

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0052498

(43) 공개일자 2006년05월19일

(21) 출원번호 10-2005-0105797

(22) 출원일자 2005년11월07일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00324441 2004년11월08일 일본(JP)

(71) 출원인
소니 가부시끼 가이샤
일본국 도쿄도 시나가와쿠 기타시나가와 6쵸메 7반 35고

(72) 발명자
이시하라 히데타카
일본 도쿄도 시나가와쿠 기타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시끼 가
이샤 내
미즈타니 사토시
일본 도쿄도 시나가와쿠 기타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시끼 가
이샤 내
이노우에 히로시
일본 도쿄도 시나가와쿠 기타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시끼 가
이샤 내

(74) 대리인
장수길
구영창

심사청구 : 없음

(54) 부극 활성 물질 및 그것을 사용한 전지

요약

고용량으로 사이클 특성이 우수한 전지, 및 그것에 사용되는 부극 활성 물질을 제공한다.

부극 (22)는 리튬과 반응 가능한 부극 활성 물질을 포함하고 있다. 이 부극 활성 물질은 구성 원소로서 주석과 코발트와 탄소를 포함하고, 탄소의 함유량이 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하이며, 또한 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율이 30 질량% 이상 70 질량% 이하이다. 또한, X선 소각 산란법에 의해 측정되는 코발트와 주석과의 금속 사이 화합물의 결정상의 크기가 10 nm 이하인 것이다. 이에 따라 높은 용량을 유지하면서 사이클 특성이 개선된다.

대표도

도 1

색인어

부극 활성 물질, 주석, 코발트, 탄소, 결정상의 크기, 사이클 특성

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 한 실시 형태에 관한 부극 활성 물질의 X선 회절 차트의 일례를 나타내는 것이다.

도 2는 본 발명의 한 실시 형태에 관한 부극 활성 물질의 SEM 사진의 일례를 나타내는 것이다.

도 3은 본 발명의 한 실시 형태에 관한 2차 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.

도 4는 도 3에 나타난 2차 전지에 있어서의 권취 전극체의 일부를 확대하여 나타내는 단면도이다.

도 5는 본 발명의 한 실시 형태에 관한 다른 2차 전지의 구성을 나타내는 분해 사시도이다.

도 6은 도 5에 나타난 권취 전극체의 I-I선에 따른 구성을 나타내는 단면도이다.

도 7은 본 발명의 한 실시 형태에 관한 다른 2차 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.

도 8은 실시예에서 제조한 부극 활성 물질에 있어서의 탄소의 함유량과, CoSn의 결정상의 크기와의 관계를 나타내는 특성도이다.

도 9는 실시예에서 제조한 부극 활성 물질에 관한 X선 광전자 분광법에 의해 얻어진 피크의 일례를 나타내는 것이다.

도 10은 실시예에서 제조한 코인형 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.

도 11은 부극 활성 물질에 있어서의 탄소의 함유량과, 용량 유지율 및 초회 충전 용량과의 관계를 나타내는 특성도이다.

도 12는 비교예로 제조한 부극 활성 물질에 관한 X선 광전자 분광법에 의해 얻어진 피크의 일례를 나타내는 것이다.

도 13은 부극 활성 물질에 있어서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율 및 초회 충전 용량과의 관계를 나타내는 다른 특성도이다.

도 14는 부극 활성 물질에 있어서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율 및 초회 충전 용량과의 관계를 나타내는 다른 특성도이다.

도 15는 부극 활성 물질에 있어서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율 및 초회 충전 용량과의 관계를 나타내는 다른 특성도이다.

도 16은 부극 활성 물질에 있어서의 CoSn의 결정상의 크기와, 용량 유지율 및 초회 충전 용량과의 관계를 나타내는 특성도이다.

도 17은 부극 활성 물질에 있어서의 CoSn의 결정상의 크기와, 용량 유지율 및 초회 충전 용량과의 관계를 나타내는 다른 특성도이다.

도 18은 부극 활성 물질에 있어서의 CoSn의 결정상의 크기와, 용량 유지율 및 초회 충전 용량과의 관계를 나타내는 다른 특성도이다.

도 19는 부극 활성 물질에 있어서의 티탄의 함유량과, 용량 유지율과의 관계를 나타내는 특성도이다.

도 20은 부극 활성 물질에 있어서의 탄소의 함유량과, 용량 유지율 및 초회 충전 용량과의 관계를 나타내는 다른 특성도이다.

도 21은 부극 활성 물질에 있어서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율 및 초회 충전 용량과의 관계를 나타내는 다른 특성도이다.

도 22는 부극 활성 물질에 있어서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율 및 초회 충전 용량과의 관계를 나타내는 다른 특성도이다.

도 23은 부극 활성 물질에 있어서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율 및 초회 충전 용량과의 관계를 나타내는 다른 특성도이다.

도 24는 부극 활성 물질에 있어서의 CoSn의 결정상의 크기와, 용량 유지율 및 초회 충전 용량과의 관계를 나타내는 다른 특성도이다.

도 25는 부극 활성 물질에 있어서의 CoSn의 결정상의 크기와, 용량 유지율 및 초회 충전 용량과의 관계를 나타내는 다른 특성도이다.

도 26은 부극 활성 물질에 있어서의 CoSn의 결정상의 크기와, 용량 유지율 및 초회 충전 용량과의 관계를 나타내는 다른 특성도이다.

도 27은 부극 활성 물질에 있어서의 티탄의 함유량과, 용량 유지율과의 관계를 나타내는 다른 특성도이다.

<도면에 있어서 주요한 부호의 설명>

11: 전지관 12, 13: 절연판

14: 전지 덮개 15: 안전 밸브 기구

15A: 디스크판 16: 열감 저항 소자

17, 66: 가스켓 20,30: 권취 전극체

21, 33, 52: 정극 21A, 33A, 52A: 정극 집전체

21B, 33B, 52B: 정극 활성 물질층 22, 34, 54: 부극

22A, 34A, 54A: 부극 집전체 22B, 34B, 54B: 부극 활성 물질층

23, 35, 65: 격리판 24: 중앙 핀

25, 31, 51: 정극 리드 26, 32, 53: 부극 리드

36, 55: 전해질층 37: 보호 테이프

40, 56, 62, 64: 외장 부재 41: 밀착 필름

50: 전극체 61: 시험극

63: 대극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 구성 원소로서 주석(Sn), 코발트(Co) 및 탄소(C)를 포함하는 부극 활성 물질 및 그것을 사용한 전지에 관한 것이다.

최근, 카메라 체형 VTR(video tape recorder), 휴대 전화 또는 노트북 등의 휴대용 전자 기기가 많이 등장하고, 그 소형 경량화가 도모되고 있다. 이들 전자 기기의 휴대용 전원으로서 이용되고 있는 전지, 특히 2차 전지는 키 디바이스로서 에너지 밀도의 향상을 도모하는 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 그 중에서도 비수 전해질 2차 전지(예를 들면, 리튬 이온 2차 전지)는 종래의 수계 전해액 2차 전지인 납 전지, 니켈 카드뮴 전지에 비해 큰 에너지 밀도가 얻어지기 때문에, 그 개량에 관한 검토가 각 방면에서 행해지고 있다.

리튬 이온 2차 전지에 사용되는 부극 활성 물질로서는 비교적 고용량을 나타내고 양호한 사이클 특성을 갖는 난흑연화성 탄소 또는 흑연 등의 탄소 재료가 널리 이용되고 있다. 단, 최근 고용량화가 요구된다는 것을 고려하면, 탄소 재료의 한층 더한 고용량화가 과제가 되었다.

이러한 배경으로부터, 탄소화 원료와 제조 조건을 선택함으로써 탄소 재료로 고용량을 달성하는 기술이 개발되어 있다(예를 들면, 일본 특허 공개(평)8-315825호 공보 참조). 그러나, 이러한 탄소 재료를 사용한 경우에는, 부극 방전 전위가 대(對)리튬(Li)에서 0.8 V 내지 1.0 V이고, 전지를 구성했을 때의 전지 방전 전압이 낮아지기 때문에, 전지 에너지 밀도면에서는 큰 향상을 기대할 수 없다. 나아가, 충방전 곡선 형상에 히스테리시스가 크고, 각 충방전 사이클에서의 에너지 효율이 낮다고 하는 결점도 있다.

한편, 탄소 재료를 상회하는 고용량 부극으로서 어느 종류의 금속이 리튬과 전기 화학적으로 합금화되고, 이것이 가역적으로 생성·분해되는 것을 응용한 합금재료에 관한 연구도 진행되고 있다. 예를 들면, Li-Al 합금 또는 Sn 합금을 이용한 고용량 부극이 개발되어 있고, 나아가 Si 합금을 포함하는 고용량 부극이 개발되어 있다(예를 들면, 미국 특허 제4950566호 명세서 등 참조).

그러나, Li-Al 합금, Sn 합금 또는 Si 합금은 충방전에 따라 팽창 수축되어, 충방전을 반복할 때마다 부극이 미분화되기 때문에, 사이클 특성이 매우 나쁘다고 하는 큰 문제가 있다.

따라서, 사이클 특성을 개선하는 수법으로서 주석이나 규소(Si)를 합금화함으로써 이들 팽창을 억제하는 것이 검토되어 있고, 예를 들면 철과 주석을 합금화하는 것이 제안되어 있다(예를 들면, 문헌["저널 오브 더 일렉트로 케미컬 소사이어티(Journal of The Electrochemical Society)", 1999년, 제146호, p414 참조]). 또한, Mg₂Si 등도 제안되어 있다(예를 들면, 문헌["저널 오브 더 일렉트로 케미컬 소사이어티(Journal of The Electrochemical Society)", 1999년, 제146호, p4401 참조]).

그러나, 이들 수법을 이용한 경우에도 사이클 특성 개선의 효과가 충분하다고는 할 수 없으며, 합금 재료에 있어서의 고용량 부극의 특징을 충분히 활용해오지 않은 것이 실상이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은 고용량으로 사이클 특성이 우수한 전지 및 그것에 사용되는 부극 활성 물질을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 부극 활성 물질은 구성 원소로서 주석, 코발트 및 탄소를 포함하고, 탄소의 함유량이 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하이며, 또한 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율이 30 질량% 이상 70질량% 이하이고, 코발트와 주석과의 금속간 화합물의 X선 소각 산란법에 의해 측정되는 결정상의 크기가 10 nm 이하인 것이다.

본 발명의 전지는 정극 및 부극과 함께 전해질을 구비한 것이며, 부극은 구성 원소로서 주석, 코발트 및 탄소를 포함하는 부극 활성 물질을 함유하고, 부극 활성 물질에 있어서의 탄소의 함유량은 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하이며, 또한 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율은 30 질량% 이상 70 질량% 이하이고, 코발트와 주석과의 금속간 화합물의 X선 소각 산란법에 의해 측정되는 결정상의 크기가 10 nm 이하인 것이다.

본 발명의 부극 활성 물질에 따르면, 구성 원소로서 주석을 포함시켰기 때문에 고용량을 얻을 수 있다. 또한, 구성 원소로서 코발트를 포함하고, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율을 30 질량% 이상 70 질량% 이하가 되도록 했기 때문에, 고용량을 유지하면서 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 추가로 구성 원소로서 탄소를 포함하고, 그 함유량을 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하가 되도록 했기 때문에 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 게다가, X선 소각 산란법에 의해 측정되는 코발트와 주석과의 금속 사이 화합물의 결정상의 크기를 10 nm 이하가 되도록 했기 때문에, 더욱 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 이 부극 활성 물질을 사용한 본 발명의 전지에 따르면, 고용량을 얻을 수 있음과 동시에, 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있다.

추가로, 부극 활성 물질에 구성 원소로서 규소를 포함시키면 더욱 높은 용량을 얻을 수 있다.

