



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월29일

(11) 등록번호 10-1486944

(24) 등록일자 2015년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0063561

(22) 출원일자 2008년07월01일

심사청구일자 2013년06월21일

(65) 공개번호 10-2009-0004656

(43) 공개일자 2009년01월12일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-00178365 2007년07월06일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR100497251 B1*

US20080003503 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

소니 가부시끼가이샤

일본국 도쿄도 미나토구 코난 1-7-1

(72) 발명자

와키타 신야

일본, 도쿄, 미나토-구, 코난 1-7-1

오카에 이자야

일본, 도쿄, 미나토-구, 코난 1-7-1

(74) 대리인

문경진, 김학수

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김은진

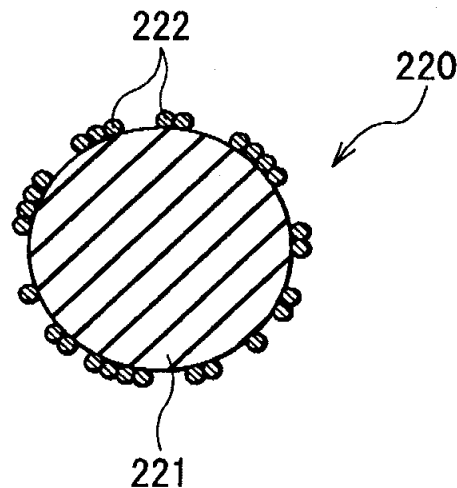
(54) 발명의 명칭 부극 재료, 부극 및 전지와 그들의 제조 방법

(57) 요약

입출력 특성을 확보하면서 사이클 특성을 향상시키는 것이 가능한 전지를 제공한다.

전지는 정극, 부극 및 전해액을 구비한다. 부극은 부극 집전체 위에 부극 활물질층을 가진다. 부극 활물질층은 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활물질의 표면에 복수의 피복 입자를 가지는 부극 재료를 포함한다. 복수의 피복 입자는 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염 중의 적어도 1종(하나)을 포함하고 있다.

대표도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

정극 및 부극과 함께 전해액을 구비하고,

상기 부극은, 부극 집전체 위에 부극 활물질층을 가지고,

상기 부극 활물질층은, 전극 반응물질을 흡장(intercalating) 및 방출(deintercalating)하는 것이 가능한 부극 활물질의 표면에 복수의 피복 입자를 가지는 부극 재료를 포함하고,

상기 부극 활물질은, 탄소 재료를 포함하고,

상기 부극 활물질층의 두께는, 60 μm 이상 120 μm 이하이며,

상기 복수의 피복 입자는, 상기 부극 활물질의 표면의 적어도 일부를 막모양으로 덮고 있음과 동시에, 알칼리 금속염, 알칼리 토류 금속염 및 마그네슘염 중의 적어도 1종을 포함하는, 2차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속염, 알칼리 토류 금속염 및 마그네슘염 중의 적어도 1종은, 염화물염, 탄산염 및 황산염 중의 적어도 1종인, 2차 전지.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 알칼리 금속염은, 염화 리튬(LiCl), 염화 나트륨(NaCl), 염화 칼륨(KCl), 탄산 리튬(Li₂CO₃), 탄산 나트륨(Na₂CO₃) 및 탄산 칼륨(K₂CO₃) 중의 적어도 1종이며,

상기 알칼리 토류 금속염은, 탄산 칼슘(CaCO₃)이며,

상기 마그네슘염은, 탄산 마그네슘(MgCO₃)인, 2차 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 부극 활물질에 대한 상기 복수의 피복 입자의 비율은, 0.1중량% 이상 10중량% 이하인, 2차 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 부극 재료는, 상기 복수의 피복 입자를 덮음과 동시에 상기 부극과 상기 전해액 사이에 전극 반응물질 이온의 전도성은 있지만 전자의 전도성은 없는 안정 계면을 형성하는 피막을 가지는, 2차 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소 재료는, 천연 흑연인, 2차 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 부극 활물질층의 체적 밀도는, 1.70g/cm³ 이상 1.95g/cm³ 이하인, 2차 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

리튬 이온 2차 전지인, 2차 전지.

청구항 9

부극 집전체 위에 부극 활물질층을 가지고,

상기 부극 활물질층은, 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활물질의 표면에 복수의 피복 입자를 가지는 부극 재료를 포함하고,

상기 부극 활물질은, 탄소 재료를 포함하고,

상기 부극 활물질층의 두께는, $60\mu\text{m}$ 이상 $120\mu\text{m}$ 이하이며,

상기 복수의 피복 입자는, 상기 부극 활물질의 표면의 적어도 일부를 막모양으로 덮고 있음과 동시에, 알칼리 금속염, 알칼리 토류 금속염 및 마그네슘염 중의 적어도 1종을 포함하는, 2차 전지용 부극.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 알칼리 금속염, 알칼리 토류 금속염 및 마그네슘염 중의 적어도 1종은, 염화물염, 탄산염 및 황산염 중의 적어도 1종인, 2차 전지용 부극.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 알칼리 금속염은, 염화 리튬, 염화 나트륨, 염화 칼륨, 탄산 리튬, 탄산 나트륨 및 탄산 칼륨 중의 적어도 1종이며,

상기 알칼리 토류 금속염은, 탄산 칼슘이며,

상기 마그네슘염은, 탄산 마그네슘인, 2차 전지용 부극.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 부극 활물질층의 체적 밀도는, $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 이상 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ 이하인, 2차 전지용 부극.

청구항 13

제9항에 있어서,

리튬 이온 2차 전지에 이용되는, 2차 전지용 부극.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 그 전체 내용이 본원 명세서에 참고용으로 병합되어 있는, 2007년 7월 6일자로 일본 특허청에 출원된 일본특허출원 제2007-178365호에 관련된 주제를 포함한다.

[0002] 본 발명은, 부극 활물질을 가지는 부극 재료, 그것을 이용한 부극 및 전지와 그들의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 요즘, 카메라 일체형 VTR(videotape recorder), 휴대 전화 또는 노트북형 퍼스널 컴퓨터 등의 포터블 전자 기기가 널리 보급되어 있으며, 그의 소형화, 경량화 및 긴 수명화가 강하게 요구되고 있다. 이에 따라서, 포터블 전자 기기의 전원으로서 전지, 특히 경량이며 높은 에너지 밀도를 제공할 수 있는 2차 전지의 개발이 진행되고 있다. 그 중에서도, 충방전 반응에 리튬의 흡장(intercalation) 및 방출(deintercalation)을 이용하는 2차 전지(이른바, 리튬 이온 2차 전지)는, 납 전지나 니켈 카드뮴 전지에 비해서 보다 큰 에너지 밀도가 얻어지기 때문에, 크게 기대되고 있다.

[0004] 리튬 이온 2차 전지는, 정극과 부극과 전해액을 구비하고 있다. 그 부극은, 부극 집전체 위에 부극 활물질층을 가지고 있다. 이 부극 활물질층중의 부극 활물질로서는, 흑연 등의 탄소 재료가 널리 이용되고 있다

[0005] 부극 활물질로서 탄소 재료를 이용하는 경우에는, 전지 용량이 이미 이론 용량 가까이 수준까지 도달하고 있기 때문에, 더 높은 전지 용량의 향상이 과제이다. 이 과제를 해결하기 위해서, 이하의 기술이 제안되어 있다(예를 들면, 일본공개특허공보 제09-204936호 참조). 이 기술에서는, 부극 활물질층의 두께를 두껍게 함으로써, 전지내에서의 부극 활물질층의 점유 비율을 부극 집전체나 세퍼레이터의 점유 비율에 대해서 상대적으로 크게 하고 있다. 이 고용량화를 도모(실현)하기 위해서 부극 활물질층의 두께를 의도적으로 두껍게 하는 기술을, 본 명세서에서는 "부극 활물질층의 후막화(厚塗; thickening)"라고 부르기로 한다.

[0006] 부극 활물질층의 후막화 기술은, 전지 용량을 향상시키는데 있어서 유용하다. 반면에, 그 기술은 새로운 문제(과제)도 야기시킨다. 구체적으로는, 일정한 전지 용적하에서 부극 활물질층의 두께를 이전과 같은(동일한) 재질 및 밀도인 채로 유지하면서 두껍게 설계하려고 하면, 전지내에서의 부극 집전체의 점유 비율이 작아지며, 그 부극 집전체의 단위면적당 형성되는 부극 활물질 질량이 증가한다. 이 때문에, 동일 전기 용량을 충방전한 경우에는, 상대적으로 부극의 전류 밀도가 증가한다. 따라서, 부극에서는, 리튬 이온의 흡장 및 방출이 충분하지 않게 된다. 경우에 따라서는, 리튬이 석출되고, 덴드라이트로 되어 실활(失活)해 버린다. 그 결과, 충방전시에 있어서의 리튬 이온의 입출력 특성이 저하해 버린다. 또, 충방전을 반복하면, 방전 용량이 대폭 저하하기 때문에, 사이클 특성도 저하해 버린다.

[0007] 이 문제는, 부극 활물질층을 후막화한 경우 뿐만 아니라, 또 고전지 용량을 얻기 위해서 부극 활물질층의 체적

밀도를 높게 한 경우에서도 마찬가지로 생긴다. 부극 활물질층의 체적 밀도가 커지면, 리튬 이온이 움직이는 틈새(갭)가 적어지기 때문에, 충전시에 있어서의 리튬 이온의 이동(이행) 속도가 느려지기 때문이다. 이 고용량화를 도모하기 위해서 부극 활물질층의 체적 밀도를 의도적으로 높게 하는 기술을, 본 명세서에서는 "부극 활물질층의 고 체적 밀도화"라고 부르기로 한다.

[0008] 그런데, 최근에는, 포터블 전자기기의 고성능화 및 다기능화에 수반해서, 전지 용량에 관해서 보다 더 높은 향상이 요구되고 있다. 그 때문에, 탄소 재료 대신에 규소나 주석 등을 이용하는 것이 검토되고 있다(예를 들면, 미국특허 제4950566호 명세서 참조). 규소의 이론 용량(4199mAh/g) 및 주석의 이론 용량(994mAh/g)은 흑연의 이론 용량(372mAh/g)보다도 현저히 크기 때문에, 전지 용량의 대폭적인 향상을 기대할 수가 있다.

[0009] 부극 활물질로서 높은 이론 용량의 규소 등을 이용하면, 전지 용량이 향상된다. 그 반면, 리튬 이온을 흡장한 경우에, 부극 활물질이 고활성으로 된다. 그 때문에, 전해액이 분해되기 쉽게 된다. 이것에 의해, 충방전을 반복하면, 부극 활물질로서 탄소 재료를 이용해서, 부극 활물질층의 후막화나 부극 활물질층의 고 체적 밀도화를 행한 경우와 마찬가지로, 사이클 특성이 저하해 버린다.

[0010] 이와 같은 입출력 특성이나 사이클 특성을 개선하기 위해서, 이미 몇 가지 기술이 제안되어 있다. 구체적으로는, 부극 활물질로서 탄소 재료를 이용하는 경우에 대해서, 결정성 흑연 코어 위에, 알칼리 금속 원소나 알칼리 토류 금속 원소가 첨가된 탄소 셸(shell)을 설치하는 기술(예를 들면, 일본공개특허공보 제2000-164218호 참조)이나, 부극 활물질의 표면에, 히드록시드 등의 코팅 원소 함유 화합물 및 도전제를 포함하는 표면 처리층을 설치하는 기술(예를 들면, 일본공개특허공보 제2003-100296호 참조)이나, 부극 활물질의 표면에, 금속이나 금속 산화물로 이루어지는 박막을 설치하는 기술(예를 들면, 일본공개특허공보 제2003-249219호 참조)이 알려져 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0011] 그렇지만, 최근의 포터블 전자 기기에서는 고성능화 및 다기능화가 더욱더 진행되는 경향이 있다. 그 때문에, 2차 전지의 입출력 특성 및 사이클 특성에 관해서 한층 더 향상이 요망되고 있다. 특히, 부극 활물질로서 탄소 재료를 이용하는 경우에는, 부극 활물질층의 후막화나 고 체적 밀도화가 이루어진 경우에서도 입출력 특성 및 사이클 특성을 향상시키는 것이 중요하다. 또한, 부극 활물질로서 높은 이론 용량의 규소 등을 이용하는 경우에는, 입출력 특성을 유지하면서 사이클 특성을 향상시키는 것이 중요하다.

[0012] 상기와 같은 관점에서, 본 발명에서는, 입출력 특성을 확보하면서 사이클 특성을 향상시키는 것이 가능한 부극 재료, 부극 및 전지와, 그들의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0013] 본 발명의 실시형태에 따르면, 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활물질의 표면에 복수의 피복 입자를 가지고, 복수의 피복 입자가 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염 중의 적어도 1종을 포함하는 부극 재료가 제공된다. 또, 본 발명의 실시형태에 따르면, 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활물질의 표면에 복수의 피복 입자를 가지는 부극 재료의 제조 방법으로서, 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염 중의 적어도 1종을 용해한 후, 그것을 부극 활물질의 표면에 석출시켜서, 복수의 피복 입자를 형성하는 부극 재료의 제조 방법이 제공된다.

[0014] 본 발명의 실시형태에 따르면, 부극 집전체 위에 부극 활물질층을 구비하고, 부극 활물질층이 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활물질의 표면에 복수의 피복 입자를 가지는 부극 재료를 포함하고, 복수의 피복 입자가 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염 중의 적어도 1종을 포함하는 부극이 제공된다. 또, 본 발명의 실시형태에 따르면, 부극 집전체 위에 부극 활물질층을 가지고, 부극 활물질층이 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활물질의 표면에 복수의 피복 입자를 가지는 부극 재료를 포함하는 부극의 제조 방법이 제공된다. 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염 중의 적어도 1종을 용해한 후, 그것을 부극 활물질의 표면에 석출시켜서, 복수의 피복 입자를 형성한다.

[0015] 본 발명의 실시형태에 따르면, 정극과 부극과 전해액을 구비한 전지가 제공된다. 부극은 부극 집전체 위에 부극 활물질층을 가지고, 부극 활물질층은 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활물질의 표면에 복수의 피복 입자를 가지는 부극 재료를 포함하고, 복수의 피복 입자는 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염 중의 적어도 1종을 포함하는 것이다. 또, 본 발명의 실시형태에 따르면, 정극과 부극과 전해액을 구비하고, 부극이 부극 집전체 위에 부극 활물질층을 가지고, 부극 활물질층이 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활물질의 표면에 복수의 피복 입자를 가지는 부극 재료를 포함하는 전지의 제조 방법이 제공된다. 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염 중의 적어도 1종을 용해한 후, 그것을 부극 활물질의 표면에 석출시켜서, 복수의 피복 입자를 형성한다.

효 과

[0016] 본 발명의 실시형태에서의 부극 재료 및 그의 제조 방법에 따르면, 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활물질의 표면에 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염 중의 적어도 1종을 포함하는 복수의 피복 입자를 형성하고 있다. 그러므로, 부극 활물질에서 전극 반응물질의 흡장 및 방출이 일어나기 쉽게 됨과 동시에, 그 부극 활물질의 화학적 안정성이 향상된다. 이것에 의해, 부극 재료, 그 부극 재료의 제조 방법을 이용한 부극 또는 전지와, 그 부극 또는 전지의 제조 방법에 따르면, 전극 반응시에 전극 반응물질이 원활히 흡장 및 방출됨과 동시에, 전해액의 분해 반응이 억제된다. 그 때문에, 입출력 특성을 확보하면서 사이클 특성을 향상시킬 수가 있다.

[0017] 본 발명의 그밖의 목적, 특징 및 이점은, 이하의 설명으로부터 한층 더 명확하게 될 것이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서, 도면을 참조해서 상세하게 설명한다.

[0019] [제1 실시형태]

[0020] 도 1은, 본 발명의 제1 실시형태에 따른 부극 재료의 단면 구성을 모식적으로 도시하는 것이다. 이 부극 재료(10)는, 예를 들면 전지 등의 부극을 구비한 전기화학 디바이스에 이용되는 것이다. 이 부극 재료(10)는, 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활물질(1)과, 그 위(표면)에 설치된 복수의 피복 입자(2)를 가지고 있다.

[0021] 부극 활물질(1)은, 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 1종(하나) 이상의 재료를 포함하고 있으며, 예를 들면 탄소 재료를 포함하고 있다. 이 탄소 재료에서는, 전극 반응시(전극 반응물질의 흡장 및 방출시)에 있어서의 결정 구조의 변화가 매우 적어, 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다. 또한, 전극 반응물질의 종류(type)에 대해서는, 임의로(voluntarily) 선택가능하다. 1예를 들면, 부극 재료가 리튬 이온 2차 전지에 이용되는 경우에는, 전극 반응물질이 리튬이다.

[0022] 이 탄소 재료로서는, 예를 들면 흑연, 난흑연화성(難黑鉛化性; non-graphitizable) 탄소 또는 이흑연화성(易黑鉛化性; graphitizable) 탄소 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 열분해 탄소류, 코크스류, 유리질 탄소섬유, 유기 고분자 화합물 소성체(燒成體), 활성탄 또는 카본 블랙류 등을 들 수 있다. 상기한 것 중에서, 코크스류에는, 피치 코크스, 니들 코크스 또는 석유 코크스 등이 포함된다. 유기 고분자 화합물 소성체라 함은, 페놀 수지나 푸란 수지 등을 적당한 온도로 소성 및 탄소화해서 얻어지는 것이다. 이들 탄소 재료는, 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어 이용되어도 좋다. 또, 탄소 재료의 형상은, 섬유형상, 구형상(球狀), 입자형상(粒狀) 또는 비늘형상(鱗片狀)의 어느것이더라도 좋다.

[0023] 그 중에서도, 탄소 재료로서는 흑연이 바람직하며, 전기화학 당량이 커서, 보다 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다. 특히, 인조 흑연보다도 천연 흑연이 바람직하며, 더 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다.

[0024] 흑연으로서, X선 회절법에 의해서 측정되는 C축 방향의 격자 면간격(lattice spacing) d_{002} 가 0.340nm 이하인 것이 바람직하고, X선 회절법에 의해서 측정되는 C축 방향의 격자 면간격 d_{002} 가 0.335nm 이상 0.338nm 미만인 것이 보다 바람직하며, 보다 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다.

