제조함과 동시에, 부극 집전체 (42A)의 양면에 부극 활성 물질층 (42B)가 설치된 부극 (42)을 제조한다. 계속해서, 정극 (41)에 정극 리드 (45)를 부착시킴과 동시에, 부극 (42)에 부극 리드 (46)을 부착시킨다. 계속해서, 정극 (41) 및 부극 (42)을 세퍼레이터 (43)을 개재하여 권회시킴으로써 권회 전극체 (40)을 형성하고, 정극 리드 (45)의 선단부를 안전 밸브 기구 (35)에 용접시킴과 동시에 부극 리드 (46)의 선단부를 전지캔 (31)에 용접시킨 후, 권회 전극체 (40)을 한쌍의 절연판 (32), (33) 사이에 끼우면서 전지캔 (31)의 내부에 수납한다. 계속해서, 전지캔 (31)의 내부에 전해액을 주입하여 세퍼레이터 (43)을 함침시킨다. 마지막으로, 전지캔 (31)의 개구 단부에 전지 뚜껑 (34), 안전 밸브 기구 (35) 및 열감 저항 소자 (36)을 가스켓 (37)을 통해 코킹함으로써 고정시킨다. 이에 따라, 도 6 및 도 7에 나타난 이차 전지가 완성된다.
- <101> 이 이차 전지에서는, 충전을 행하면, 예를 들면 정극 (41)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 통해 부극 (42)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들면 부극 (42)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 통해 정극 (41)에 흡장된다.
- <102> 이 원통형 이차 전지에 따르면, 부극 (42)이 상기한 부극과 동일한 구성을 가지고 있기 때문에, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 이 이차 전지에 따른 상기 이외의 효과는 제1 전지와 동일하다.
- <103> (제3 전지)
- <104> 도 8은 제3 전지의 분해 사시 구성을 나타내고, 도 9는 도 8에 나타난 IX-IX선에 따른 단면을 확대하여 나타낸다. 이 전지는, 정극 리드 (51) 및 부극 리드 (52)가 부착된 권회 전극체 (50)이 필름형 외장 부재 (60)의 내부에 수납된 것이다. 이 외장 부재 (60)을 포함하는 전지 구조는 소위 라미네이트 필름형이라 불린다.
- <105> 정극 리드 (51) 및 부극 리드 (52)는, 예를 들면 외장 부재 (60)의 내부에서 외부를 향해 동일 방향으로 도출되어 있다. 정극 리드 (51)은, 예를 들면 알루미늄 등의 금속 재료에 의해 구성되어 있고, 부극 리드 (52)는, 예를 들면 구리, 니켈 또는 스테인레스 등의 금속 재료에 의해 구성되어 있다. 이들은, 예를 들면 박판형 또는

메쉬형으로 되어 있다.

- <106> 외장 부재 (60)은, 예를 들면 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리에틸렌 필름이 이 순서대로 접합된 알루미늄 라미네이트 필름에 의해 구성되어 있다. 이 외장 부재 (60)은, 예를 들면 폴리에틸렌 필름이 권회 전극체 (50)과 대향하도록, 2매의 직사각형 알루미늄 라미네이트 필름의 외연부끼리 융착 또는 접착제에 의해 서로 접착된 구조를 가지고 있다.
- <107> 외장 부재 (60)과 정극 리드 (51) 및 부극 리드 (52) 사이에는, 외기의 침입을 방지하기 위해서 밀착 필름 (61)이 삽입되어 있다. 이 밀착 필름 (61)은 정극 리드 (51) 및 부극 리드 (52)에 대하여 밀착성을 갖는 재료에 의해 구성되어 있다. 이러한 종류의 재료로서는, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 또는 변성 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 들 수 있다.
- <108> 또한, 외장 부재 (60)은 상기한 알루미늄 라미네이트 필름 대신에, 다른 적층 구조를 갖는 라미네이트 필름에 의해 구성될 수도 있고, 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 또는 금속 필름 등에 의해 구성될 수도 있다.
- <109> 전극 권회체 (50)은, 정극 (53) 및 부극 (54)가 세퍼레이터 (55) 및 전해질 (56)을 개재하여 적층된 후에 권회된 것이고, 그의 최외주부는 보호 테이프 (57)에 의해 보호되어 있다.
- <110> 정극 (53)은, 예를 들면 대향하는 한쌍의 면을 갖는 정극 집전체 (53A)의 양면에 정극 활성 물질층 (53B)가 설치된 것이다. 부극 (54)는 상기한 부극과 동일한 구성을 가지고 있고, 예를 들면 벨트형 부극 집전체 (54A)의 양면에 부극 활성 물질층 (54B)가 설치된 것이다. 정극 집전체 (53A), 정극 활성 물질층 (53B), 부극 집전체 (54A), 부극 활성 물질층 (54B) 및 세퍼레이터 (55)의 구성은 각각 상기한 제1 전지에 있어서의 정극 집전체 (21A), 정극 활성 물질층 (21B), 부극 집전체 (22A), 부극 활성 물질층 (22B) 및 세퍼레이터 (23)의 구성과 동일하다.
- <111> 전해질 (56)은 전해액 및 그것을 유지하는 고분자 화합물을 포함하는 소위 겔 전해질이다. 겔 전해질은 높은 이온 전도율(예를 들면 실온에서 1 mS/cm 이상)이 얻어짐과 동시에 누액이 방지되기 때문에 바람직하다. 이 전해질 (56)은, 예를 들면 정극 (53)과 세퍼레이터 (55) 사이 및 부극 (54)와 세퍼레이터 (55) 사이에 설치되어 있다.
- <112> 고분자 화합물로서는, 예를 들면 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐리덴과 폴리헥사플루오로피렌과의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리포스파젠, 폴리실록산, 폴리아세트산비닐, 폴리비닐알코올, 폴리메타크릴산메틸, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 폴리스티렌 또는 폴리카르보네이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용될 수도 있고, 복수종이 혼합되어 이용될 수도 있다. 그 중에서도 고분자 화합물로서는, 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화비닐리덴, 폴리헥사플루오로프로필렌 또는 폴리에틸렌옥사이드가 바람직하다. 전기 화학적으로 안정하기 때문이다.
- <113> 전해액의 조성은 제1 전지에 있어서의 전해액의 조성으로 동일하다. 단, 이 경우의 용매란, 액상 용매뿐만 아니라 전해질염을 해리시키는 것이 가능한 이온 전도성을 갖는 것까지 포함하는 넓은 개념이다. 따라서, 이온 전도성을 갖는 고분자 화합물을 이용하는 경우에는, 그 고분자 화합물도 용매에 포함된다.
- <114> 또한, 전해액을 고분자 화합물에 유지시킨 겔상 전해질 (56) 대신에, 전해액이 그대로 이용될 수도 있다. 이 경우에는, 전해액이 세퍼레이터 (55)에 함침된다.
- <115> 이 겔상 전해질 (56)을 구비한 전지는, 예를 들면 이하와 같이 하여 제조된다.
- <116> 우선, 상기한 제1 전지에 있어서의 정극 (21) 및 부극 (22)의 제조 절차와 동일한 절차에 의해, 정극 집전체 (53A)의 양면에 정극 활성 물질층 (53B)가 설치된 정극 (53)을 제조함과 동시에, 부극 집전체 (54A)의 양면에 부극 활성 물질층 (54B)가 설치된 부극 (54)를 제조한다. 계속해서, 전해액, 고분자 화합물 및 용제를 포함하는 전구 용액을 제조하고, 정극 (53) 및 부극 (54)의 각각에 도포한 후에 용제를 휘발시킴으로써 겔상 전해질 (56)을 형성한다. 계속해서, 정극 집전체 (53A)에 정극 리드 (51)를 부착시킴과 동시에 부극 집전체 (54A)에 부극 리드 (52)를 부착시킨다. 계속해서, 전해질 (56)이 형성된 정극 (53) 및 부극 (54)를 세퍼레이터 (55)를 개재하여 적층시킨 후, 길이 방향으로 권회시킴과 동시에 최외주부에 보호 테이프 (57)을 접착시킴으로써 권회 전극체 (50)을 형성한다. 계속해서, 예를 들면 외장 부재 (60) 사이에 권회 전극체 (50)을 끼우고, 그 외장 부재 (60)의 외연부끼리 열 융착 등으로 밀착시킴으로써 권회 전극체 (50)을 봉입한다. 그 때, 정극 리드 (51) 및 부극 리드 (52)와 외장 부재 (60) 사이에 밀착 필름 (61)을 삽입한다. 이에 따라, 도 8 및 도 9에 나타낸

이차 전지가 완성된다.

<117> 또한, 상기한 전지는 이하와 같이 하여 제조될 수도 있다. 우선, 정극 (53) 및 부극 (54)에 각각 정극 리드 (51) 및 부극 리드 (52)를 부착시킨 후, 이들의 정극 (53) 및 부극 (54)를 세퍼레이터 (55)를 개재하여 적층 및 권회시킴과 동시에 최외주부에 보호 테이프 (57)을 접착시킴으로써 권회 전극체 (50)의 전구체인 권회체를 형성한다. 계속해서, 외장 부재 (60) 사이에 권회체를 끼우고, 열 용착 등에 의해 1번의 외연부를 제외한 나머지 외연부를 밀착시킴으로써 주머니형 외장 부재 (60)의 내부에 수납한다. 계속해서, 전해액, 고분자 화합물의 원료인 단량체, 중합 개시제, 및 필요에 따라서 중합 금지제 등의 다른 재료를 포함하는 전해질용 조성물을 제조하고, 주머니형 외장 부재 (60)의 내부에 주입한 후, 외장 부재 (60)의 개구부를 열 용착 등으로 밀봉시킨다. 마지막으로, 단량체를 열 중합시켜 고분자 화합물로 함으로써 겔상 전해질 (56)을 형성한다. 이에 따라, 도 8 및 도 9에 나타난 이차 전지가 완성된다.

<118> 이 라미네이트 필름형 이차 전지에 따르면, 부극 (54)가 상기한 부극과 동일한 구성을 가지고 있기 때문에 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 이 이차 전지에 따른 상기 이외의 효과는 제1 전지와 동일하다.

<119> 또한, 상기한 제1 내지 제3 전지에서는, 충방전 전 및 충방전 후 중 어느 것에서도 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 적정 범위 내(0.5 이상 1.5 이하)로 되어 있는지를 확인 가능하다. 상세하게는 부극의 구성으로서는, 부극 집전체의 표면 전부를 피복하도록 부극 활성 물질층이 설치되는 경우도 있다면 그 표면의 일부(예를 들면 정극 활성 물질층에 대항하는 영역)만을 피복하도록 부극 활성 물질층이 설치되는 경우도 있다. 이에 대하여, 정극의 구성으로서는, 정극 집전체의 표면 일부만을 피복하도록 정극 활성 물질층이 설치되는 것이 일반적이다. 이에 따라, 부극 집전체는 정극 활성 물질층에 대항하는 영역 및 그것에 대항하지 않는 영역을 포함한다. 정극 활성 물질층에 대항하는 영역에서는, 그 정극 활성 물질층과 부극 활성 물질층 사이에서 전극 반응이 진행되어 전지가 충방전되기 때문에, 그 충방전 전의 단계에서 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 적정 범위 내에 설정되었다고 해도, 충방전의 영향을 받아 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 변화될 수 있다. 이에 대하여, 정극 활성 물질층에 대항하지 않는 영역에서는, 그 영역에 부극 활성 물질층의 설치 여부에 관계없이, 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 충방전의 영향을 받지 않기 때문에, 그 강도비 $I(200)/I(111)$ 은 충방전의 전후에서 유지된다. 따라서, 정극 활성 물질층에 대항하지 않는 영역에서 강도비 $I(200)/I(111)$ 을 조사하면, 충방전의 유무에 관계없이, 그 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 적정 범위 내로 되어 있는지의 여부를 양호한 재현성으로 확인할 수 있다.

<120> <실시예>

<121> 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다.

<122> (실시예 1-1)

<123> 이하의 절차에 의해, 도 8 및 도 9에 나타난 라미네이트 필름형 이차 전지를 제조하였다. 이 때, 부극 (54)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 기초하여 표시되는 리튬 이온 이차 전지가 되도록 하였다.

<124> 우선, 정극 (53)을 제조하였다. 최초로, 탄산리튬(Li_2CO_3)과 탄산코발트(CoCO_3)를 0.5:1의 몰비로 혼합한 후, 공기 중에서 900 °C에서 5 시간 소성시킴으로써 리튬·코발트 복합 산화물(LiCoO_2)을 얻었다. 계속해서, 정극 활성 물질로서 리튬·코발트 복합 산화물 91 중량부와 도전체로서 흑연 6 중량부, 및 결합제로서 폴리불화비닐리덴 3 중량부를 혼합하여 정극 합제로 만든 후, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시킴으로써 페이스트형 정극 합제 슬러리로 만들었다. 마지막으로, 벨트형 알루미늄박(두께=12 μm)으로 이루어지는 정극 집전체 (53A)의 양면에 정극 합제 슬러리를 균일하게 도포하여 건조시킨 후, 롤 프레스기로 압축 성형함으로써 정극 활성 물질층 (53B)를 형성하였다. 이 후, 정극 집전체 (53A)의 한 단부에 알루미늄제 정극 리드 (51)를 용접하여 부착시켰다.