또한, 추가로 부극 활성 물질에 구성 원소로서 인듐(In), 니오븀(Nb), 게르마늄(Ge), 티탄(Ti), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al), 인(P), 갈륨(Ga) 및 비스무스(Bi)로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 포함하고, 이들 함유량을 14.9 질량% 이하가 되도록 하면, 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 특히 2.4 질량% 이상으로 하면 높은 효과가 얻어진다.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

이하, 본 발명의 실시의 형태에 대해 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

본 발명의 한 실시의 형태에 관한 부극 활성 물질은 리튬 등과 반응 가능한 것이며, 구성 원소로서 주석과 코발트를 포함하고 있다. 주석은 단위 질량당의 리튬의 반응량이 크고, 높은 용량을 얻을 수 있기 때문이다. 또한, 주석 단체로서는 충분한 사이클 특성을 얻는 것은 어렵지만, 코발트를 포함함으로써 사이클 특성을 향상시킬 수 있기 때문이다.

코발트의 함유량은 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율로 30 질량% 이상 70 질량% 이하의 범위내인 것이 바람직하고, 30질량% 이상 60% 질량 이하의 범위내이면 보다 바람직하다. 비율이 낮으면 코발트의 함유량이 저하되어 충분한 사이클 특성이 얻어지지 않고, 또한 비율이 높으면 주석의 함유량이 저하되어 종래의 부극 재료, 예를 들면 탄소 재료를 상회하는 용량이 얻어지지 않기 때문이다.

이 부극 활성 물질은 추가로 구성 원소로서 주석 및 코발트 뿐만 아니라 탄소를 포함하고 있다. 탄소를 포함함으로써 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있기 때문이다. 탄소의 함유량은 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하의 범위내인 것이 바람직하고, 14.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하의 범위내, 특히 16.8 질량% 이상 24.8 질량% 이하의 범위내이면 보다 바람직하다. 이 범위내에서 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

이 부극 활성 물질은 추가로 구성 원소로서 이들 뿐만 아니라 규소를 포함한 것이 바람직한 경우도 있다. 규소는 단위 질량당의 리튬의 반응량이 크고, 용량을 보다 향상시킬 수 있기 때문이다. 규소의 함유량은 0.5 질량% 이상 7.9 질량% 이하의 범위내인 것이 바람직하다. 적으면 용량을 높이는 효과가 충분하지 않고, 많으면 충방전에 따라 미분화되어 사이클 특성을 저하시켜 버리기 때문이다.

이 부극 활성 물질은 추가로 구성 원소로서 인듐, 니오븀, 게르마늄, 티탄, 몰리브덴, 알루미늄, 인, 갈륨 및 비스무스로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 포함한 것이 바람직한 경우도 있다. 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있기 때문이다. 이들 함유량은 14.9 질량% 이하의 범위내인 것이 바람직하고, 2.4 질량% 이상 14.9 질량% 이하의 범위내, 특히 4.0 질량% 이상 12.9 질량% 이하의 범위내이면 보다 바람직하다. 적으면 충분한 효과가 얻어지지 않고, 많으면 주석의 함유량이 저하되어 충분한 용량이 얻어지지 않으며, 또한 사이클 특성도 저하하여 버리기 때문이다. 이들 원소는 규소와 함께 포함되어 있을 수도 있다.

또한, 이 부극 활성 물질은 결정성이 낮거나 또는 비정질인 상을 갖고 있다. 이 상은 리튬 등으로 반응 가능한 반응상이며, 이에 따라 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있게 된다. 이 상의 X선 회절에 의해 얻어지는 회절 피크의 반값폭은 특정한 X선으로서 CuK α 선을 이용하고, 삽입(挿引) 속도를 1°/분으로 했을 경우, 회절각 2 θ 으로 1.0° 이상 인 것이 바람직하다. 리튬 등을 보다 원활히 흡장 및 방출시킬 수 있음과 동시에, 전해질과의 반응성을 보다 감소시킬 수 있기 때문이다.

또한, X선 회절에 의해 얻어진 회절 피크가 리튬 등과 반응 가능한 반응상에 대응하는 것인지 아닌지는 리튬 등과의 전기 화학적 반응의 전후에 있어서의 X선 회절 차트를 비교함으로써 쉽게 판단할 수 있다. 예를 들면, 리튬 등과의 전기 화학적 반응의 전후에 있어서 회절 피크의 위치가 변화되면, 리튬 등과 반응 가능한 반응상에 대응하는 것이다. 이 부극 활성 물질

로서는, 결정성이 낮거나 또는 비정질인 반응상의 회절 피크가, 예를 들면 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ 의 사이에서 보인다. 이 결정성이 낮거나 또는 비정질인 반응상은, 예를 들면 상술한 각종 원소를 포함하고 있고, 주로 탄소에 의해 저결정화 또는 비정질화되어 있는 것으로 생각된다.

또한, 이 부극 활성 물질은 이 결정성이 낮거나 또는 비정질인 상 뿐만 아니라, 각 구성 원소의 단체 또는 일부를 포함하는 상을 갖고 있는 경우도 있다.

이들의 상 중, 주석과 코발트의 금속 사이 화합물의 결정상, 예를 들면 CoSn의 결정상의 X선 소각 산란법(small-angle X-ray scattering)에 의해 측정되는 평균의 크기는 10 nm 이하인 것이 바람직하다. 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있기 때문이다.

도 1은 부극 활성 물질의 X선 회절 차트의 일례를 나타내는 것이다. 주석과 코발트의 금속 사이 화합물의 결정상의 평균의 크기는, 예를 들면 CoSn의 피크를 기초로 X선 소각 산란법에 의해 측정할 수 있다.

또한, CoSn의 결정자의 X선 회절 분석에 의해 산출되는 평균의 크기는, 예를 들면 특정 X선으로서 CuK α 선을 이용한 경우, 10 nm 이하인 것이 바람직하다. 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있기 때문이다.

이 부극 활성 물질은 구성 원소인 탄소 중 적어도 일부가, 다른 구성 원소인 금속 원소 또는 반(半)금속 원소와 결합하고 있는 것이 바람직하다. 사이클 특성의 저하는 주석 등이 응집 또는 결정화함에 의한 것이라고 생각되지만, 탄소가 다른 원소와 결합함으로써 그와 같은 응집 또는 결정화를 억제할 수 있기 때문이다.

원소의 결합 상태를 조사하는 측정 방법으로서, 예를 들면 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)을 들 수 있다. 이 XPS는 연X선(시판되고 있는 장치로는 Al-K α 선, 또는 Mg-K α 선을 이용함)을 시료 표면에 조사하고, 시료 표면에서 돌출되어 나오는 광전자의 운동 에너지를 측정함으로써, 시료 표면에서 몇nm의 영역의 원소 조성 및 원소의 결합 상태를 조사하는 방법이다.

원소의 내각 궤도 전자의 속박 에너지는, 제1 근사적으로는 원소 상의 전하 밀도와 상관되어 변화한다. 예를 들면, 탄소 원소의 전하 밀도가 근방에 존재하는 원소와의 상호 작용에 의해 감소했을 경우에는, 2p 전자 등의 외각 전자가 감소하고 있기 때문에, 탄소 원소의 1s 전자는 껍질로부터 강한 속박력을 받게 된다. 즉, 원소의 전하 밀도가 감소하면 속박 에너지는 높아진다. XPS에서는 속박 에너지가 높아지면 높은 에너지 영역에 피크는 시프트하도록 되어 있다.

XPS에서는 탄소의 1s 궤도(C1s)의 피크는, 흑연이면 금원자의 4f 궤도(Au4f)의 피크가 84.0 eV에서 얻어지도록 에너지 교정된 장치에 있어서, 284.5 eV에 나타난다. 또한, 표면 오염 탄소이면 284.8 eV에 나타난다. 이에 대해 탄소 원소의 전하 밀도가 높아지는 경우, 예를 들면 탄소가 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합하고 있는 경우 C1s의 피크는 284.5 eV보다도 낮은 영역에 나타난다. 즉, 부극 활성 물질에 대해 얻어지는 C1s의 합성파의 피크가 284.5 eV보다도 낮은 영역에 나타나는 경우에는, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소 중 적어도 일부가 다른 구성 원소인 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합하고 있다.

또한, 부극 활성 물질의 XPS 측정에 있어서는, 표면이 표면 오염 탄소로 덮여져 있는 경우, XPS 장치에 부속의 아르곤 이온총으로 표면을 가볍게 스퍼터하는 것이 바람직하다. 또한, 측정 대상의 부극 활성 물질이 후술과 같이 전지의 부극 중에 존재하는 경우에는 전지를 해체하여 부극을 취출한 후, 탄산디메틸 등의 휘발성 용매로 세정하면 좋다. 부극의 표면에 존재하는 휘발성이 낮은 용매와 전해질염을 제거하기 위해서이다. 이들 샘플링은 불활성 분위기하에서 행하는 것이 바람직하다.

또한, XPS 측정에서는 스펙트럼의 에너지축의 보정에, 예를 들면 C1s의 피크를 이용한다. 통상, 물질 표면에는 표면 오염 탄소가 존재하고 있기 때문에, 표면 오염 탄소의 C1s의 피크를 284.8 eV로 하고, 이것을 에너지 기준으로 한다. 또한, XPS 측정에서는 C1s의 피크의 파형은 표면 오염 탄소의 피크와 부극 활성 물질 중의 탄소의 피크를 포함한 형태로서 얻어지기 때문에, 예를 들면 시판되고 있는 소프트웨어를 이용하여 해석함으로써, 표면 오염 탄소의 피크와, 부극 활성 물질 중의 탄소의 피크를 분리한다. 파형의 해석에서는 최저 속박 에너지축에 존재하는 주피크의 위치를 에너지 기준(284.8 eV)으로 한다.

이 부극 활성 물질은, 예를 들면 각 구성 원소의 원료를 혼합하여 전기로, 고주파 유도화로 또는 아크 용해로 등에 의해 용해한 후 응고하거나, 또한 가스 분사 또는 물 분사 등의 각종 분사법, 각종 룰법, 또는 기계적 합금법 또는 메카니컬 밀링법

등의 기계 화학 반응을 이용한 방법에 의해 제조할 수 있다. 이 중에서도, 기계 화학 반응을 이용한 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 부극 활성 물질을 저결정화 또는 비정질인 구조로 할 수 있기 때문이다. 이 방법에는, 예를 들면 유성 볼 밀 장치를 이용할 수 있다.

또한, 이 부극 활성 물질을 제조할 때 처리 조건을 적절하게 변화시킴으로써, 예를 들면 결정상의 평균의 크기를 변화시킬 수 있다. 도 2는 부극 활성 물질의 단면 구성을 나타내는 SEM 사진의 일례를 나타낸 것이다. 이 부극 활성 물질은 기계 화학 반응을 이용한 방법에 의해 제조한 것이고, 처리 시간의 경과에 따라 (A), (B), (C), (D)의 순서대로 결정상이 점차로 작아진다.

부극 활성 물질의 원료에는 각 구성 원소의 단체(單體)를 혼합하여 이용할 수도 있지만, 탄소 이외의 구성 원소의 일부에 대해서는 합금을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 합금에 탄소를 첨가하여 기계적 합금법에 의해 합성함으로써, 저결정화 또는 비정질인 구조를 갖도록 할 수 있고, 반응 시간의 단축도 도모할 수 있기 때문이다. 또한, 원료의 형태는 분체이거나, 괴상일 수도 있다.

원료로서 이용하는 탄소에는 난흑연화 탄소, 이흑연화 탄소, 흑연, 열분해 탄소류, 코크스, 유리상 탄소류, 유기 고분자 화합물 소성체, 활성탄 및 카본 블랙 등의 탄소 재료 중 어느 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이 중, 코크스류에는 피치 코크스, 니들 코크스 또는 석유 코크스 등이 있고, 유기 고분자 화합물 소성체라고 하는 것은 페놀 수지나 푸란 수지 등의 고분자 화합물을 적당한 온도에서 소성하여 탄소화한 것을 말한다. 이들 탄소 재료의 형상은 섬유상, 구상, 입상 또는 인편상(鱗片狀) 중 어느 것일 수도 있다.

이 부극 활성 물질은, 예를 들면 다음과 같이 하여 2차 전지에 이용된다.