- [0025] 난흑연화성 탄소로서는, X선 회절법에 의해서 측정되는 C축 방향의 격자 면간격 d_{002} 가 0.37nm 이상, 진밀도(眞密度)가 1.70g/cm³ 미만임과 동시에, 공기중에서의 시차(示差) 열 분석(Differential Thermal Analysis: DTA)에 의거해서 700℃ 이상에서 발열 피크가 관찰되지 않는 것이 바람직하며, 보다 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다.
- [0026] 상기한 격자 면간격 d_{002} 에 대해서는, 예를 들면 X선 및 표준 물질로서 각각 CuK α 선 및 고순도 실리콘을 이용한 X선 회절법에 의해서 측정가능하다.
- [0027] 또한, 탄소 재료의 비표면적 등의 다른 조건은, 부극 재료의 사용 용도(목적)나 요구 성능 등에 따라서 임의로 설정가능하다.
- [0028] 복수의 피복 입자(2)는, 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염 중의 적어도 1종을 포함하고 있다. 부극 재료가 이 피복 입자(2)를 가지고 있으면, 부극 활물질(1)에서 전극 반응물질의 흡장 및 방출이 일어나기 쉽게 됨과 동시에, 그 부극 활물질(1)의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 전자(前者)의 작용에 의해, 부극의 부극 전류 밀도가 증가한 경우에서도 전극 반응이 일어나기 쉽게 된다. 후자의 작용에 의해, 전극 반응시에 부극 활물질(1)이 고활성으로 된 경우에서도, 다른 물질과 반응하기 어렵게 된다. 이 다른 물질이라 함은, 예를 들면 부극 재료가 리튬 이온 2차 전지에 이용된 경우에서의 전해액이다.
- [0029] 알칼리 금속의 종류는, 단주기형 주기표에서의 1A족 원소이면 특별히 한정되지 않는다. 그 중에서도, 리튬, 나트륨 또는 칼륨이 바람직하다. 또, 알칼리 토류 금속의 종류는, 단주기형 주기표에서의 2A족 원소이면 특별히 한정되지 않는다. 그 중에서도, 마그네슘 또는 칼슘이 바람직하며, 어느 경우에서도(둘다) 충분한 효과가 얻어지기 때문이다. 이들 알칼리 금속이나 알칼리 토류 금속은, 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어 이용되어도 좋다.
- [0030] 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 그 중에서도, 염화물염, 탄산염 또는 황산염이 바람직하며, 충분한 효과가 얻어지기 때문이다. 이들 염화물염 등은, 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어 이용되어도 좋다.
- [0031] 알칼리 금속염의 구체에는, 이하와 같다. 염화물염으로서, 염화 리튬, 염화 나트륨 또는 염화 칼륨 등을 들 수 있다. 탄산염으로서, 탄산 리튬, 탄산 나트륨 또는 탄산 칼륨 등을 들 수 있다. 황산염으로서, 황산 리튬(Li₂SO₄), 황산 나트륨(Na₂SO₄) 또는 황산 칼륨(K₂SO₄) 등을 들 수 있다.
- [0032] 알칼리 토류 금속염중, 탄산염으로서, 예를 들면 탄산 마그네슘 또는 탄산 칼슘 등을 들 수 있다.
- [0033] 이 복수의 피복 입자(2)는, 부극 활물질(1)의 표면의 적어도 일부에 존재하고 있으면 좋다(충분하다). 즉, 복수의 피복 입자(2)는, 부극 활물질(1)의 표면의 일부에 있어도 좋고, 부극 활물질(1)의 표면 전부에 있어도 좋다. 이 경우에는, 복수의 피복 입자(2)가 집합(aggregation)을 형성하는 것에 의해, 부극 활물질(1)의 표면의 적어도 일부를 막모양 집합으로 덮고 있어도 좋다. 물론, 상기한 일련의 피복 입자(2)의 양태(態樣)는, 혼재하고(섞여) 있어도 좋다. 또한, 도 1에서는, 복수의 피복 입자(2)가 단층 구조를 이루고 있는 경우를 도시하고 있다. 그렇지만, 그 복수의 피복 입자(2)가 부극 활물질(1) 위에 겹쳐 쌓이는(적층되는) 것에 의해서 적층 구조를 이루고 있어도 좋다. 이 경우에는, 피복 입자(2)의 총두께(이른바, 막두께)가 균일하게 되어 있어도 좋고, 변화되어 있어도 좋다.
- [0034] 부극 활물질(1)에 대한 복수의 피복 입자(2)의 비율은 임의로 설정가능하지만, 0.1중량% 이상 10중량% 이하인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 전극 반응물질의 흡장 및 방출이 보다 쉽게 발생됨과 동시에, 부극 활물질(1)의 화학적 안정성이 더욱더 향상되기 때문이다. 상세하게는, 비율이 0.1중량%보다도 적으면, 피복 입자(2)의 수가 너무 적기 때문에, 전극 반응물질의 흡장 및 방출이 충분히 일어나지 않음과 동시에 부극 활물질(1)의 화학적 안정성이 충분히 향상되지 않을 가능성이 있다. 한편, 비율이 10중량%보다도 많으면, 피복 입자(2)의 수가 너무 많아서 내부 저항이 증가하기 때문에, 충분한 입출력 특성이 얻어지지 않을 가능성이 있다. 또한, 상기한 "부극 활물질(1)에 대한 복수의 피복 입자(2)의 비율"이라 함은, 부극 활물질(1)의 중량에 대한 복수의 피복 입자(2)의 중량의 비율을 나타내며, (복수의 피복 입자(2)의 중량/부극 활물질(1)의 중량)×100으로 표현된다.
- [0035] 이 부극 활물질(1)에 대한 복수의 피복 입자(2)의 비율에 대해서는, 예를 들면 피복 입자(2)가 용해성을 보이는(나타내는) 경우에는, 피복 입자(2)가 설치된 부극 활물질(1)의 중량과, 피복 입자(2)가 용해되어 제거된 부극

활물질(1)의 중량에 의거해서 산출가능하다.

- [0036] 또한, 도 1에서는, 부극 활물질(1) 및 복수의 피복 입자(2)의 구성을 쉽게 설명하기 위해서, 그 구성을 모식적으로 도시하고 있다. 부극 활물질(1) 및 피복 입자(2)의 형상, 입자 지름(粒徑) 및 수 등은 임의로 설정가능하며, 그들이 도 1에 도시된 양태(aspect)에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 도 1에 도시한 부극 재료(10)의 구조(부극 활물질(1)의 표면에 복수의 피복 입자(2)가 존재하는 구조)는, 예를 들면 X선 광전자 분광법(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis: ESCA)을 이용한 원소 분석(깊이 방향 분석)에 의해서 확인가능하다. 또한, 상기한 ESCA에 의한 원소 분석을 행하는 경우에는, 부극 활물질(1) 또는 피복 입자(2)에 약간의 불순물 등이 혼입되어 있을 가능성이 있다. 그 경우에서도, ESCA에 의해서 부극 재료(10)의 구조를 확인하는 것이 가능하다. 왜냐하면, ESCA에 의한 원소 분석에서, 부극 활물질(1)은 탄소 재료가 리치한 영역(rich region)으로서 측정되고, 피복 입자(2)는 알칼리 금속염 등이 리치한 영역으로서 측정될 것이기 때문이다.
- [0038] 이 부극 재료는, 예를 들면 이하의 수순(手順)에 의해서 제조가능하다.
- [0039] 우선, 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염 중의 적어도 1종(이하, 간단히 "알칼리 금속염 등"이라고도 한다)의 분말을 용해시킨 처리 용액을 조제한다. 이 때, 용매의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 그렇지만, 부극 재료를 비수 용매계의 전기화학 디바이스에 이용한 경우에, 피복 입자(2)가 용해해서 부극 활물질(1)로부터 이탈(separate)하는 것을 회피하기 위해서는, 용매로서 비수 용매보다도 물을 이용하는 것이 보다 바람직하다. 계속해서, 부극 활물질(1)을 처리 용액 중에 침지(dipping)시킨다. 그 후, 그 처리 용액을 교반해서, 부극 활물질(1)을 분산시킨다. 이 때, 교반 속도 및 교반 시간 등의 조건은, 임의로 설정가능하다. 마지막으로, 부극 활물질(1)을 침지시킨 용액을 여과한 후, 고온의 진공 환경중에서 부극 활물질(1)을 건조시켜서, 용액중에 용해되어 있던 알칼리 금속염 등을 부극 활물질(1)의 표면에 석출시킨다. 이 때, 진공도(압력), 온도 및 건조 시간 등의 조건은, 임의로 설정가능하다. 이것에 의해, 부극 활물질(1)의 표면에 복수의 피복 입자(2)가 형성됨으로써, 부극 재료가 완성된다.
- [0040] 이 부극 재료를 제조(형성)하는 경우에는, 예를 들면 처리 용액중의 알칼리 금속염 등의 용해량(중량)과, 처리 용액중의 부극 활물질(1)의 투입량(중량)을 조정하는 것에 의해, 부극 활물질(1)에 대한 복수의 피복 입자(2)의 비율을 원하는 값으로 되도록 설정가능하다.
- [0041] 또한, 처리 용액을 여과할 때에는, 그 처리 용액을 수용하고 있는 용기의 벽면에 알칼리 금속염 등의 일부가 잔존하여, 알칼리 금속염 등의 용해량과 석출량 사이에 오차가 생길 가능성이 있다. 그렇지만, 부극 활물질(1)을 침지시킨 처리 용액을 충분히 교반한 상태에서(교반한 후에) 여과시키면, 처리 용액중에 용해되어 있는 알칼리 금속염 등의 대부분이 부극 활물질(1)의 표면으로 이행해서 정착하기 때문에, 상기한 오차는 극히 작아진다. 따라서, 상기한 방법에 의해서 부극 활물질(1)에 대한 복수의 피복 입자(2)의 비율을 정밀도종계(고정밀도로) 설정가능하다.
- [0042] 본 실시형태의 부극 재료 및 그의 제조 방법에 따르면, 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 탄소 재료에 의해서 부극 활물질(1)을 형성하고, 그 부극 활물질(1)의 표면에 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염 중의 적어도 1종을 포함하는 복수의 피복 입자(2)를 형성하고 있다. 그러므로, 복수의 피복 입자(2)를 형성하지 않는 경우와 비교해서, 이하의 이점이 얻어진다. 첫째로, 부극 활물질(1)에서 전극 반응물질의 흡장 및 방출이 일어나기 쉽게 되기 때문에, 부극의 전류 밀도가 증가한 경우에서도 전극 반응이 발생하기 쉽게 된다. 둘째로, 부극 활물질(1)의 화학적 안정성이 향상되기 때문에, 전극 반응시에 부극 활물질(1)이 고활성으로 된 경우에서도, 다른 물질과 반응하기 어렵게 된다. 따라서, 이 실시형태의 부극 재료 및 그의 제조 방법은, 부극 재료를 이용하는 전기화학 디바이스의 성능 향상에 기여할 수가 있다.
- [0043] 이 경우에는, 알칼리 금속염 등을 용해한 후에 석출시키는 간단한 처리에 의해서 복수의 피복 입자(2)를 형성하고 있기 때문에, 그 복수의 피복 입자(2)를 간단하고 또한 안정하게 형성할 수가 있다.
- [0044] 특히, 부극 활물질(1)이 탄소 재료로서 천연 흑연을 포함하거나, 또는 부극 활물질(1)에 대한 복수의 피복 입자(2)의 비율이 0.1중량% 이상 10중량% 이하이면, 보다 높은 효과를 얻을 수가 있다.
- [0045] 다음에, 상기한 부극 재료의 사용예에 대해서 설명한다. 여기서는, 부극을 구비한 전기화학 디바이스의 1예로서, 전지를 채용한다. 부극 재료는 이하와 같이 해서 전지에 이용된다.
- [0046] (제1 전지)

- [0047] 도 2는, 제1 전지의 단면 구성을 도시하는 것이다. 이 전지는, 예를 들면 부극의 용량이 전극 반응물질인 리튬의 흡장 및 방출에 의거해서 표현되는 리튬 이온 2차 전지이다.
- [0048] 이 2차 전지에서는 주로, 거의 중공 원주모양의 전지캔(11)의 내부에, 정극(21) 및 부극(22)이 세퍼레이터(23)를 개재해서 적층 및 권회(卷回; spirally wound)된 권회 전극체(20)와, 한쌍의 절연판(12, 13)이 수납된 것이다. 전지캔(11)은, 예를 들면 니켈이 도금된 철에 의해서 구성되어 있다. 전지캔(11)의 일단부는 폐쇄되어 있고, 그의 타단부는 개방되어 있다. 한쌍의 절연판(12, 13)은 각각, 권회 전극체(20)를 이 절연판(12, 13) 사이에 협지하고(끼워넣고), 그의 권회 둘레면(周面)에 대해서 직교(수직으로 연장)하도록 배치되어 있다. 이 원주모양의 전지캔(11)을 이용하는 전지 구조는, 원통형이라고 불리고 있다.
- [0049] 전지캔(11)의 개방 단부에는, 전지뚜껑(14)과, 그 전지뚜껑(14)의 내측에 설치된 안전 밸브 기구(15) 및 열감 저항 소자(Positive Temperature Coefficient: PTC 소자)(16)가, 개스킷(17)을 거쳐서 코킹되는 것에 의해서 부착(取付)되어 있다. 이것에 의해, 전지캔(11)의 내부는 밀폐되어 있다. 전지뚜껑(14)은, 예를 들면 전지캔(11)과 마찬가지로 재료에 의해서 구성되어 있다. 안전 밸브 기구(15)는, PTC 소자(16)를 통해서 전지뚜껑(14)과 전기적으로 접속되어 있다. 내부 단락 또는 외부로부터의 가열 등에 기인해서 전지의 내압(內壓)이 일정 값 이상으로 되면, 디스크판(15A)이 반전해서, 전지뚜껑(14)과 권회 전극체(20) 사이의 전기적 접속을 절단하도록 되어 있다. 온도가 상승함에 따라서, PTC 소자(16)는, 저항(저항값)이 증대하는 것에 의해서 전류를 제한하여, 대전류를 기인하는 이상한(비정상인) 발열을 방지하는 것이다. 개스킷(17)은, 예를 들면 절연 재료에 의해서 구성되어 있으며, 그의 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.
- [0050] 권회 전극체(20)의 중심에는, 센터 핀(24)이 삽입되어 있어도 좋다. 이 권회 전극체(20)에서는, 알루미늄 등에 의해서 구성된 정극 리드(25)가 정극(21)에 접속되어 있으며, 니켈 등에 의해서 구성된 부극 리드(26)가 부극(22)에 접속되어 있다. 정극 리드(25)는, 안전 밸브 기구(15)에 용접되는 것에 의해서 전지뚜껑(14)과 전기적으로 접속되어 있다. 부극 리드(26)는, 전지캔(11)에 용접되어, 전기적으로 접속되어 있다.
- [0051] 도 3은, 도 2에 도시한 권회 전극체(20)의 일부를 확대해서 도시하는 것이다. 정극(21)은, 예를 들면 대향하는 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.
- [0052] 정극 집전체(21A)는, 예를 들면 알루미늄, 니켈 또는 스테인레스 등의 금속 재료에 의해서 구성되어 있다. 정극 활물질층(21B)은, 정극 활물질로서, 예를 들면 전극 반응물질인 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 1종 이상의 재료를 포함하고 있다. 정극 활물질층(21B)은, 필요에 따라서, 도전제나 결합제 등을 포함하고 있어도 좋다.
- [0053] 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료로서는, 리튬함유 화합물이 바람직하며, 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다. 이 리튬함유 화합물로서는, 예를 들면 리튬과 전이금속 원소를 포함하는 복합 산화물, 또는 리튬과 전이금속 원소를 포함하는 인산 화합물을 들 수 있으며, 보다 높은 전압이 얻어지기 때문이다. 특히, 전이금속 원소로서, 코발트, 니켈, 망간 및 철로 이루어지는 군중에서 선택된 적어도 1종을 함유하는 화합물이 바람직하다. 그의 화학식은, 예를 들면 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 또는 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 로 표현된다. 식 중, M1 및 M2는, 1종 이상의 전이금속 원소를 나타낸다. x 및 y의 값은 전지의 충방전 상태에 따라서 다르며(변화하며), 통상 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 및 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 의 범위내에 있다.
- [0054] 리튬과 전이금속 원소를 포함하는 리튬 복합 산화물로서는, 예를 들면 리튬-코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬-니켈 복합 산화물(Li_xNiO_2), 리튬-니켈-코발트 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-z)}\text{Co}_z\text{O}_2$ ($z < 1$)), 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-v-w)}\text{Co}_v\text{Mn}_w\text{O}_2$ ($v+w < 1$)), 또는 스피넬형 구조를 가지는 리튬-망간 복합 산화물(LiMn_2O_4) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 니켈을 포함하는 복합 산화물이 바람직하며, 높은 전지 용량 및 뛰어난 사이클 특성이 얻어지기 때문이다. 또, 리튬과 전이금속 원소를 포함하는 인산 화합물로서는, 예를 들면 리튬-철 인산 화합물(LiFePO_4) 또는 리튬-철-망간 인산 화합물($\text{LiFe}_{(1-u)}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($u < 1$)) 등을 들 수 있다.
- [0055] 또 상기한 것에 부가해서, 예를 들면 산화 티탄, 산화 바나듐 및 이산화 망간 등의 산화물이나; 2황화 철, 2황화 티탄 및 2황화 몰리브덴 등의 2황화물이나; 셀렌화 니오브 등의 카르코겐화물이나; 폴리아닐린 또는 폴리티오펜 등의 도전성 고분자도 들 수 있다.
- [0056] 도전제로서는, 예를 들면 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙 및 컷첸 블랙 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 이와 같은 탄소 재료는 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어 이용되어도 좋다. 또한, 도전제는, 도전성을

가지는 재료이면, 금속 재료 또는 도전성 고분자 등이더라도 좋다.