<125> 다음에, 부극 (54)를 제조하였다. 최초로, 원박으로서 동박(두께=18 μm)를 준비한 후, 그 원박을 어닐링하였다. 이 때, 원박의 어닐링 온도를 300 °C로 하고, 구리 결정자의 단면적 최대값을 50 μm^2 로 하였다. 이 결정자의 단면적에 대해서는, 크로스섹션 폴리셔에 의해 원박 단면을 노출시킨 후, 저가속 전압 SEM을 이용하여 단면 관찰하여 결정자의 단면적을 측정하였다. 계속해서, 원박 표면에 전해 처리를 실시하여 미립자 및 도금막을 형성함으로써, 전해 동박으로 이루어지는 부극 집전체 (54A)를 얻었다. 이 때, 부극 집전체 (54A) 표면의 십점 평균 조도 R_z 를 3.5 μm 로 하였다. 이 십점 평균 조도 R_z 에 대해서는, 올백 이에스 가부시끼가이사 제조의 침 접촉식 표면 형상 측정기 텍탁(Dektak)3을 이용하여, 후속 공정에 있어서의 부극 집전체 (54A)의 권회 방향과 교차하는 방향으로 바늘을 주사시킴으로써 임의로 추출한 5점의 측정값의 평균값을 구하였다. 이 부극 집전체 (54A)의 신장률 및 영률을 측정한 결과, 신장률은 9 %이고, 영률은 5.93×10^{-7} MPa였다. 계속해서,

챔버 내에 연속적으로 산소 가스 및 필요에 따라서 수증기를 도입하면서, 편향식 전자 빔 증착원을 이용한 전자 빔 증착법에 의해서 부극 집전체 (54A)의 양면에 규소를 퇴적시켜 부극 활성 물질 입자를 단층 구조가 되도록 형성함으로써 부극 활성 물질층 (54B)를 형성하였다. 이 때, 증착원으로서 순도 99 %의 규소를 이용하고, 퇴적 속도를 10 nm/초로 하여 부극 활성 물질 입자 중에서의 산소 함유량을 3 원자수%로 하였다. 마지막으로 10^{-3} Pa 이하의 감압 분위기 중에서 부극 활성 물질층 (54B)가 형성된 부극 집전체 (54A)를 어닐링하였다. 이 때, 부극 집전체 (54A)의 어닐링 온도를 150 °C로 하고, X선 회절에 의해 얻어지는 구리의 결정면에서 기인하는 피크 강도비 $I(200)/I(111)$ 을 0.5로 하였다. 강도비 $I(200)/I(111)$ 에 대해서는, 완성된 부극 (54)를 5 mm×5 mm의 크기로 잘라낸 후, 리가꾸 덴끼 가부시끼가이샤 제조의 XRD 회절 장치를 이용하여 분석함으로써 측정하였다. 또한, 관구로서 CuK α , 스캔 방법으로서 Θ -2 Θ 법을 이용하고, 관 전압을 40 kV, 관 전류를 40 mA, 측정 범위를 40° 이상 100° 이하로 하였다.

<126> 완성된 부극 (54)에 대하여, 수속 이온 빔 에칭(focused ion beam etching: FIB)에 의해 단면을 노출시킨 후, 오우거 전자 분광법(auger electron spectrometer: AES)에 의해 국소 원소 분석한 결과, 부극 집전체 (54A)와 부극 활성 물질층 (54B)와의 계면에 있어서 구성 원소가 확산되어 있고, 양자가 합금화되어 있는 것이 확인되었다.

<127> 다음에, 정극 (53), 다공성 폴리프로필렌을 주성분으로 하는 필름에 의해 다공성 폴리에틸렌을 주성분으로 하는 필름이 사이에 끼워진 3층 구조의 중합체 세퍼레이터 (55)(두께=23 μ m), 부극 (54), 및 상기한 중합체 세퍼레이터 (55)를 이 순서대로 적층하고, 길이 방향에 있어서 권회시킨 후, 점착 테이프로 이루어지는 보호 테이프 (57)로 권취 종료 부분을 고정시킴으로써, 권회 전극체 (50)의 전구체인 권회체를 형성하였다. 계속해서, 외측으로부터 나일론(두께=30 μ m), 알루미늄(두께=40 μ m) 및 무연신 폴리프로필렌(두께=30 μ m)가 적층된 3층 구조의 라미네이트 필름(총 두께=100 μ m)로 이루어지는 외장 부재 (60) 사이에 권회체를 끼운 후, 1면을 제외한 외연부끼리 열 용착시킴으로써, 주머니형 외장 부재 (60)의 내부에 권회체를 수납하였다. 계속해서, 외장 부재 (60)의 개구부에서 전해액을 주입하여 세퍼레이터 (55)에 함침시킴으로써 권회 전극체 (50)을 형성하였다.

<128> 이 전해액을 제조할 때는, 용매로서 탄산에틸렌(EC)과 탄산디에틸(DEC)를 혼합한 혼합 용매를 이용하고, 전해질염으로서 육불화인산리튬(LiPF $_6$)을 이용하였다. 이 때, 혼합 용매의 조성을 중량비로 EC:DEC=50:50으로 하고, 전해질염의 농도를 1 몰/kg로 하였다.

<129> 마지막으로, 진공 분위기 중에서 외장 부재 (60)의 개구부를 열 용착시켜 밀봉함으로써 라미네이트 필름형 이차 전지가 완성되었다.

<130> (실시예 1-2 내지 1-7)

<131> 강도비 $I(200)/I(111)$ 을 0.5 대신에, 0.8(200 °C: 실시예 1-2), 1(250 °C: 실시예 1-3), 1.15(300 °C: 실시예 1-4), 1.2(350 °C: 실시예 1-5), 1.4(400 °C: 실시예 1-6) 또는 1.5(450 °C: 실시예 1-7)로 한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 절차를 거쳤다. 관호 내의 온도는 강도비 $I(200)/I(111)$ 을 상기한 각각의 값으로 하기 위해서 설정한 부극 집전체 (54A)의 어닐링 온도이다.

<132> (비교예 1-1 내지 1-6)

<133> 강도비 $I(200)/I(111)$ 을 0.5 대신에, 0.1(25 °C: 비교예 1-1), 0.3(100 °C: 비교예 1-2), 1.6(500 °C: 비교예 1-3), 1.8(525 °C: 비교예 1-4), 2(550 °C: 비교예 1-5) 또는 2.5(575 °C: 비교예 1-6)로 한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 절차를 거쳤다.

<134> 이들 실시예 1-1 내지 1-7 및 비교예 1-1 내지 1-6의 이차 전지에 대하여 사이클 특성을 조사한 결과, 표 1 및 도 10에 나타난 결과가 얻어졌다. 또한, 표 1에서는, 결정자의 단면적으로서 최대값을 나타내고, 그에 대한 표시는 이후의 일련의 표에 있어서도 동일하다.

<135> 사이클 특성을 조사할 때는, 이하의 절차로 사이클 시험을 행함으로써 방전 용량 유지율을 구하였다. 우선, 전지 상태를 안정화시키기 위해서 23 °C의 분위기 중에서 1 사이클 충방전시킨 후, 다시 충방전시킴으로써 2 사이클째 방전 용량을 측정하였다. 계속해서, 동일한 분위기 중에서 99 사이클 충방전시킴으로써 101 사이클째 방전 용량을 측정하였다. 마지막으로, 방전 용량 유지율(%)=(101 사이클째 방전 용량/2 사이클째 방전 용량)×100을 산출하였다. 이 때, 충전 조건으로서, 3 mA/cm 2 의 정전류 밀도로 전지 전압이 4.2 V에 도달할 때까지 충전한 후, 계속해서 4.2 V의 정전압으로 전류 밀도가 0.3 mA/cm 2 에 도달할 때까지 충전하였다. 또한, 방전 조

건으로서는, 3 mA/cm^2 의 정전류 밀도로 전지 전압이 2.5 V에 도달할 때까지 방전하였다. 이 사이클 특성을 조사할 때의 절차 및 조건은, 이후의 일련의 실시예 및 비교예에 대해서도 동일하다.

표 1

부극 활성 물질 입자: 규소(전자 빔 증착법)

원박의 두께= $18 \mu\text{m}$, 침전 평균 조도 $R_z=3.5 \mu\text{m}$,

부극 활성 물질 입자 중의 산소 함유량= 3 원자수%

	부극 활성 물질층	부극 집전체		방전 용량 유지율 (%)
	부극 활성 물질 입자의 층수 (층)	강도비 $I(200)/I(111)$	결정자의 단면적 (μm^2)	
실시예 1-1	1	0.5	50	80
실시예 1-2		0.8		84
실시예 1-3		1		83
실시예 1-4		1.15		82
실시예 1-5		1.2		82
실시예 1-6		1.4		81
실시예 1-7		1.5		80
비교예 1-1	1	0.1	50	68
비교예 1-2		0.3		69
비교예 1-3		1.6		69
비교예 1-4		1.8		68
비교예 1-5		2		65
비교예 1-6		2.5		62

표 1 및 도 10에 나타난 바와 같이, 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 0.5 이상 1.5 이하인 실시예 1-1 내지 1-7에서는, 그 범위밖인 비교예 1-1 내지 1-6보다 방전 용량 유지율이 대폭 높아졌다. 즉, 방전 용량 유지율은 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 커짐에 따라서 상향 볼록형 곡선을 그리도록 변화되고, 특히 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 0.5보다 작아지거나 1.5보다 커지면 극단적으로 저하되었다. 이로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 0.5 이상 1.5 이하인 것에 의해, 사이클 특성이 향상되는 것이 확인되었다.

여기서, 상기한 실시예 1-1 내지 1-7을 대표하여 실시예 1-2, 1-4의 이차 전지에 이용한 부극 (54)의 결정 상태를 XRD 장치로 분석한 결과, 도 11에 나타난 결과가 얻어졌다. 도 11 중, (A) 및 (B)는 각각 실시예 1-2, 1-4를 나타내고, 횡축 및 종축은 각각 $2\theta(^{\circ})$ 및 규격화한 X선의 강도를 나타낸다. 도 11에 나타난 바와 같이 실시예 1-2, 1-4 중 어느 것도 구리의 결정 상태를 특징짓는 5개의 피크가 확인되었다. 이 5개의 피크란, (111) 결정면에서 기인하는 피크 P1, (200) 결정면에서 기인하는 피크 P2, (220) 결정면에서 기인하는 피크 P3, (311) 결정면에서 기인하는 피크 P4 및 (222) 결정면에서 기인하는 피크 P5이다. 이들 피크 P1 내지 P5 사이에서 강도를 비교하면, 그 강도는 피크 P3 내지 P5보다 피크 P1, P2에서 현저히 커졌다. 이 경우에는, 실시예 1-2에서는, 도 11(A)에 나타난 바와 같이 피크 P1보다 피크 P2에 있어서 강도가 작기 때문에, 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 1보다 작아졌다. 한편, 실시예 1-4에서는, 도 11(B)에 나타난 바와 같이 피크 P1보다 피크 P2에 있어서 강도가 크기 때문에, 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 1보다 커졌다. 이로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 (111) 결정면 및 (200) 결정면에서 기인하는 2개의 피크의 강도가 다른 피크의 강도보다 충분히 크기 때문에, 그 2개의 피크 강도비에 기초하여 구리의 결정 상태를 양호한 재현성으로 특징지을 수 있음과 동시에, 그 강도비에 따라서 사이클 특성이 변화되는 것이 확인되었다.

또한, 여기서는 구체적인 분석 결과를 나타내지 않았지만, 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 1.5보다 큰 비교예 1-3 내지 1-6에 대해서도 동일하게 XRD 장치로 분석한 결과, Cu_3Si 의 존재를 나타내는 피크가 확인되었다. 이 결과는, 부극 집전체 (54A)(Cu)와 부극 활성 물질 입자(Si)와의 계면에 있어서 원소 확산이 너무 진행되었기 때문에, 그 계면에 Cu_3Si 가 생긴 것을 나타낸다. 이에 따라, 비교예 1-3 내지 1-6에서는, 부극 집전체 (54A)와 부극 활성 물질 입자 사이의 밀착성이 저하되기 때문에, 충분한 사이클 특성이 얻어지지 않는다.

(실시예 2-1 내지 2-6)

- <141> 6회에 걸쳐 규소를 퇴적시켜 적층함으로써, 부극 활성 물질 입자를 6층 구조가 되도록 형성한 것을 제외하고, 실시예 1-1 내지 1-3, 1-5 내지 1-7과 같은 절차를 거쳤다. 이 때, 퇴적 속도를 100 nm/초로 하였다.
- <142> (비교예 2-1 내지 2-3)
- <143> 실시예 2-1 내지 2-6과 동일하게 부극 활성 물질 입자를 6층 구조가 되도록 형성한 것을 제외하고, 비교예 1-2 내지 1-4와 같은 절차를 거쳤다.
- <144> 이들 실시예 2-1 내지 2-6 및 비교예 2-1 내지 2-3의 이차 전지에 대하여 사이클 특성을 조사한 결과, 표 2 및 도 12에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 2

부극 활성 물질 입자: 규소(전자 빔 증착법)

원박의 두께=18 μm , 심점 평균 조도 $R_z=3.5 \mu\text{m}$,

부극 활성 물질 입자 층의 산소 함유량= 3 원자수%

	부극 활성 물질층	부극 집전체		방전 용량 유지율 (%)
	부극 활성 물질 입자의 층수 (층)	강도비 $I(200)/I(111)$	결정자의 단면적 (μm^2)	
실시예 2-1	6	0.5	50	82
실시예 2-2		0.8		86
실시예 2-3		1		85
실시예 2-4		1.2		84
실시예 2-5		1.4		83
실시예 2-6		1.5		82
비교예 2-1	6	0.3	50	69.5
비교예 2-2		1.6		69.5
비교예 2-3		1.8		69

- <145>
- <146> 표 2 및 도 12에 나타난 바와 같이, 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 0.5 이상 1.5 이하인 실시예 2-1 내지 2-6에서는, 그 범위밖인 비교예 2-1 내지 2-3보다 방전 용량 유지율이 대폭 높아졌다. 이로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 부극 활성 물질 입자의 층수를 6층으로 한 경우에도 사이클 특성이 향상되는 것이 확인되었다.
- <147> (실시예 3-1 내지 3-6)
- <148> 12회에 걸쳐 규소를 퇴적시켜 적층함으로써, 부극 활성 물질 입자를 12층 구조가 되도록 형성한 것을 제외하고, 실시예 1-1 내지 1-3, 1-5 내지 1-7과 같은 절차를 거쳤다.
- <149> (비교예 3-1 내지 3-3)
- <150> 실시예 3-1 내지 3-6과 동일하게 부극 활성 물질 입자를 12층 구조가 되도록 형성한 것을 제외하고, 비교예 1-2 내지 1-4와 같은 절차를 거쳤다.
- <151> 이들 실시예 3-1 내지 3-6 및 비교예 3-1 내지 3-3의 이차 전지에 대하여 사이클 특성을 조사한 결과, 표 3 및 도 13에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 3

부극 활성 물질 입자: 규소(전자 빔 증착법)

원박의 두께=18 μm , 십점 평균 조도 $R_z=3.5 \mu\text{m}$,

부극 활성 물질 입자 중의 산소 함유량= 3 원자수%

	부극 활성 물질층	부극 집전체		방전 용량 유지율 (%)
	부극 활성 물질 입자의 층수 (층)	강도비 $I(200)/I(111)$	결정자의 단면적 (μm^2)	
실시예 3-1	12	0.5	50	83
실시예 3-2		0.8		87
실시예 3-3		1		86
실시예 3-4		1.2		85
실시예 3-5		1.4		84
실시예 3-6		1.5		82.5
비교예 3-1	12	0.3	50	69.8
비교예 3-2		1.6		69.9
비교예 3-3		1.8		69.2

<152>

<153>

표 3 및 도 13에 나타난 바와 같이, 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 0.5 이상 1.5 이하인 실시예 3-1 내지 3-6에서는, 그 범위밖인 비교예 3-1 내지 3-3보다 방전 용량 유지율이 대폭 높아졌다. 이로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 부극 활성 물질 입자의 층수를 12층으로 한 경우에 있어서도 사이클 특성이 향상되는 것이 확인되었다.