(제1 전지)

도 3은 제1의 2차 전지의 단면 구조를 나타내는 것이다. 이 2차 전지는 이른바 원통형이라고 하는 것이며, 거의 중공 원주상의 전지관 (11)의 내부에 벨트상의 정극 (21)과 벨트상의 부극 (22)가 격리관 (23)을 통해 적층하여 권취된 권취 전극체 (20)을 갖고 있다. 전지관 (11)은, 예를 들면 니켈이 도금된 철에 의해 구성되어 있으며, 한쪽 단부가 폐쇄되고 다른쪽 단부가 개방되어 있다. 전지관 (11)의 내부에는 액상의 전해질인 전해액이 주입되고, 격리관 (23)에 함침되어 있다. 또한, 권취 전극체 (20)을 사이에 끼우도록 권취 주위면에 대해 수직으로 한쌍의 절연판 (12,13)이 각각 배치되어 있다.

전지관 (11)의 개방 단부에는 전지 덮개 (14)와, 이 전지 덮개 (14)의 내측에 설치된 안전 밸브 기구 (15) 및 열감 저항 소자(Positive Temperature Coefficient; PTC 소자) (16)이, 가스켓 (17)을 통해 코킹됨으로써 부착되어 있고, 전지관 (11)의 내부는 밀폐되어 있다. 전지 덮개 (14)는, 예를 들면 전지관 (11)과 동일한 재료에 의해 구성되어 있다. 안전 밸브 기구 (15)는 열감 저항 소자 (16)을 통해 전지 덮개 (14)와 전기적으로 접속되어 있고, 내부 단락 또는 외부에서의 가열 등에 의해 전지의 내압이 일정 이상 이 된 경우에 디스크판 (15A)가 반전되어 전지 덮개 (14)와 권취 전극체 (20)과의 전기적 접속을 절단하도록 되어 있다. 열감 저항 소자 (16)은 온도가 상승되면 저항치의 증대에 의해 전류를 제한하고, 대전류에 의한 이상(異狀)한 발열을 방지하는 것이다. 가스켓 (17)은, 예를 들면 절연 재료에 의해 구성되어 있고, 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.

권취 전극체 (20)은, 예를 들면 중앙 핀 (24)를 중심으로 권취되어 있다. 권취 전극체 (20)의 정극 (21)에는 알루미늄 등을 포함하는 정극 리드 (25)가 접속되어 있고, 부극 (22)에는 니켈(Ni) 등을 포함하는 부극 리드 (26)이 접속되어 있다. 정극 리드 (25)는 안전 밸브 기구 (15)에 용접됨으로써 전지 덮개 (14)와 전기적으로 접속되어 있고, 부극 리드 (26)은 전지관 (11)에 용접되어 전기적으로 접속되어 있다.

도 4는 도 3에 나타난 권취 전극체 (20)의 일부를 확대하여 나타내는 것이다. 정극 (21)은, 예를 들면 대향하는 한쌍의 면을 갖는 정극 집전체 (21A)의 양면 또는 한쪽면에 정극 활성 물질층 (21B)가 설치된 구조를 갖고 있다. 정극 집전체 (21A)는, 예를 들면 알루미늄박 등의 금속박으로 구성되어 있다. 정극 활성 물질층 (21B)는, 예를 들면 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 정극 활성 물질 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있고, 필요에 따라 탄소 재료 등의 도전제 및 폴리불화비닐리덴 등의 결합제를 포함하고 있을 수도 있다.

리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 정극 활성 물질로서는, 예를 들면 황화티탄(TiS_2), 황화몰리브덴(MoS_2), 셀레늄화니오븀($NbSe_2$) 또는 산화바나듐(V_2O_5) 등의 리튬을 함유하지 않는 금속 황화물 또는 금속 산화물 등을 들 수 있다. 또한, Li_xMO_2 (여기서, M은 1종 이상의 전이 금속을 나타내고, x는 전지의 충방전 상태에 따라 다르며, 통상 $0.05 \leq x \leq 1.10$)를

주체로 하는 리튬 복합 산화물 등도 들 수 있다. 이 리튬 복합 산화물을 구성하는 전이 금속 M으로서는 코발트, 니켈 또는 망간(Mn)이 바람직하다. 이러한 리튬 복합 산화물의 구체적인 예로서는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (여기서, x 및 y는 전지의 충방전 상태에 따라 다르며, 통상 $0 < x < 1$, $0 < y < 1.0$ 임), 스핀넬형 구조를 갖는 리튬 망간 복합 산화물 등을 들 수 있다.

부극 (22)은, 예를 들면 정극 (21)과 같이 대향하는 한쌍의 면을 갖는 부극 집전체 (22A)의 양면 또는 한쪽면에 부극 활성 물질층 (22B)가 설치된 구조를 갖고 있다. 부극 집전체 (22A)는, 예를 들면 구리박 등의 금속박으로 구성되어 있다.

부극 활성 물질층 (22B)는, 예를 들면 본 실시 형태에 관한 부극 활성 물질을 포함하며, 필요에 따라 폴리불화비닐리덴 등의 결합제를 포함하여 구성되어 있다. 이와 같이, 본 실시 형태에 관한 부극 활성 물질을 포함함으로써, 이 2차 전지에서는 고용량이 얻어짐과 동시에, 사이클 특성을 향상시킬 수 있게 된다. 부극 활성 물질층 (22B)는, 추가로 본 실시 형태에 관한 부극 활성 물질 뿐만 아니라 다른 부극 활성 물질, 또는 도전제 등의 다른 재료를 포함하고 있을 수 있다. 다른 부극 활성 물질로서는, 예를 들면 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소 재료를 들 수 있다. 이 탄소 재료는 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 도전제로서도 기능하기 때문에 바람직하다. 탄소 재료로서는, 예를 들면 부극 활성 물질을 제조할 때에 사용한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

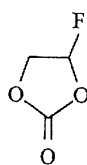
이 탄소 재료의 비율은 본 실시 형태의 부극 활성 물질에 대해 1 질량% 이상 95 질량% 이하의 범위내인 것이 바람직하다. 탄소 재료가 적으면 부극 (22)의 도전율이 저하되고, 많으면 전지 용량이 저하되어 버리기 때문이다.

격리판 (23)은 정극 (21)과 부극 (22)를 격리시키고, 양극의 접촉에 의한 전류의 단락을 방지하면서, 리튬 이온을 통과시키는 것이다. 이 격리판 (23)은, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 합성 수지계의 다공질막, 또는 세라믹계의 다공질막으로 구성되어 있고, 이들 2종 이상의 다공질막을 적층한 구조가 될 수도 있다.

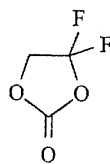
격리판 (23)에 함침된 전해액은 용매와, 이 용매에 용해된 전해질을 포함하고 있다. 용매로서는 탄산프로필렌, 탄산에틸렌, 탄산디에틸, 탄산디메틸, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, γ -부티로락톤, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 디에틸에테르, 술폴란, 메틸술폴란, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 아니솔, 아세트산에스테르, 부티르산에스테르 또는 프로피온산에스테르 등을 들 수 있다. 용매는 어느 1종을 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

용매는 또한 할로젠 원자를 갖는 환상 탄산에스테르 유도체를 포함하고 있으면 보다 바람직하다. 부극 (22)에 있어서의 용매의 분해반응을 억제할 수 있고, 사이클 특성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 이러한 탄산에스테르 유도체에 대해 구체적으로 예를 들면, 화학식 1에 나타낸 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 2에 나타낸 4-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 3에 나타낸 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 4에 나타낸 4-디플루오로-5-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 5에 나타낸 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 6에 나타낸 4,5-디클로로-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 7에 나타낸 4-브로모-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 8에 나타낸 4-요오드-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 9에 나타낸 4-플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 또는 화학식 10에 나타낸 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온 등이 있고, 이 중에서도 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온이 바람직하다. 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

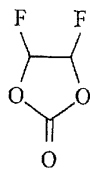
화학식 1



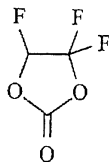
화학식 2



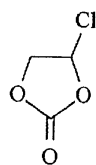
화학식 3



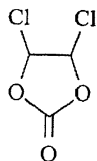
화학식 4



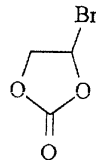
화학식 5



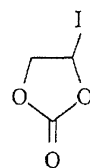
화학식 6



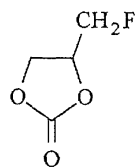
화학식 7



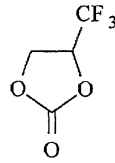
화학식 8



화학식 9



화학식 10



용매는 이 탄산에스테르 유도체만에 의해 구성되도록 할 수도 있지만, 대기압(1.01325×10^5 Pa)에서 비점이 150°C 이하인 저비점 용매와 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이온 전도성을 높일 수 있기 때문이다. 이 탄산에스테르 유도체의 함유량은 용매 전체에 대해 0.1 질량% 이상 80 질량% 이하의 범위내인 것이 바람직하다. 적으면 부극 (22)에 있어서의 용매의 분해 반응을 억제하는 효과가 충분하지 않고, 많으면 점도가 높아져 이온 전도성이 낮아지기 때문이다.

전해질염으로서, 예를 들면 리튬염을 들 수 있고, 1종을 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 리튬염으로서 LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiCl 또는 LiBr 등을 들 수 있다. 또한, 전해질염으로서 리튬염을 사용하는 것이 바람직하지만, 리튬염이 아닐 수도 있다. 충방전에 기여하는 리튬 이온은 정극 (21) 등으로부터 공급되면 충분하기 때문이다.

이 2차 전지는, 예를 들면 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

우선, 예를 들면 정극 활성 물질과 필요에 따라 도전제 및 결합제를 혼합하여 정극합제를 제조하고, N-메틸-2-피롤리돈 등의 혼합 용매에 분산시켜 정극합제 슬러리를 제조한다. 이어서, 이 정극합제 슬러리를 정극 집전체 (21A)에 도포하여 건조시키고, 압축하여 정극 활성 물질층 (21B)를 형성하여 정극 (21)을 제조한다. 이어서, 정극 (21)에 정극 리드 (25)를 용접한다.

또한, 예를 들면 본 실시 형태에 관한 부극 활성 물질과 필요에 따라 다른 부극 활성 물질과 결합제를 혼합하여 부극합제를 제조하고, N-메틸-2-피롤리돈 등의 혼합 용매에 분산시켜 부극합제 슬러리를 제조한다. 이어서, 이 부극합제 슬러리를 부극 집전체 (22A)에 도포하여 건조시켜 압축하고, 부극 활성 물질층 (22B)를 형성하여 부극 (22)을 제조한다. 이어서, 부극 (22)에 부극 리드 (26)을 용접한다.

그 후, 정극 (21)과 부극 (22)을 격리판 (23)을 통해 권취하고, 정극 리드 (25)의 선단부를 안전 밸브 기구 (15)에 용접함과 동시에, 부극 리드 (26)의 선단부를 전지판 (11)에 용접하고, 권취한 정극 (21) 및 부극 (22)을 한쌍의 절연판 (12,13) 사이에 끼워 전지판 (11)의 내부에 수납한다. 이어서, 전해액을 전지판 (11)의 내부에 주입한다. 그 후, 전지판 (11)의 개구 단부에 전지 덮개 (14), 안전 밸브 기구 (15) 및 열감 저항 소자 (16)을 가스켓 (17)을 통해 코킹함으로써 고정한다. 이에 따라, 도 3에 나타난 2차 전지가 완성된다.

이 2차 전지에서는 충전을 행하면, 예를 들면 정극 (21)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해질을 통해 부극 (22)에 흡장된다. 방전을 행하면, 예를 들면 부극 (22)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해질을 통해 정극 (21)에 흡장된다. 여기서는, 부극 (22)이 주석, 코발트 및 탄소를 상술한 비율로 포함하는 부극 활성 물질을 함유하고 있고, 또한 X선 소각 산란법에 의해 측정되는 코발트와 주석과의 금속 사이 화합물의 결정상의 크기가 10 nm 이하이기 때문에, 높은 용량을 유지하면서 사이클 특성이 개선된다.