- [0057] 결합체로서는, 예를 들면 스티렌-부타디엔계 고무, 불소계 고무 또는 에틸렌 프로필렌 디엔 등의 합성 고무나; 폴리불화 비닐리덴 등의 고분자 재료를 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어 이용되어도 좋다. 또한, 정극(21) 및 부극(22)이 권회되어 있는 경우에는, 유연성이 풍부한 스티렌-부타디엔계 고무 또는 불소계 고무 등이 바람직하다.
- [0058] 부극(22)은, 예를 들면 대향하는 한쌍의 면을 가지는 부극 집전체(22A)의 양면에, 부극 활물질층(22B)이 설치된 구조를 가진다. 단, 부극 활물질층(22B)은, 부극 집전체(22A)의 한면에만 설치되어 있어도 좋다.
- [0059] 부극 집전체(22A)는, 양호한 전기화학적 안정성, 전기 전도성 및 기계적 강도를 가지는 금속 재료에 의해서 구성되어 있는 것이 바람직하다. 이 금속 재료로서는, 예를 들면 구리, 니켈 또는 스테인레스 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 구리가 바람직하며, 높은 전기 전도성이 얻어지기 때문이다. 부극 활물질층(22B)은, 전극 반응물질인 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료로서, 상기한 부극 재료를 포함하고 있다. 부극 활물질층(22B)은, 필요에 따라서, 도전제나 결합제 등을 포함하고 있어도 좋다.
- [0060] 이 2차 전지에서는, 정극 활물질의 양과, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활물질의 양을 조정하는 것에 의해, 정극 활물질에 의한 충전 용량보다도 부극 활물질의 충전 용량 쪽이 크게 되어 있는 것이 바람직하다.
- [0061] 도 4 및 도 5는, 부극 활물질층(22B)에 이용되는 부극 재료(220)의 단면 구성을 도시하고 있으며, 도 4 및 도 5 모두, 도 1에 대응하고 있다.
- [0062] 초회의 충전 전에, 부극 재료(220)는, 도 4에 도시한 바와 같이, 상기한 부극 재료(10)와 마찬가지로 구성을 가지고 있으며, 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활물질(221)의 표면에 복수의 피복 입자(222)를 가지고 있다. 부극 활물질(221) 및 피복 입자(222)의 구성은, 각각 부극 활물질(1) 및 피복 입자(2)의 구성과 마찬가지로이다.
- [0063] 초회의 충전 후에, 부극 재료(220)는, 도 5에 도시한 바와 같이, 부극 활물질(221) 및 복수의 피복 입자(222)와 함께, 그 복수의 피복 입자(222)를 덮는 피막(223)을 가지고 있어도 좋다. 이 피막(223)은, 비수 용매계의 전해액중에서 초회 충전시에 부극 재료(220)와 전해액 사이에서 불가역적인(irreversible) 반응이 생기는 것에 의해서 형성된다. 부극(22)과 전해액 사이에 전극 반응물질 이온(여기에서는, 리튬 이온)의 전도성은 있지만, 전자(電子)의 전도성은 없는 안정 계면을 형성하는 것이다. 즉, 피막(223)은, 이른바 SEI(Solid Electrolyte Interface)막이며, 전해액의 분해 생성물 등을 포함한다. 1예를 들면, 전해액이 탄산 에스테르계의 용매를 포함하는 리튬 이온 2차 전지에서는, 피막(223)이 리튬, 탄소 및 산소 등을 구성원소로서 가지는 재료를 포함한다. 이 피막(223)의 존재에 의해, 충방전시에 부극(22)에서 리튬 이온의 흡장 및 방출이 일어나기 쉬워진다.
- [0064] 도 5에 도시한 바와 같이, 피복 입자(222)는 피막(223)과는 별개로(분리해서) 형성되는 것이다. 즉, 피막(223)은 초회의 충전을 거쳐서 형성되는 것인데 반해, 피복 입자(222)는 충전의 유무에 관계없이 부극 활물질(221)의 표면에 사전에 형성되어 있는 것이다. 도 4에 도시한 부극 재료(220)의 구조(부극 활물질(221)의 표면에 복수의 피복 입자(222)가 존재하는 구조) 및, 도 5에 도시한 부극 재료(220)의 구조(부극 활물질(221)의 표면에 복수의 피복 입자(222) 및 피막(223)이 존재하는 구조)는, 상기한 부극 재료와 마찬가지로, ESCA에 의한 원소 분석에 의해서 확인가능하다. 후자(後者)의 경우에는, 피복 입자(222)와 피막(223)이 부분적으로 상호(서로) 확산할 가능성이 있다. 그 경우에서도, ESCA에 의해서 부극 재료(220)의 구조를 확인하는 것이 가능하다. 왜냐하면, ESCA에 의한 원소 분석에서, 피복 입자(222)는 알칼리 금속염 등이 리치한 영역으로서 측정되고, 피막(223)은 상기한 리튬, 탄소 및 산소 등이 리치한 영역으로서 측정될 것이기 때문이다.
- [0065] 부극 활물질층(22B)의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 고전지 용량을 얻기 위해서, 부극 활물질층의 후막화에 의해 얻어진 두께(예를 들면, 50 μ m 이상)인 것이 바람직하며, 이것에 의해서 충분한 전지 용량이 얻어지기 때문이다. 특히, 상기한 두께는, 60 μ m 이상 120 μ m 이하의 범위내인 것이 보다 바람직하다. 이것에 의해, 부극 활물질(221)에 복수의 피복 입자(222)를 설치함으로써 얻어지는 효과가 더 높아지며, 구체적으로는 사이클 특성이 보다 향상되기 때문이다. 상세하게는, 부극 활물질층(22B)의 두께가 너무 두꺼워지면, 리튬 이온의 흡장 및 방출이 일어나기 어렵게 될 가능성이 있다. 또한, 상기한 "부극 활물질층(22B)"의 두께라 함은, 부극 집전체(22A)의 한면측에서의 부극 활물질층(22B)의 두께이다. 즉, 부극 집전체(22A)의 양면에 부극 활물질층(22B)이 설치되어 있는 경우에는, 양쪽 부극 집전체(22A)의 각 부극 활물질층(22B)의 각 두께의 합이 아니라, 각각의 부

극 활물질층(22B)의 두께를 나타낸다(의미한다). 이 부극 활물질층(22B)의 두께의 정의 및 적정 범위는, 정극 활물질층(21B)의 두께에 대해서도 마찬가지이다.

[0066] 또, 부극 활물질층(22B)의 체적 밀도는 특별히 한정되지 않지만, 고전지 용량을 얻기 위해서 부극 활물질층의 고 체적 밀도화에 의해 얻어진 체적 밀도(예를 들면, 1.60g/cm^3 이상)인 것이 바람직하며, 이것에 의해 충분한 전지 용량이 얻어지기 때문이다. 특히, 체적 밀도는, 1.70g/cm^3 이상 1.95g/cm^3 이하의 범위내인 것이 보다 바람직하다. 이것에 의해, 부극 활물질층(22B)의 두께를 적정 값 범위로 설정한 경우와 마찬가지로, 사이클 특성이 더욱더 향상되기 때문이다.

[0067] 세퍼레이터(23)는, 정극(21)과 부극(22)을 격리(분리)하여, 양극(兩極)의 접촉에 의한 전류의 단락을 방지하면서 리튬 이온을 통과시키는 것이다. 이 세퍼레이터(23)는, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 등으로 이루어지는 합성 수지계 다공질막, 또는 세라믹계 다공질막에 의해서 구성되어 있다. 세퍼레이터(23)는, 상기한 2종 이상의 다공질막을 적층한 구조이더라도 좋다. 그 중에서도, 폴리올레핀계의 다공질막은, 단락(쇼트) 방지 효과가 뛰어나며, 섀다운 효과에 의한 전지의 안전성 향상을 도모할 수 있으므로 바람직하다. 특히, 폴리에틸렌은, 100°C 이상 160°C 이하에서 섀다운 효과가 얻어짐과 동시에 전기화학적 안정성이 뛰어나므로 바람직하다. 또, 폴리프로필렌도 바람직하다. 그 밖에도, 화학적 안정성을 구비한(확보한) 수지이면, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 공중합시킨 것이거나, 블렌드화한 것이더라도 좋다.

[0068] 이 세퍼레이터(23)에는, 액상의 전해질로서 전해액이 함침되어 있다. 이 전해액은, 용매와, 그 용매에 용해된 전해질염을 포함하고 있다.

[0069] 용매는, 예를 들면 유기 용제 등의 1종 이상의 비수 용매를 포함하고 있다. 이 비수 용매로서는, 예를 들면 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 탄산 부틸렌, 탄산 디메틸, 탄산 디에틸, 탄산 에틸 메틸, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, 1, 2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1, 3-디옥소란, 4-메틸-1, 3-디옥소란, 초산 메틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 아세트니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 메톡시아세트니트릴, 3-메톡시프로피오니트릴, N, N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리딘, N-메틸옥사졸리딘, 니트로메탄, 니트로에탄, 술폴란, 디메틸 술폰, 인산 트리메틸, 에틸렌 설파이트 또는 비스(트리플루오로메틸)술폰이미드(트리메틸)술폰 암모늄 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어 이용되어도 좋다. 그 중에서도, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 탄산 디메틸, 탄산 디에틸 및 탄산 에틸 메틸 중의 적어도 1종이 바람직하다. 이것에 의해, 뛰어난 전지 용량, 뛰어난 사이클 특성 및 뛰어난 보존 특성이 얻어지기 때문이다. 이 경우에는, 특히 탄산 에틸렌 또는 탄산 프로필렌 등의 고점도(고유전율) 용매(예를 들면, 비유전율 $\epsilon \geq 30$)와, 탄산 디메틸, 탄산 에틸 메틸 또는 탄산 디에틸 등의 저점도 용매(예를 들면, 점도 $\leq 1\text{mPa} \cdot \text{s}$)와의 혼합물이 바람직하다. 이것에 의해, 전해질염의 해리성 및 이온의 이동도(mobility)가 향상되므로, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

[0070] 이 용매는, 불포화 결합을 가지는 환상(環狀) 탄산 에스테르나, 할로젠을 구성원소로서 가지는 쇄상(鎖狀) 탄산 에스테르 또는 환상 탄산 에스테르 등을 포함하고 있는 것이 바람직하며, 사이클 특성이 향상되기 때문이다. 불포화 결합을 가지는 환상 탄산 에스테르로서는, 예를 들면 탄산 비닐렌 또는 탄산 비닐에틸렌 등을 들 수 있다. 할로젠을 가지는 쇄상 탄산 에스테르로서는, 예를 들면 탄산 플루오로메틸 메틸, 탄산 비스(플루오로메틸) 또는 탄산 디플루오로메틸 메틸 등을 들 수 있다. 할로젠을 가지는 환상 탄산 에스테르로서는, 예를 들면 4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-원 또는 4, 5-디플루오로-1, 3-디옥소란-2-원 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어 이용되어도 좋다.

[0071] 전해질염은, 예를 들면 리튬염 등의 1종 이상의 경금속염을 포함하고 있다. 이 리튬염으로서, 예를 들면 6불화 인산 리튬(LiPF_6), 4불화 붕산 리튬(LiBF_4), 과염소산 리튬(LiClO_4), 6불화 비산 리튬(LiAsF_6), 비스(펜타플루오로에탄술폰)이미드 리튬($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$), 트리플루오로메탄술폰산 리튬(LiCF_3SO_3), 비스(트리플루오로메탄술폰)이미드 리튬($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), 리튬 트리스(트리플루오로메탄술폰)메티드($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$), 염화 리튬(LiCl) 또는 브롬화 리튬(LiBr) 등을 들 수 있다. 이것에 의해, 뛰어난 전지 용량, 뛰어난 사이클 특성 및 뛰어난 보존 특성이 얻어지기 때문이다. 이들은 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어 이용되어도 좋다. 그 중에서도, 6불화 인산 리튬이 바람직하며, 내부 저항이 저하해서, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

[0072] 전해질염의 함유량은, 용매에 대해서 0.3mol/kg 이상 3.0mol/kg 이하의 범위내인 것이 바람직하다. 함유량이 이 범위외인 경우에는, 이온 전도성이 저하하므로, 충분한 전지 용량이 얻어지지 않을 가능성이 있기 때문이다.

[0073] 이 2차 전지에서는, 충전을 행하면, 예를 들면 정극(21)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 세퍼레이터(23)에 함침

된 전해액을 통해서 부극(22)에 흡장 된다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들면 부극(22)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 세퍼레이터(23)에 함침된 전해액을 통해서 정극(21)에 흡장된다.

[0074] 이 2차 전지는, 예를 들면 이하의 수순에 의해서 제조가능하다.

[0075] 우선, 정극 집전체(21A)의 양면에 정극 활물질층(21B)을 형성함으로써, 정극(21)을 제작(형성)한다. 이 경우에는, 예를 들면 정극 활물질의 분말과 도전제와 결합제를 혼합해서, 정극 합제를 조제하고, 이 정극 합제를 용제에 분산시켜서, 페이스트형태의 정극 합제 슬러리를 형성한다. 계속해서, 이 정극 합제 슬러리를 정극 집전체(21A)에 균일하게 도포한다. 그 후, 그 결과 얻어진 것을 건조시킨 후, 압축 성형한다.

[0076] 또, 상기한 부극 재료를 이용해서 부극 집전체(22A)의 양면에 부극 활물질층(22B)을 형성함으로써, 부극(22)을 제작(형성)한다. 이 경우에는, 예를 들면 부극 재료의 분말과 도전제와 결합제를 혼합해서 부극 합제를 조제하고, 그 부극 합제를 용매에 분산시켜서, 페이스트형태의 부극 합제 슬러리를 형성한다. 계속해서, 이 부극 합제 슬러리를 부극 집전체(22A)에 균일하게 도포한다. 그 후, 그 결과 얻어진 것을 건조시킨 후, 압축 성형한다.

[0077] 또한, 정극 활물질층(21B) 및 부극 활물질층(22B)을 형성할 때에는, 상기한 바와 같이 정극 합제 슬러리 및 부극 합제 슬러리를 정극 집전체(21A) 및 부극 집전체(22A)에 도포하는 대신에, 정극 합제 및 부극 합제를 각각 정극 집전체(21A) 및 부극 집전체(22A)에 접합해도(붙여도) 좋다.

[0078] 다음에, 정극 집전체(21A)에 정극 리드(25)를 용접에 의해 부착함과 동시에, 부극 집전체(22A)에 부극 리드(26)를 용접에 의해 부착한다. 그 후, 정극(21) 및 부극(22)을 세퍼레이터(23)를 개재하여 권회시켜서, 권회 전극체(20)를 형성한다. 계속해서, 정극 리드(25)의 선단부를 안전 밸브 기구(15)에 용접함과 동시에, 부극 리드(26)의 선단부를 전지캔(11)에 용접한다. 그 후, 권회 전극체(20)를 한쌍의 절연판(12, 13) 사이에 협지하면서(끼워넣으면서), 권회 전극체(20)를 전지캔(11)의 내부에 수납한다. 계속해서, 전지캔(11)의 내부에 전해액을 주입하고, 세퍼레이터(23)에 함침시킨다. 마지막으로, 전지캔(11)의 개구 단부에 전지뚜껑(14), 안전 밸브 기구(15) 및 PTC 소자(16)를 개스킷(17)을 거쳐서 코킹함으로써 고정시킨다. 이것에 의해, 도 2 및 도 3에 도시한 2차 전지가 완성된다.

[0079] 이 원통형의 2차 전지 및 그 제조 방법에 따르면, 부극(22)의 부극 활물질층(22B)이 상기한 부극 재료와 마찬가지로 구성을 가지는 부극 재료(220)를 포함하고 있다. 그러므로, 고전지 용량을 얻기 위해서 부극 활물질층(22B)을 후막화 및 고 체적 밀도화한 경우에서도, 충방전시에 리튬 이온이 원활히 흡장 및 방출됨과 동시에, 전해액의 분해 반응이 억제된다. 따라서, 입출력 특성을 확보하면서 사이클 특성을 향상시킬 수가 있다.

[0080] 특히, 부극 재료(220)의 부극 활물질(221)이 탄소 재료를 포함하는 경우에는, 부극 활물질층(22B)을 후막화 및 고 체적 밀도화하면 입출력 특성이 저하하기 쉬운 경향이 있다. 그 때문에, 부극 활물질(221)에 복수의 피복 입자(222)를 설치하는 것에 의해, 부극 활물질층(22B)을 후막화 및 고 체적 밀도화한 경우에서도 충분한 입출력 특성을 얻을 수가 있다.

[0081] 특히, 부극 활물질(221)이 탄소 재료로서 천연 흑연을 포함하도록 하면, 전지 용량 및 사이클 특성을 더욱더 향상시킬 수가 있다. 또, 부극 활물질(221)에 대한 복수의 피복 입자(222)의 비율이 0.1중량% 이상 10중량% 이하이면, 사이클 특성을 보다 향상시킬 수가 있다.

[0082] 또한, 부극 활물질층(22B)의 두께가 60 μ m 이상 120 μ m 이하의 범위내이거나, 또는 부극 활물질층(22B)의 체적 밀도가 1.70g/cm³ 이상 1.95g/cm³ 이하의 범위내이면, 사이클 특성을 보다 향상시킬 수가 있다.

[0083] (제2 전지)

[0084] 도 6은, 제2 전지의 분해 사시 구성을 도시하는 것이다. 이 전지에서는, 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)가 부착된 권회 전극체(30)를 필름형상의 외장 부재(40)의 내부에 수용한 것이다. 이 필름형상의 외장 부재(40)를 이용한 전지 구조는, 라미네이트 필름형이라고 불리고 있다.

[0085] 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)는, 예를 들면 각각 외장 부재(40)의 내부로부터 외부로 향해서 동일 방향으로 도출되어 있다. 정극 리드(31)는, 예를 들면 알루미늄 등의 금속 재료에 의해서 구성되어 있으며, 부극 리드(32)는, 예를 들면 구리, 니켈 또는 스테인레스 등의 금속 재료에 의해서 구성되어 있다. 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)를 구성하는 금속 재료는, 예를 들면 박판형상(薄板狀) 또는 그물코형상(網目狀; mesh shape)으로 되어 있다.