<154>

표 1 내지 표 3에 나타난 일련의 결과로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 0.5 이상 1.5 이하이면, 부극 활성 물질 입자를 단층 구조 또는 다층 구조 중 어느 것으로 한 경우에도 사이클 특성이 향상되는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 특히 부극 활성 물질 입자의 층수가 다른 것을 제외하고 동일한 조건인 실시예 1-1, 2-1, 3-1 등의 비교 결과로부터 분명한 바와 같이, 그 층수가 증가함에 따라서 방전 용량 유지율이 높아지는 경향을 나타내었다. 이로부터, 부극 활성 물질 입자를 다층 구조로 한 경우에는, 그 층수가 증가하면 보다 높은 효과가 얻어지는 것이 확인되었다.

<155>

(실시예 4-1 내지 4-9)

<156>

구리 결정자의 단면적 최대값을 $50 \mu\text{m}^2$ 대신에, $4 \mu\text{m}^2$ (25 $^{\circ}\text{C}$: 실시예 4-1), $10 \mu\text{m}^2$ (100 $^{\circ}\text{C}$: 실시예 4-2), $20 \mu\text{m}^2$ (150 $^{\circ}\text{C}$: 실시예 4-3), $30 \mu\text{m}^2$ (200 $^{\circ}\text{C}$: 실시예 4-4), $40 \mu\text{m}^2$ (250 $^{\circ}\text{C}$: 실시예 4-5), $70 \mu\text{m}^2$ (350 $^{\circ}\text{C}$: 실시예 4-6), $85 \mu\text{m}^2$ (400 $^{\circ}\text{C}$: 실시예 4-7), $100 \mu\text{m}^2$ (450 $^{\circ}\text{C}$: 실시예 4-8) 또는 $120 \mu\text{m}^2$ (500 $^{\circ}\text{C}$: 실시예 4-9)로 한 것을 제외하고, 실시예 2-2와 같은 절차를 거쳤다. 팔호 내의 온도는 결정자의 단면적을 상기한 각각의 값으로 하기 위해서 설정한 원박의 어닐링 온도이다.

<157>

이들 실시예 4-1 내지 4-9의 이차 전지에 대하여 사이클 특성을 조사한 결과, 표 4 및 도 14에 나타난 결과가 얻어졌다. 또한, 표 4에는, 실시예 2-2 및 비교예 2-1 내지 2-3의 결과도 더불어 나타낸다.

표 4

부극 활성 물질 입자: 규소(전자 빔 증착법)

원박의 두께=18 μm , 십점 평균 조도 $R_z=3.5 \mu\text{m}$,

부극 활성 물질 입자 중의 산소 함유량= 3 원자수%

	부극 활성 물질층	부극 집전체		방전 용량 유지율 (%)
	부극 활성 물질 입자의 층수 (층)	강도비 $I(200)/I(111)$	결정자의 단면적 (μm^2)	
실시예 4-1	6	0.8	4	82
실시예 4-2			10	84
실시예 4-3			20	85
실시예 4-4			30	85
실시예 4-5			40	86
실시예 2-2			50	86
실시예 4-6			70	86
실시예 4-7			85	85
실시예 4-8			100	84
실시예 4-9			120	73
비교예 2-1	6	0.3	50	69.5
비교예 2-2		1.6		69.5
비교예 2-3		1.8		69

<158>

<159>

표 4 및 도 14에 나타난 바와 같이, 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 0.5 이상 1.5 이하인 실시예 2-2, 4-1 내지 4-9에 서는, 결정자의 단면적을 변화시킨 경우에도, 비교예 2-1 내지 2-3보다 방전 용량 유지율이 대폭 높아졌다. 이 경우에는, 결정자의 단면적이 커짐에 따라서 방전 용량 유지율이 상향 볼록형 곡선을 그리도록 변화되고, 특히 단면적이 $100 \mu\text{m}^2$ 보다 커지면 극단적으로 저하되는 경향을 나타내었다. 이로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 구리 결정자의 단면적에 의존하지 않고 사이클 특성이 향상됨과 동시에, 그 단면적이 $100 \mu\text{m}^2$ 이하이면 보다 높은 효과가 얻어지는 것이 확인되었다.

<160>

여기서, 상기한 실시예 2-2, 4-1 내지 4-9를 대표하여 실시예 2-2, 4-1의 이차 전지에 이용한 부극 집전체 (54A)의 단면을 전계 방사형(field emission: FE) SEM에서 관찰한 결과, 도 15에 나타난 결과가 얻어졌다. 도 15는 부극 집전체 (54A)의 단면 구조를 나타내는 SEM 사진이고, (A) 및 (B)는 각각 실시예 4-1, 2-2의 관찰 결과를 나타낸다. 도 15에 나타난 바와 같이 실시예 2-2, 4-1 중 어느 것도 복수개의 구리 결정자가 관찰되었다. 즉, 도 2의 모식도와 도 15의 SEM 사진을 대조하면, 부극 집전체 (54A)를 구성하는 전해 동박에서는, 중앙에 원 박 (1A)를 구성하는 큰 결정자가 보이고, 그것을 사이에 두고 상하로 미립자 (1B) 및 도금막 (1C)를 구성하는 작은 결정자가 보였다. 이 경우에는, 실시예 2-2, 4-1 사이에서 원박을 구성하는 결정자의 면적을 비교하면, 그 면적에는 큰 차가 있었다. 즉, 실시예 4-1에서는 도 15(A)에 나타난 바와 같이 결정자의 면적이 작은 것에 대하여, 실시예 2-2에서는 도 15(B)에 나타난 바와 같이 결정자의 면적이 컸다. 이로부터, 본 발명의 이차 전 지에서는 부극 집전체 (54A)를 구성하는 구리 결정자의 단면적에 따라서 사이클 특성이 변화되는 것이 확인되었 다.

<161>

(실시예 5-1 내지 5-6)

<162>

부극 집전체 (54A)의 표면의 십점 평균 조도 R_z 를 3.5 μm 대신에, 1 μm (실시예 5-1), 1.5 μm (실시예 5-2), 2.5 μm (실시예 5-3), 4.5 μm (실시예 5-4), 5.5 μm (실시예 5-5) 또는 6.5 μm (실시예 5-6)로 한 것을 제외하고, 실시 예 2-2와 같은 절차를 거쳤다. 이 때, 도금욕을 이용한 전해 처리의 조건으로서, 전류비, 욕 온도, 처리 횟수 및 욕 조성 등을 조정함으로써 십점 평균 조도 R_z 를 변화시켰다.

<163>

이들 실시예 5-1 내지 5-6의 이차 전지에 대하여 사이클 특성을 조사한 결과, 표 5 및 도 16에 나타난 결과가 얻어졌다. 또한, 표 5에는, 실시예 2-2 및 비교예 2-1 내지 2-3의 결과도 더불어 나타낸다.

표 5

부극 활성 물질 입자: 규소(전자 빔 증착법)

원박의 두께 = 18 μm , 부극 활성 물질 입자 중의 산소 함유량 = 3원자수%

	부극 활성 물질층	부극 집전체			방전 용량 유지율 (%)
	부극 활성 물질 입자의 층수 (층)	강도비 I(200)/I(111)	결정자의 단면적 (μm^2)	십점 평균 조도 Rz (μm)	
실시예 5-1	6	0.8	50	1	71
실시예 5-2				1.5	80
실시예 5-3				2.5	83
실시예 2-2				3.5	86
실시예 5-4				4.5	85
실시예 5-5				5.5	82
실시예 5-6				6.5	72
비교예 2-1	6	0.3	50	3.5	69.5
비교예 2-2		1.6			69.5
비교예 2-3		1.8			69

<164>

<165>

표 5 및 도 16에 나타난 바와 같이, 강도비 I(200)/I(111)이 0.5 이상 1.5 이하인 실시예 2-2, 5-1 내지 5-6에서는, 십점 평균 조도 Rz를 변화시킨 경우에도 비교예 2-1 내지 2-3보다 방전 용량 유지율이 높아졌다. 이 경우에는, 십점 평균 조도 Rz가 커짐에 따라서 방전 용량 유지율이 상향 불록형 곡선을 그리도록 변화되고, 특히 십점 평균 조도 Rz가 1.5 μm 보다 작아지거나 1.5보다 커지면 극단적으로 저하되는 경향을 나타내었다. 이로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 부극 집전체 (54A)의 표면의 십점 평균 조도 Rz에 의존하지 않고 사이클 특성이 향상됨과 동시에, 그 십점 평균 조도 Rz가 1.5 μm 이상 5.5 μm 이하이면 보다 높은 효과가 얻어지는 것이 확인되었다.

<166>

(실시예 6-1 내지 6-4)

<167>

원박의 두께를 18 μm 대신에, 7 μm (실시예 6-1), 10 μm (실시예 6-2), 25 μm (실시예 6-3) 또는 30 μm (실시예 6-4)로 한 것을 제외하고, 실시예 2-2와 같은 절차를 거쳤다.

<168>

이들 실시예 6-1 내지 6-4의 이차 전지에 대하여 사이클 특성을 조사한 결과, 표 6 및 도 17에 나타난 결과가 얻어졌다. 또한, 표 6에는, 실시예 2-2 및 비교예 2-1 내지 2-3의 결과도 더불어 나타낸다.

표 6

부극 활성 물질 입자: 규소(전자 빔 증착법)

십점 평균 조도 Rz=3.5 μm , 부극 활성 물질 입자 중의 산소 함유량=3원자수%

	부극 활성 물질층	부극 집전체			방전 용량 유지율 (%)
	부극 활성 물질 입자의 층수 (층)	강도비 I(200)/I(111)	결정자의 단면적 (μm^2)	원박의 두께 (μm)	
실시예 6-1	6	0.8	50	7	70
실시예 6-2				10	81
실시예 2-2				18	86
실시예 6-3				25	84
실시예 6-4				30	72
비교예 2-1	6	0.3	50	18	69.5
비교예 2-2		1.6			69.5
비교예 2-3		1.8			69

<169>

<170>

표 6 및 도 17에 나타난 바와 같이, 강도비 I(200)/I(111)이 0.5 이상 1.5 이하인 실시예 2-2, 6-1 내지 6-4에서는 원박의 두께를 변화시킨 경우에도, 비교예 2-1 내지 2-3보다 방전 용량 유지율이 높아졌다. 이 경우에는,

원박의 두께가 두꺼워짐에 따라서 방전 용량 유지율이 상향 볼록형 곡선을 그리도록 변화되고, 특히 두께가 10 μm 보다 얇아지거나 25 μm 보다 두꺼워지면 극단적으로 저하되었다. 이로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 원박의 두께에 의존하지 않고 사이클 특성이 향상됨과 동시에, 그 두께가 10 μm 이상 25 μm 이하이면 보다 높은 효과가 얻어지는 것이 확인되었다.

<171> (실시예 7-1 내지 7-7)

<172> 부극 집전체 (54A)의 신장률 및 영률을 변경한 것을 제외하고, 실시예 2-2와 같은 절차를 거쳤다. 이 경우에서의 신장률 및 영률은 각각 0.7 %, 6.53×10^9 MPa(실시예 7-1), 1 %, 5.00×10^9 MPa(실시예 7-2), 3.2 %, 4.01×10^9 MPa(실시예 7-3), 4.9 %, 6.32×10^8 MPa(실시예 7-4), 10 %, 5.00×10^7 MPa(실시예 7-5), 10.5 %, 3.61×10^6 MPa(실시예 7-6) 또는 11.5 %, 1.61×10^6 MPa(실시예 7-7)였다.

<173> 이들 실시예 7-1 내지 7-7의 이차 전지에 대하여 사이클 특성을 조사한 결과, 표 7, 도 18 및 도 19에 나타난 결과가 얻어졌다. 또한, 표 7에는 실시예 2-2 및 비교예 2-1 내지 2-3의 결과도 더불어 나타낸다.

표 7

부극 활성 물질 입자: 규소(전자 빔 증착법)

원박의 두께=18 μm , 집전 평균 조도 $R_z=3.5 \mu\text{m}$, 부극 활성 물질 입자 중의 산소 함유량= 3원자수%

	부극 활성 물질층 부극 활성 물질 입자의 층수 (층)	부극 집전체				방전 용량 유지율 (%)
		강도비 $I(200)/I(111)$	결정자의 단면적 (μm^2)	원박의 신장률 (%)	원박의 영률 (MPa)	
실시예 7-1	6	0.8	50	0.7	6.53×10^9	73
실시예 7-2				1	5.00×10^9	82
실시예 7-3				3.2	4.01×10^9	82.4
실시예 7-4				4.9	6.32×10^8	83
실시예 2-2				9	5.93×10^7	86
실시예 7-5				10	5.00×10^7	82
실시예 7-6				10.5	3.61×10^6	73
실시예 7-7				11.5	1.61×10^6	72
비교예 2-1	6	0.3	50	9	5.93×10^7	69.5
비교예 2-2		1.6				69.5
비교예 2-3		1.8				69

<174>

<175> 표 7, 도 18 및 도 19에 나타난 바와 같이, 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 0.5 이상 1.5 이하인 실시예 2-2, 7-1 내지 7-7에서는, 부극 집전체 (54A)의 신장률 및 영률을 변화시킨 경우에도 비교예 2-1 내지 2-3보다 방전 용량 유지율이 높아졌다. 이 경우에는, 신장률이 커짐과 함께 영률이 작아짐에 따라서 방전 용량 유지율이 상향 볼록형 곡선을 그리도록 변화되고, 특히 신장률이 1 %보다 작아짐과 함께 영률이 5×10^9 MPa보다 커지거나, 신장률이 10 %보다 커짐과 함께 영률이 5×10^7 MPa보다 작아지면 극단적으로 저하되었다. 이로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 부극 집전체의 신장률 및 영률에 의존하지 않고 사이클 특성이 향상됨과 동시에, 신장률이 1 % 이상 10 % 이하임과 함께 영률이 5×10^7 MPa 이상 5×10^9 MPa 이하이면 보다 높은 효과가 얻어지는 것이 확인되었다.