이와 같이 본 실시 형태에 관한 부극 활성 물질에 따르면, 구성 원소로서 주석을 포함시켰기 때문에 고용량을 얻을 수 있다. 또한, 구성 원소로서 코발트를 포함하고, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율을 30 질량% 이상 70 질량% 이하가 되도록 했기 때문에, 고용량을 유지하면서 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 추가로 구성 원소로서 탄소를 포함하고, 그 함유량을 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하가 되도록 했기 때문에, 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 게다가, X선 소각 산란법에 의해 측정되는 코발트와 주석과의 금속 사이 화합물의 결정상의 크기를 10 nm 이하가 되도록 했기 때문에, 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 따라서, 이 부극 활성 물질을 사용한 본 실시 형태에 관한 전지에 따르면, 고용량을 얻을 수 있음과 동시에, 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있다.

또한, 부극 활성 물질에 구성 원소로서 규소를 포함시키면, 더욱 높은 용량을 얻을 수 있다.

또한, 부극 활성 물질에 추가로 구성 원소로서 인듐, 니오븀, 게르마늄, 티탄, 몰리브덴, 알루미늄, 인, 갈륨 및 비스무스로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 포함하고, 이들 함유량을 14.9 질량% 이하가 되도록 하면, 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있고, 특히 2.4 질량% 이상 이면 높은 효과가 얻어진다.

(제2 전지)

도 5는 제2의 2차 전지의 구성을 나타내는 것이다. 이 2차 전지는 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)가 부착된 권취 전극체 (30)을 필름상의 외장 부재 (40)의 내부에 수용한 것이고, 소형화, 경량화 및 박형화가 가능해진다.

정극 리드 (31), 부극 리드 (32)는 각각 외장 부재 (40)의 내부에서 외부로 향하며, 예를 들면 동일한 방향으로 도출되어 있다. 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)는, 예를 들면 알루미늄, 구리, 니켈 또는 스테인레스 등의 금속 재료에 의해 각각 구성되어 있고, 각각 얇은 판자상 또는 메쉬상이 되어 있다.

외장 부재 (40)은, 예를 들면 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리에틸렌 필름을 이 순서대로 접합시킨 직사각형상의 알루미늄 적층 필름으로 구성되어 있다. 외장 부재 (40)은, 예를 들면 폴리에틸렌 필름층과 권취 전극체 (30)이 대향하도록 배치되어 있고, 각 외연부가 용착 또는 접착제에 의해 상호 밀착되어 있다. 외장 부재 (40)과 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)와의 사이에는, 외기의 침입을 방지하기 위한 밀착 필름 (41)이 삽입되어 있다. 밀착 필름 (41)은 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)에 대해 밀착성을 갖는 재료, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 또는 변성 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지에 의해 구성되어 있다.

또한, 외장 부재 (40)은 상술한 알루미늄 적층 필름 대신에, 다른 구조를 갖는 적층 필름, 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 또는 금속 필름에 의해 구성되도록 할 수도 있다.

도 6은 도 5에 나타난 권취 전극체 (30)의 I-I선에 따른 단면 구조를 나타내는 것이다. 권취 전극체 (30)은 정극 (33)과 부극 (34)를 격리판 (35) 및 전해질층 (36)을 통해 적층하여 권취한 것이며, 최외주부는 보호 테이프 (37)에 의해 보호되어 있다.

정극 (33)은, 정극 집전체 (33A)의 한쪽면 또는 양면에 정극 활성 물질층 (33B)가 설치된 구조를 갖고 있다. 부극 (34)은 부극 집전체 (34A)의 한쪽면 또는 양면에 부극 활성 물질층 (34B)가 설치된 구조를 갖고 있고, 부극 활성 물질층 (34B)의 측이 정극 활성 물질층 (33B)와 대향하도록 배치되어 있다. 정극 집전체 (33A), 정극 활성 물질층 (33B), 부극 집전체 (34A), 부극 활성 물질층 (34B) 및 격리판 (35)의 구성은 각각 상술한 정극 집전체 (21A), 정극 활성 물질층 (21B), 부극 집전체 (22A), 부극 활성 물질층 (22B) 및 격리판 (23)과 동일하다.

전해질층 (36)은 전해액과, 이 전해액을 유지하는 유지체가 되는 고분자 화합물을 포함하며, 이른바 겔상으로 되어 있다. 겔상의 전해질층 (36)은 높은 이온 전도율을 얻을 수 있음과 동시에, 전지의 누액을 방지할 수 있기 때문에 바람직하다. 전해액(즉, 용매 및 전해질염)의 구성은, 도 3에 나타난 원통형의 2차 전지와 동일하다. 고분자 화합물은, 예를 들면 폴리불화비닐리덴 또는 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌과의 공중합체 등의 불소계 고분자 화합물, 폴리에틸렌옥사이드 또는 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 가교체 등의 에테르계 고분자 화합물, 또는 폴리아크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 특히, 산화 환원 안정성의 관점에서는 불소계 고분자 화합물이 바람직하다.

이 2차 전지는, 예를 들면 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

우선, 정극 (33) 및 부극 (34)의 각각에 용매, 전해질염, 고분자 화합물 및 혼합 용매를 포함하는 전구 용액을 도포하고, 혼합 용매를 휘발시켜 전해질층 (36)을 형성한다. 그 후, 정극 집전체 (33A)의 단부에 정극 리드 (31)을 용접에 의해 부착함과 동시에, 부극 집전체 (34A)의 단부에 부극 리드 (32)를 용접에 의해 부착한다. 이어서, 전해질층 (36)이 형성된 정극 (33)과 부극 (34)를 격리판 (35)를 통해 적층하여 적층체로 한 후, 이 적층체를 그 길이 방향에 권취하고, 최외주부에 보호 테이프 (37)를 접착하여 권취 전극체 (30)을 형성한다. 마지막으로, 예를 들면 외장 부재 (40)의 사이에 권취 전극체 (30)을 끼우고, 외장 부재 (40)의 외연부끼리를 열용착 등에 의해 밀착시켜 봉입한다. 그 때, 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)와 외장 부재 (40)과의 사이에는 밀착 필름 (41)을 삽입한다. 이에 따라, 도 5 및 도 6에 나타난 2차 전지가 완성된다.

또한, 이 2차 전지는 다음과 같이 하여 제조할 수도 있다. 우선, 상술한 바와 같이 하여 정극 (33) 및 부극 (34)를 제조하고, 정극 (33) 및 부극 (34)에 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)를 부착한 후, 정극 (33)과 부극 (34)를 격리판 (35)를 통해 적층하여 권취하고, 최외주부에 보호 테이프 (37)를 접착하여 권취 전극체 (30)의 전구체인 권취체를 형성한다. 이어서, 이

권취체를 외장 부재 (40) 사이에 끼우고, 1번을 제외한 외주연부를 열융착하여 자루상으로 하고, 외장 부재 (40)의 내부에 수납한다. 이어서, 용매, 전해질염 및 고분자 화합물의 원료인 단량체, 중합 개시제, 및 필요에 따라 중합 금지제 등의 다른 재료를 포함하는 전해질용 조성물을 준비하여 외장 부재 (40)의 내부에 주입한다.

전해질용 조성물을 주입한 후, 외장 부재 (40)의 개구부를 진공 분위기하에서 열융착하여 밀봉한다. 이어서, 열을 가하여 단량체를 중합시켜 고분자 화합물로 함으로써 겔상의 전해질층 (36)을 형성하고, 도 5에 나타난 2차 전지를 조립한다.

이 2차 전지는 제1의 2차 전지와 동일하게 작용하여 동일한 효과를 얻을 수 있다.

(제3 전지)

도 7은 제3의 2차 전지의 단면 구성을 나타내는 것이다. 이 2차 전지는 정극 리드 (51)가 부착된 정극 (52)와, 부극 리드 (53)이 부착된 부극 (54)를, 전해질층 (55)를 통해 대향 배치시킨 평판상의 전극체 (50)을 필름상의 외장 부재 (56)에 수용한 것이다. 외장 부재 (56)의 구성은 상술한 외장 부재 (40)과 동일하다.

정극 (52)는 정극 집전체 (52A)에 정극 활성 물질층 (52B)가 설치된 구조를 갖고 있다. 부극 (54)는 부극 집전체 (54A)에 부극 활성 물질층 (54B)가 설치된 구조를 갖고 있고, 부극 활성 물질층 (54B)의 측이 정극 활성 물질층 (52B)와 대향하도록 배치되어 있다. 정극 집전체 (52A), 정극 활성 물질층 (52B), 부극 집전체 (54A), 부극 활성 물질층 (54B)의 구성은, 각각 상술한 정극 집전체 (21A), 정극 활성 물질층 (21B), 부극 집전체 (22A) 및 부극 활성 물질층 (22B)와 동일하다.

전해질층 (55)는, 예를 들면 고체 전해질로 구성되어 있다. 고체 전해질에는, 예를 들면 리튬 이온 도전성을 갖는 재료이면 무기 고체 전해질, 고분자 고체 전해질 모두를 사용할 수 있다. 무기 고체 전해질로서는 질화리튬 또는 요오드화리튬 등을 포함하는 것 등을 들 수 있다. 고분자 고체 전해질은 주로 전해질염과 전해질염을 용해하는 고분자 화합물을 포함하는 것이다. 고분자 고체 전해질의 고분자 화합물로서는, 예를 들면 폴리에틸렌옥사이드 또는 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 가교체 등의 에테르계 고분자 화합물, 폴리메타크릴레이트 등의 에스테르계 고분자 화합물, 아크릴레이트계 고분자 화합물을 단독 또는 혼합하거나, 또는 공중합시켜 사용할 수 있다.

고분자 고체 전해질은, 예를 들면 고분자 화합물, 전해질염 및 혼합 용매를 혼합한 후, 혼합 용매를 휘발시켜 형성할 수 있다. 또한, 전해질염, 고분자 화합물의 원료인 단량체, 중합 개시제, 및 필요에 따라 중합 금지제 등의 다른 재료를, 혼합 용매에 용해시켜 혼합 용매를 휘발시킨 후, 열을 가하여 단량체를 중합시켜 고분자 화합물로 함으로써 형성할 수도 있다.

무기 고체 전해질은, 예를 들면 정극 (52) 또는 부극 (54)의 표면에 스퍼터링법, 진공 증착법, 레이저 박리법, 이온 플레이팅법, 또는 CVD(Chemical Vapor Deposition)법 등의 기상법, 또는 졸겔법 등의 액상법에 의해 형성할 수 있다.

이 2차 전지는 제1 또는 제2의 2차 전지와 동일하게 작용하여 동일한 효과를 얻을 수 있다.

<실시예>

또한, 본 발명의 구체적인 실시예에 대해 상세히 설명한다.

(실시예 1-1 내지 1-8)

우선, 부극 활성 물질을 제조하였다. 원료로서 코발트 분말, 주석 분말 및 탄소 분말을 준비하고, 코발트 분말과 주석 분말을 합금화하여 코발트·주석 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말을 첨가하여 건식 혼합하였다. 그 때, 원료의 비율은 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율(이하, $\text{Co}/(\text{Sn} + \text{Co})$ 비라고 함)을 37 질량%로 일정하게 하고, 탄소를 10 질량% 이상 30 질량% 이하의 범위내에서 변화시켰다. 이어서, 이 혼합물 20 g을 직경 9 mm의 강옥 약 400 g과 함께, 이도 세이사꾸쇼제의 유성 불밀의 반응 용기에 셋팅하였다. 이어서, 반응 용기를 아르곤 분위기로 치환하고, 매분 250 회전의 회전 속도에 의한 10 분간의 운전과, 10 분간의 중지를 운전 시간의 합계가 30 시간 이 될 때까지 반복하였다. 그 후, 반응 용기를 실온까지 냉각하여 합성된 부극 활성 물질 분말을 취출하여 280 메쉬의 체를 통해 거친 가루를 제거하였다.