- [0086] 외장 부재(40)는, 예를 들면 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리에틸렌 필름이 이 순으로 서로 접합(貼合)된 직사각형 모양(矩形狀)의 알루미늄 라미네이트 필름에 의해서 구성되어 있다. 이 외장 부재(40)에서는, 예를 들면 폴리에틸렌 필름이 권회 전극체(30)와 대향하고 있음과 동시에, 각 외연부(外緣部; outer edges)가 융착(融着) 또는 접착제에 의해서 서로 밀착되어 있다. 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 재료, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 또는 변성 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지에 의해서 구성되어 있다.
- [0087] 또한, 외장 부재(40)는, 상기한 3층 구조의 알루미늄 라미네이트 필름 대신에, 다른 구조의 라미네이트 필름에 의해서 구성되어 있어도 좋고, 또는 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 또는 금속 필름에 의해서 구성되어 있어도 좋다.
- [0088] 도 7은, 도 6에 도시한 권회 전극체(30)의 VII-VII선을 따른 단면 구성을 도시하는 것이다. 이 권회 전극체(30)에서는, 정극(33) 및 부극(34)이 세퍼레이터(35) 및 전해질(36)을 개재해서 적층된 후에 권회되어 있다. 그의 최외주부(最外周部)는 보호 테이프(37)에 의해서 보호되어 있다.
- [0089] 정극(33)은, 정극 집전체(33A)의 양면에 정극 활물질층(33B)이 설치된 구성을 가진다. 부극(34)은, 부극 집전체(34A)의 양면에 부극 활물질층(34B)이 설치된 구성을 가진다. 정극 집전체(33A), 정극 활물질층(33B), 부극 집전체(34A), 부극 활물질층(34B) 및 세퍼레이터(35)의 구성은, 각각 제1 전지에서의 정극 집전체(21A), 정극 활물질층(21B), 부극 집전체(22A), 부극 활물질층(22B) 및 세퍼레이터(23)의 구성과 마찬가지로이다.
- [0090] 도 8 및 도 9는, 부극 활물질층(34B)에 이용되는 부극 재료(340)의 단면 구성을 도시하는 것이다. 도 8 및 도 9는 각각, 도 4 및 도 5에 대응하고 있다. 이 부극 재료(340)는, 제1 전지에서의 부극 재료(220)와 마찬가지로 구성을 가지고 있다. 초회의 충전 전에는, 도 8에 도시한 바와 같이, 부극 활물질(341)의 표면에 복수의 피복 입자(342)를 가지고 있다. 부극 재료(340)는, 초회의 충전 후에는, 도 9에 도시한 바와 같이, 부극 활물질(341) 및 복수의 피복 입자(342)와 함께 피막(343)을 가지고 있다. 부극 활물질(341), 피복 입자(342) 및 피막(343)의 구성은 각각, 제1 전지에서의 부극 활물질(221), 피복 입자(222) 및 피막(223)의 구성과 마찬가지로이다.
- [0091] 전해질(36)은, 전해액과, 그 전해액을 보존유지(保持; hold)하는 고분자 화합물을 포함하고 있으며, 이른바 겔상으로 되어 있다. 겔상의 전해질은, 높은 이온 전도율(예를 들면, 실온에서 1mS/cm 이상)이 얻어짐과 동시에, 전지의 누액(漏液)이 방지되므로 바람직하다.
- [0092] 고분자 화합물로서는, 예를 들면 폴리에틸렌 옥사이드 또는 폴리에틸렌 옥사이드를 포함하는 가교체 등의 에테르계 고분자 화합물이나, 폴리메타크릴레이트 등의 에스테르계 고분자 화합물 또는 아크릴레이트계 고분자 화합물이나, 폴리불화 비닐리덴 또는 불화 비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌과의 공중합체 등의 불화 비닐리덴의 중합체 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어 이용되어도 좋다. 특히, 산화환원 안정성의 점에서, 불화 비닐리덴의 중합체 등의 불소계 고분자 화합물 등이 바람직하다. 전해액중에서의 고분자 화합물의 첨가량은, 양자의(그들 사이의) 상용성(相溶性)에 따라서도 다르지만, 5중량% 이상 50중량% 이하의 범위내인 것이 바람직하다.
- [0093] 전해액의 구성은, 상기한 제1 전지에서의 전해액의 구성과 마찬가지로이다. 단, 제2 전지에서의 용매라 함은, 액상 용매 뿐만 아니라, 전해질염을 해리시키는 것이 가능한 이온 전도성을 가지는 용매까지 포함하는 넓은 개념이다. 따라서, 이온 전도성을 가지는 고분자 화합물을 이용하는 경우에는, 그 고분자 화합물도 용매에 포함된다.
- [0094] 또한, 전해액을 고분자 화합물에 보존유지시킨 전해질(36) 대신에, 전해액을 그대로(직접) 이용해도 좋다. 이 경우에는, 전해액이 세퍼레이터(35)에 함침된다.
- [0095] 이 2차 전지에서는, 충전을 행하면, 예를 들면 정극(33)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해질(36)을 통해서 부극(34)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 부극(34)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해질(36)을 통해서 정극(33)에 흡장된다.
- [0096] 이 2차 전지는, 예를 들면 이하의 3종류의 제조 방법에 의해서 제조가능하다.
- [0097] 제1 제조 방법에서는, 처음에, 제1 전지의 제조 방법과 마찬가지로 수순에 의해, 정극 집전체(33A)의 양면에 정극 활물질층(33B)을 형성해서 정극(33)을 제작함과 동시에, 부극 집전체(34A)의 양면에 부극 활물질층(34B)을 형성해서 부극(34)을 제작한다. 계속해서, 전해액과 고분자 화합물과 용제를 포함하는 전구(前驅) 용액을

조제한다. 그 후, 이 전구 용액을 정극(33) 및 부극(34)에 도포한 후에, 용제를 휘발시켜서 겔상의 전해질(36)을 형성한다. 계속해서, 정극 집전체(33A) 및 부극 집전체(34A)에 각각, 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)를 부착한다. 계속해서, 전해질(36)이 형성된 정극(33) 및 부극(34)을, 세퍼레이터(35)를 개재해서 적층시켜서, 적층체를 얻는다. 그 후, 적층체를 긴쪽 방향(longitudinal direction)으로 권회하고, 그의 최외주부에 보호 테이프(37)를 접착시켜서, 권회 전극체(30)를 형성한다. 마지막으로, 예를 들면 2장(枚)의 필름형상 외장 부재(40) 사이에 권회 전극체(30)를 협지한(끼워넣은) 후, 그 외장 부재(40)의 외연부끼리를 열 융착(thermal fusion bonding) 등으로 접착시켜서, 권회 전극체(30)를 봉입(封入; enclose)한다. 이 때, 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)와 외장 부재(40) 사이에, 밀착 필름(41)을 삽입한다. 이것에 의해, 2차 전지가 완성된다.

[0098] 제2 제조 방법에서는, 처음에, 정극(33) 및 부극(34)에 각각 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)를 부착한다. 그 후, 정극(33) 및 부극(34)을, 세퍼레이터(35)를 개재하여 적층해서 권회시킨다. 그의 최외주부에 보호 테이프(37)를 접착시키는 것에 의해, 권회 전극체(30)의 전구체인 권회체를 형성한다. 계속해서, 2장의 필름형상의 외장 부재(40) 사이에 권회체를 협지한(끼워넣은) 후, 한번의 외주연부를 제외한 나머지 외주연부를 열융착 등으로 접착시켜서, 주머니 모양(袋狀)을 얻고, 그 주머니 모양의 외장 부재(40)의 내부에 권회 전극체를 수납한다. 계속해서, 전해액과, 고분자 화합물의 원료인 모노머와, 중합 개시제와, 필요에 따라서 중합 금지제 등의 다른 재료를 포함하는 전해질용 조성물을 조제하고, 주머니 모양의 외장 부재(40)의 내부에 주입한다. 그 후, 외장 부재(40)의 개구부를 열융착 등으로 밀봉한다. 마지막으로, 모노머를 열중합시켜서, 고분자 화합물을 얻는다. 이것에 의해, 겔상의 전해질(36)이 형성된다. 그 결과, 2차 전지가 완성된다.

[0099] 제3 제조 방법에서는, 첫째로, 고분자 화합물이 양면에 도포된 세퍼레이터(35)를 이용하는 것을 제외하고는, 상기한 제1 제조 방법과 마찬가지로, 권회체를 형성해서 주머니 모양의 외장 부재(40)의 내부에 수납한다. 이 세퍼레이터(35)에 도포하는 고분자 화합물로서는, 예를 들면 불화 비닐리덴을 성분으로 하는 중합체, 즉 단독 중합체, 공중합체 또는 다원 공중합체 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 폴리불화 비닐리덴이나, 불화 비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌을 성분으로 하는 2원계(元素) 공중합체나, 불화 비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌과 클로로트리플루오로에틸렌을 성분으로 하는 3원계 공중합체 등을 들 수 있다. 또한, 고분자 화합물은, 상기한 불화 비닐리덴을 성분으로 하는 중합체에 부가해서, 다른 1종 이상의 고분자 화합물을 포함하고 있어도 좋다. 계속해서, 전해액을 조제해서, 외장 부재(40)의 내부에 주입한다. 그 후, 그 외장 부재(40)의 개구부를 열융착 등으로 밀봉한다. 마지막으로, 외장 부재(40)에 하중을 가하면서 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.

[0100] 이 제3 제조 방법에서는, 제1 제조 방법과 비교해서, 팽윤(swollenness) 특성이 개선된다. 또, 제3 제조 방법에서는, 제2 제조 방법과 비교해서, 고분자 화합물의 원료인 모노머나 용매 등이 전해질(36)중에 거의 남지않고, 또 고분자 화합물의 형성 공정이 양호하게 제어된다. 그 때문에, 정극(33)/부극(34)/세퍼레이터(35)와 전해질(36) 사이에서 충분한 밀착성이 얻어진다.

[0101] 이 라미네이트 필름형의 2차 전지 및 그 제조 방법에 관한 작용 및 효과는, 상기한 제1 전지와 마찬가지로이다.

[0102] [제2 실시형태]

[0103] 다음에, 본 발명의 제2 실시형태에 대해서 설명한다.

[0104] 본 실시형태의 부극 재료는, 부극 활물질(1)의 구성 재료가 다른 것을 제외하고는, 제1 실시형태의 부극 재료(도 1 참조)와 마찬가지로 구성을 가지고 있다.

[0105] 부극 활물질(1)은, 전극 반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 1종 이상의 재료로서, 예를 들면 금속 원소 및 반금속 원소 중의 적어도 1종을 함유하는 재료를 포함하고 있으며, 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다. 이 금속 원소 및 반금속 원소 중의 적어도 1종을 함유하는 재료는, 금속 원소 또는 반금속 원소의 단체, 합금 또는 화합물이더라도 좋고, 그들의 1종 이상의 상(相)을 적어도 일부에 가지는 것이더라도 좋다.

[0106] 단, 본 발명에서의 합금은, 2종 이상의 금속 원소로 이루어지는 것에 부가해서, 1종 이상의 금속 원소와 1종 이상의 반금속 원소를 함유하는 것도 포함한다. 또, 합금은 비금속 원소를 함유하고 있어도 좋다. 이 조직에는, 고용체(固溶體; solid solution), 공정(共晶)(공용 혼합물), 금속간 화합물, 또는 그들 중의 2종 이상이 공존하는 것이 포함된다.

[0107] 상기한 금속 원소 또는 반금속 원소로서는, 예를 들면 전극 반응 물질과 합금을 형성하는 것이 가능한 금속 원소 또는 반금속 원소를 들 수 있다. 구체적으로는, 마그네슘, 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 규소, 게르마늄,

주석, 납(Pb), 비스무트, 카드뮴(Cd), 은, 아연, 하프늄, 지르코늄, 이트륨(Y), 팔라듐(Pd) 또는 백금(Pt) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 규소 및 주석으로 이루어지는 군 중에서 선택된 적어도 1종이 바람직하다. 규소 및 주석은 전극 반응 물질을 흡장 및 방출하는 능력이 크므로, 극히 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다.

[0108] 규소 및 주석 중의 적어도 1종을 포함하는 재료로서는, 예를 들면 규소의 단체, 합금 또는 화합물; 주석의 단체, 합금 또는 화합물; 또는 그들의 1종 또는 2종 이상의 상을 적어도 일부에 가지는 재료를 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어 이용되어도 좋다.

[0109] 규소의 합금으로서, 예를 들면 규소 이외의 제2 구성원소로서 주석, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티타늄, 게르마늄, 비스무트, 안티몬 및 크롬으로 이루어지는 군중에서 선택된 적어도 1종을 함유하는 재료를 들 수 있다. 규소의 화합물로서는, 예를 들면 산소 또는 탄소를 함유하는 재료를 들 수 있고, 규소에 부가해서, 상기한 제2 구성원소를 함유하고 있어도 좋다. 규소의 합금 또는 화합물로서는, 예를 들면 SiB_4 , SiB_6 , Mg_2Si , Ni_2Si , TiSi_2 , MoSi_2 , CoSi_2 , NiSi_2 , CaSi_2 , CrSi_2 , Cu_5Si , FeSi_2 , MnSi_2 , NbSi_2 , TaSi_2 , VSi_2 , WSi_2 , ZnSi_2 , SiC , Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiO_v ($0 < v \leq 2$), SnO_w ($0 < w \leq 2$) 또는 LiSiO 등을 들 수 있다.

[0110] 주석의 합금으로서, 예를 들면 주석 이외의 제2 구성원소로서, 규소, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티타늄, 게르마늄, 비스무트, 안티몬 및 크롬으로 이루어지는 군중에서 선택된 적어도 1종을 함유하는 재료를 들 수 있다. 주석의 화합물로서는, 예를 들면 산소 또는 탄소를 함유하는 화합물을 들 수 있다. 그 화합물은 주석에 부가해서, 상기한 제2 구성원소를 함유하고 있어도 좋다. 주석의 합금 또는 화합물로서는, 예를 들면 SnSiO_3 , LiSnO , Mg_2Sn 등이 있다.

[0111] 특히, 규소 및 주석 중의 적어도 1종을 함유하는 재료로서는, 예를 들면 주석을 제1 구성원소로 하고, 그것에 부가해서 제2 및 제3 구성원소를 함유하는 재료가 바람직하다. 제2 구성원소로서는, 예를 들면 코발트, 철, 마그네슘, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 은, 인듐, 세륨, 하프늄, 탄탈륨, 텅스텐, 비스무트 및 규소로 이루어지는 군중에서 선택된 적어도 1종을 들 수 있다. 제3 구성원소로서는, 예를 들면 붕소, 탄소, 알루미늄 및 인으로 이루어지는 군중에서 선택된 적어도 1종을 들 수 있다. 주석에 부가해서 제2 및 제3 구성원소를 포함하는 것에 의해, 사이클 특성이 향상되기 때문이다.

[0112] 그 중에서도, 주석, 코발트 및 탄소를 구성원소로서 함유하고, 탄소의 함유량이 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하, 주석 및 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율($\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$)이 30중량% 이상 70중량% 이하인 SnCoC함유 재료가 바람직하다. 이와 같은 조성 범위에서는, 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다.

[0113] 이 SnCoC함유 재료는, 필요에 따라서, 다른 구성원소를 더 포함하고 있어도 좋다. 다른 구성원소로서는, 예를 들면 규소, 철, 니켈, 크롬, 인듐, 니오븀, 게르마늄, 티타늄, 몰리브덴, 알루미늄, 인, 갈륨 또는 비스무트 등이 바람직하다. 그들의 2종 이상을 포함하고 있어도 좋으며, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

[0114] 또한, SnCoC함유 재료는, 주석, 코발트 및 탄소를 포함하는 상을 가지고 있다. 그 상은, 저결정성 또는 비정질의 구조를 가지고 있는 것이 바람직하다. 또, SnCoC함유 재료에서는, 구성원소인 탄소의 적어도 일부가, 다른 구성원소인 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합하고 있는 것이 바람직하다. 주석 등의 응집 또는 결정화가 억제되기 때문이다.

[0115] SnCoC함유 재료는, 예를 들면 각 구성원소의 원료를 혼합시킨 혼합물을, 전기로(電氣爐), 고주파 유도로(誘導爐) 또는 아크 용해로(溶解爐) 등에서 용해한 후에, 응고시키는 것에 의해서 형성가능하다. 그 밖에, 가스 분무(atomizing) 또는 물 분무 등의 각종 분무법이나, 각종 물법이나, 메카니컬 엘로잉법 또는 메카니컬 밀링법 등의 메카노케미컬 반응을 이용한 방법 등에 의해서도 형성가능하다. 그 중에서도, 메카노케미컬 반응을 이용하는 방법이 바람직하며, 부극 활물질(1)이 저결정성 또는 비정질의 구조로 되기 때문이다. 메카노케미컬 반응을 이용하는 방법에서는, 예를 들면 유성 볼밀 장치나 애틀라이터 등의 제조 장치를 이용할 수가 있다.

[0116] 또, 원소의 결합 상태를 조사하는 측정 방법으로서, 예를 들면 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)을 들 수 있다. 이 XPS에서는, 금(金) 원자의 4f 궤도($\text{Au}4f$)의 피크가 84.0eV에서 얻어지도록 에너지 교정(校正; calibration)된 장치에서, 그래파이트이면, 탄소의 1s 궤도($\text{C}1s$)의 피크는 284.5eV에서 관찰된다(출현한다). 또, 표면 오염 탄소이면, 284.8eV에서 관찰된다. 이에 대해서, 탄소 원소의 전하 밀도가 높아지는 경우, 예를 들면 탄소가 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합하고 있는 경우에는, $\text{C}1s$ 의 피크는 284.5eV보다도 낮은 영역에서 관찰된다. 즉, SnCoC 함유 재료에 대해서 얻어지는 $\text{C}1s$ 의 합성파의 피크가

284.5eV보다도 낮은 영역에서 관찰되는 경우에는, SnCoC함유 재료에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 구성 원소인 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합하고 있다.