<176> (실시예 8-1 내지 8-6)

<177> 부극 활성 물질 입자 중에서의 산소 함유량을 3 원자수% 대신에, 2 원자수%(실시예 8-1), 10 원자수%(실시예 8-2), 20 원자수%(실시예 8-3), 30 원자수%(실시예 8-4), 40 원자수%(실시예 8-5) 또는 45 원자수%(실시예 8-6)로 한 것을 제외하고, 실시예 2-2와 같은 절차를 거쳤다.

<178> 이들 실시예 8-1 내지 8-6의 이차 전지에 대하여 사이클 특성을 조사한 결과, 표 8 및 도 20에 나타난 결과가 얻어졌다. 또한, 표 8에는, 실시예 2-2 및 비교예 2-1 내지 2-3의 결과도 더불어 나타낸다.

표 8

부극 활성 물질 입자: 규소(전자 빔 증착법)

원박의 두께=18 μm , 십점 평균 조도 $R_z=3.5 \mu\text{m}$

	부극 활성 물질층		부극 집전체		방전 용량 유지율 (%)
	부극 활성 물질 입자의 층수 (층)	산소 함유량 (원자수%)	강도비 $I(200)/I(111)$	결정자의 단면적 (μm^2)	
실시예 8-1	6	2	0.8	50	82
실시예 2-2		3			86
실시예 8-2		10			90
실시예 8-3		20			90
실시예 8-4		30			88
실시예 8-5		40			86
실시예 8-6		45			85
비교예 2-1	6	3	0.3	50	69.5
비교예 2-2			1.6		69.5
비교예 2-3			1.8		69

표 8 및 도 20에 나타난 바와 같이, 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 0.5 이상 1.5 이하인 실시예 2-2, 8-1 내지 8-6에서는, 산소 함유량을 변화시킨 경우에도 비교예 2-1 내지 2-3보다 방전 용량 유지율이 높아졌다. 이 경우에는, 산소 함유량이 많아짐에 따라서 방전 용량 유지율이 상향 볼록형 곡선을 그리도록 변화되고, 특히 산소 함유량이 3 원자수%보다 적어지면 극단적으로 저하되었다. 즉, 산소 함유량이 40 원자수%보다 많아지면, 부극 활성 물질 입자 중에서의 규소의 함유량이 상대적으로 적어지기 때문에, 전지 용량이 대폭 저하되기 쉬워진다. 이로 부터, 본 발명의 이차 전지에서는 부극 활성 물질 중에서의 산소 함유량에 의존하지 않고 사이클 특성이 향상되는 것이 확인되었다. 또한, 산소 함유량이 3 원자수% 이상 40 원자수% 이하이면, 사이클 특성이 보다 향상됨과 동시에 전지 용량이 확보되는 것도 확인되었다.

(실시예 9-1 내지 9-3)

챔버 내에 연속적으로 산소 가스 등을 도입하면서 규소를 퇴적시킴으로써 부극 활성 물질 입자에 산소를 함유시키는 대신에, 챔버 내에 간헐적으로 산소 가스를 도입하면서 규소를 퇴적시킴으로써 제1 산소 함유 영역과 그보다 산소 함유량이 높은 제2 산소 함유 영역이 교대로 적층되도록 부극 활성 물질 입자를 형성한 것을 제외하고, 실시예 2-2와 같은 절차를 거쳤다. 이 때, 제2 산소 함유 영역 중에서의 산소 함유량을 3 원자수%로 하고, 그 수를 2(실시예 9-1), 4(실시예 9-2) 또는 6(실시예 9-3)으로 하였다.

이들 실시예 9-1 내지 9-3의 이차 전지에 대하여 사이클 특성을 조사한 결과, 표 9 및 도 21에 나타난 결과가 얻어졌다. 또한, 표 9에는, 실시예 2-2 및 비교예 2-1 내지 2-3의 결과도 더불어 나타낸다.

표 9

부극 활성 물질 입자: 규소(전자 빔 증착법)

원박의 두께=18 μm , 십점 평균 조도 $R_z=3.5 \mu\text{m}$

	부극 활성 물질층		부극 집전체		방전 용량 유지율 (%)
	부극 활성 물질 입자의 층수 (층)	제2 산소 함유 영역의 수	강도비 $I(200)/I(111)$	결정자의 단면적 (μm^2)	
실시예 2-2	6	—	0.8	50	86
실시예 9-1		2			88
실시예 9-2		4			89
실시예 9-3		6			89

표 9 및 도 21에 나타난 바와 같이, 부극 활성 물질 입자가 제1 및 제2 산소 함유 영역을 갖는 실시예 9-1 내지

9-3에서는, 이들을 갖지 않는 실시예 2-2보다 방전 용량 유지율이 높아졌다. 이 경우에는, 제2 산소 함유 영역의 수가 증가함에 따라서 방전 용량 유지율이 높아지는 경향을 나타내었다. 이로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 부극 활성 물질 입자가 제1 및 제2 산소 함유 영역을 갖는 것에 의해 사이클 특성이 향상됨과 동시에, 그 제2 산소 함유 영역의 수가 증가함에 따라서 높은 효과가 얻어지는 것이 확인되었다.

<186> (실시예 10-1)

<187> 전자 빔 증착법 대신에 RF 스퍼터링법을 이용하여 규소를 퇴적시킴으로써 부극 활성 물질 입자를 형성한 것을 제외하고, 실시예 2-2와 같은 절차를 거쳤다. 이 때, 순도 99.99 %의 규소를 타겟으로서 이용하고, 퇴적 속도를 0.5 nm/초로 하였다.

<188> (실시예 10-2)

<189> 전자 빔 증착법 대신에 CVD법을 이용하여 규소를 퇴적시킴으로써 부극 활성 물질 입자를 형성한 것을 제외하고, 실시예 2-2와 같은 절차를 거쳤다. 이 때, 원재료 및 여기 가스로서 실란(SiH_4) 및 아르곤(Ar)을 각각 이용하고, 퇴적 속도 및 기판 온도를 각각 1.5 nm/초 및 200 °C로 하였다.

<190> (비교예 10-1)

<191> 실시예 10-1과 동일하게 RF 스퍼터링법을 이용하여 부극 활성 물질 입자를 형성한 것을 제외하고, 비교예 2-1과 같은 절차를 거쳤다.

<192> (비교예 10-2)

<193> 실시예 10-2와 동일하게 CVD법을 이용하여 부극 활성 물질 입자를 형성한 것을 제외하고, 비교예 2-1과 같은 절차를 거쳤다.

<194> 이들 실시예 10-1, 10-2 및 비교예 10-1, 10-2의 이차 전지에 대하여 사이클 특성을 조사한 결과, 표 10에 나타난 결과가 얻어졌다. 또한, 표 10에는, 실시예 2-2 및 비교예 2-1의 결과도 더불어 나타낸다.

표 10

부극 활성 물질 입자: 규소

원박의 두께=18 μm , 집전 평균 조도 $R_z=3.5 \mu\text{m}$,

부극 활성 물질 입자 중의 산소 함유량= 3 원자수%

	부극 활성 물질층		부극 집전체		방전 용량 유지율 (%)
	부극 활성 물질 입자의 층수 (층)	형성 방법	강도비 $I(200)/I(111)$	결정자의 단면적 (μm^2)	
실시예 2-2	6	전자 빔 증착법	0.8	50	86
실시예 10-1		스퍼터링법			84
실시예 10-2		CVD 법			83
비교예 2-1	6	전자 빔 증착법	0.3	50	69.5
비교예 10-1		스퍼터링법			65
비교예 10-2		CVD 법			64

<195> 표 10에 나타난 바와 같이, 부극 활성 물질 입자의 형성 방법으로서 스퍼터링법 또는 CVD법을 이용한 실시예 10-1, 10-2에서는, 전자 빔 증착법을 이용한 실시예 2-2와 동등한 방전 용량 유지율이 얻어졌다. 이 경우에는, 부극 활성 물질 입자의 형성 방법을 비교하면, CVD법, 스퍼터링법 및 전자 빔 증착법의 순서로 방전 용량 유지율이 높아지는 경향을 나타내었다. 물론, 강도비 $I(200)/I(111)$ 이 0.5 이상 1.5 이하인 실시예 2-2, 10-1, 10-2에서는, 그 범위밖인 비교예 2-1, 10-1, 10-2보다 방전 용량 유지율이 높아졌다. 이로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 부극 활성 물질 입자의 형성 방법에 의존하지 않고 사이클 특성이 향상됨과 동시에, 그 부극 활성 물질 입자의 형성 방법으로서 CVD법, 스퍼터링법 및 전자 빔 증착법의 순서로 높은 효과가 얻어지는 것이 확인되었다.

- <197> (실시에 11-1)
- <198> 이하의 절차에 의해, 라미네이트 필름형 이차 전지 대신에 도 4 및 도 5에 나타난 각형 이차 전지를 제조한 것을 제외하고, 실시예 2-2와 같은 절차를 거쳤다.
- <199> 우선, 정극 (21) 및 부극 (22)를 제조한 후, 정극 집전체 (21A) 및 부극 집전체 (22A)에 각각 알루미늄제 정극 리드 (24) 및 니켈제 부극 리드 (25)를 용접하였다. 계속해서, 정극 (21), 세퍼레이터 (23) 및 부극 (22)를 이 순서대로 적층하고, 길이 방향에 있어서 권회시킨 후, 편평형으로 성형함으로써 전지 소자 (20)을 제조하였다. 계속해서, 알루미늄제 전지캔 (11)의 내부에 전지 소자 (20)을 수납한 후, 그 전지 소자 (20) 상에 절연판 (12)를 배치하였다. 계속해서, 정극 리드 (24) 및 부극 리드 (25)를 각각 정극 핀 (15) 및 전지캔 (11)에 용접한 후, 전지캔 (11)의 개방 단부에 전지 뚜껑 (13)을 레이저 용접하여 고정시켰다. 마지막으로, 주입 구멍 (19)를 통해 전지캔 (11)의 내부에 전해액을 주입하고, 그 주입 구멍 (19)를 밀봉 부재 (19A)로 막음으로써 각형 전지가 완성되었다.
- <200> (실시에 11-2)
- <201> 알루미늄제 전지캔 (11) 대신에 철제 전지캔 (11)을 이용한 것을 제외하고, 실시예 11-1과 같은 절차를 거쳤다.
- <202> 이들 실시예 11-1, 11-2의 이차 전지에 대하여 사이클 특성을 조사한 결과, 표 11에 나타난 결과가 얻어졌다. 또한, 표 11에는, 실시예 2-2의 결과도 더불어 나타낸다.

표 11

부극 활성 물질 입자: 규소(전자 빔 증착법)

원박의 두께=18 μm , 침점 평균 조도 $R_z=3.5 \mu\text{m}$,

부극 활성 물질 입자 중의 산소 함유량= 3 원자수%

	부극 활성 물질층	부극 집전체		전지 구조	방전 용량 유지율 (%)
	부극 활성 물질 입자의 층수 (층)	강도비 $I(200)/I(111)$	결정자의 단면적 (μm^2)		
실시예 2-2	6	0.8	50	라미네이트 필름형	86
실시예 11-1				각형(알루미늄)	89
실시예 11-2				각형(철)	92

- <203>
- <204> 표 11에 나타난 바와 같이, 전지 구조가 각형인 실시예 11-1, 11-2에서는, 라미네이트 필름형인 실시예 2-2보다 방전 용량 유지율이 높아졌다. 즉, 전지캔 (11)의 재질을 비교하면, 알루미늄보다 철에 있어서 방전 용량 유지율이 높아지는 경향을 나타내었다. 이로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 전지 구조에 의존하지 않고 사이클 특성이 향상됨과 동시에, 전지 구조가 각형인 경우에는 알루미늄제 전지캔 (11)보다 철제 전지캔 (11)에 있어서 높은 효과가 얻어지는 것이 확인되었다. 또한, 여기서는 구체적인 실시예를 들어 설명하지 않지만, 전지 구조를 비교한 경우에, 필름형 외장 부재를 포함하는 라미네이트 필름형보다 금속제 외장 부재를 포함하는 각형에 있어서 사이클 특성이 향상되었기 때문에, 금속제 외장 부재를 포함하는 원통형에서도 각형과 동일한 결과가 얻어지는 것은 분명하다.
- <205> (실시에 12-1)
- <206> 용매로서 EC 대신에 불소화 탄산에스테르(탄산모노플루오로에틸렌)인 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온(FEC)를 이용한 것을 제외하고, 실시예 2-2와 같은 절차를 거쳤다.
- <207> (실시에 12-2)
- <208> 용매로서 불소화 탄산에스테르(탄산디플루오로에틸렌)인 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온(DFEC)를 첨가하여 혼합 용매의 조성을 중량비로 EC:DFEC:DEC=25:5:70으로 한 것을 제외하고, 실시예 2-2와 같은 절차를 거쳤다.
- <209> (실시에 12-3, 12-4)
- <210> 전해액에 용매로서 불포화 결합을 갖는 환상 탄산에스테르인 탄산비닐렌(VC: 실시예 12-3) 또는 탄산비닐에틸렌(VEC: 실시예 12-4)을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 12-1과 같은 절차를 거쳤다. 이 때, 전해액 중에서의 VC, VEC의 함유량을 10 중량%로 하였다.