[표 1]

	원료비 (질량%)			분석치 (질량%)			초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
실시예 1-1	33.3	56.7	10.0	33.0	56.1	9.9	500	63	9.6
실시예 1-2	31.5	53.5	15.0	31.1	53.0	14.9	504	68	9.3
실시예 1-3	30.7	52.3	17.0	30.4	51.8	16.8	512	70	8.9
실시예 1-4	30.3	51.7	18.0	30.1	51.3	17.8	519	73	8.6
실시예 1-5	29.6	50.4	20.0	29.3	49.9	19.8	524	79	7.8
실시예 1-6	28.9	49.1	22.0	28.6	48.7	21.8	525	79	7.6
실시예 1-7	27.8	47.2	25.0	27.5	46.8	24.8	527	78	7.5
실시예 1-8	25.9	44.1	30.0	25.6	43.7	29.7	501	67	9.8
비교예 1-1	37.0	63.0	0	36.6	62.4	0	441	0	21.2
비교예 1-2	36.8	62.7	0.5	36.4	62.1	0.5	448	2	19.5
비교예 1-3	34.0	58.0	8.0	33.7	57.4	7.9	484	21	12.7
비교예 1-4	22.2	37.8	40.0	22.0	37.4	39.6	413	7	14.4

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 37 \text{ 질량 \%}$$

얻어진 부극 활성 물질에 대해 조성을 분석하였다. 탄소의 함유량은 탄소·황 분석 장치에 의해 측정하고, 코발트 및 주석의 함유량은 ICP(Inductively Coupled Plasma: 유도 결합 플라즈마) 발광 분석에 의해 측정하였다. 이들 분석치를 표 1에 나타낸다. 표 1에 나타낸 원료비 및 분석치는 소수점 이하 2 자릿수의 수치를 사사오입한 것이다. 또한, 이하의 실시예에 있어서도 동일하게 하여 나타내었다. 또한, 얻어진 부극 활성 물질에 대해, X선 소각 산란법에 의해 CoSn의 결정상의 크기를 측정하였다. 이들 결과를 표 1 및 도 8에 나타낸다. 또한, XPS를 행한 결과, 도 9에 나타낸 바와 같이 피크 P1이 얻어졌다. 피크 P1을 해석하면, 표면 오염 탄소의 피크 P2와, 피크 P2보다도 저에너지측에 부극 활성 물질 중에서의 C1s의 피크 P3이 얻어졌다. 실시예 1-1 내지 1-8 중 어디에 대해서도 피크 P3은 284.5 eV보다도 낮은 영역에 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질 중의 탄소가 다른 원소와 결합하고 있다는 것이 확인되었다.

이어서, 실시예 1-1 내지 1-8의 부극 활성 물질 분말을 사용하고, 도 10에 나타낸 바와 같은 코인형의 2차 전지를 제조하여 초회 충전 용량을 조사하였다. 이 코인형 전지는, 본 실시예의 부극 활성 물질을 사용한 시험극 (61)을 외장 부재 (62)에 수용함과 동시에, 대극(對極) (63)을 외장 부재 (64)에 접촉시켜 전해액을 함침시킨 격리판 (65)를 통해 적층한 후, 가스켓 (66)을 통해 코킹한 것이다.

시험극 (61)은 다음과 같이 하여 제조하였다. 또한, 얻어진 부극 활성 물질 분말 70 질량부, 도전제 및 다른 부극 활성 물질인 흑연 20 질량부, 도전제인 아세틸렌블랙 1 질량부, 및 결합제인 폴리불화비닐리덴 4 질량부를 혼합하고, 적당한 혼합 용매에 분산시켜 슬러리로 한 후, 이것을 구리박 집전체 상에 도포, 건조하여 직경 15.2 mm의 펠렛에 편칭하였다.

대극 (63)에는 직경 15.5 mm로 편칭한 금속 리튬판을 이용하였다. 전해액에는 탄산에틸렌, 탄산프로필렌 및 탄산디메틸과의 혼합 용매에, 전해질염으로서 LiPF₆을 용해시킨 것을 사용하였다.

초회 충전 용량은 1 mA의 정전류로 전지 전압이 0.2 mV에 도달할 때까지 정전류 충전을 행한 후, 0.2 mV의 정전압으로 전류가 10 μ A에 도달할 때까지 정전압 충전을 행하고, 시험극 (61)의 질량으로부터 구리박 집전체 및 결합제의 질량을 제외한 단위 질량당의 충전 용량을 구하였다. 또한, 여기서 말하는 충전은 부극 활성 물질에의 리튬 삽입 반응을 의미한다. 이 결과를 표 1 및 도 11에 나타낸다.

또한, 도 3에 나타낸 원통형의 2차 전지를 제조하였다. 우선, 니켈 산화물을 포함하는 정극 활성 물질, 도전제인 케첸 블랙, 및 결합제인 폴리불화비닐리덴을, 니켈 산화물:케첸 블랙:폴리불화비닐리덴=94:3:3의 질량비로 혼합하고, N-메틸-2-피

롤리돈 등의 혼합 용매에 분산시켜 정극합제 슬러리로 한 후, 이것을 벨트상의 알루미늄박을 포함하는 정극 집전체 (21A)의 양면에 균일하게 도포하여 건조시키고, 롤 압축기로 압축 성형하여 정극 활성 물질층 (21B)를 형성하고 정극 (21)을 제조하였다. 그 후, 정극 집전체 (21A)의 일단에 알루미늄제의 정극 리드 (25)를 부착하였다.

또한, 상술된 바와 같이 제조한 부극 활성 물질을 포함하는 슬러리를 벨트상 구리박을 포함하는 부극 집전체 (22A)의 양면에 균일하게 도포하여 건조시키고, 롤 압축기로 압축 성형하여 부극 활성 물질층 (22B)를 형성하여 부극 (22)을 제조하였다. 이어서, 부극 집전체 (22A)의 일단에 니켈제의 부극 리드 (26)를 부착하였다.

정극 (21) 및 부극 (22)를 각각 제조한 후, 격리판 (23)을 준비하여 부극 (22), 격리판 (23), 정극 (21) 및 격리판 (23)의 순서대로 적층하여 이 적층체를 소용돌이상으로 몇회 권취하여 권취 전극체 (20)을 제조하였다.

권취 전극체 (20)을 제조한 후, 권취 전극체 (20)을 한쌍의 절연판 (12,13)사이에 끼워, 부극 리드 (26)을 전지판 (11)에 용접함과 동시에, 정극 리드 (25)를 안전 밸브 기구 (15)에 용접하고, 권취 전극체 (20)을 니켈 도금한 철제의 전지판 (11)의 내부에 수납하였다. 그 후, 전지판 (11)의 내부에 상술한 전해액을 감압 방식에 의해 주입하였다.

전지판 (11)의 내부에 전해액을 주입한 후, 표면에 아스팔트를 도포한 가스켓 (17)을 통해 전지 덮개 (14)를 전지판 (11)에 코킹함으로써 도 3에 나타낸 원통형의 2차 전지를 얻었다.

얻어진 2차 전지에 대해 사이클 특성을 측정하였다. 이들 결과를 표 1 및 도 11에 나타낸다. 그 때, 사이클 특성은 다음과 같이 하여 측정하였다.

우선, 0.5 A의 정전류로 전지 전압이 4.2 V에 도달할 때까지 정전류 충전을 행한 후, 4.2 V의 정전압으로 전류가 10 mA에 도달할 때까지 정전압 충전을 행하고, 이어서 0.25 A의 정전류로 전지 전압이 2.6 V에 도달할 때까지 정전류 방전을 행함으로써, 1 사이클째의 충방전을 행하였다.

2 사이클째 이후에는 1.4 A의 정전류로 전지 전압이 4.2 V에 도달할 때까지 정전류 충전을 행한 후, 4.2 V의 정전압으로 전류가 10 mA에 도달할 때까지 정전압 충전을 행하고, 이어서 1.0 A의 정전류로 전지 전압이 2.6 V에 도달할 때까지 정전류 방전을 행하였다. 사이클 특성은 2 사이클째의 방전 용량에 대한 300 사이클째의 용량 유지율(300 사이클째의 방전 용량/2 사이클째의 방전 용량) $\times 100(\%)$ 을 구하였다.

실시에 1-1 내지 1-8에 대한 비교예 1-1로서, 원료로서 탄소 분말을 사용하지 않은 것 이외에는, 실시에 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 부극 활성 물질을 합성하여 2차 전지를 제조하였다. 또한, 비교예 1-2 내지 1-4로서, 탄소 분말의 원료비를 표 1에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것 이외에는, 실시에 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 부극 활성 물질을 합성하여 2차 전지를 제조하였다. 비교예 1-1 내지 1-4의 부극 활성 물질에 대해서도, 실시에 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 조성의 분석 및 CoSn의 결정상의 크기를 측정하였다. 이들의 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, XPS를 행한 결과, 비교예 1-3, 1-4에서는 도 9에 나타낸 바와 같이 피크 P1이 얻어졌다. 피크 P1을 해석한 결과, 실시에 1-1 내지 1-8과 동일하게 표면 오염 탄소의 피크 P2와, 부극 활성 물질 중에 있어서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 피크 P3은 모두 284.5 eV보다도 낮은 영역에 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소 중 적어도 일부는 다른 원소와 결합하고 있다는 것이 확인되었다. 한편, 비교예 1-1에서는 도 12에 나타낸 바와 같이 피크 P4가 얻어지고, 이것을 해석한 결과, 표면 오염 탄소의 피크 P2만이 얻어졌다. 또한, 비교예 1-2에서는 원료로서 사용한 탄소의 양이 적기 때문에, 해석에 의해 피크 P2만이 얻어지고 피크 P3은 거의 검출되지 않았다.

또한, 2차 전지에 대해서도 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들 결과에 대해서도 표 1 및 도 11에 나타낸다.

표 1 및 도 8, 11로부터 알 수 있듯이, 부극 활성 물질에 있어서의 탄소의 함유량이 증대됨에 따라 CoSn의 결정상의 크기는 작아지고, 극대치를 나타낸 후 저하하였다. 또한, 부극 활성 물질에서의 탄소의 함유량이 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하이고, CoSn의 결정상의 크기가 10 nm 이하인 실시에 1-1 내지 1-8에 따르면, 탄소의 함유량이 이 범위 밖이고, CoSn의 결정상의 크기가 10 nm 초인 비교예 1-1 내지 1-4보다도 용량 유지율을 비약적으로 향상시킬 수 있었다. 또한, 초회 충전 용량도 향상시킬 수 있었다.

또한, 부극 활성 물질에서의 탄소의 함유량이 14.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하의 범위내, 나아가 16.8 질량% 이상 24.8 질량% 이하의 범위내에서 보다 높은 값이 얻어졌다.

즉, 탄소의 함유량을 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하의 범위내에서 CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하로 하면, 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한, 탄소의 함유량은 14.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하의 범위내, 나아가 16.8 질량% 이상 24.8 질량% 이하의 범위내로 하면 보다 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 2-1 내지 2-6)

코발트, 주석 및 탄소와의 원료비를 하기 표 2에 나타난 바와 같이 변화시켜 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 구체적으로는 탄소의 원료비를 10 질량%로 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 30 질량% 이상 70 질량% 이하의 범위내에서 변화시켰다.

[표 2]

	원료비 (질량%)			분석치 (질량%)			$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}}$	초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C				
실시예 2-1	27.0	63.0	10.0	26.7	62.4	9.9	30	537	45	9.3
실시예 2-2	33.3	56.7	10.0	33.0	56.1	9.9	37	498	61	9.6
실시예 2-3	40.5	49.5	10.0	40.1	49.0	9.9	45	461	65	9.4
실시예 2-4	45.0	45.0	10.0	44.6	44.6	9.9	50	433	70	9.0
실시예 2-5	54.0	36.0	10.0	53.5	35.6	9.9	60	419	72	9.1
실시예 2-6	63.0	27.0	10.0	62.4	26.7	9.9	70	411	74	8.8
비교예 2-1	68.0	22.0	10.0	67.5	21.8	9.9	76	344	76	8.9
비교예 2-2	25.2	64.8	10.0	24.9	64.2	9.9	28	546	7	9.5

또한, 실시예 2-1 내지 2-6에 대한 비교예 2-1 및 2-2로서 Co/(Sn+Co)비를 76 질량%, 또는 28 질량%로 한 것 이외에는, 실시예 2-1 내지 2-6과 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 2차 전지를 제조하였다.