[0117] 또한, XPS에서는, 예를 들면 스펙트럼의 에너지축의 보정에, C1s의 피크를 이용한다. 통상, 표면에는 표면 오염 탄소가 존재하고 있다. 그러므로, 표면 오염 탄소의 C1s의 피크를 284.8eV로 하고, 이것을 에너지 기준으로 해서 이용한다. XPS에서, C1s의 피크의 파형은, 표면 오염 탄소의 피크와 SnCoC함유 재료중의 탄소의 피크를 포함하는 형태로서 얻어진다. 따라서, 예를 들면 시판중인 소프트웨어를 이용해서 해석하는 것에 의해, 표면 오염 탄소의 피크와, SnCoC함유 재료중의 탄소의 피크를 분리한다. 파형의 해석에서는, 최저 속박(bound) 에너지 측에 존재하는 주피크의 위치를 에너지 기준(284.8eV)으로 설정한다.

[0118] 이 부극 재료는, 제1 실시형태와 마찬가지로 수순에 의해서 제조가능하다. 이 때, 부극 활물질(1)은, 도포법, 기상증착법, 액상증착법, 용사법(spraying method) 또는 소성법, 또는 그들의 2종 이상의 방법의 조합에 의해서 형성가능하다. 기상증착법으로서는, 예를 들면 물리 퇴적법 또는 화학 퇴적법을 들 수 있다. 구체적으로는, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법(도금법), 레이저 애블레이션법, 열 화학 기상 성장(Chemical Vapor Deposition: CVD)법 또는 플라즈마 CVD법 등을 들 수 있다. 액상증착법으로서는, 전해 도금 또는 무전해 도금 등의 공지의 수법을 이용할 수 있다. 소성법이라 함은, 예를 들면 입자모양의 부극 활물질을 결합제 등과 혼합하고, 용제에 분산시켜서 도포한 후, 결합제 등의 용점보다도 높은 온도에서 열처리하는 방법이다. 소성법에 관해서도, 분위기 소성법, 반응 소성법 또는 핫프레스 소성법 등의 공지의 수법도 이용가능하다.

[0119] 본 실시형태의 부극 재료 및 그 제조 방법에 따르면, 전극 반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료로서 금속 원소 및 반금속 원소 중의 적어도 1종을 함유하는 재료에 의해서 부극 활물질(1)을 형성하고, 그 부극 활물질(1)의 표면에 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염 중의 적어도 1종을 포함하는 복수의 피복 입자(2)를 형성하고 있다. 그러므로, 제1 실시형태와 마찬가지로 작용에 의해, 본 실시형태의 부극 재료 및 그 제조 방법은, 부극 재료를 이용하는 전기화학 디바이스의 성능 향상에 기여할 수가 있다.

[0120] 특히, 부극 활물질(1)이 규소의 단체, 합금 및 화합물과, 주석의 단체, 합금 및 화합물로 이루어지는 군중에서 선택된 적어도 1종을 포함하거나, 또는 제1 구성원소인 주석과 제2 구성원소인 코발트 등과 제3 구성원소인 붕소 등을 함유하는 재료를 포함하도록 하면, 보다 높은 효과가 얻어진다.

[0121] 본 실시형태의 부극 재료 및 그 제조 방법에 관한 다른 효과는, 제1 실시형태와 마찬가지로이다.

[0122] 본 실시형태의 부극 재료 및 그 제조 방법은, 제1 실시형태와 마찬가지로, 제1 및 제2 전지에 이용할 수가 있다.

[0123] 제1 전지에서, 부극 활물질(221)의 구성 재료로서, 규소의 단체, 합금 또는 화합물과, 주석의 단체, 합금 또는 화합물과, 또는 그들의 1종 또는 2종 이상의 상을 적어도 일부에 가지는 재료를 이용하는 경우에는, 예를 들면 부극 활물질(221)이 기상증착법, 액상증착법, 용사법 또는 소성법이나, 그들의 2종 이상의 방법을 이용해서 형성되고, 부극 활물질층(22B)과 부극 집전체(22A)가 계면의 적어도 일부에서 합금화되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 계면에서 부극 집전체(22A)의 구성원소가 부극 활물질층(22B)으로 확산하거나, 또는 부극 활물질층(22B)의 구성원소가 부극 집전체(22A)로 확산하거나, 또는 양자의 구성원소가 서로 확산하고 있는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 충방전에 수반하는 부극 활물질층(22B)의 팽창 및 수축에 의한 파괴가 억제됨과 동시에, 부극 활물질층(22B)과 부극 집전체(22A) 사이의 전자 전도성이 향상되기 때문이다. 이것은, 제2 전지에 대해서도 마찬가지로 적용된다.

[0124] 이 부극 재료 및 그 제조 방법을 이용한 2차 전지 및 그 제조 방법에서도, 상기한 제1 및 제2 전지와 마찬가지로 효과를 얻을 수가 있다. 특히, 부극 활물질(221, 341)이 금속 원소 및 반금속 원소 중의 적어도 1종을 함유하는 재료를 포함하기 때문에, 고전지 용량을 얻을 수 있다.

실시예

[0125] 본 발명의 구체적인 실시예에 대해서 상세하게 설명한다.

[0126] (실시예 1-1)

[0127] 이하의 수순에 의해서, 도 2~도 4에 도시한 원통형의 2차 전지를 제조했다. 그 2차 전지는, 부극(22)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의거해서 표현되는 리튬 이온 2차 전지로서 제조했다.

- [0128] 우선, 정극(21)을 제작(형성)했다. 첫째로, 탄산 리튬(Li_2CO_3)과 탄산 코발트(CoCO_3)를 0.5:1의 몰비로 혼합했다. 그 후, 공기중에서 900℃로 5시간동안 소성했다. 이것에 의해, 리튬 코발트 복합 산화물(LiCoO_2)을 얻었다. 이 리튬 코발트 복합 산화물을 X선 회절법에 의해서 분석한 결과, 얻어진 피크는 JCPDS(Joint Committee of Powder Diffraction Standard) 파일에 등록된 피크와 잘 일치(대응)하고 있었다. 계속해서, 리튬 코발트 복합 산화물을 분쇄(pulverize)해서, 분말형태로 했다. 그 후, 그 리튬 코발트 복합 산화물 분말 95질량부와 탄산 리튬 분말 5질량부를 혼합해서, 정극 활물질을 얻었다. 이 때, 레이저 회절법에 의해서 측정되는 리튬 코발트 복합 산화물의 누적(cumulative) 50% 입자지름(粒徑)을 15 μm 로 했다. 계속해서, 정극 활물질 94질량부와, 도전제로서의 컷첸 블랙(라이온 주식회사(Lion Corporation)제) 3질량부와, 결합제로서의 폴리불화 비닐리덴 3질량부를 혼합해서, 정극 합제를 얻었다. 그 후, 이 정극 합제를 용제로서의 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜서, 페이스트형태의 정극 합제 슬러리를 얻었다. 마지막에, 띠모양(strip-shaped)의 알루미늄박(두께: 20 μm)으로 이루어지는 정극 집전체(21A)의 양면에 정극 합제 슬러리를 균일하게 도포해서, 건조시켰다. 그 후, 롤 프레스기로 압축 성형해서, 정극 활물질층(21B)을 형성했다. 이 때, 정극 활물질층(21B)에 대해서, 정극 집전체(21A)의 한면측에서의 두께를 97 μm 로 하고, 체적 밀도를 3.55g/ cm^3 로 했다.
- [0129] 다음에, 부극(22)을 제작(형성)했다. 처음에, 부극 활물질(221)로서, 탄소 재료인 입자모양 흑연 분말(MCMB(Mesocarbon Microbead): 메소카본 마이크로비즈)을 준비했다. 이 때, X선 회절법에 의해서 측정되는 C축 방향의 격자 면간격 d_{002} 를 0.3363nm로 하고, 평균 입자지름을 25 μm 로 하며, 질소(N_2) BET(Brunauer-Emmett-Teller)법에 의해서 측정되는 비표면적을 0.8 m^2/g 으로 했다. 계속해서, 알칼리 금속염으로서, 염화 리튬(LiCl) 분말을 물에 용해시켜서 염화 리튬 수용액을 조제했다. 그 염화 리튬 수용액 중에 MCMB를 침지(dipping)시킨 후, 1시간동안 교반했다. 계속해서, MCMB를 침지시킨 염화 리튬 수용액을 여과시켰다. 그 후, 120℃에서 1시간동안 진공 건조하고, 부극 활물질(221)의 표면에 염화 리튬을 석출시켜서, 복수의 피복 입자(222)를 형성했다. 이것에 의해, 부극 재료(220)가 얻어졌다.
- [0130] 얻어진 부극 재료(220)의 비표면적을 질소 가스 BET법에 의해서 측정한 결과, 부극 활물질(221)의 비표면적이 5% 정도 감소되어 있었다. 또, 피복 입자(222)의 형성 전후에서, 목시(visual inspection)에 의해서 부극 재료의 외관 색을 조사한 바(조사했더니), 그 색은 전역에 걸쳐서 검은색(블랙)에서 회색(그레이)으로 변화했다. 이들 비표면적의 감소나 외관 색의 변화에 의해서, 부극 활물질(221)의 표면에 피복 입자(222)가 형성된 것이 확인되었다. 참고로, 주사형 전자 현미경(Scanning Electron Microscope: SEM)에 의해서 부극 재료(220)의 표면을 10000배의 배율로 관찰해 보았다. 그 결과, 그 배율에서는 부극 활물질(221)의 표면에 피복 입자(222)가 관찰되지 않았다. 따라서, 각 피복 입자(222)의 입자지름은 서브미크론 이하라는 것을 알 수 있었다.
- [0131] 피복 입자(222)를 형성할 때에는, 물의 중량을 일정하게 한 채로, 그것에 용해시키는 염화 리튬의 양을 조정하는 것에 의해, 부극 활물질(221)에 대한 복수의 피복 입자(222)의 비율을 1중량%로 했다. 확인 삼아, 피복 입자(222)의 형성 전후에서의 중량차를 조사했다. 그 결과, 그 중량차는 염화 리튬의 용해량과 일치하고 있었다. 따라서, 염화 리튬 수용액 중에서의 모든 염화 리튬이 부극 활물질(221)의 표면에 석출된다는 것이 확인되었다.
- [0132] 계속해서, 부극 재료(220) 90질량부와, 결합제로서의 폴리불화 비닐리덴 10질량부를 혼합해서, 부극 합제를 얻었다. 그 후, 부극 합제를 용제로서의 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜서, 페이스트형태의 부극 합제 슬러리를 얻었다. 마지막에, 띠모양의 전해 동박(두께: 15 μm)으로 이루어지는 부극 집전체(22A)의 양면에 부극 합제 슬러리를 균일하게 도포해서 건조시켰다. 그 후, 롤 프레스기로 압축 성형해서, 부극 활물질층(22B)을 형성했다. 이 때, 부극 활물질층(22B)에 대해서, 부극 집전체(22A)의 한면측에서의 두께를 90 μm 로 하고, 체적 밀도를 1.81g/ cm^3 로 했다.
- [0133] 계속해서, 정극(21) 및 부극(22)을 이용해서 2차 전지를 조립했다. 처음에, 정극 집전체(21A)의 일단에 알루미늄제의 정극 리드(25)를 용접에 의해 부착함과 동시에, 부극 집전체(22A)의 일단에 니켈제의 부극 리드(26)를 용접에 의해 부착했다. 계속해서, 정극(21)과, 미다공성 폴리에틸렌 연신(stretched) 필름으로 이루어지는 세퍼레이터(23)(두께: 25 μm)와, 부극(22)과, 상기한 세퍼레이터(23)를 이 순으로 적층했다. 그 후, 그 결과 얻어지는 적층체를 권회시켜서, 권회 전극체(20)를 형성(제작)했다. 계속해서, 정극 리드(25)를 안전 밸브 기구(15)에 용접함과 동시에, 부극 리드(26)를 전지캔(11)에 용접했다. 그 후, 권회 전극체(20)를 한쌍의 절연판(12, 13) 사이에 협지하면서(끼워넣으면서), 권회 전극체(20)를 니켈이 도금된 철제의 전지캔(11)의 내부에 수납했다. 계속해서, 전해액을 조제했다. 그 후, 그 전해액을 감압 방식에 의해서 전지캔(11)의 내부에 주입하고, 세퍼레이터(23)에 함침시켰다. 이 전해액을 조제할 때에는, 용매로서 탄산 에틸렌과 탄산 디에틸과 탄산 프로필렌과 탄산 비닐에틸렌을 50:30:17:3의 중량비로 혼합해서, 혼합물을 얻었다. 그 후, 전해액중의 농

도가 1mol/kg으로 되도록, 그 혼합물에 전해질염으로서의 6불화 인산 리튬(LiPF₆)을 용해시켰다. 마지막에, 아스팔트가 도포된 개스킷(17)을 거쳐서 전지캔(11)을 코킹함으로써, 안전 밸브 기구(15), PTC 소자(16) 및 전지 뚜껑(14)을 고정시켰다. 이것에 의해, 전지캔(11)의 내부의 기밀성이 확보되고, 직경 18mm×높이 65mm의 원통형 2차 전지가 완성됐다.

(실시에 1-2~1-6)

알칼리 금속염으로서, 염화 나트륨(NaCl: 실시예 1-2), 염화 칼륨(KCl: 실시예 1-3), 탄산 리튬(Li₂CO₃: 실시예 1-4), 탄산 나트륨(Na₂CO₃: 실시예 1-5), 또는 탄산 칼륨(K₂CO₃: 실시예 1-6)을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(실시에 1-7, 1-8)

알칼리 금속염 대신에, 알칼리 토류 금속염으로서, 탄산 마그네슘(MgCO₃: 실시예 1-7) 또는 탄산 칼슘(CaCO₃: 실시예 1-8)을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(비교예 1)

복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1-1~1-8과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

이들 실시예 1-1~1-8 및 비교예 1의 2차 전지에 대해서 입출력 특성 및 사이클 특성을 조사한 바, 표 1에 나타난 결과가 얻어졌다.

입출력 특성을 조사할 때에는, 23℃의 분위기 중에서 2차 전지를 충방전시킨 후, 초회 충방전 효율(%)=(방전 용량/충전 용량)×100을 산출했다. 이 때, 1C의 정전류로 전지 전압이 4.2V에 도달할 때까지 충전하고, 또 4.2V의 정전압으로 충충전 시간이 4시간이 될 때까지 충전했다. 그 후, 1500mA의 정전류로 전지 전압이 3.0V에 도달할 때까지 방전했다. 상기한 "1C"라 함은, 이론 용량을 1시간내에 완전히 방전해 버리는 전류값을 의미한다.

사이클 특성을 조사할 때에는, 23℃의 분위기 중에서 1사이클 충방전시켜서 방전 용량을 측정하고, 계속해서 똑같은 분위기 중에서 사이클수의 합계가 100사이클로 될 때까지 충방전시켜서 방전 용량을 측정했다. 그 후, 방전 용량 유지율(%)=(100사이클째의 방전 용량/1사이클째의 방전 용량)×100을 산출했다. 이 때, 충방전 조건에 대해서는 입출력 특성을 조사하는 경우와 마찬가지로 했다.

또한, 상기한 입출력 특성 및 사이클 특성을 조사할 때의 수순 및 조건은, 이후의 일련의 실시예 및 비교예에 대해서도 마찬가지로 적용된다.

표 1

원통형	부극 활물질층				두께 (μm)	체적 밀도 (g/cm^3)	초회 충방전 효율 (%)	방전 용량 유지율 (%)
	부극 재료							
	부극 활물질	피복 입자						
		종류	비율 (wt%)					
실시예 1-1	MCMB	LiCl	1	90	1.81	91.5	83	
실시예 1-2		NaCl				91.1	85	
실시예 1-3		KCl				91	85	
실시예 1-4		Li_2CO_3				91.6	92	
실시예 1-5		Na_2CO_3				91	88	
실시예 1-6		K_2CO_3				91.6	92	
실시예 1-7		MgCO_3				91.1	79	
실시예 1-8		CaCO_3				91.2	80	
비교예 1	MCMB			90	1.81	90.2	64	

표 1에 나타난 바와 같이, 복수의 피복 입자(222)를 형성한 실시예 1-1~1-8에서는, 그 복수의 피복 입자(222)

를 형성하지 않은 비교예 1과 비교해서, 알칼리 금속염이나 알칼리 토류 금속염의 종류에 관계없이, 초회 충방전 효율 및 방전 용량 유지율이 높아졌다. 표 1에서는, 알칼리 금속염과 알칼리 토류 금속염을 혼합시킨 실시예에는 개시하고 있지 않다. 그렇지만, 알칼리 토류 금속염 또는 알칼리 토류 금속염을 개별적으로(따로따로) 이용한 경우에 상기한 결과가 얻어진다는 것은, 표 1의 결과로부터 확실하다. 이에 부가해서, 알칼리 금속염과 알칼리 토류 금속염을 혼합시킨 경우에, 초회 충방전 효율이나 방전 용량 유지율이 저하한다는 특별한 이유도 없다. 그 때문에, 양자를 혼합시킨 경우에서도 마찬가지로 결과가 얻어진다는 것은 명확하다.

[0146] 따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극 활물질로서 MCMB를 이용한 경우에, 그 부극 활물질의 표면에 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염 중의 적어도 1종을 포함하는 복수의 피복 입자를 형성하는 것에 의해, 입출력 특성이 확보됨과 동시에 사이클 특성이 향상된다는 것이 확인되었다.

[0147] (실시예 2-1~2-5)

[0148] 부극 활물질층(22B)의 두께를 95 μ m로 하고, 부극 활물질(221)에 대한 복수의 피복 입자(222)의 비율을 0.05중량%(실시예 2-1), 0.1중량%(실시예 2-2), 1중량%(실시예 2-3), 10중량%(실시예 2-4), 또는 15중량%(실시예 2-5)로 한 것을 제외하고는, 실시예 1-6과 마찬가지로 수순을 거쳤다. 이 경우에는, 탄산 칼륨의 용해량이나, 탄산 칼륨 수용액과 부극 활물질(221)의 혼합비를 조정해서, 그 비율이 상기한 각 값으로 되도록 했다.

[0149] (비교예 2)

[0150] 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않았던 것을 제외하고는, 실시예 2-1~2-5와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

[0151] 이들 실시예 2-1~2-5 및 비교예 2의 2차 전지에 대해서 입출력 특성 및 사이클 특성을 조사한 바, 표 2 및 도 10에 도시한 결과가 얻어졌다.