- <211> (실시예 12-5)
- <212> 전해액에 용매로서 술톤인 1,3-프로펜술통(PRS)을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 12-1과 같은 절차를 거쳤다. 이 때, 전해액 중에서의 PRS의 농도를 1 중량%로 하였다.
- <213> (실시예 12-6)
- <214> 전해액에 전해질염으로서 붕소 및 불소를 갖는 화합물인 사불화붕산리튬(LiBF₄)을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 12-1과 같은 절차를 거쳤다. 이 때, 전해액 중에서의 LiBF₄의 농도를 0.1 몰/kg로 하였다.
- <215> 이들 실시예 12-1 내지 12-6의 이차 전지에 대하여 사이클 특성을 조사한 결과, 표 12에 나타난 결과가 얻어졌다. 또한, 표 12에는, 실시예 2-2의 결과도 더불어 나타낸다.
- <216> 이 때, 실시예 2-2, 12-5의 이차 전지에 대해서는, 사이클 특성뿐만 아니라 팽창 특성도 조사하였다. 이 팽창 특성을 조사할 때는, 이하의 절차에 따라서 이차 전지를 충전시킴으로써 팽창률을 구하였다. 우선, 전지 상태를 안정화시키기 위해서 23 ℃의 분위기 중에서 1 사이클 충전시킴 후, 2 사이클째 충전 전의 두께를 측정하였다. 계속해서, 동일한 분위기 중에서 다시 충전한 후, 2 사이클째 충전 후의 두께를 측정하였다. 마지막으로, 팽창률(%)=[(충전 후의 두께-충전 전의 두께)/충전 전의 두께]×100을 산출하였다. 이 때, 충전 조건은 사이클 특성을 조사한 경우와 동일하게 하였다.

표 12

부극 활성 물질 입자: 규소(전자 빔 증착법)

원박의 두께=18 μm, 심점 평균 조도 Rz=3.5 μm, 부극 활성 물질 입자 중의 산소 함유량= 3 원자수%

	부극 활성 물질층	부극 집전체		전해액				방전 용량 유지율 (%)	팽창률 (%)	
	부극 활성 물질 입자의 층수 (층)	강도비 I(200)/I(111)	결정자의 단면적 (μm^2)	용액 (중량%)						기타
				EC	FEC	DFEC	DEC			
실시예 2-2	6	0.8	50	50	—	—	50	—	86	3.01
실시예 12-1				—	50	—	50		90	—
실시예 12-2				25	—	5	70		91	—
실시예 12-3				—	50	—	50	VC	92	—
실시예 12-4								VEC	93	—
실시예 12-5								PRS	92	0.30
실시예 12-6								LiBF ₄	91	—

- <217>
- <218> 표 12에 나타난 바와 같이, 용매에 불소화 탄산에스테르(FEC, DFEC)를 첨가하거나, 또는 전해액에 용매로서 불포화 결합을 갖는 환상 탄산에스테르 등(VC, VEC, PRS, LiBF₄)을 첨가한 실시예 12-1 내지 12-6에서는, 이들을 첨가하지 않은 실시예 2-2보다 방전 용량 유지율이 높아졌다. 이 경우에는, 용매가 탄산모노플루오로에틸렌인 FEC를 포함하는 실시예 12-1보다 탄산디플루오로에틸렌인 DFEC를 포함하는 실시예 12-2에 있어서 방전 용량 유지율이 높아지는 경향을 나타내었다. 또한, VC 등을 포함하는 실시예 12-3 내지 12-6에서는, 그것을 포함하지 않은 실시예 12-1보다 방전 용량 유지율이 높아지는 경향을 나타내었다. 상세하게는, 용매가 VC 또는 VEC를 포함하는 실시예 12-3, 12-4에서는, PRS 또는 LiBF₄를 포함하는 실시예 12-5, 12-6보다 방전 용량 유지율이 높아지며, VC를 포함하는 실시예 12-3보다 VEC를 포함하는 실시예 12-4에 있어서 방전 용량 유지율이 높아졌다. 이로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 용매나 전해액의 조성에 의존하지 않고 사이클 특성이 향상됨과 동시에, 그 용매가 불소화 탄산에스테르, 불포화 결합을 갖는 환상 탄산에스테르, 술톤, 또는 붕소 및 불소를 갖는 전해질염을 함유하면 보다 높은 효과가 얻어지는 것이 확인되었다. 특히, 높은 효과를 얻기 위해서는, 불소화 탄산에스테르로서는 탄산모노플루오로에틸렌보다 탄산디플루오로에틸렌이 바람직하고, 불포화 결합을 갖는 환상 탄산에스테르로서는 탄산비닐렌보다 탄산비닐에틸렌이 바람직하다.
- <219> 또한, 용매가 PRS를 함유하는 실시예 12-5에서는, 그것을 함유하지 않은 실시예 2-2보다 팽창률이 대폭 저하되었다. 이로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 용매가 술톤을 함유함으로써 팽창 특성이 향상되는 것이 확인되었다.

- <220> (실시예 13-1)
- <221> 부극 활성 물질 입자를 형성한 후에 금속을 형성한 것을 제외하고, 실시예 2-2와 같은 절차를 거쳤다. 이 금속을 형성하는 경우에는, 부극 활성 물질 입자가 형성된 부극 집전체 (54A)의 양면에, 전해 도금법에 의해서 코발트를 퇴적시켜 금속을 형성함으로써, 부극 활성 물질 입자와 함께 금속을 포함하도록 부극 활성 물질층 (54B)를 형성하였다. 이 때, 도금액으로서 닛본 고준도 가가꾸 가부시끼가이샤 제조의 코발트 도금액을 이용하고, 전류 밀도를 2 A/dm^2 내지 5 A/dm^2 로 하며, 도금 속도를 10 nm/초 로 하였다. 또한, 부극 활성 물질 입자의 단위 면적당 몰수 M1과 금속의 단위 면적당 몰수 M2와의 비(몰비) $M2/M1$ 을 $1/15$ 로 하였다.
- <222> (실시예 13-2 내지 13-7)
- <223> 몰비 $M2/M1$ 을 $1/15$ 대신에, $1/10$ (실시예 13-2), $1/5$ (실시예 13-3), $1/2$ (실시예 13-4), $1/1$ (실시예 13-5), $2/1$ (실시예 13-6) 또는 $3/1$ (실시예 13-7)로 한 것을 제외하고, 실시예 13-1과 같은 절차를 거쳤다.
- <224> (실시예 13-8 내지 13-11)
- <225> 도금액으로서 코발트 도금액 대신에, 철 도금액(실시예 13-8), 니켈 도금액(실시예 13-9), 아연 도금액(실시예 13-10) 또는 구리 도금액(실시예 13-11)을 이용한 것을 제외하고, 실시예 13-4와 같은 절차를 거쳤다. 이 때, 전류 밀도로서, 철 도금액을 이용하는 경우에는 2 A/dm^2 내지 5 A/dm^2 로 하고, 니켈 도금액을 이용하는 경우에는 2 A/dm^2 내지 10 A/dm^2 로 하며, 아연 도금액을 이용하는 경우에는 1 A/dm^2 내지 3 A/dm^2 로 하고, 구리 도금액을 이용하는 경우에는 2 A/dm^2 내지 8 A/dm^2 로 하였다. 상기한 일련의 도금액은 모두 닛본 고준도 가가꾸 가부시끼가이샤 제품이다.
- <226> 이들 실시예 13-1 내지 13-11의 이차 전지에 대하여 사이클 특성을 조사한 결과, 표 13 및 도 22에 나타난 결과가 얻어졌다. 또한, 표 13에는, 실시예 2-2의 결과도 더불어 나타낸다.
- <227> 이 때, 실시예 13-1 내지 13-11의 이차 전지에 대해서는, 사이클 특성뿐만 아니라 금속량과 사이클 특성 사이의 상관관계를 조사하기 위해서, 부극 (54)의 표면에서 금속이 차지하는 원자수의 비율(금속의 점유 비율)도 조사하였다. 이 금속의 점유 비율을 조사할 때는, 부극 (54)의 표면을 EDX로 원소 분석함으로써 그 표면에서의 금속의 존재 비율을 측정하였다.

표 13

부극 활성 물질 입자: 규소(전자 빔 증착법)

원박의 두께=18 μm , 십점 평균 조도 $R_z=3.5 \mu\text{m}$,

부극 활성 물질 입자 중의 산소 함유량= 3 원자수%

	부극 활성 물질층				부극 집전체		방전 용량 유지율 (%)
	부극 활성 물질 입자의 층수 (층)	금속의 종류	몰비 M2/M1	금속의 점유 비율 (원자수%)	강도비 I(200)/I(111)	결정자의 단면적 (μm^2)	
실시예 2-2	6	—	—	—	0.8	50	86
실시예 13-1		Co	1/15	2			88
실시예 13-2			1/10	4.1			90
실시예 13-3			1/5	6.3			91
실시예 13-4			1/2	8.3			92
실시예 13-5			1/1	10.3			91
실시예 13-6			2/1	18			90
실시예 13-7			3/1	30			89
실시예 13-8		Fe	1/2	11.2			91
실시예 13-9		Ni		9.5			90
실시예 13-10		Zn		8.5			90
실시예 13-11		Cu		8.9			90

표 13 및 도 22에 나타난 바와 같이, 금속을 형성한 실시예 13-1 내지 13-11에서는, 몰비 M2/M1이 1/15 이상 3/1 이하임과 동시에 금속의 점유 비율이 2 원자수% 이상 30 원자수% 이하에 있어서, 금속을 형성하지 않은 실시예 2-2보다 방전 용량 유지율이 높아졌다. 이 경우에는, 금속의 종류가 다른 실시예 13-4, 13-8 내지 13-11을 비교하면, 방전 용량 유지율은 금속으로서 구리, 아연 및 니켈을 이용한 경우보다 철을 이용한 경우에 있어서 높아지고, 코발트를 이용한 경우에 있어서 더 높아졌다. 이로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 부극 활성 물질 입자를 형성한 후에 전극 반응 물질과 반응하지 않는 금속 원소를 갖는 금속을 형성함으로써, 사이클 특성이 향상되는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 금속으로서 코발트를 이용하면 보다 높은 효과가 얻어지는 것도 확인되었다.

여기서, 상기한 실시예 2-2, 13-1 내지 13-11을 대표하여 실시예 2-2, 13-4의 이차 전지에 있어서의 부극 (54)의 단면을 관찰한 결과, 이하의 도 23 내지 도 25에 나타난 결과가 얻어졌다.

도 23은 사이클 시험 전에서의 부극 (54)의 단면 구조를 나타내는 SEM 사진이고, (A) 및 (B)는 각각 실시예 2-2, 13-4의 관찰 결과를 나타낸다. 또한, 도 24는 사이클 시험 전에서의 실시예 13-4의 부극 (54)의 표면 구조를 나타내는 SEM 사진이다. 도 23에 나타난 바와 같이 실시예 2-2, 13-4 중 어느 것도 조면화된 부극 집전체 (54A)의 표면에 형성된 부극 활성 물질층 (54B)에서는, 그 표면 상에 부극 활성 물질 입자가 6층 구조가 되도록 성장된 모습이 관찰되었다. 그러나, 실시예 2-2에서는 도 23(A)에 나타난 바와 같이 부극 활성 물질 입자 사이 및 부극 활성 물질 입자 내에 간극이 생긴 것에 대하여, 실시예 13-4에서는 도 23(B)에 나타난 바와 같이 상기한 간극에 금속이 들어가 있고, 그 금속을 통해 부극 활성 물질 입자끼리 결합되어 있었다. 특히, 실시예 13-4에서는 부극 활성 물질 입자의 노출면 일부가 금속에 의해 피복되어 있었다. 상기한 간극에 금속이 들어가는 모습은 도 24에서도 분명하다. 도 24에서는, 24A로 나타난 콘트라스트가 짙은 부분이 부극 활성 물질 입자

이고, 24B로 나타난 콘트라스트가 희미한 부분이 금속이다. 이로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 금속에 의해서 부극 활성 물질층 (54B)의 결합성이 향상되는 것이 확인되었다.

<232> 도 25는 도 23(B)에 나타난 실시예 13-4의 부극 (54)의 단면을 EDX로 원소 분포 분석(소위 원소 분포의 맵핑)한 결과이다. 도 25에서는, (A) 중에 25A로 나타난 콘트라스트가 희미한 부분이 규소의 분포 범위를 나타내고, (B) 중에 25B로 나타난 콘트라스트가 희미한 부분이 코발트의 분포 범위를 나타낸다. 도 25에 나타난 바와 같이, 부극 활성 물질 입자인 규소가 존재하지 않은 범위(도 25(A) 내의 25A로 나타난 부분에 의해 둘러싸인 부분)는, 금속인 코발트가 존재하는 범위(도 25(B) 내의 25B로 나타난 부분)와 일치하였고, 그 범위는 인접하는 부극 활성 물질 입자 사이의 간극 및 부극 활성 물질 입자 내의 간극이었다. 특히, 실시예 13-4에서는, 부극 활성 물질 입자의 노출면 상에도 금속이 점재되어 있었다. 이로부터, 본 발명의 이차 전지에서는 부극 활성 물질 입자 사이의 간극 및 부극 활성 물질 입자 내의 간극에 금속이 들어감과 동시에, 부극 활성 물질 입자의 노출면 일부를 금속으로 피복하는 것이 확인되었다.

<233> 이상, 실시 형태 및 실시예를 들어 본 발명을 설명하였지만, 본 발명은 상기한 실시 형태 및 실시예에 있어서 설명한 양태로 한정되지 않고, 다양한 변형이 가능하다. 예를 들면, 본 발명의 집전체 또는 부극의 용도는 반드시 전지로 한정되지 않고, 전지 이외의 다른 전기 화학 디바이스일 수도 있다. 이 외의 용도로서는, 예를 들면 캐패시터 등을 들 수 있다.

<234> 또한, 상기한 실시 형태 및 실시예에서는, 전지의 종류로서, 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 기초하여 표시되는 리튬 이온 이차 전지에 대하여 설명하였지만, 반드시 이것으로 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 전지는, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료의 충전 용량을 정극의 충전 용량보다 작게 함으로써, 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 기초하는 용량과 리튬의 석출 및 용해에 기초하는 용량을 포함하며, 이들 용량의 합에 의해 표시되는 이차 전지에 대해서도 동일하게 적용 가능하다.

<235> 또한, 상기한 실시 형태 및 실시예에서는, 전지 구조가 각형, 원통형 및 라미네이트 필름형인 경우, 및 전지 소자가 권회 구조를 갖는 경우를 예로 들어 설명하였지만, 본 발명의 전지는 코인형 또는 버튼형 등의 다른 전지 구조를 갖는 경우나, 전지 소자가 적층 구조 등의 다른 구조를 갖는 경우에 대해서도 동일하게 적용 가능하다. 또한, 본 발명의 전지는 이차 전지로 한정되지 않고, 일차 전지 등의 다른 종류의 전지에 대해서도 동일하게 적용 가능하다.