얻어진 실시예 2-1 내지 2-6 및 비교예 2-1, 2-2의 부극 활성 물질에 대해서도 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 조성의 분석 및 CoSn의 결정상의 크기를 측정하였다. 이들의 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, XPS를 행하여, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 표면 오염 탄소의 피크 P2와, 부극 활성 물질 중에서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 피크 P3은 모두 284.5 eV보다도 낮은 영역에 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소 중 적어도 일부는 다른 원소와 결합하고 있다는 것이 확인되었다. 또한, 2차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 2 및 도 13에 나타낸다.

표 2 및 도 13으로부터 알 수 있듯이, CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하, Co/(Sn+Co)비를 30 질량% 이상 70 질량% 이하로 한 실시예 2-1 내지 2-6에 따르면, 30 질량% 미만인 비교예 2-2보다도 용량 유지율을 비약적으로 향상시킬 수 있고, 70 질량% 초인 비교예 2-1보다도 초회 충전 용량을 비약적으로 높일 수 있었다. 특히, Co/(Sn+Co)비를 60 질량% 이하로 하면 높은 초회 충전 용량이 얻어졌다.

즉, CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하로 하여, Co/(Sn+Co)비를 30 질량% 이상 70 질량% 이하로 하면, 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한, Co/(Sn+Co)비를 60 질량% 이하로 하면 보다 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 3-1 내지 3-6)

코발트, 주석 및 탄소와의 원료비를 하기 표 3에 나타난 바와 같이 변화시켜 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 구체적으로는 탄소의 원료비를 20 질량%로 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 30 질량% 이상 70 질량% 이하의 범위내에서 변화시켰다. 또한, 부극 활성 물질을 합성할 때에 운전 시간 및 회전수를 변화시켰다.

[표 3]

	원료비 (질량%)			분석치 (질량%)			$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}}$	초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C				
실시에 3-1	24.0	56.0	20.0	23.8	55.4	19.8	30	560	53	9.2
실시에 3-2	29.6	50.4	20.0	29.3	49.9	19.8	37	521	75	9.2
실시에 3-3	36.0	44.0	20.0	35.6	43.6	19.8	45	482	79	9.4
실시에 3-4	40.0	40.0	20.0	39.6	39.6	19.8	50	454	85	9.5
실시에 3-5	48.0	32.0	20.0	47.5	31.7	19.8	60	439	89	9.8
실시에 3-6	56.0	24.0	20.0	55.4	23.8	19.8	70	428	90	9.0
비교예 3-1	58.0	22.0	20.0	57.4	21.8	19.8	72.5	365	92	9.0
비교예 3-2	22.4	57.6	20.0	22.2	57.0	19.8	28	573	12	9.4

실시에 3-1 내지 3-6에 대한 비교예 3-1 및 3-2로서 Co/(Sn+ Co)비를 72.5 질량%, 또는 28 질량%로 한 것 이외에는, 실시예 3-1 내지 3-6과 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 2차 전지를 제조하였다.

실시에 3-1 내지 3-6 및 비교예 3-1, 3-2의 부극 활성 물질에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 조성의 분석 및 CoSn의 결정상의 크기를 측정하였다. 이들의 결과를 표 3에 나타낸다. 또한, XPS를 행하여, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 표면 오염 탄소의 피크 P2와, 부극 활성 물질 중에 있어서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 피크 P3은 모두 284.5 eV보다도 낮은 영역에 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소 중 적어도 일부는 다른 원소와 결합하고 있다는 것이 확인되었다. 또한, 2차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 3 및 도 14에 나타낸다.

표 3 및 도 14로부터 알 수 있듯이, 실시예 2-1 내지 2-6과 동일한 결과가 얻어졌다. 즉, CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하로 하고 Co/(Sn+ Co)비를 30 질량% 이상 70 질량% 이하로 하면, 탄소의 함유량이 19.8 질량%인 경우에도 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

(실시에 4-1 내지 4-6)

코발트, 주석 및 탄소와의 원료비를 하기 표 4에 나타낸 바와 같이 변화시켜 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 구체적으로는 탄소의 원료비를 30 질량%로 일정하게 하고, Co/(Sn+ Co)비를 30 질량% 이상 66 질량% 이하의 범위내에서 변화시켰다.

[표 4]

	원료비 (질량%)			분석치 (질량%)			$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}}$	초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C				
실시에 4-1	21.0	49.0	30.0	20.8	48.5	29.7	30	538	46	9.6
실시에 4-2	25.9	44.1	30.0	25.6	43.7	29.7	37	501	64	9.5
실시에 4-3	31.5	38.5	30.0	31.2	38.1	29.7	45	464	68	9.5
실시에 4-4	35.0	35.0	30.0	34.7	34.7	29.7	50	440	73	9.3
실시에 4-5	42.0	28.0	30.0	41.6	27.7	29.7	60	423	77	9.4
실시에 4-6	46.2	23.8	30.0	45.7	23.5	29.7	66	410	77	9.1
비교예 4-1	49.7	20.3	30.0	49.5	20.2	29.7	71	348	79	9.2
비교예 4-2	19.6	50.4	30.0	19.4	49.9	29.7	28	549	10	9.5

또한, 실시예 4-1 내지 4-6에 대한 비교예 4-1 및 4-2로서, Co/(Sn+Co)비를 71 질량%, 또는 28 질량%로 한 것 이외에는, 실시예 4-1 내지 4-6과 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 2차 전지를 제조하였다.

얻어진 실시예 4-1 내지 4-6 및 비교예 4-1 및 4-2의 부극 활성 물질에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 조성의 분석 및 CoSn의 결정상의 개음을 측정하였다. 이들의 결과를 표 4에 나타낸다. 또한, XPS를 행하여, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 표면 오염 탄소의 피크 P2와, 부극 활성 물질 중에 있어서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 피크 P3은 모두 284.5 eV보다도 낮은 영역에 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소 중 적어도 일부는 다른 원소와 결합하고 있다는 것이 확인되었다. 또한, 2차 전지에 대해서도 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 4 및 도 15에 나타낸다.

표 4 및 도 15로부터 알 수 있듯이, 실시예 2-1 내지 2-6과 같은 결과가 얻어졌다. 즉, CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하로 하고 Co/(Sn+Co)비를 30 질량% 이상 70 질량% 이하로 하면, 탄소의 함유량이 29.7 질량%인 경우에도 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 5-1 내지 5-5, 6-1 내지 6-5, 7-1 내지 7-5)

부극 활성 물질을 합성할 때의 운전 시간 및 회전수를 변경하여 CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하의 범위에서 변화시킨 것 이외에는, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 2차 전지를 제조하였다. 그 때, 하기 표 5 내지 7에 나타낸 바와 같이, 탄소의 원료비를 10 질량%, 20 질량%, 또는 30 질량%로 하고, Co/(Sn+Co)비는 36 질량%로 일정하게 하였다.

[표 5]

	원료비 (질량%)			분석치 (질량%)			초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
실시예 5-1	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	502	60	9.8
실시예 5-2	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	508	62	8.1
실시예 5-3	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	517	63	6.5
실시예 5-4	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	541	65	4.2
실시예 5-5	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	567	67	1.5
비교예 5-1	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	436	40	12.2
비교예 5-2	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	398	27	16.4

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}}=36 \text{ 질량 \%}$$

[표 6]

	원료비 (질량%)			분석치 (질량%)			초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
실시예 6-1	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	527	76	9.9
실시예 6-2	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	533	78	8.0
실시예 6-3	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	538	79	6.6
실시예 6-4	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	568	80	3.8
실시예 6-5	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	600	82	1.4
비교예 6-1	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	461	51	12.0
비교예 6-2	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	423	39	16.5

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}}=36 \text{ 질량 \%}$$

[표 7]

	원료비 (질량%)			분석치 (질량%)			초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
실시예 7-1	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	504	66	10.0
실시예 7-2	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	512	67	7.7
실시예 7-3	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	519	69	6.8
실시예 7-4	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	542	70	4.0
실시예 7-5	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	569	73	1.4
비교예 7-1	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	438	40	12.3
비교예 7-2	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	400	29	16.8

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}}=36 \text{ 질량 \%}$$

또한, 실시예 5-1 내지 5-5, 6-1 내지 6-5, 7-1 내지 7-5에 대한 비교예 5-1, 5-2, 6-1, 6-2, 7-1 및 7-2로서, 부극 활성 물질을 합성할 때의 운전 시간 및 회전수를 변경하여 CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 초과 되도록 한 것 이외에는, 실시예 5-1 내지 5-5, 6-1 내지 6-5, 7-1 내지 7-5와 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 2차 전지를 제조하였다.

실시예 5-1 내지 5-5, 6-1 내지 6-5, 7-1 내지 7-5 및 비교예 5-1, 5-2, 6-1, 6-2, 7-1 및 7-2의 부극 활성 물질에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 조성의 분석 및 CoSn의 결정상의 크기를 측정하였다. 이들의 결과를 표 5 내지 7에 나타낸다. 또한, XPS를 행하여, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 표면 오염 탄소의 피크 P2와, 부극 활성 물질 중에 있어서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 피크 P3은 어느 것에 대해서도 284.5 eV보다도 낮은 영역에 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소 중 적어도 일부는 다른 원소와 결합하고 있다는 것이 확인되었다. 또한, 2차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 5 내지 7 및 도 16 내지 18에 나타낸다.

표 5 내지 7 및 도 16 내지 18로부터 알 수 있듯이, 탄소의 함유량이 9.9 질량%, 19.8 질량% 및 29.7 질량% 중 어느 쪽의 경우에도 CoSn의 결정상의 크기가 작아짐에 따라, 초회 충전 용량 및 용량 유지율이 향상되었다. 즉, CoSn의 결정상의 크기를 작게 하면, 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 8-1 내지 8-7, 9-1 내지 9-7, 10-1 내지 10-7)

원료로서 추가로 규소 분말을 사용하고, 코발트, 주석, 탄소 및 규소와의 원료비를 하기 표 8 내지 10에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것 이외에는, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 2차 전지를 제조하였다. 구체적으로는, 규소 분말의 원료비를 0 질량% 이상 80 질량% 이하의 범위내에서 변화시키고, Co/(Sn+Co)비를 37 질량%, 탄소의 원료비를 10 질량%, 20 질량% 또는 30 질량%로 일정하게 하였다. 실시예 8-1 내지 8-7, 9-1 내지 9-7, 10-1 내지 10-7의 부극 활성 물질에 대해서도 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 조성의 분석 및 CoSn의 결정상의 크기를 측정하였다. 이들의 결과를 표 8 내지 10에 나타낸다. 또한, 규소의 함유량은 ICP 발광 분석에 의해 측정하였다. 또한, XPS를 행하여, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 표면 오염 탄소의 피크 P2와, 부극 활성 물질 중에 있어서의 C1s의 피크 P3이 얻어져, 피크 P3은 모두 284.5 eV보다도 낮은 영역에 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소 중 적어도 일부는 다른 원소와 결합하고 있다는 것이 확인되었다. 또한, 2차 전지에 대해서도 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 8 내지 10에 나타낸다.