표 2

원통형	부극 활물질층					초회 충방전 효율 (%)	방전 용량 유지율 (%)
	부극 재료			두께 (μm)	체적 밀도 (g/cm^3)		
	부극 활물질	피복 입자					
		종류	비율 (wt%)				
실시예 2-1	MCMB	K_2CO_3	0.05	95	1.81	90.2	61
실시예 2-2			0.1			91.2	72
실시예 2-3			1			91.5	90
실시예 2-4			10			91.7	81
실시예 2-5			15			90.3	56
비교예 2	MCMB	-	-	95	1.81	90.2	54

[0152]

[0153] 표 2에 나타난 바와 같이, 복수의 피복 입자(222)를 형성한 실시예 2-1~2-5에서는, 그 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 비교예 2와 비교해서, 초회 충방전 효율이 동등(同等) 이상으로 됨과 동시에, 방전 용량 유지율이 높아졌다. 이 경우에는, 부극 활물질(221)에 대한 복수의 피복 입자(222)의 비율에 주목하면, 표 2 및 도 10에 도시한 바와 같이, 초회 충방전 유지율은 그 비율에 의존하지 않고 거의 일정한 반면, 방전 용량 유지율은 비율이 0.1중량% 이상 10중량% 이하의 범위내로 되면 대폭 높아지는 경향을 나타냈다.

[0154] 따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극 활물질에 대한 복수의 피복 입자의 비율이 0.1중량% 이상 10중량% 이하의 범위내이면, 사이클 특성이 더욱더 향상된다는 것이 확인되었다.

[0155] (실시예 3-1~3-4)

[0156] 부극 활물질층(22B)의 두께를 50 μ m(실시예 3-1), 60 μ m(실시예 3-2), 120 μ m(실시예 3-3), 또는 130 μ m(실시예 3-4)로 한 것을 제외하고는, 실시예 1-6과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

[0157] (비교예 3-1~3-4)

- [0158] 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 3-1~3-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- [0159] 이들 실시예 3-1~3-4 및 비교예 3-1~3-4의 2차 전지에 대해서 입출력 특성 및 사이클 특성을 조사한 바, 표 3에 나타난 결과가 얻어졌다. 또한, 표 3에 나타난 "유지율 증가분"이라 함은, 실시예 1-6, 2-3, 3-1~3-4와 비교예 1, 2, 3-1~3-4와의 사이에서 부극 활물질층(22B)의 두께마다 비교한 경우에서의 방전 용량 유지율의 증가량을 의미한다. 이후의 실시예에 대해서도 마찬가지로 적용된다.

표 3

원통형	부극 활물질층				두께 (μm)	체적 밀도 (g/cm^3)	초회 충방전 효율 (%)	방전 용량 유지율 (%)	유지율 증가분
	부극 재료								
	부극 활물질	피복 입자							
		종류	비율 (wt%)						
실시예 3-1	MCMB	K_2CO_3	1	50	1.81	91.5	94	+4	
실시예 3-2				60		91.4	94	+18	
실시예 1-6				90		91.6	92	+28	
실시예 2-3				95		91.5	90	+36	
실시예 3-3				120		91.5	75	+56	
실시예 3-4				130		91.3	26	+9	
비교예 3-1	MCMB			50	1.81	90.3	90	-	
비교예 3-2				60		90.2	76	-	
비교예 1				90		90.2	64	-	
비교예 2				95		90.2	54	-	
비교예 3-3				120		90.2	19	-	
비교예 3-4				130		90	17	-	

- [0160]
- [0161] 표 3에 나타난 바와 같이, 복수의 피복 입자(222)를 형성한 실시예 3-1~3-4에서는, 그 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 비교예 3-1~3-4와 비교해서, 초회 충방전 효율 및 방전 용량 유지율이 높아졌다.

- [0162] 이 경우에는, 부극 활물질층(22B)의 두께마다 유지율 증가분을 비교하면, 그 유지율 증가분은 두께가 $60\mu\text{m}$ 이상 $120\mu\text{m}$ 이하의 범위내로 되면 대폭 증가하는 경향을 나타냈다. 이 결과는, 복수의 피복 입자(222)가 방전 용량 유지율에 미치는 영향에 대해서, 이하의 것을 나타내고 있다. 부극 활물질층(22B)의 두께가 $60\mu\text{m}$ 보다도 얇으면, 충전시에 부극(22)의 전류 밀도가 충분히 낮아지며, 전극 반응의 율속 과정(律速過程; rate-determining process)인 부극 활물질층(22B)과 전해액과의 계면에서 리튬 이온의 이동 속도가 빠르기 때문에, 피복 입자(222)를 형성한 효과가 충분히 나타나지 않는다. 한편, 부극 활물질층(22B)의 두께가 $120\mu\text{m}$ 보다도 두꺼우면, 충전시에 부극(22)의 전류 밀도가 너무 높아져서, 피복 입자(222)를 형성해도 상기한 계면에서 리튬 이온이 충분히 이동(이행)할 수 없다. 그 때문에, 이 경우에는, 피복 입자(222)를 형성한 효과가 충분히 나타나지 않는다. 한편, 부극 활물질층(22B)의 두께가 $60\mu\text{m}$ 이상 $120\mu\text{m}$ 이하의 범위내이면, 충전시에 부극(22)의 전류 밀도가 높아져도, 피복 입자(222)의 존재에 의해서 리튬 이온이 이동하기 쉽게 된다. 그 때문에, 그 피복 입자(222)를 형성한 효과가 충분히 나타난다.

- [0163] 따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극 활물질층의 두께를 변경한 경우에서도, 입출력 특성이 확보됨과 동시에 사이클 특성이 향상된다는 것이 확인되었다. 이에 부가해서, 그 두께가 $60\mu\text{m}$ 이상 $120\mu\text{m}$ 이하의 범위내이면, 사이클 특성이 더욱더 향상된다는 것이 확인되었다.

- [0164] (실시예 4-1~4-4)

- [0165] 부극 활물질층(22B)의 체적 밀도를 $1.60\text{g}/\text{cm}^3$ (실시예 4-1), $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ (실시예 4-2), $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ (실시예 4-3), 또는 $2.00\text{g}/\text{cm}^3$ (실시예 4-4)로 한 것을 제외하고는, 실시예 2-3과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

[0166] (비교예 4-1~4-4)

[0167] 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 4-1~4-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

[0168] 이들 실시예 4-1~4-4 및 비교예 4-1~4-4의 2차 전지에 대해서 입출력 특성 및 사이클 특성을 조사한 바, 표 4에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 4

원통형	부극 활물질층				초회 충방전 효율 (%)	방전 용량 유지율 (%)	유지율 증가분	
	부극 재료			두께 (μm)				체적 밀도 (g/cm^3)
	부극 활물질	피복 입자						
		종류	비율 (wt%)					
실시예 4-1	MCMB	K_2CO_3	1	95	1.60	91.4	93	+2
실시예 4-2					1.70	91.5	93	+22
실시예 2-3					1.81	91.5	90	+36
실시예 4-3					1.95	91.5	82	+48
실시예 4-4					2.00	91.1	27	+6
비교예 4-1	MCMB	-	-	95	1.60	90	91	-
비교예 4-2					1.70	90.2	71	-
비교예 2					1.81	90.2	54	-
비교예 4-3					1.95	90.1	34	-
비교예 4-4					2.00	90	21	-

[0169]

[0170] 표 4에 나타난 바와 같이, 복수의 피복 입자(222)를 형성한 실시예 4-1~4-4에서는, 그 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 비교예 4-1~4-4와 비교해서, 초회 충방전 효율 및 방전 용량 유지율이 높아졌다.

[0171]

이 경우에는, 부극 활물질층(22B)의 체적 밀도마다 유지율 증가분을 비교하면, 그 유지율 증가분은 체적 밀도가 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 이상 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ 이하의 범위내로 되면 대폭 증가하는 경향을 나타냈다. 이 결과는, 복수의 피복 입자(222)가 방전 용량 유지율에 미치는 영향에 대해서, 이하의 것을 나타내고 있다. 부극 활물질층(22B)의 체적 밀도가 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 보다도 낮으면, 충전시에 부극(22)내에서의 리튬 이온의 이동(이행) 속도가 빨라지며, 전극 반응의 율속 과정인 부극 활물질층(22B)과 전해액과의 계면에서도 마찬가지로 리튬 이온의 이동 속도가 빠르기 때문에, 피복 입자(222)를 형성한 효과가 충분히 나타나지 않는다. 한편, 부극 활물질층(22B)의 체적 밀도가 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ 보다도 높으면, 충전시에 부극(22)내에서의 리튬 이온의 이동 속도가 느려지며, 피복 입자(222)를 형성해도 상기한 계면에서 리튬 이온이 충분히 이동할 수 없다. 그 때문에, 이 경우에는, 피복 입자(222)를 형성한 효과가 충분히 나타나지 않는다. 이것에 대해서, 부극 활물질층(22B)의 체적 밀도가 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 이상 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ 이하의 범위내이면, 체적 밀도가 높은 경우에서도 피복 입자(222)의 존재에 의해서 리튬 이온이 이동하기 쉽게 된다. 그 때문에, 그 피복 입자(222)를 형성한 효과가 충분히 나타난다.

[0172]

따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극 활물질층의 체적 밀도를 변경해도, 입출력 특성이 확보됨과 동시에 사이클 특성이 향상된다는 것이 확인되었다. 이에 부가해서, 그 체적 밀도가 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 이상 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ 이하의 범위내로 되면, 사이클 특성이 더욱더 향상된다는 것이 확인되었다.

[0173]

(실시예 5-1)

[0174]

부극 활물질(221)의 비표면적을 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ (실시예 5-1)으로 한 것을 제외하고는, 실시예 2-3과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

[0175]

(실시예 5-2, 5-3)

[0176]

부극 활물질(221)로서, MCMB 대신에 천연 흑연을 이용하고, 그의 비표면적을 $2.2\text{m}^2/\text{g}$ (실시예 5-2) 또는 $4.1\text{m}^2/\text{g}$ (실시예 5-3)으로 한 것을 제외하고는, 실시예 2-3과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

- [0177] (비교예 5-1~5-3)
- [0178] 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 5-1~5-3과 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- [0179] 이들 실시예 5-1~5-3 및 비교예 5-1~5-3의 2차 전지에 대해서 입출력 특성 및 사이클 특성을 조사한 바, 표 5에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 5

원통형	부극 활물질층				두께 (μm)	체적도 (g/cm^3)	초회 충방전 효율 (%)	방전 용량 유지율 (%)	유지율 증가분
	부극 재료								
	부극 활물질		피복 입자						
	종류	비표면적 (m^2/g)	종류	비율 (wt%)					
실시에 2-3	MCMB	0.8	K_2CO_3	1	95	1.81	91.5	90	+36
실시에 5-1		1.5					91	89	+38
실시에 5-2	천연 흑연	2.2					90.2	87	+55
실시에 5-3		4.1					88.4	87	+58
비교예 2	MCMB	0.8	-	-	95	1.81	90.2	54	-
비교예 5-1		1.5					89.6	51	-
비교예 5-2	천연 흑연	2.2					87.8	32	-
비교예 5-3		4.1					85.2	29	-

- [0180]
- [0181] 표 5에 나타난 바와 같이, 복수의 피복 입자(222)를 형성한 실시예 5-1~5-3에서는, 그 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 비교예 5-1~5-3과 비교해서, 초회 충방전 효율 및 방전 용량 유지율이 높아졌다.
- [0182] 이 경우에는, 부극 활물질(221)의 종류마다 유지율 증가분을 비교하면, 그 유지율 증가분은 MCMB보다도 천연 흑연에서 대폭 증가하는 경향을 나타냈다. 이 결과는, 복수의 피복 입자(222)가 방전 용량 유지율에 미치는 영향에 대해서, 이하의 것을 나타내고 있다. 고결정(高結晶)이고 면간격이 좁은 천연 흑연을 이용한 경우에는, MCMB를 이용한 경우와 비교해서, 부극 활물질층(22B)과 전해액과의 계면에서 리튬 이온의 이동 속도가 빨라진다. 그 때문에, 부극 활물질층(22B)의 두께나 체적 밀도를 크게 하면, 방전 용량 유지율이 대폭 저하하기 쉬운 경향이 있다. 이 경우에는, 부극 활물질(221)의 표면에 피복 입자(222)를 형성하면, 부극 활물질층(22B)의 두께나 체적 밀도가 큰 경우에서도, 리튬 이온의 이동 속도가 빨라진다. 그 때문에, 그 피복 입자(222)를 형성한 효과가 충분히 나타난다. 또, 부극 활물질(221)의 표면에 피복 입자(222)가 존재하면, 비표면적이 큰 천연 흑연을 이용한 경우에서도 전해액의 분해가 억제된다. 이 경우에서도 역시, 복수의 피복 입자(222)를 형성한 효과가 충분히 나타난다.
- [0183] 따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극 활물질로서 탄소 재료를 이용한 경우에, 그 탄소 재료의 종류 및 비표면적을 변경해도, 입출력 특성이 확보됨과 동시에 사이클 특성이 향상된다는 것이 확인되었다. 이에 부가해서, 천연 흑연을 이용하면, 사이클 특성이 더욱더 향상된다는 것이 확인되었다.
- [0184] (실시예 6-1~6-8)
- [0185] 이하의 수순을 제외하고, 실시예 1-1~1-8과 마찬가지로 원통형의 2차 전지를 제조했다.
- [0186] 리튬 코발트 복합 산화물을 얻기 위해서는, 탄산 리튬과 탄산 코발트와의 혼합물을 890°C 에서 5시간 동안 소성했다. 그 후, 평균 입자지름이 $10\mu\text{m}$ 로 될 때까지 분쇄했다. 정극 활물질층(21B)을 형성하기 위해서는, 리튬 코발트 복합 산화물과 탄산 리튬과의 혼합물 91질량부와, 도전제로서의 그래파이트(론자(Lonza) 주식회사제 KS-15) 6질량부와, 결합제로서의 폴리불화 비닐리덴 3질량부를 혼합했다.
- [0187] 부극 활물질(221)로서는, 금속 원소 및 반금속 원소 중의 적어도 1종을 함유하는 재료인 SnCoC 함유 재료를 이용

했다. 즉, 처음에, 원료로서 코발트 분말과 주석 분말과 탄소 분말을 준비했다. 코발트 분말과 주석 분말을 합금화해서, 코발트-주석 합금 분말로 한 후, 그 합금 분말에 탄소 분말을 첨가했다. 그 결과 얻어지는 것을 건식 혼합했다. 계속해서, 이토 세이사쿠조(伊藤製作所; Itoh Seisakujo Co., Ltd)제의 유성 볼밀의 반응 용기 중에 혼합물 20g을 직경 9mm의 강옥(鋼玉) 약 400g과 함께 세트했다. 계속해서, 반응 용기의 내부를 아르곤 분위기로 치환했다. 그 후, 매분(毎分) 250회전의 회전 속도(rpm)에 의한 10분간의 운전(operation)과 10분간의 휴지(休止; stop)를 운전 시간의 합계가 30시간이 될 때까지 반복했다. 마지막으로, 반응 용기를 실온까지 냉각하고, 합성된 SnCoC함유 재료를 취출(取出; take out)했다. 그 후, 280메시의 체(sieve)를 이용해서 거친 분말을 제거했다. 이 SnCoC함유 재료의 조성을 분석한 결과, 주석의 함유량은 50중량%, 코발트의 함유량은 29.4중량%, 탄소의 함유량은 19.6중량%였다. 이 때, 주석 및 코발트의 함유량에 대해서는, 유도 결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma: ICP) 발광 분석에 의해서 측정했다. 탄소의 함유량에 대해서는, 탄소 유황 분석 장치에 의해서 측정했다.

[0188] 얻어진 SnCoC함유 재료를 X선 회절법에 의해서 분석했다. 그 결과, 회절 각도 $2\theta=20^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 의 범위에 반값폭을 가지는 회절 피크가 관찰되었다. 또, SnCoC함유 재료를 XPS에 의해서 분석한 결과, 도 11에 도시한 바와 같이, 피크 P1이 얻어졌다. 이 피크 P1을 해석하면, 표면 오염 탄소의 피크 P2와, 그것보다도 저에너지측(284.5eV보다도 낮은 영역)에 SnCoC함유 재료중에서의 C1s의 피크 P3이 얻어졌다. 즉, SnCoC함유 재료중의 탄소가 다른 원소와 결합하고 있다는 것이 확인되었다.

[0189] 부극(22)을 제작하는 경우에는, 부극 활물질(221)로서의 SnCoC함유 재료를 가지는 부극 재료(220)를 80질량부와, 도전체로서의 그래파이트(론자 주식회사제 KS-15) 11질량부 및 아세틸렌 블랙 1질량부와, 결합제로서의 폴리불화 비닐리덴 8질량부를 혼합해서, 부극 합제로 했다. 그 후, 이 부극 합제를 용제로서의 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜서, 페이스트형태의 부극 합제 슬러리로 했다. 이 후, 띠모양의 전해 동박(두께=10 μ m)으로 이루어지는 부극 집전체(22A)의 양면에 부극 합제 슬러리를 균일하게 도포하고, 건조시킨 후, 롤 프레스기로 압축 성형해서, 부극 활물질층(22B)을 형성했다.

[0190] 2차 전지를 조립할 때에는, 다공성 폴리프로필렌 사이에 다공성 폴리에틸렌이 협지된(끼워넣어진) 3층 구조의 세퍼레이터(23)(우베 코우산(宇部興産) 주식회사(Ube industries Ltd.)제 UP3015, 두께:25 μ m)를 이용했다. 또, 전해액을 조제할 때에는, 용매로서, 탄산 에틸렌과 탄산 디메틸과 4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-원을 20:60:20의 중량비로 혼합했다. 그 후, 전해액중의 각 농도가 0.5mol/kg으로 되도록, 전해질염으로서, 6불화 인산 리튬 및 비스(펜타플루오로에탄술폰닐)이미드 리튬(LiN(C₂F₅SO₂)₂)을 용해시켰다.