<236> 또한, 상기한 실시 형태 및 실시예에서는, 전극 반응 물질로서 리튬을 이용하는 경우에 대하여 설명하였지만, 나트륨(Na) 또는 칼륨(K) 등의 다른 1A족 원소나, 마그네슘(Mg) 또는 칼슘(Ca) 등의 2A족 원소나, 알루미늄 등의 다른 경금속을 이용할 수도 있다. 이들 경우에 있어서도, 부극 활성 물질로서 상기한 실시 형태에서 설명한 부극 재료를 이용하는 것이 가능하다.

<237> 또한, 상기한 실시 형태 및 실시예에서는, 본 발명의 집전체에 있어서의 강도비 I(200)/I(111)에 대하여, 실시예의 결과로부터 도출된 수치 범위를 적정 범위로서 설명하였지만, 그 설명은, 강도비가 상기한 범위밖이 될 가능성을 완전히 부정하는 것은 아니다. 즉, 상기한 적정 범위는 어디까지나 본 발명의 효과를 얻는 데에 있어서 특히 바람직한 범위이고, 본 발명의 효과가 얻어지는 것이면 강도비가 상기한 범위에서 다소 벗어날 수도 있다. 이것은 상기한 강도비로 한정되지 않고, 구리 결정자의 단면적이나 집전체의 십점 평균 조도 Rz, 신장률 및 영률이나, 원박의 두께 등에 대해서도 동일하다.

도면의 간단한 설명

<238> 도 1은 본 발명의 한 실시 형태에 따른 집전체를 이용한 부극의 구성을 나타내는 단면도이다.

<239> 도 2는 도 1에 나타난 부극 집전체의 일부를 확대하여 모식적으로 나타내는 단면도이다.

<240> 도 3은 도 1에 나타난 부극의 단면 구조를 나타내는 SEM 사진 및 그의 모식도이다.

<241> 도 4는 본 발명의 한 실시 형태에 따른 부극을 구비한 제1 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.

<242> 도 5는 도 4에 나타난 제1 전지의 V-V선에 따른 단면도이다.

<243> 도 6은 본 발명의 한 실시 형태에 따른 부극을 구비한 제2 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.

<244> 도 7은 도 6에 나타난 권회 전극체의 일부를 확대하여 나타내는 단면도이다.

<245> 도 8은 본 발명의 한 실시 형태에 따른 부극을 구비한 제3 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.

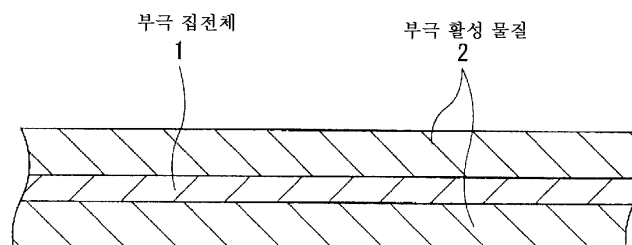
- <246> 도 9는 도 8에 나타난 권회 전극체의 IX-IX선에 따른 단면도이다.
- <247> 도 10은 강도비와 방전 용량 유지율 사이의 상관을 나타내는 도면이다.
- <248> 도 11은 부극(실시예 1-2, 1-4)의 XRD 분석 결과이다.
- <249> 도 12는 강도비와 방전 용량 유지율 사이의 다른 상관을 나타내는 도면이다.
- <250> 도 13은 강도비와 방전 용량 유지율 사이의 또다른 상관을 나타내는 도면이다.
- <251> 도 14는 결정자의 단면적과 방전 용량 유지율 사이의 상관을 나타내는 도면이다.
- <252> 도 15는 부극 집전체(실시예 2-2, 4-1)의 단면 구조를 나타내는 SEM 사진이다.
- <253> 도 16은 십점 평균 조도와 방전 용량 유지율 사이의 상관을 나타내는 도면이다.
- <254> 도 17은 원박의 두께와 방전 용량 유지율 사이의 상관을 나타내는 도면이다.
- <255> 도 18은 부극 집전체의 신장률과 방전 용량 유지율 사이의 상관을 나타내는 도면이다.
- <256> 도 19는 부극 집전체의 영률과 방전 용량 유지율 사이의 상관을 나타내는 도면이다.
- <257> 도 20은 산소 함유량과 방전 용량 유지율 사이의 상관을 나타내는 도면이다.
- <258> 도 21은 제2 산소 함유 영역의 수와 방전 용량 유지율 사이의 상관을 나타내는 도면이다.
- <259> 도 22는 금속의 점유 비율과 방전 용량 유지율 사이의 상관을 나타내는 도면이다.
- <260> 도 23은 부극(실시예 2-2, 13-4)의 단면 구조를 나타내는 SEM 사진이다.
- <261> 도 24는 부극(실시예 13-4)의 표면 구조를 나타내는 SEM 사진이다.
- <262> 도 25는 부극(실시예 13-4)의 단면의 EDX 원소 분포 분석 결과이다.

<263> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

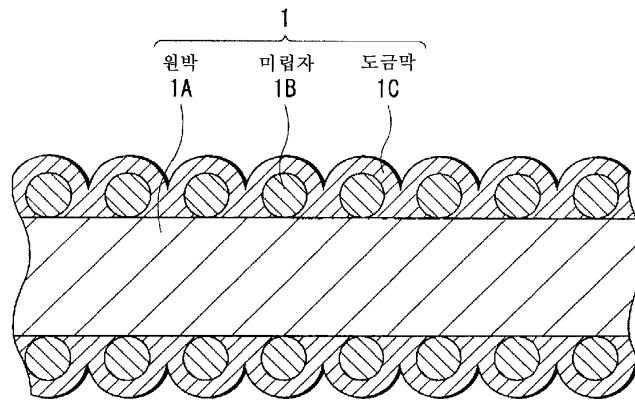
- <264> 1, 22A, 42A, 54A... 부극 집전체, 1A... 원박, 1B... 미립자, 1C... 도금막, 2, 22B, 42B, 54B... 부극 활성 물질층, 11, 31... 전지캔, 12, 32, 33... 절연판, 13, 34... 전지 뚜껑, 14... 단자판, 15... 정극 핀, 16... 절연 케이스, 17, 37... 가스켓, 18... 열개 밸브, 19... 주입 구멍, 19A... 밀봉 부재, 20... 전지 소자, 21, 41, 53... 정극, 21A, 41A, 53A... 정극 집전체, 21B, 41B, 53B... 정극 활성 물질층, 22, 42, 54... 부극, 23, 43, 55... 세퍼레이터, 24, 45, 51... 정극 리드, 25, 46, 52... 부극 리드, 35... 안전 밸브 기구, 35A... 디스크 판, 36... 열감 저항 소자, 40, 50... 권회 전극체, 44... 센터핀, 56... 전해질, 57... 보호 테이프, 61... 밀착 필름, 60... 외장 부재, 201... 부극 활성 물질 입자, 202(202A 내지 202C)... 금속.