[표 8]

	원료비 (질량%)				분석치 (질량%)				초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Si	Co	Sn	C	Si			
실시예 8-1	33.3	56.7	10.0	0	33.0	56.1	9.9	0	488	60	9.7
실시예 8-2	33.2	56.4	10.0	0.4	32.9	56.0	9.9	0.4	492	59	9.4
실시예 8-3	33.1	56.4	10.0	0.5	32.8	55.8	9.9	0.5	512	58	9.4
실시예 8-4	32.9	56.1	10.0	1.0	32.6	55.6	9.9	1.0	529	54	9.6
실시예 8-5	32.2	54.8	10.0	3.0	31.9	54.3	9.9	3.0	541	50	9.3
실시예 8-6	31.5	53.5	10.0	5.0	31.1	53.0	9.9	4.9	566	45	9.5
실시예 8-7	30.3	51.7	10.0	8.0	30.1	51.2	9.9	7.9	598	39	9.4

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}}=37 \text{ 질량 \%}$$

[표 9]

	원료비 (질량%)				분석치 (질량%)				초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Si	Co	Sn	C	Si			
실시예 9-1	29.6	50.4	20.0	0	29.3	49.9	19.8	0	517	73	9.8
실시예 9-2	29.5	50.1	20.0	0.4	29.1	49.5	19.8	0.4	520	72	9.6
실시예 9-3	29.4	50.1	20.0	0.5	29.1	49.6	19.8	0.5	534	71	9.5
실시예 9-4	29.2	49.8	20.0	1.0	28.9	49.3	19.8	1.0	555	67	9.6
실시예 9-5	28.5	48.5	20.0	3.0	28.2	48.0	19.8	3.0	570	60	9.4
실시예 9-6	27.7	47.3	20.0	5.0	27.6	46.9	19.8	4.9	591	53	9.8
실시예 9-7	26.6	45.4	20.0	8.0	26.4	44.9	19.8	7.9	625	46	9.7

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}}=37 \text{ 질량 \%}$$

[표 10]

	원료비 (질량%)				분석치 (질량%)				초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Si	Co	Sn	C	Si			
실시에 10-1	25.9	44.1	30.0	0	25.6	43.7	29.7	0	490	66	9.7
실시에 10-2	25.8	43.8	30.0	0.4	25.6	43.5	29.7	0.4	495	64	9.5
실시에 10-3	25.7	43.8	30.0	0.5	25.5	43.4	29.7	0.5	513	63	9.4
실시에 10-4	25.5	43.5	30.0	1.0	25.3	43.1	29.7	1.0	531	58	9.5
실시에 10-5	24.8	42.2	30.0	3.0	24.6	41.9	29.7	3.0	545	52	9.8
실시에 10-6	24.1	40.9	30.0	5.0	23.9	40.6	29.7	4.9	565	46	9.6
실시에 10-7	22.9	39.1	30.0	8.0	22.8	38.8	29.7	7.9	599	41	9.7

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 37 \text{ 질량\%}$$

표 8 내지 10로부터 알 수 있듯이, 규소를 포함하는 실시예 8-2 내지 8-7, 9-2 내지 9-7, 10-2 내지 10-7에 따르면, 규소를 포함하지 않는 실시예 8-1, 9-1, 10-1보다도 초회 충전 용량을 향상시킬 수 있었다. 단, 규소의 함유량이 많아짐에 따라 용량 유지율은 저하되는 경향이 보였다.

즉, CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하로 하고 부극 활성 물질에 규소를 함유하도록 하면, 용량을 향상시킬 수 있으며, 그 함유량은 0.5 질량% 이상 7.9 질량% 이하의 범위내가 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

(실시에 11-1 내지 11-9)

원료로서 코발트 분말, 주석 분말, 탄소 분말 및 티탄 분말을 준비하고, 이들의 원료비를 하기 표 11에 나타난 바와 같이 변화시킨 것 이외에는, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 부극 활성 물질을 합성하여 2차 전지를 제조하였다. 구체적으로는 티탄의 원료비를 0 질량% 이상 16.0 질량% 이하의 범위내에서 변화시키고, Co/(Sn+ Co)비를 39 질량%로 일정하게 함과 동시에, 탄소의 원료비를 20 질량%로 일정하게 하였다. 또한, 부극 활성 물질은 코발트 분말 및 주석 분말, 또는 코발트 분말, 주석 분말 및 티탄 분말을 합금화하고 코발트·주석 합금 분말, 또는 코발트·주석·티탄 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말을 혼합하여 합성하였다. 실시예 11-1 내지 11-9의 부극 활성 물질에 대해서도 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 조성의 분석 및 CoSn의 결정상의 크기를 측정하였다. 이들의 결과를 하기 표 11에 나타낸다. 또한, 티탄의 함유량은 ICP 발광 분석에 의해 측정하였다. 또한, XPS를 행하여, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 표면 오염 탄소의 피크 P2와, 부극 활성 물질 중에 있어서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 피크 P3은 모두 284.5 eV보다도 낮은 영역에 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소 중 적어도 일부는 다른 원소와 결합하고 있다는 것이 확인되었다. 또한, 2차 전지에 대해서도 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 11 및 도 19에 나타낸다.

[표 11]

	원료비 (질량%)				분석치 (질량%)				초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Ti	Co	Sn	C	Ti			
실시예 11-1	31.2	48.8	20.0	0	31.0	48.4	19.8	0	500	63	9.8
실시예 11-2	30.2	47.3	20.0	2.5	30.0	46.9	19.8	2.4	521	80	9.7
실시예 11-3	29.5	46.5	20.0	4.0	29.3	45.9	19.8	4.0	533	84	9.6
실시예 11-4	28.9	45.1	20.0	6.0	28.6	44.7	19.8	6.0	541	87	9.5
실시예 11-5	28.1	43.9	20.0	8.0	27.8	43.5	19.8	7.9	549	88	9.3
실시예 11-6	27.3	42.7	20.0	10.0	27.1	42.4	19.8	9.9	521	87	9.3
실시예 11-7	26.1	40.9	20.0	13.0	25.9	40.5	19.8	12.9	486	85	9.2
실시예 11-8	25.4	39.6	20.0	15.0	25.2	39.3	19.8	14.9	467	82	9.1
실시예 11-9	25.0	39.0	20.0	16.0	24.8	28.7	19.8	15.8	454	61	8.9

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn}+\text{Co}}=39 \text{ 질량\%}$$

표 11 및 도 19로부터 알 수 있듯이, 티탄을 14.9 질량% 이하의 범위내에서 포함하는 실시예 11-2 내지 11-8에 따르면, 티탄을 포함하지 않는 실시예 11-1, 또는 14.9 질량% 초과인 실시예 11-9보다도 용량 유지율을 향상시킬 수 있었다. 또한, 티탄의 함유량이 2.4 질량% 이상, 특히 4.0 질량% 이상 12.9 질량% 이하의 범위내에서 보다 높은 값이 얻어졌다.

즉, CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하로 하고, 부극 활성 물질에 티탄을 14.9 질량% 이하의 범위내에서 포함시키면 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있으며, 2.4 질량% 이상으로 하면 보다 바람직하고, 특히 4.0 질량% 이상 12.9 질량% 이하의 범위내로 하면 더욱 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 12-1 내지 12-12)

원료로서 코발트 분말, 주석 분말, 및 탄소 분말, 및 티탄 분말, 몰리브덴 분말, 니오븀 분말, 알루미늄 분말, 게르마늄 분말, 인듐 분말, 인 분말, 티탄 분말 및 갈륨 분말, 또는 비스무스 분말을 사용하고, 코발트, 주석, 탄소, 티탄, 몰리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 갈륨 및 비스무스의 원료비를 하기 표 12에 나타난 바와 같이 변화시킨 것 이외에는, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 부극 활성 물질을 합성하여 2차 전지를 제조하였다. 구체적으로는 티탄, 몰리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 티탄 및 갈륨, 또는 비스무스의 원료비를, 0 질량%, 3.8 질량%, 4.0 질량%, 5.0 질량%, 10.0 질량%, 15.0 질량% 또는 17.0 질량%로 하여, Co/(Sn+Co)비는 39 질량%로 일정하게 함 와 동시에, 탄소의 원료비를 10 질량%로 일정하게 하였다. 또한, 부극 활성 물질은, 실시예 12-1에서는 코발트 분말과 주석 분말을 합금화하여 코발트·주석 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말을 혼합하여 합성하였다. 실시예 12-2에서는 코발트 분말, 주석 분말 및 티탄 분말을 합금화하여 코발트·주석·티탄 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말을 혼합하여 합성하였다. 또한, 실시예 12-3 내지 12-8에서는 코발트 분말과 주석 분말을 합금화하여 코발트·주석 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말, 및 몰리브덴 분말, 니오븀 분말, 알루미늄 분말, 게르마늄 분말, 인듐 분말, 또는 인 분말을 혼합하여 합성하였다. 또한, 실시예 12-9에서는 코발트 분말, 주석 분말 및 티탄 분말을 합금화하여 코발트·주석·티탄 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말 및 게르마늄 분말을 혼합하여 합성하였다. 또한, 실시예 12-10 내지 12-12에서는 코발트 분말, 주석 분말 및 비스무스 분말을 합금화하여 코발트·주석·비스무스 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말을 혼합하여 합성하였다. 실시예 12-1 내지 12-12의 부극 활성 물질에 대해서도 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 조성의 분석 및 CoSn의 결정상의 크기를 측정하였다. 이들의 결과를 하기 표 13에 나타낸다. 또한, 몰리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 갈륨 및 비스무스의 함유량은 ICP 발광 분석에 의해 측정하였다. 또한, XPS를 행하여, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 표면 오염 탄소의 피크 P2와, 부극 활성 물질 중에 있어서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 피크 P3은 모두 284.5 eV보다도 낮은 영역에 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소 중 적어도 일부는 다른 원소와 결합하고 있다는 것이 확인되었다. 또한, 2차 전지에 대해서도 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 13에 나타낸다.

[표 12]

	원료비 (질량%)											
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi
실시예 12-1	35.1	54.9	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 12-2	33.5	52.5	10.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 12-3	33.6	52.6	10.0	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-
실시예 12-4	33.6	52.6	10.0	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-
실시예 12-5	33.2	51.8	10.0	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-
실시예 12-6	33.2	51.8	10.0	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-
실시예 12-7	33.5	52.5	10.0	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-
실시예 12-8	33.2	51.8	10.0	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-
실시예 12-9	33.2	51.8	10.0	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-
실시예 12-10	31.2	48.8	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
실시예 12-11	29.3	45.7	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0
비교예 12-12	28.5	44.5	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	17.0

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn}+\text{Co}}=39 \text{ 질량 \%}$$

[표 13]

	분석치 (질량%)												초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi			
실시예 12-1	34.8	54.4	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	489	62	9.5
실시예 12-2	33.2	52.0	9.9	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	523	69	9.3
실시예 12-3	33.3	52.1	9.9	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	516	68	9.6
실시예 12-4	33.3	52.1	9.9	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-	521	69	9.8
실시예 12-5	32.9	51.4	9.9	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	526	67	9.4
실시예 12-6	32.9	51.4	9.9	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	511	67	9.5
실시예 12-7	33.2	52.0	9.9	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	531	68	9.2
실시예 12-8	32.9	51.4	9.9	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	555	66	9.4
실시예 12-9	32.9	51.4	9.9	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	502	70	9.7
실시예 12-10	30.9	48.4	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	450	73	9.3
실시예 12-11	29.0	45.3	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	14.9	436	72	9.3
실시예 12-12	28.2	44.1	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	16.8	343	59	9.5

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn}+\text{Co}}=39 \text{ 질량 \%}$$

표 12 및 13에 나타낸 바와 같이, 실시예 12-2 내지 12-11에 대해서도 실시예 11-2 내지 11-8과 동일하게 사이클 특성을 향상시킬 수 있었다. 즉, CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하로 하고, 부극 활성 물질에 티탄, 몰리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 갈륨 및 비스무스로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 14.9 질량% 이하의 범위내에서 포함시키면 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 13-1 내지 13-10)

원료로서 코발트 분말, 주석 분말, 및 몰리브덴 분말, 니오븀 분말, 알루미늄 분말, 게르마늄 분말, 인듐 분말, 인 분말, 티탄 분말 및 갈륨분말, 또는 비스무스 분말을 사용하고, 코발트, 주석, 탄소, 몰리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 티탄, 갈륨, 비스무스의 원료비를 하기 표 14에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것 이외에는, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 부극 활성 물질을 합성하여 2차 전지를 제조하였다. 구체적으로는 몰리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 티탄 및 갈륨, 또는 비스무스의 원료비를, 3.8 질량%, 4.0 질량%, 5.0 질량%, 10.0 질량%, 15.0 질량% 또는 17.0 질량%로 하고, Co/(Sn+ Co)비는 39 질량%로 일정하게 함과 동시에, 탄소의 원료비를 20 질량%로 일정하게 하였다. 또한, 부극 활성 물질은, 실시예 13-1 내지 13-6에서는, 코발트 분말과 주석 분말을 합금화하여 코발트·주석 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말, 및 몰리브덴 분말, 니오븀 분말, 알루미늄 분말, 게르마늄 분말, 인듐 분말, 또는 인 분말을 혼합하여 합성하였다. 또한, 실시예 13-7에서는 코발트 분말과 주석 분말과 티탄 분말을 합금화하여 코발트·주석·티탄 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말 및 게르마늄 분말을 혼합하여 합성하였다. 또한, 실시예 13-8 내지 13-10에서는 코발트 분말과 주석 분말과 비스무스 분말을 합금화하고 코발트·주석·비스무스 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말을 혼합하여 합성하였다. 실시예 13-1 내지 13-10의 부극 활성 물질에 대해서도 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 조성의 분석 및 CoSn의 결정상의 크기를 측정하였다. 이들의 결과를 하기 표 15에 나타낸다. 또한, XPS를 행하여, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 표면 오염 탄소의 피크 P2와, 부극 활성 물질 중에 있어서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 피크 P3은 모두 284.5 eV보다도 낮은 영역에 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소 중 적어도 일부는 다른 원소와 결합하고 있다는 것이 확인되었다. 또한, 2차 전지에 대해서도 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 15에 나타낸다.