[0191] (비교예 6)

[0192] 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 6-1~6-8과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

[0193] 이들 실시예 6-1~6-8 및 비교예 6의 2차 전지에 대해서, 방전 전압이 2.6V에 도달할 때까지 방전한 것을 제외하고는, 실시예 1-1~1-8 및 비교예 1과 마찬가지로 입출력 특성 및 사이클 특성을 조사한 바, 표 6에 나타난 결과가 얻어졌다. 또한, 상기한 방전 전압의 변경은, 이후의 일련의 실시예 및 비교예에 대해서도 마찬가지로 적용된다.

표 6

원동형	부극 활물질층 (부극 재료)			초회 충방전 효율 (%)	방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질	피복 입자			
		종류	비율 (wt%)		
실시에 6-1	SnCoC	LiCl	1	86	91.1
실시에 6-2		NaCl		85	90.8
실시에 6-3		KCl		86	90.3
실시에 6-4		Li ₂ CO ₃		87	92.2
실시에 6-5		Na ₂ CO ₃		85	91.2
실시에 6-6		K ₂ CO ₃		85	91.4
실시에 6-7		MgCO ₃		84	90.8
실시에 6-8		CaCO ₃		83	90.4
비교예 6	SnCoC	-	-	74	86.7

[0194]

[0195]

표 6에 나타난 바와 같이, 복수의 피복 입자(222)를 형성한 실시예 6-1~6-8에서는, 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 비교예 6과 비교해서, 알칼리 금속염이나 알칼리 토류 금속염의 종류에 관계없이, 초회 충방전 효율 및 방전 용량 유지율이 높아졌다. 따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극 활물질로서 SnCoC함유 재료를 이용한 경우에, 그 부극 활물질의 표면에 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염 중의 적어도 1종을 포함하는 복수의 피복 입자를 형성하는 것에 의해, 입출력 특성이 확보됨과 동시에 사이클 특성이 향상된다는 것이 확인되었다.

[0196]

(실시예 7-1~7-4)

[0197]

실시예 6-1~6-8과 마찬가지로, 부극 활물질(221)로서 SnCoC함유 재료를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1, 2-2, 2-4, 2-5와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

[0198]

이들 실시예 7-1~7-4의 2차 전지에 대해서 입출력 특성 및 사이클 특성을 조사한 바, 표 7 및 도 12에 도시한 결과가 얻어졌다.

표 7

원통형	부극 활물질층 (부극 재료)			초회 충방전 효율 (%)	방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질	피복 입자			
		종류	비율 (wt%)		
실시에 7-1	SnCoC	K ₂ CO ₃	0.05	76	89.3
실시에 7-2			0.1	80	90.9
실시에 6-6			1	85	91.4
실시에 7-3			10	89	92
실시에 7-4			15	89	88.6
비교예 6	SnCoC	-	-	74	86.7

[0199]

[0200]

표 7에 나타난 바와 같이, 복수의 피복 입자(222)를 형성한 실시예 7-1~7-4에서는, 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 비교예 6과 비교해서, 초회 충방전 효율 및 방전 용량 유지율이 높아졌다.

[0201]

이 경우에는, 표 7 및 도 12에 도시한 바와 같이, 초회 충방전 효율은 비율이 0.1중량% 이상으로 되면 대폭 높아지며, 방전 용량 유지율은 비율이 10중량% 이하로 되면 대폭 높아지는 경향을 나타냈다. 그 결과는, 이하의 사실을 나타내고 있다. 즉, 비율이 0.1중량%보다도 적으면, 피복 입자(222)의 수가 너무 적기 때문에, 부극 활물질층(22B)과 전해액과의 계면에서 리튬 이온이 충분히 이동할 수 없게 된다. 한편, 비율이 10중량%보다도 많으면, 피복 입자(222)의 수가 너무 많기 때문에, 방전 용량이 저하하기 쉽다.

[0202]

따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극 활물질에 대한 복수의 피복 입자의 비율이 0.1중량% 이상 10중량% 이하의 범위내이면, 초회 충방전 효율 및 사이클 특성이 더욱더 향상된다는 것이 확인되었다.

[0203]

(실시에 8-1~8-6)

[0204]

부극 활물질(221)로서, SnMnC함유 재료(실시에 8-1), SnFeC함유 재료(실시에 8-2), SnNiC함유 재료(실시에 8-3), SnCuC함유 재료(실시에 8-4), SnCoB함유 재료(실시에 8-5), 또는 SnCoP함유 재료(실시에 8-6)를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 6-6과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

[0205]

(비교예 8-1~8-6)

[0206]

복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 8-1~8-6과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

[0207]

이들 실시예 8-1~8-6 및 비교예 8-1~8-6의 2차 전지에 대해서 입출력 특성 및 사이클 특성을 조사한 바, 표 8에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 8

원통형	부극 활물질층 (부극 재료)			초회 충방전 효율 (%)	방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질	피복 입자			
		종류	비율 (wt%)		
실시에 8-1	SnMnC	K ₂ CO ₃	1	86	91.7
실시에 8-2	SnFeC			84	92.3
실시에 8-3	SnNiC			84	92.1
실시에 8-4	SnCuC			81	91.7
실시에 6-6	SnCoC			85	91.4
실시에 8-5	SnCoB			83	90.8
실시에 8-6	SnCoP			82	90.8
비교예 8-1	SnMnC	-	-	77	87.3
비교예 8-2	SnFeC			76	84.6
비교예 8-3	SnNiC			78	87.7
비교예 8-4	SnCuC			76	86.9
비교예 6	SnCoC			74	86.7
비교예 8-5	SnCoB			76	84.2
비교예 8-6	SnCoP			71	84.9

표 8에 나타낸 바와 같이, 복수의 피복 입자(222)를 형성한 실시예 8-1~8-6에서는, 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 비교예 8-1~8-6과 비교해서, 초회 충방전 효율 및 방전 용량 유지율이 높아졌다. 따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극 활물질로서 주석과 함께 다른 금속 원소를 포함하는 합금을 이용한 경우에, 그 금속 원소를 변경해도 입출력 특성이 확보됨과 동시에 사이클 특성이 향상된다는 것이 확인되었다.

(실시에 9-1, 9-2)

부극 활물질(221)인 SnCoC함유 재료의 조성(질량비)을 56:33:9.9(실시에 9-1) 또는 43.7:25.6:29.7(실시에 9-2)로 한 것을 제외하고는, 실시예 6-6과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(비교예 9-1, 9-2)

복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 9-1, 9-2와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

이들 실시예 9-1, 9-2 및 비교예 9-1, 9-2의 2차 전지에 대해서 입출력 특성 및 사이클 특성을 조사한 바, 표 9에 나타낸 결과가 얻어졌다.

표 9

원통형	부극 활물질층 (부극 재료)				초회 충방전 효율 (%)	방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질		피복 입자			
	종류	질량비 (Sn:Co:C)	종류	비율 (wt%)		
실시예 9-1	SnCoC	56:33:9.9	K ₂ CO ₃	1	83	94.3
실시예 6-6		50:29.4:19.6			85	91.4
실시예 9-2		43.7:25.6:29.7			89	92
비교예 9-1	SnCoC	56:33:9.9	·	·	71	88.6
비교예 6		50:29.4:19.6			74	86.7
비교예 9-2		43.7:25.6:29.7			75	82.1

표 9에 나타난 바와 같이, 복수의 피복 입자(222)를 형성한 실시예 9-1, 9-2에서는, 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 비교예 9-1, 9-2와 비교해서, 초회 충방전 효율 및 방전 용량 유지율이 높아졌다. 따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극 활물질로서 주석을 포함하는 합금을 이용한 경우에, 그 조성을 변경해도 입출력 특성이 확보됨과 동시에 사이클 특성이 향상된다는 것이 확인되었다.

(실시예 10-1~10-8)

부극 활물질(221)로서 SnCoC함유 재료 대신에 규소를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 6-1~6-8과 마찬가지로 수순을 거쳤다. 부극 활물질(221)을 형성하는 경우에는, 편향식(偏向式) 전자빔 증착원을 이용한 전자빔 증착법에 의해서 부극 집전체(21A)의 양면에 규소를 퇴적시켰다.

(비교예 10)

복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않았던 것을 제외하고는, 실시예 10-1~10-8과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

이들 실시예 10-1~10-8 및 비교예 10의 2차 전지에 대해서 입출력 특성 및 사이클 특성을 조사한 바, 표 10에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 10

원통형	부극 활물질층 (부극 재료)				초회 충방전 효율 (%)	방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질		피복 입자			
	종류	형성 방법	종류	비율 (wt%)		
실시에 10-1	Si	전자빔 증착법	LiCl	1	85	90.1
실시에 10-2			NaCl		85	89.9
실시에 10-3			KCl		85	89.8
실시에 10-4			Li ₂ CO ₃		90	91.2
실시에 10-5			Na ₂ CO ₃		86	89.9
실시에 10-6			K ₂ CO ₃		87	90
실시에 10-7			MgCO ₃		85	90.3
실시에 10-8			Ca CO ₃		85	90.1
비교예 10	Si	전자빔 증착법			77	81.1

표 10에 나타난 바와 같이, 복수의 피복 입자(222)를 형성한 실시예 10-1~10-8에서는, 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 비교예 10과 비교해서, 알칼리 금속염이나 알칼리 토류 금속염의 종류에 관계없이, 초회 충방전 효율 및 방전 용량 유지율이 높아졌다. 따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극 활물질로서 규소를 이용한 경우에서도, 입출력 특성이 확보됨과 동시에 사이클 특성이 향상된다는 것이 확인되었다.

(실시에 11-1, 11-2)

전자빔 증착법 대신에 스퍼터링법(실시에 11-1) 또는 소결법(sintering method)(실시에 11-2)에 의해서 부극 활물질(221)을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 10-6과 마찬가지로 수순을 거쳤다. 소결법에 의해서 부극 활물질(221)을 형성하는 경우에는, 부극 활물질(221)로서의 규소 분말(평균 입자 지름: 1 μ m) 90질량부와, 결합제로서의 폴리불화 비닐리덴 10질량부를 혼합해서, 부극 합제를 얻었다. 그 후, 부극 합제를 용제로서의 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜서, 페이스트형태의 부극 합제 슬러리로 했다. 그 후, 부극 집전체(22A)의 양면에 부극 합제 슬러리를 균일하게 도포한 후, 소성했다.

(실시에 11-3)

부극 활물질(221)로서 규소 대신에 주석을 이용하고, 전자빔 증착법 대신에 도금법에 의해서 부극 활물질(221)을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 10-6과 마찬가지로 수순을 거쳤다. 이 부극 활물질(221)을 형성하는 경우에는, 주석 도금액을 이용해서, 전해 도금법에 의해서 부극 집전체(21A)의 양면에 주석을 퇴적시켰다.

(비교예 11-1~11-3)

복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 11-1~11-3과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

이들 실시예 11-1~11-3 및 비교예 11-1~11-3의 2차 전지에 대해서 입출력 특성 및 사이클 특성을 조사한 바, 표 11에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 11

원동형	부극 활물질층 (부극 재료)				초회 충방전 효율 (%)	방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질		피복 입자			
	종류	형성 방법	종류	비율 (wt%)		
실시에 10-6	Si	전자빔 증착법	K ₂ CO ₃	1	87	90
실시에 11-1		스퍼터링법			88	89.6
실시에 11-2		소결법			82	90.2
실시에 11-3	Sn	도금법			80	88.8
비교예 10	Si	전자빔 증착법			77	81.1
비교예 11-1		스퍼터링법			78	80.2
비교예 11-2		소결법			71	83.1
비교예 11-3	Sn	도금법			68	83.6

표 11에 나타난 바와 같이, 복수의 피복 입자(222)를 형성한 실시예 11-1~11-3에서는, 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 비교예 11-1~11-3과 비교해서, 초회 충방전 효율 및 방전 용량 유지율이 높아졌다. 따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극 활물질로서 주석을 이용한 경우, 또는 부극 활물질로서 규소나 주석을 이용한 경우에 형성 방법을 변경해도, 입출력 특성이 확보됨과 동시에 사이클 특성이 향상된다는 것이 확인되었다.

(실시에 12-1)

이하의 수순에 의해서, 도 6~도 8에 도시한 라미네이트 필름형의 2차 전지를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 6-6과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

이 2차 전지를 제조하는 경우에는, 처음에, 정극 집전체(33A)의 양면에 정극 활물질층(33B)을 형성함으로써 정극(33)을 제작함과 동시에, 부극 집전체(34A)의 양면에 부극 활물질층(34B)을 형성함으로써 부극(34)을 제작했다. 이 때, 부극 활물질층(34B)의 도전제로서는, 그래파이트(JFE 스틸 주식회사제 메소페이즈 소구체(小球體; spherule)/구정(球晶; spherocrystal) 흑연)를 이용했다. 계속해서, 고분자 화합물로서, 불화 비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌과의 공중합체를 준비했다. 그 후, 그 고분자 화합물과 전해액과 혼합 용제를 혼합해서, 전구 용액을 조제했다. 이 때, 고분자 화합물의 조성으로서, 중량 평균 분자량이 70만(万)인 성분과 31만인 성분을 9:1의 중량비로 혼합하고, 공중합체 중에서의 헥사플루오로프로필렌의 비율을 7중량%로 했다. 계속해서, 바 코터(bar coater)를 이용해서 정극(33) 및 부극(34)의 양면에 전구 용액을 도포한 후, 혼합 용제를 휘발시켜서 겔상의 전해질층(36)을 형성했다. 계속해서, 정극 집전체(33A)의 일단에 알루미늄제의 정극 리드(31)를 용접에 의해 부착함과 동시에, 부극 집전체(34A)의 일단에 니켈제의 부극 리드(32)를 용접에 의해 부착했다. 계속해서, 정극(33)과, 폴리에틸렌제의 세퍼레이터(35)(토넨(東燃) 화학 주식회사(Tonen Chemical Corporation)제 E16MMS, 두께: 16 μ m)와, 부극(34)과, 상기한 세퍼레이터(35)를 이 순으로 적층하고, 그 적층체를 긴쪽 방향으로 권회시켰다. 그 후, 점착 테이프를 이루어지는 보호 테이프(37)를 이용하여, 권회체의 끝부분(단부)을 고정해서, 권회 전극체(30)를 형성했다. 마지막으로, 외측으로부터, 나일론(두께: 30 μ m)과, 알루미늄(두께: 40 μ m)과, 무연신(cast) 폴리프로필렌(두께: 30 μ m)이 적층된 3층 구조의 라미네이트 필름(총두께: 100

μm)으로 이루어지는 외장 부재(40)의 내부에 권회 전극체(30)를 감압 봉입했다. 그것에 의해, 라미네이트 필름형의 2차 전지가 완성됐다.

[0236] (실시예 12-2, 12-3)

[0237] 실시예 12-1과 마찬가지로 라미네이트 필름형의 2차 전지를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 10-6, 11-1과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

[0238] (비교예 12-1~12-3)

[0239] 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 12-1~12-3과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

[0240] 이들 실시예 12-1~12-3 및 비교예 12-1~12-3의 2차 전지에 대해서 입출력 특성 및 사이클 특성을 조사한 바, 표 12에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 12

라미네이트 필름형	부극 활물질층 (부극 재료)				초회 충방전 효율 (%)	방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질		피복 입자			
	종류	형성 방법	종류	비율 (wt%)		
실시에 12-1	SnCoC	도포법	K ₂ CO ₃	1	83	94.7
실시에 12-2	Si	전자빔 증착법			85	90.2
실시에 12-3		스퍼터링법			85	91.3
비교예 12-1	SnCoC	도포법			71	89.7
비교예 12-2	Si	전자빔 증착법			75	86.3
비교예 12-3		스퍼터링법			74	88.7

[0241]

[0242] 표 12에 나타난 바와 같이, 복수의 피복 입자(222)를 형성한 실시예 12-1~12-3에서는, 복수의 피복 입자(222)를 형성하지 않은 비교예 12-1~12-3과 비교해서, 초회충방전 효율 및 방전 용량 유지율이 높아졌다. 따라서, 본 발명의 2차 전지에서는, 부극 활물질로서 SnCoC함유 재료 또는 규소를 이용한 경우에, 전지 구조를 변경해도 입출력 특성이 확보됨과 동시에 사이클 특성이 향상된다는 것이 확인되었다.

[0243] 상기한 표 1~표 12, 도 10 및 도 12의 결과로부터 명확한 바와 같이, 본 발명의 2차 전지에서는, 전극 반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활물질로서, 탄소 재료, 또는 금속 원소 및 반금속 원소 중의 적어도 1종을 함유하는 재료를 포함하는 경우에, 그 부극 활물질의 표면에 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염 중의 적어도 1종을 포함하는 복수의 피복 입자를 형성하는 것에 의해, 부극 활물질의 종류, 조성 및 형성 방법이나 전지 구조 등에 관계없이, 입출력 특성이 확보됨과 동시에 사이클 특성이 향상된다는 것이 확인되었다.

[0244] 이상, 실시형태 및 실시예를 들어서 본 발명을 설명했다. 그렇지만, 본 발명은 상기한 실시형태 및 실시예에서 설명한 양태(aspect)에 한정되지 않고, 여러 가지 변형이 가능하다. 예를 들면, 본 발명의 부극 재료 또는 부극의 용도는, 반드시 전지에 한정되지 않고, 전지 이외의 다른 전기화학 디바이스이더라도 좋다. 그 밖의 용도로서는, 예를 들면 캐패시터 등을 들 수 있다.

[0245] 또, 상기한 실시형태 및 실시예에서는, 전해질로서 전해액, 또는 전해액을 고분자 화합물에 보존유지시킨 겔상 전해질을 이용하는 경우에 대해서 설명했다. 그렇지만, 다른 종류의 전해질을 이용하도록 해도 좋다. 이 다른 종류의 전해질로서는, 예를 들면 이온 전도성 세라믹스, 이온 전도성 유리 또는 이온성 결정 등의 이온 전도성 무기 화합물과 전해액을 혼합해서 얻어지는 혼합물이나; 다른 무기 화합물과 전해액을 혼합해서 얻어지는 혼합물이나; 그들 무기 화합물과 겔상 전해질과의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0246] 또, 상기한 실시형태 및 실시예에서는, 전지의 종류로서 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의거해서 표현되

는 리튬 이온 2차 전지에 대해서 설명했다. 그렇지만, 본 발명의 전지는 반드시 이것에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 전지는, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활물질의 충전 용량을 정극 활물질의 충전 용량보다도 작게 하는 설정하는 것에 의해, 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 따르는 용량과 리튬의 석출 및 용해에 따르는 용량을 포함하고, 또한 부극의 용량이 그들 용량의 합에 의해서 표현되는 2차 전지에 대해서도, 마찬가지로 적용가능하다.