도면

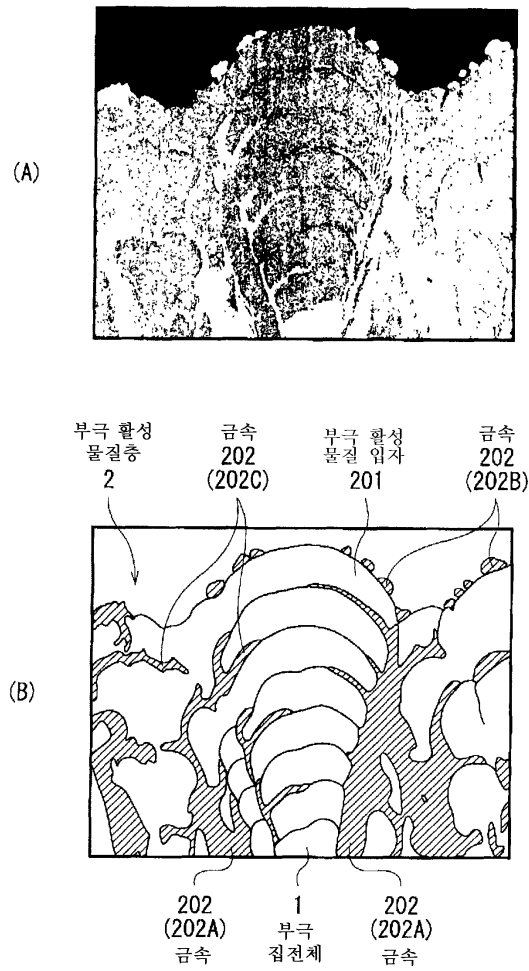
도면1



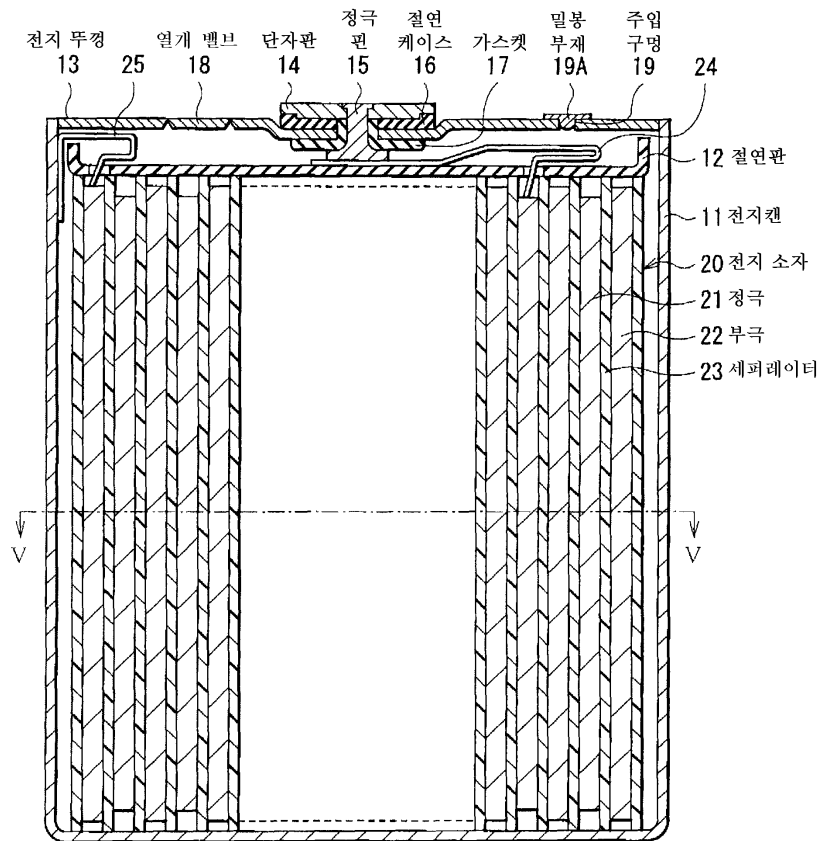
도면2



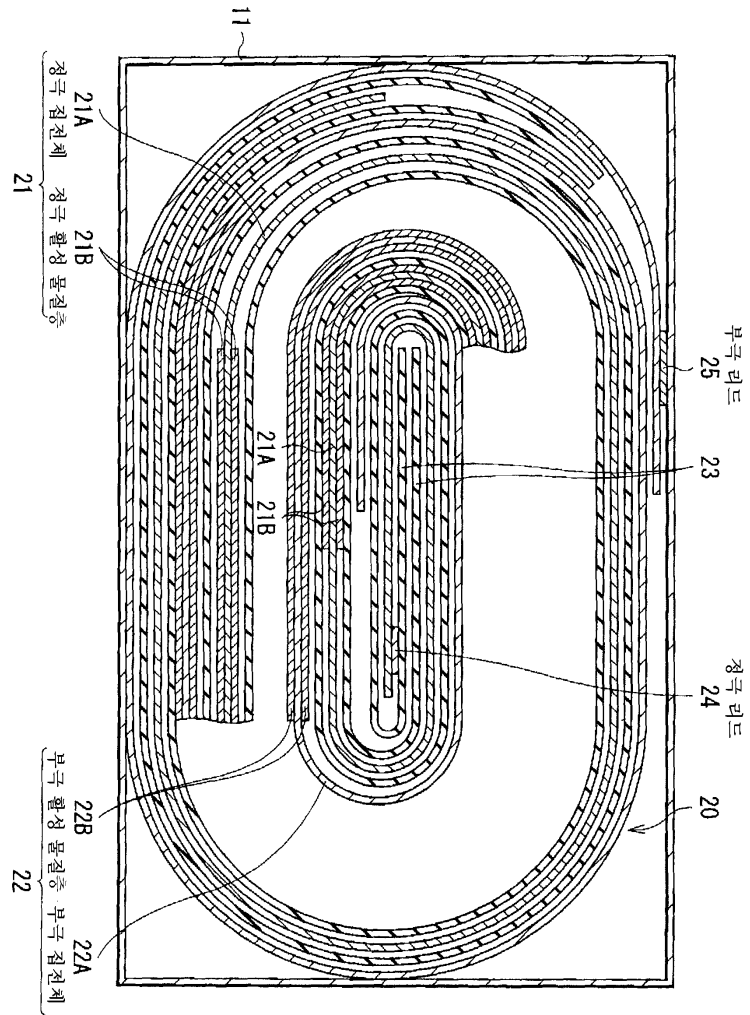
도면3



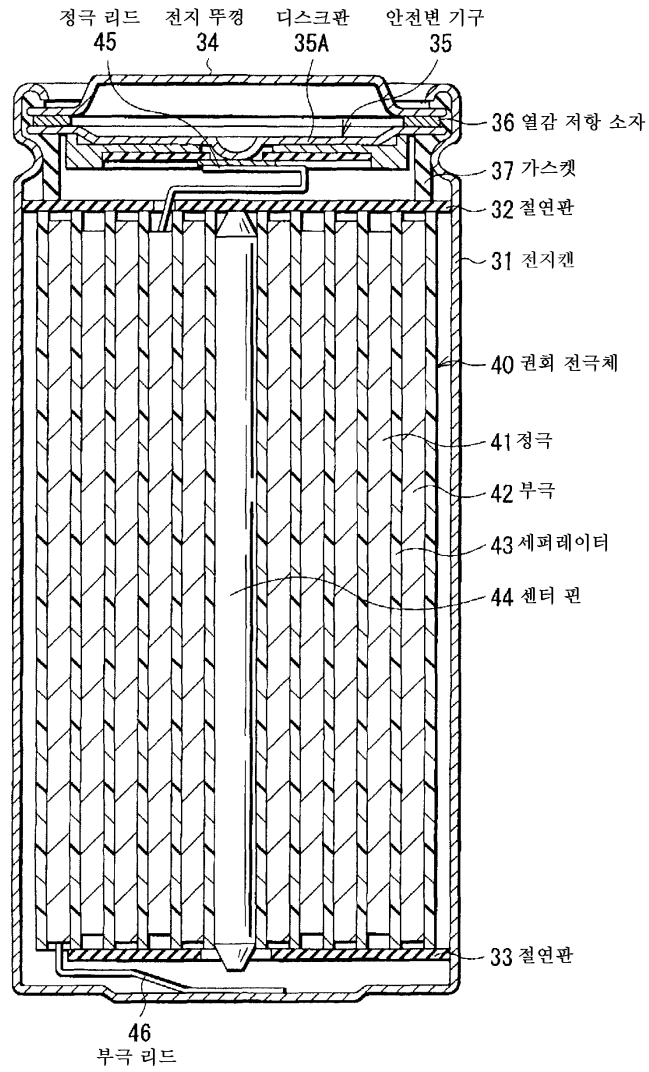
도면4



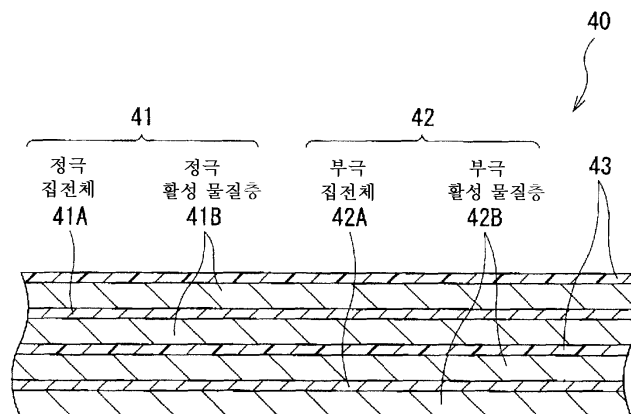
도면5



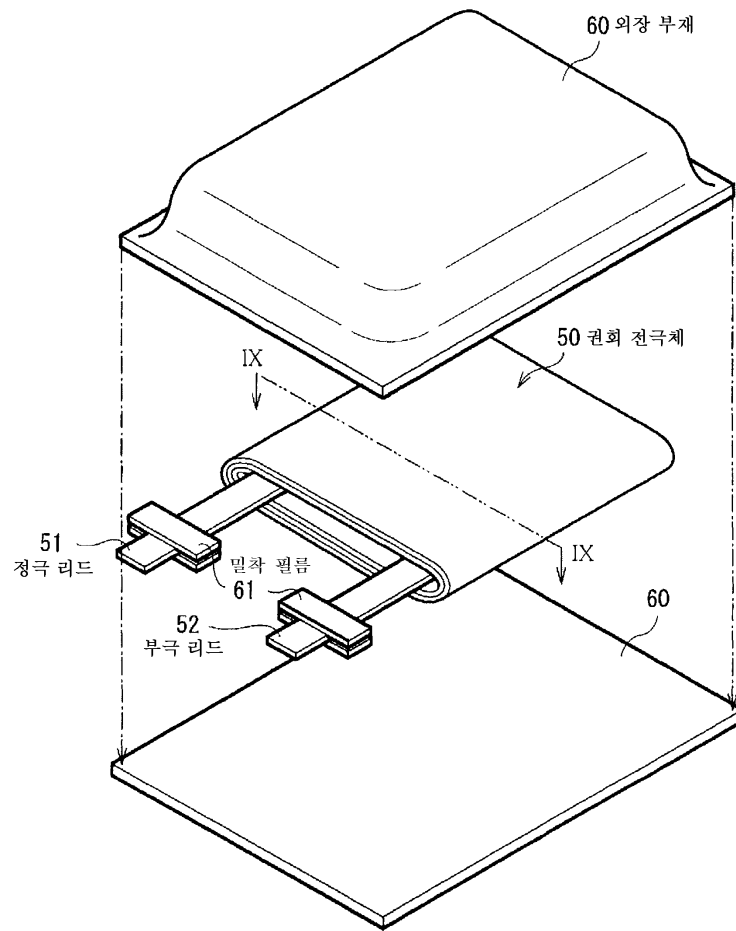
도면6



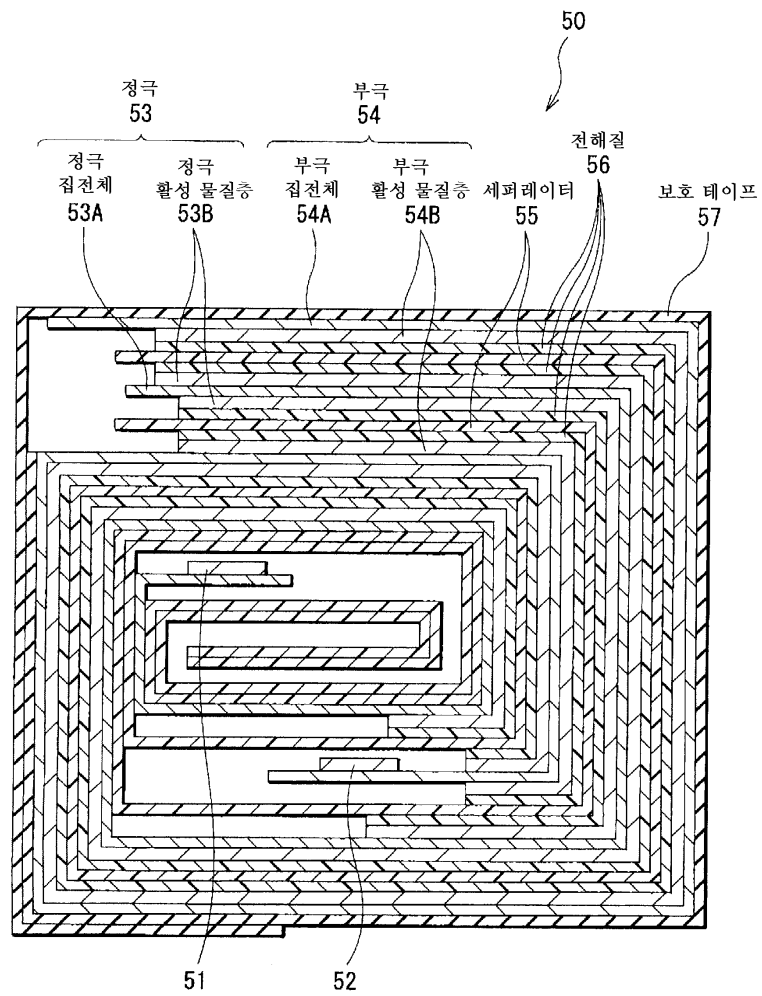
도면7



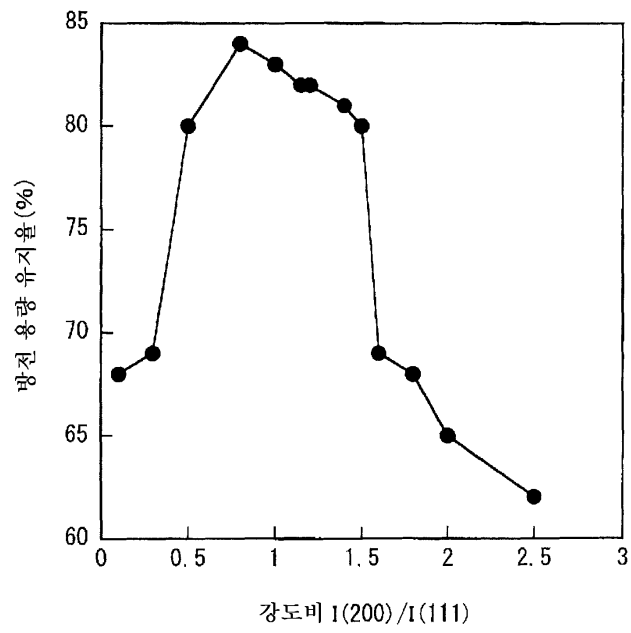
도면8



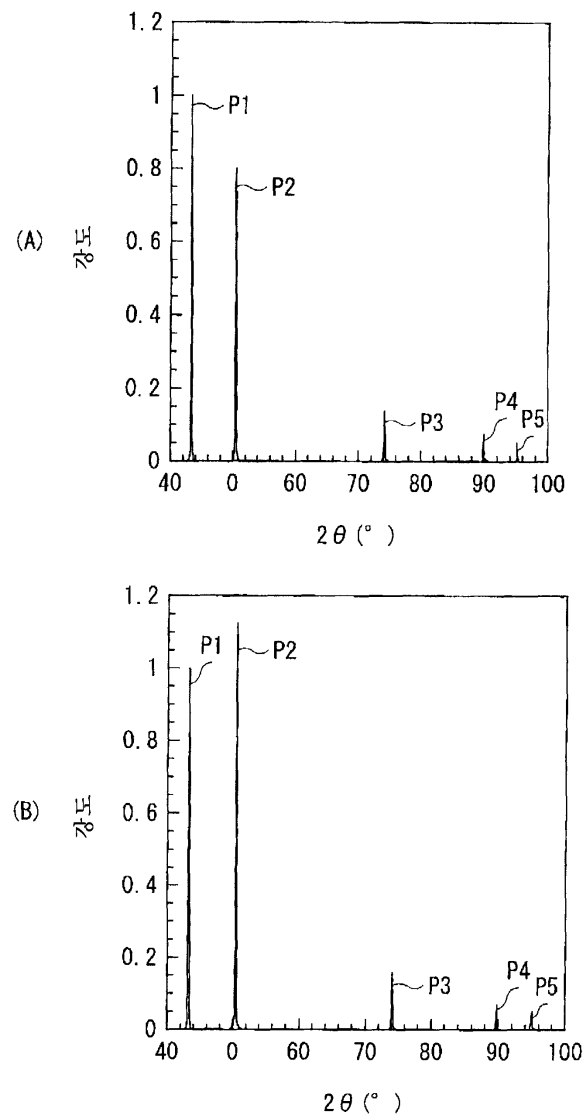
도면9



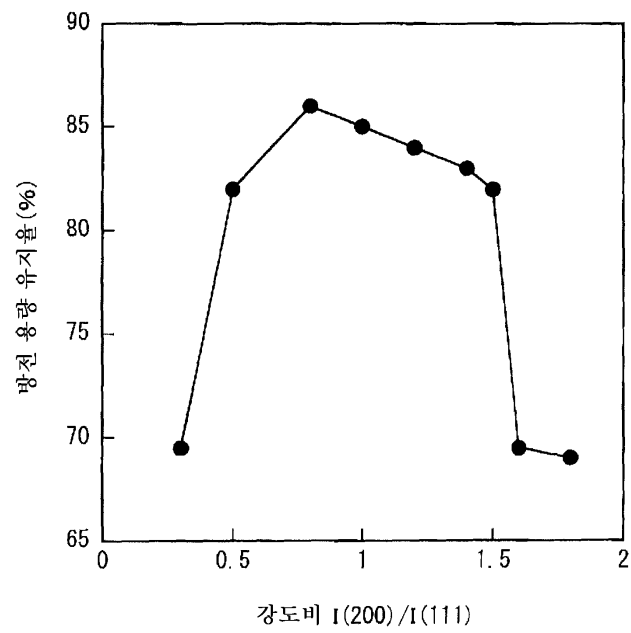
도면10



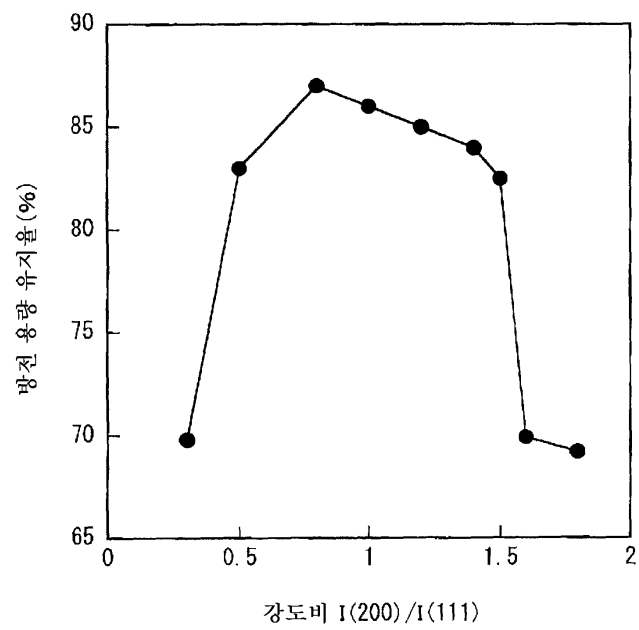
도면11



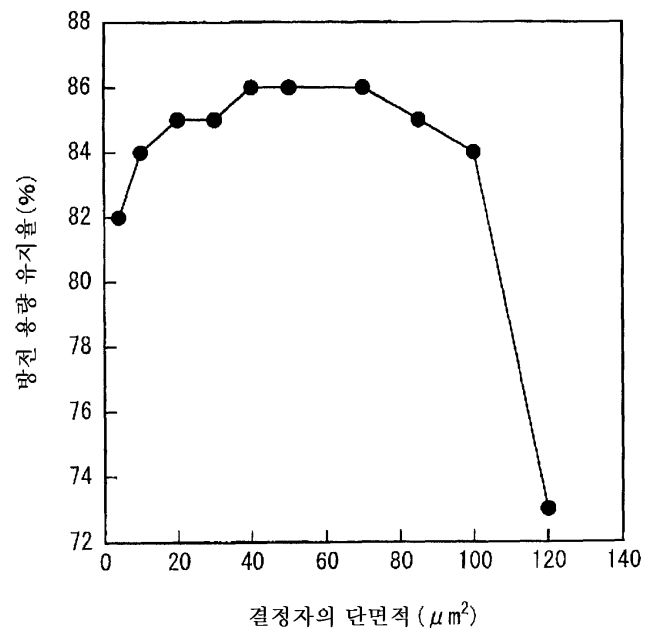
도면12



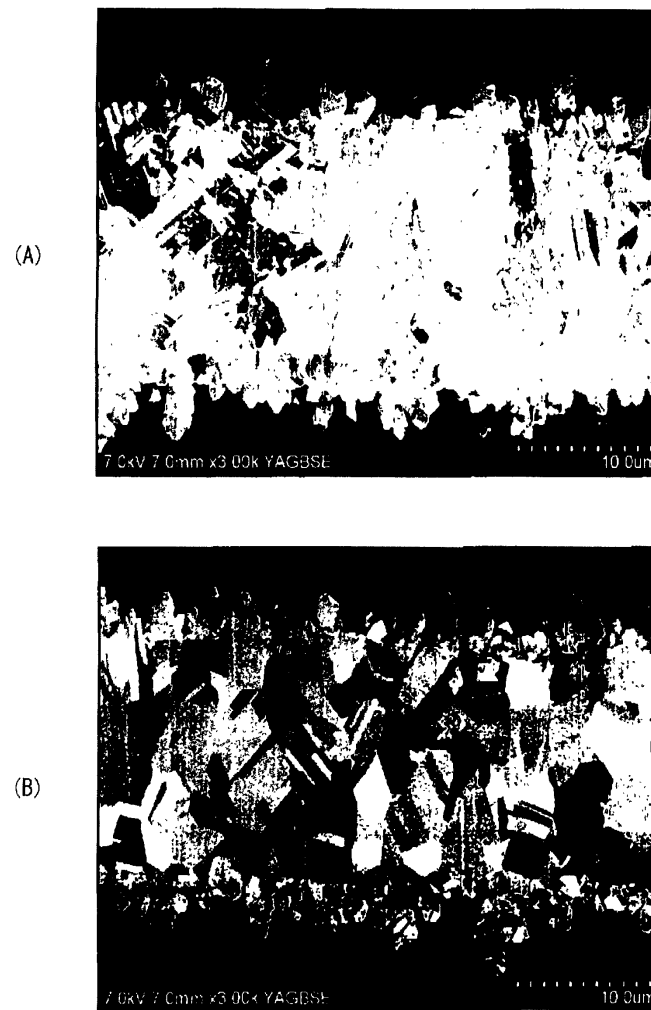
도면13



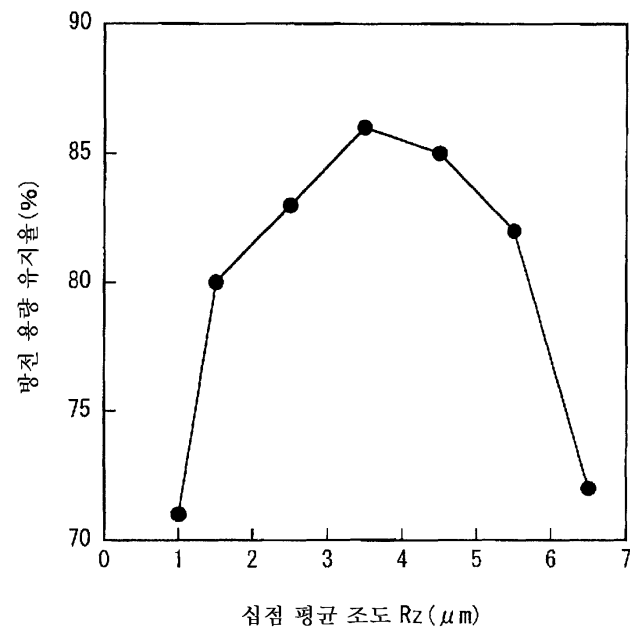
도면14



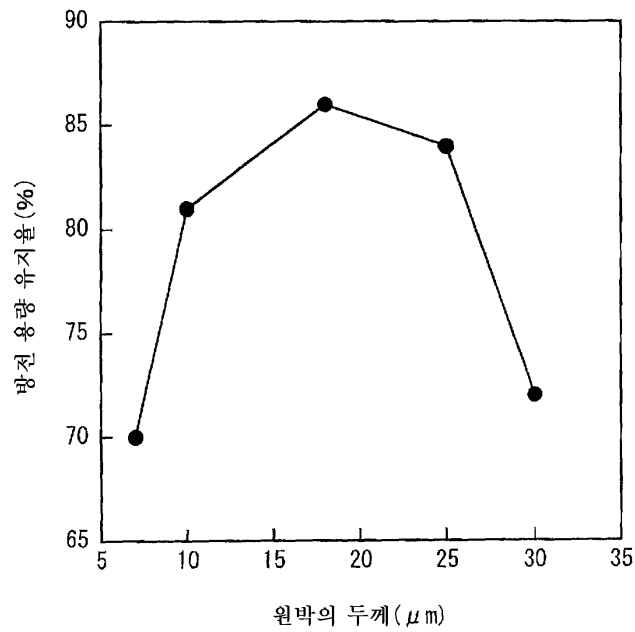
도면15



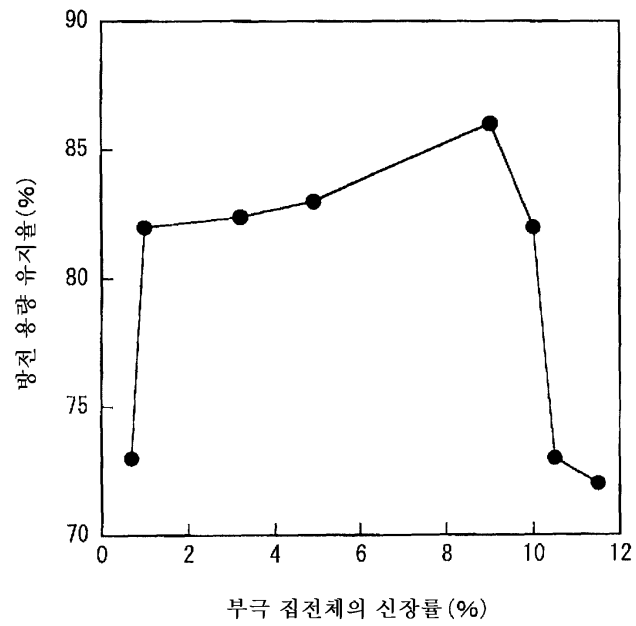
도면16



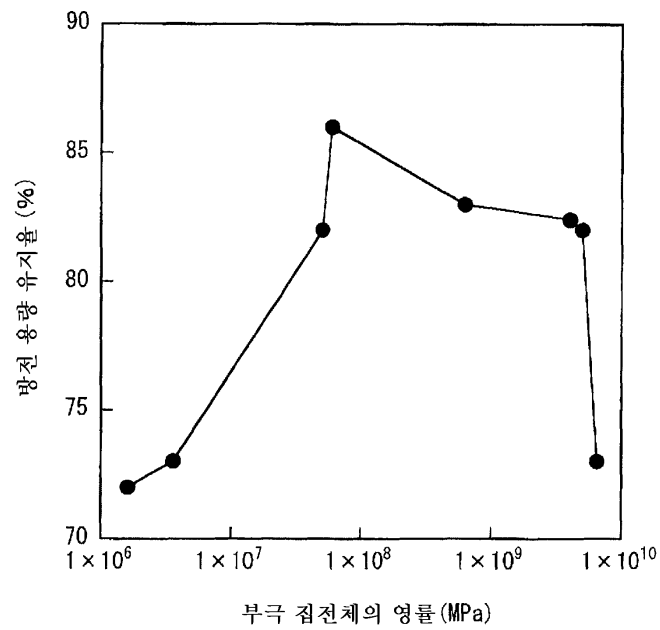
도면17



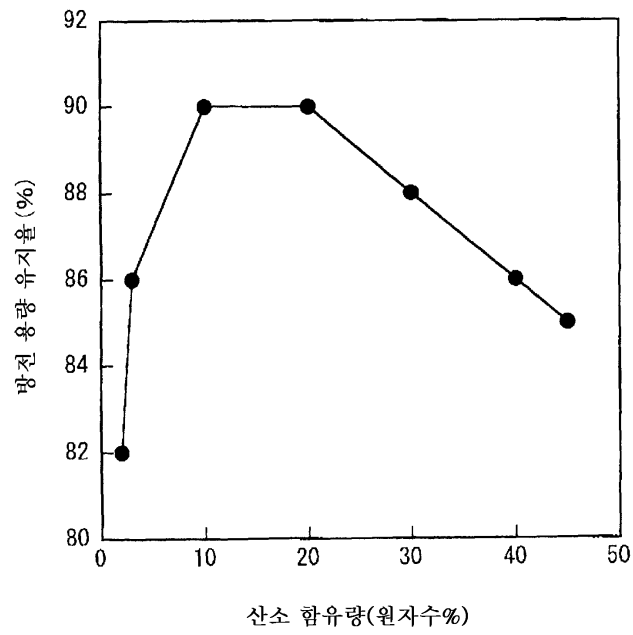
도면18



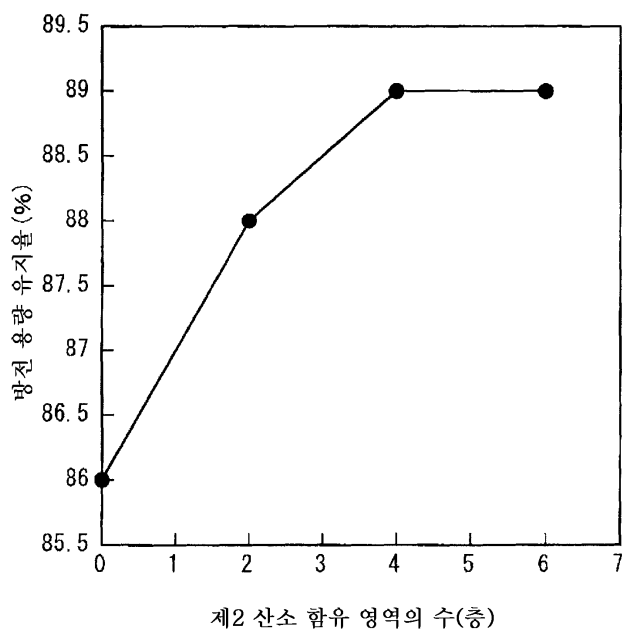
도면19



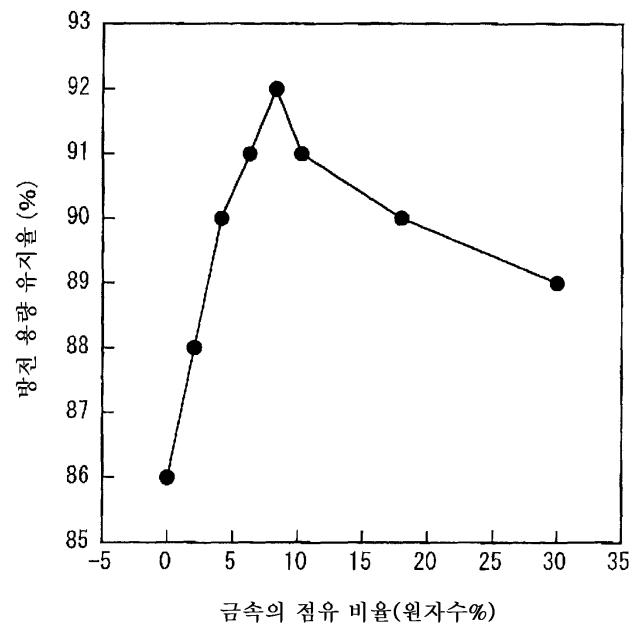
도면20



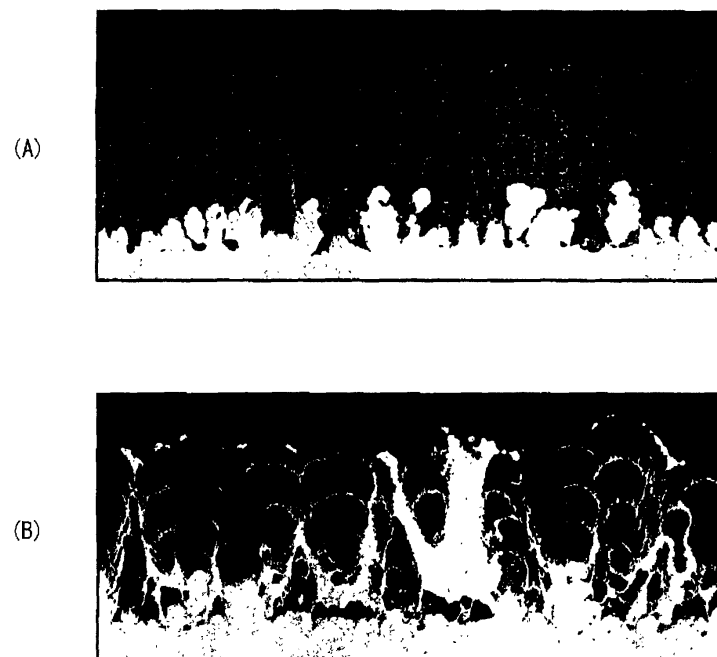
도면21



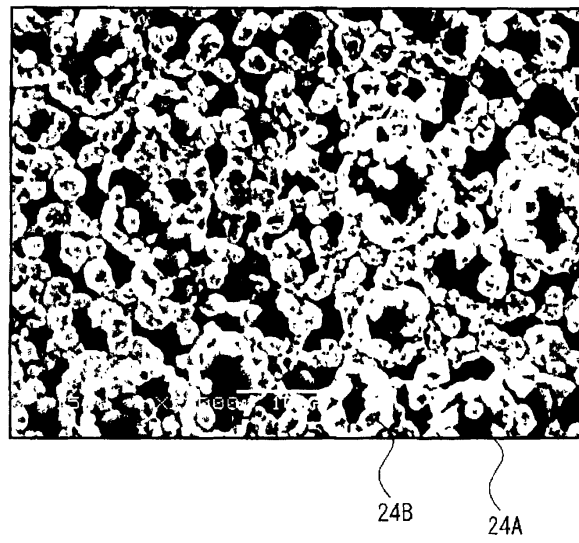
도면22



도면23



도면24



도면25