[0247] 또, 상기한 실시형태 및 실시예에서는, 전지 구조가 원통형 및 라미네이트 필름형인 경우와, 전지 소자가 권회 구조를 가지는 경우를 예로 들어서 설명했다. 그렇지만, 본 발명의 전지는, 각형(角型; square type), 코인형 또는 버튼형 등의 다른 전지 구조를 가지는 경우나, 전지 소자가 적층 구조 등의 다른 구조를 가지는 경우에 대해서도, 마찬가지로 적용가능하다. 또, 본 발명의 전지는, 2차 전지에 한정되지 않고(2차 전지에 부가해서), 1차 전지 등의 다른 종류의 전지에 대해서도 마찬가지로 적용가능하다.

[0248] 또, 상기한 실시형태 및 실시예에서는, 전극 반응 물질로서 리튬을 이용하는 경우에 대해서 설명했다. 그렇지만, 나트륨 또는 칼륨 등의 다른 1A족 원소나, 마그네슘 또는 칼슘 등의 2A족 원소나, 알루미늄 등의 다른 경금속을 이용해도 좋다. 이들 경우에서도, 부극 활물질로서 상기한 실시형태에서 설명한 재료를 이용하는 것이 가능하다.

[0249] 또, 상기한 실시형태 및 실시예에서는, 본 발명의 부극 재료, 부극 또는 전지에서의 부극 활물질에 대한 복수의 피복 입자의 비율에 대해서, 실시예의 결과로부터 도출된 수치 범위를 적정 범위로서 설명하고 있다. 그렇지만, 그 설명은, 비율이 상기한 범위의로 될 가능성을 완전히 부정하는 것은 아니다. 즉, 상기한 적정 범위는, 어디까지나 본 발명의 효과를 얻는데 있어서 특히 바람직한 범위이다. 그러므로, 본 발명의 효과가 얻어지는 것이라면, 비율이 상기한 범위로부터 다소 벗어나도 좋다. 이것은, 상기한 비율에 한정되지 않고(상기한 비율에 부가해서), 부극 활물질층의 두께나 체적 밀도 등에 대해서도 마찬가지로 적용된다.

[0250] 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

[0251] 도 1은 본 발명의 제1 실시형태에 따른 부극 재료의 구성을 모식적으로 도시하는 단면도,

[0252] 도 2는 제1 전지의 구성을 도시하는 단면도,

[0253] 도 3은 도 2에 도시한 권회 전극체의 일부를 확대해서 도시하는 단면도,

[0254] 도 4는 제1 전지에 이용한 부극 재료의 초회 충전 전의 구성을 모식적으로 도시하는 단면도,

[0255] 도 5는 제1 전지에 이용한 부극 재료의 초회 충전 후의 구성을 모식적으로 도시하는 단면도,

[0256] 도 6은 제2 전지의 구성을 도시하는 분해 사시도,

[0257] 도 7은 도 6에 도시한 권회 전극체의 VII-VII선을 따른 구성을 도시하는 단면도,

[0258] 도 8은 제2 전지에 이용한 부극 재료의 초회 충전 전의 구성을 모식적으로 도시하는 단면도,

[0259] 도 9는 제2 전지에 이용한 부극 재료의 초회 충전 후의 구성을 모식적으로 도시하는 단면도,

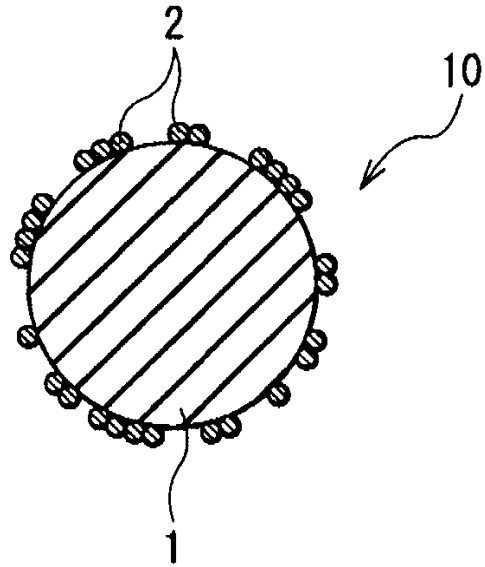
[0260] 도 10은 부극 활물질에 대한 복수의 피복 입자의 비율과 초회 충방전 효율 및 방전 용량 유지율과의 사이의 상관(부극 활물질: MCMC)을 도시하는 도면,

[0261] 도 11은 XPS에 의한 SnCoC함유 재료의 분석 결과를 도시하는 도면,

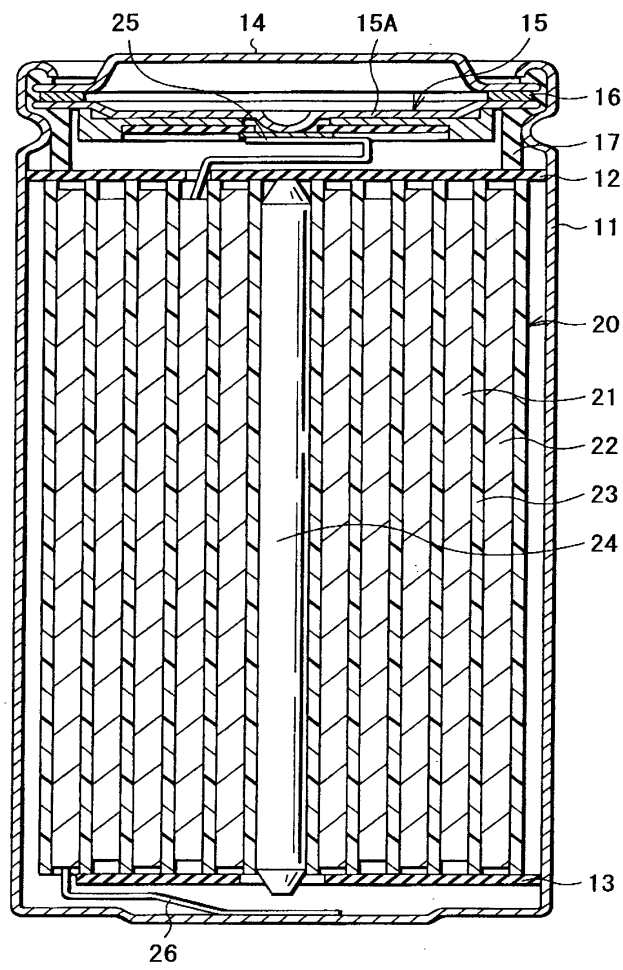
[0262] 도 12는 부극 활물질에 대한 복수의 피복 입자의 비율과 초회 충방전 효율 및 방전 용량 유지율과의 사이의 상관(부극 활물질: SnCoC함유 재료)을 도시하는 도면.

도면

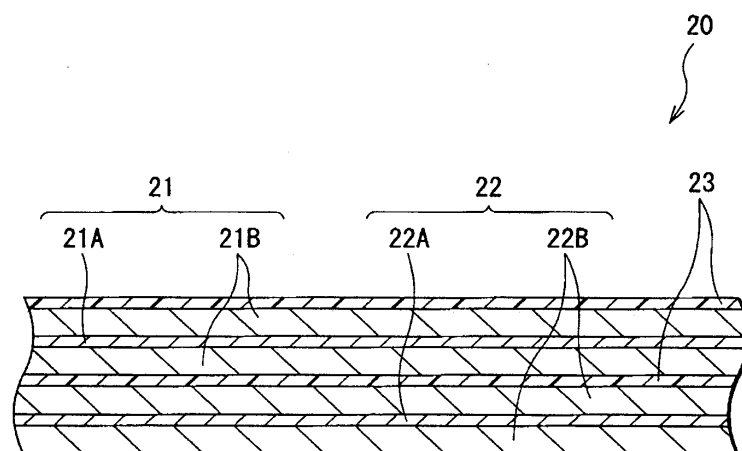
도면1



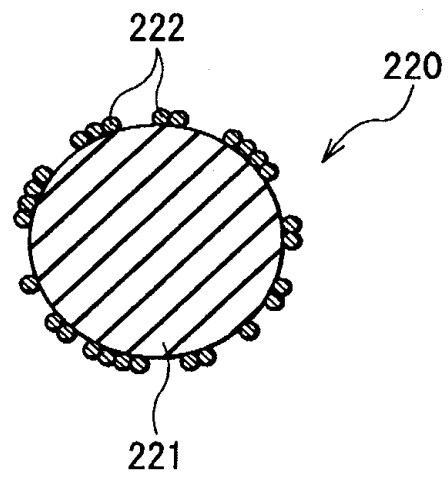
도면2



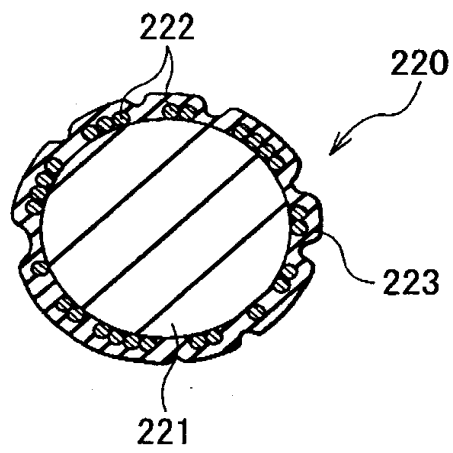
도면3



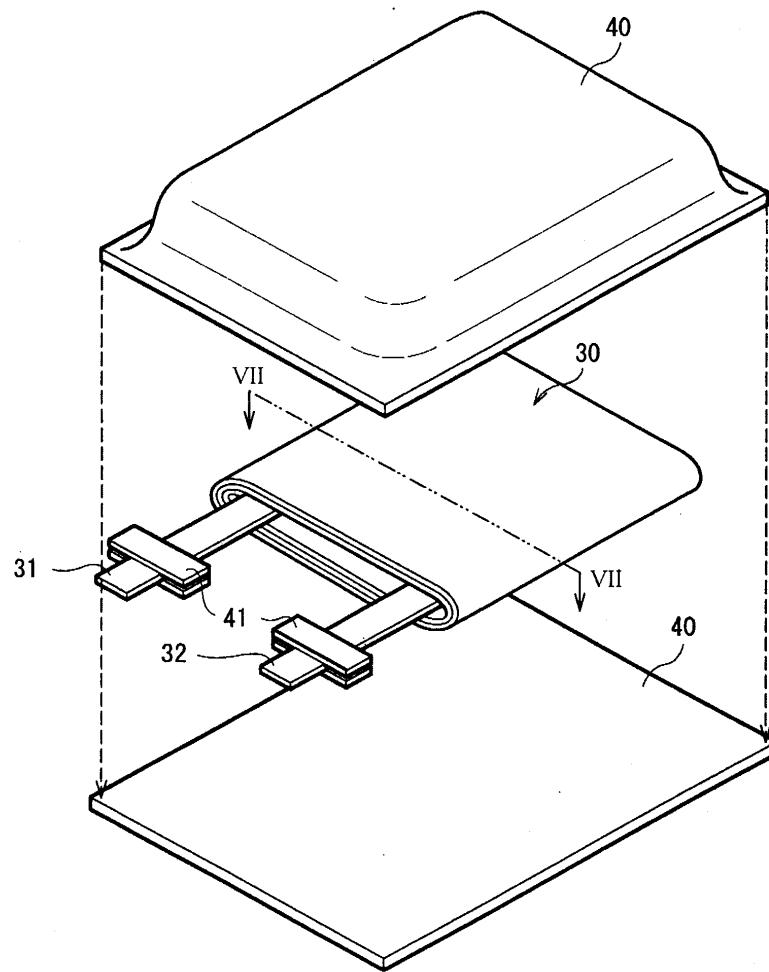
도면4



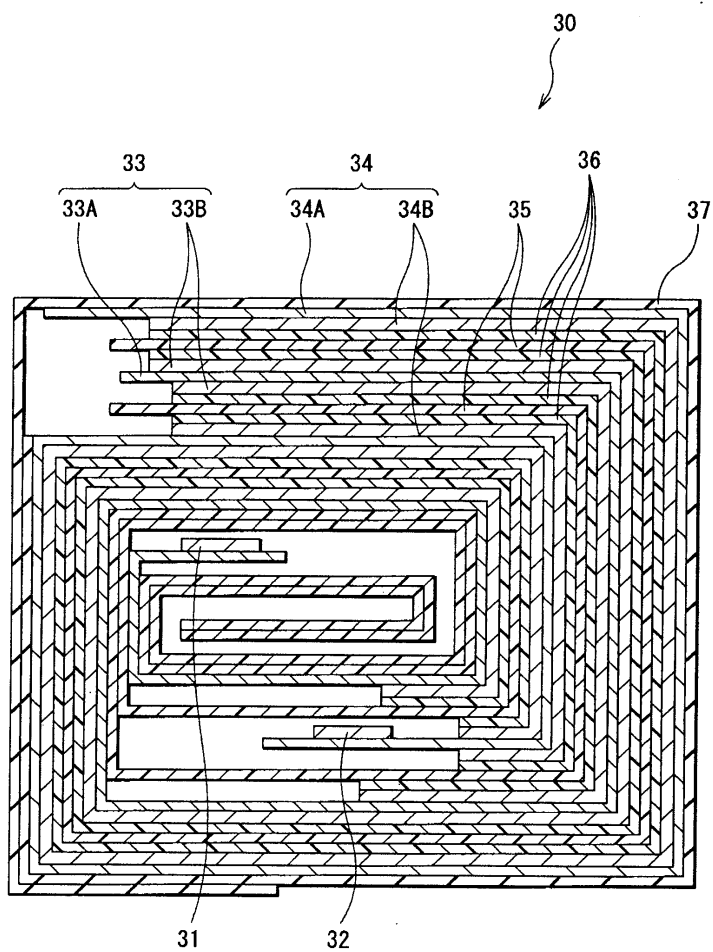
도면5



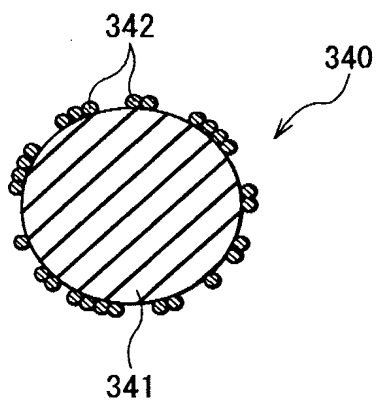
도면6



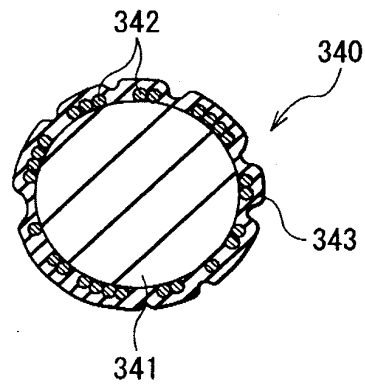
도면7



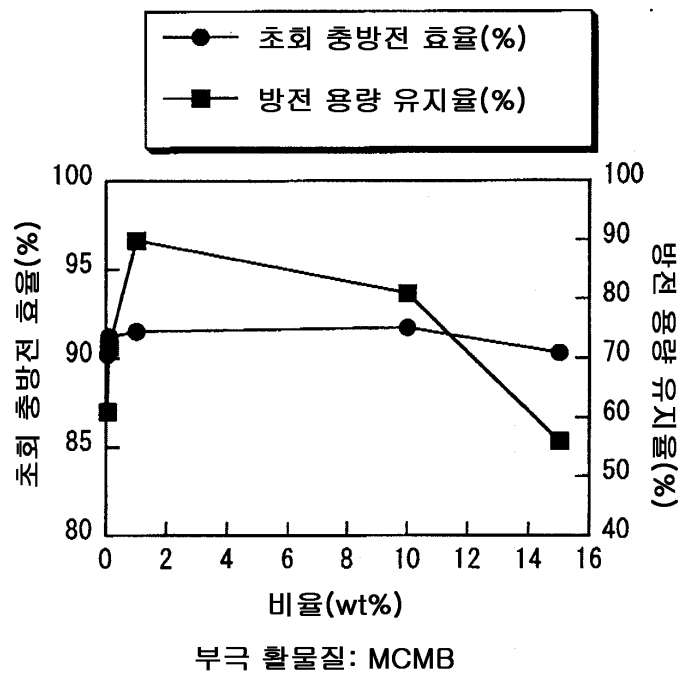
도면8



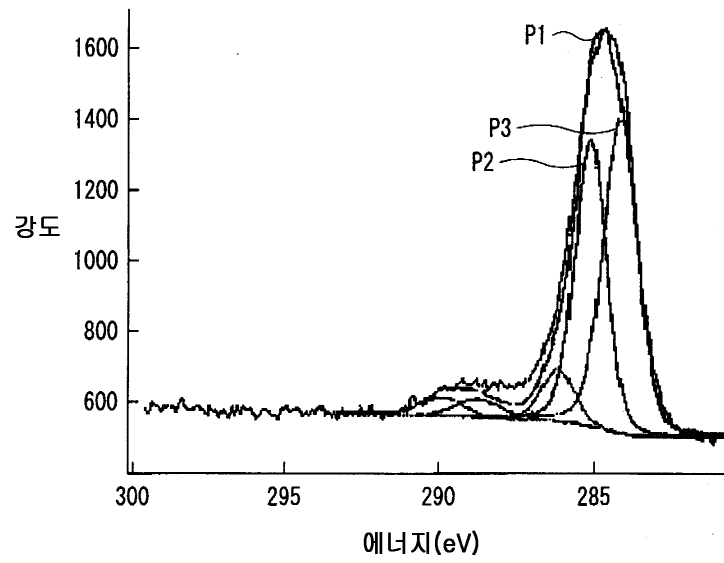
도면9



도면10



도면11



도면12