[표 14]

	원료비 (질량%)											
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi
실시예 11-1	31.2	48.8	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 11-3	29.6	46.4	20.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 13-1	29.7	46.5	20.0	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-
실시예 13-2	29.7	46.5	20.0	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-
실시예 13-3	29.3	45.7	20.0	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-
실시예 13-4	29.3	45.7	20.0	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-
실시예 13-5	29.6	46.4	20.0	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-
실시예 13-6	29.3	45.7	20.0	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-
실시예 13-7	29.3	45.7	20.0	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-
실시예 13-8	27.3	42.7	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
실시예 13-9	25.4	39.6	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0
실시예 13-10	24.6	38.4	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	17.0

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}}=39 \text{ 질량\%}$$

[표 15]

	분석치 (질량%)												초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi			
실시예 11-1	31.0	48.4	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	500	63	9.8
실시예 11-3	29.4	46.0	19.8	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	533	84	9.6
실시예 13-1	29.5	46.1	19.8	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	542	83	9.1
실시예 13-2	29.5	46.1	19.8	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-	546	84	9.8
실시예 13-3	29.1	45.4	19.8	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	551	80	9.7
실시예 13-4	29.1	45.4	19.8	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	537	81	9.9
실시예 13-5	29.4	46.0	19.8	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	552	84	9.4
실시예 13-6	29.1	45.4	19.8	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	581	75	9.7
실시예 13-7	29.1	45.4	19.8	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	527	87	9.5
실시예 13-8	27.1	42.4	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	474	90	9.6
실시예 13-9	25.2	39.3	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	14.9	456	89	9.7
실시예 13-10	24.4	38.1	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	16.8	364	61	9.7

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 39 \text{ 질량\%}$$

표 14 및 15에 나타낸 바와 같이, 실시예 13-1 내지 13-9에 대해서도 실시예 11-2 내지 11-8과 동일하게 사이클 특성을 향상시킬 수 있었다. 즉, CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하로 하고, 부극 활성 물질에 티탄, 몰리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 갈륨 및 비스무스로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 14.9 질량% 이하의 범위내에서 포함시키면, 탄소의 함유량이 19.8 질량%인 경우에도 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 14-1 내지 14-12)

원료로서 코발트 분말, 주석 분말, 및 티탄 분말, 몰리브덴 분말, 니오븀 분말, 알루미늄 분말, 게르마늄 분말, 인듐 분말, 인 분말, 티탄 분말 및 갈륨 분말, 또는 비스무스 분말을 사용하고, 코발트, 주석, 탄소, 티탄, 몰리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 갈륨, 비스무스의 원료비를 하기 표 16에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것 이외에는, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 부극 활성 물질을 합성하여 2차 전지를 제조하였다. 구체적으로는 티탄, 몰리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 티탄 및 갈륨, 또는 비스무스의 원료비를, 0 질량%, 3.8 질량%, 4.0 질량%, 5.0 질량%, 10.0 질량%, 15.0 질량% 또는 17.0 질량%로 하고, Co/(Sn+Co)비는 39 질량%로 일정하게 함과 동시에, 탄소의 원료비를 30 질량%로 일정하게 하였다. 또한, 부극 활성 물질은, 실시예 14-1에서는 코발트 분말과 주석 분말을 합금화하여 코발트·주석 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말을 혼합하여 합성하였다. 실시예 14-2에서는 코발트 분말, 주석 분말 및 티탄 분말을 합금화하여 코발트·주석·티탄 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말을 혼합하여 합성하였다. 또한, 실시예 14-3 내지 14-8에서는 코발트 분말과 주석 분말을 합금화하여 코발트·주석 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말, 및 몰리브덴 분말, 니오븀 분말, 알루미늄 분말, 게르마늄 분말, 인듐 분말, 또는 인 분말을 혼합하여 합성하였다. 또한, 실시예 14-9에서는 코발트 분말과 주석 분말과 티탄 분말을 합금화하여 코발트·주석·티탄 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말 및 게르마늄 분말을 혼합하여 합성하였다. 또한, 실시예 14-10 내지 14-12에서는 코발트 분말과 주석 분말과 비스무스 분말을 합금화하여 코발트·주석·비스무스 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말을 혼합하여 합성하였다. 실시예 14-1 내지 14-12의 부극 활성 물질에 대해서도 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 조성의 분석 및 CoSn의 결정상의 크기를 측정하였다. 이들의 결과를 하기 표 17에 나타낸다. 또한, XPS를 행하여, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 표면 오염 탄소의 피크 P2와, 부극 활성 물질 중에 있어서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 피크 P3은 모두 284.5 eV보다도 낮은 영역에 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소 중 적어도 일부는 다른 원소와 결합하고 있다는 것이 확인되었다. 또한, 2차 전지에 대해서도 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 17에 나타낸다.

[표 16]

	원료비 (질량%)											
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi
실시예 14-1	27.3	42.7	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 14-2	25.7	40.3	30.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 14-3	25.8	40.4	30.0	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-
실시예 14-4	25.8	40.4	30.0	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-
실시예 14-5	25.4	39.6	30.0	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-
실시예 14-6	25.4	39.6	30.0	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-
실시예 14-7	25.7	40.3	30.0	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-
실시예 14-8	25.4	39.6	30.0	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-
실시예 14-9	25.4	39.6	30.0	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-
실시예 14-10	23.4	36.6	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
실시예 14-11	21.5	33.5	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0
실시예 14-12	20.7	32.3	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	17.0

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 39 \text{ 질량\%}$$

[표 17]

	분석치 (질량%)												초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi			
실시예 14-1	27.1	42.3	29.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	492	65	9.5
실시예 14-2	25.5	39.9	29.7	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	525	72	9.3
실시예 14-3	25.6	40.0	29.7	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	516	72	9.2
실시예 14-4	25.6	40.0	29.7	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-	521	72	9.7
실시예 14-5	25.2	39.3	29.7	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	527	67	9.5
실시예 14-6	25.2	39.3	29.7	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	509	69	9.8
실시예 14-7	25.5	39.9	29.7	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	522	71	9.8
실시예 14-8	25.2	39.3	29.7	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	552	68	9.6
실시예 14-9	25.2	39.3	29.7	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	504	75	9.3
실시예 14-10	23.2	36.3	29.7	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	451	77	9.4
실시예 14-11	21.3	33.2	29.7	-	-	-	-	-	-	-	-	14.9	438	76	9.9
실시예 14-12	20.5	32.0	29.7	-	-	-	-	-	-	-	-	16.8	348	62	9.3

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 39 \text{ 질량\%}$$

표 16 및 17에 나타난 바와 같이, 실시예 14-2 내지 14-11에 대해서도 실시예 11-2 내지 11-8과 동일하게 사이클 특성을 향상시킬 수 있었다. 즉, CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하로 하고, 부극 활성 물질에 티탄, 몰리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 갈륨 및 비스무스로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 14.9 질량% 이하의 범위내에서 포함시키면, 탄소의 함유량이 29.7 질량%인 경우에도 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 15-1 내지 15-8)

액상의 전해액 대신에, 겔상의 전해질을 포함하는 전해질층을 시험극 (61) 및 대극 (63)의 표면에 형성한 것 이외에는, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여코인형의 2차 전지를 제조하였다. 즉, 시험극 (61)에는 하기 표 18에 나타난 바와 같이 코발트와 주석과 탄소를 실시예 1-1 내지 1-8과 동일한 비율로 혼합하여 합성한 부극 활성 물질을 사용하였다. 또한, 전해질층은 다음과 같이 제조하였다. 우선, 용매로서 탄산에틸렌 및 탄산프로필렌과, 전해질염으로서 LiPF_6 을, 탄산에틸렌:탄산프로필렌: LiPF_6 =11.5:11.5:4의 질량비로 혼합한 전해액에, 고분자 화합물로서 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체와, 혼합 용매로서 탄산디에틸을, 전해액:고분자 화합물:혼합 용매=27:10:60의 질량비가 되도록 혼합하여 전구 용액을 제조하였다. 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체의 분자량은 600000으로 하였다. 얻어진 전구 용액을 시험극 (61)과 대극 (63)이 대향하는 각각의 면에 균일하게 도포하고, 상온에서 6 시간 방치함으로써 탄산디에틸을 휘발시켜 겔상의 전해질층을 형성하였다.

[표 18]

	원료비 (질량%)			분석치 (질량%)			초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
실시예 15-1	33.3	56.7	10.0	33.0	56.1	9.9	481	65	9.6
실시예 15-2	31.5	53.5	15.0	31.1	53.0	14.9	483	69	9.3
실시예 15-3	30.7	52.3	17.0	30.4	51.8	16.8	495	71	8.9
실시예 15-4	30.3	51.7	18.0	30.1	51.3	17.8	502	74	8.6
실시예 15-5	29.6	50.4	20.0	29.3	49.9	19.8	506	81	7.8
실시예 15-6	28.9	49.1	22.0	28.6	48.7	21.8	506	79	7.6
실시예 15-7	27.8	47.2	25.0	27.5	46.8	24.8	508	79	7.5
실시예 15-8	25.9	44.1	30.0	25.6	43.7	29.7	483	69	9.8
비교예 15-1	37.0	63.0	0	36.6	62.4	0	422	0	21.2
비교예 15-2	36.8	62.7	0.5	36.4	62.1	0.5	427	7	19.5
비교예 15-3	34.0	58.0	8.0	33.7	57.4	7.9	468	26	12.7
비교예 15-4	22.2	37.8	40.0	22.0	37.4	39.6	395	14	14.4

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}}=37 \text{ 질량\%}$$

얻어진 코인형의 2차 전지에 대해 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 초회 충전 용량을 측정하였다. 결과를 하기 표 18 및 도 20에 나타낸다.

또한, 도 5 및 도 6에 나타난 2차 전지를 제조하였다. 우선, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 정극 (33) 및 부극 (34)를 제조하고, 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)를 부착하였다.

이어서, 상술한 전구 용액을 정극 (33) 및 부극 (34)에 균일하게 도포하고, 상온에서 6 시간 방치함으로써 탄산디에틸을 휘발시켜 겔상의 전해질층 (36)을 형성하였다.

그 후, 정극 (33)과 부극 (34)를, 전해질층 (36)이 형성된 면이 대향하도록 격리판 (35)를 통해 적층하고, 권취하여 권취 전극체 (30)을 형성하였다.

얻어진 권취 전극체 (30)을 방습성 알루미늄 적층 필름을 포함하는 외장 부재 (40)에 진공 밀봉함으로써 도 5 및 도 6에 나타낸 2차 전지를 제조하였다.

얻어진 2차 전지에 대해 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 18 및 도 20에 나타낸다.

실시예 15-1 내지 15-8에 대한 비교예 15-1 내지 15-4로서, 코발트와 주석과 탄소를 표 18에 나타낸 비율로 혼합하여 합성한 부극 활성 물질을 사용한 것 이외에는, 즉 비교예 1-1 내지 1-4와 동일하게 하여 합성한 부극 활성 물질을 사용한 것 이외에는, 실시예 15-1 내지 15-8과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다.

얻어진 비교예 15-1 내지 15-4의 2차 전지에 대해서도 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 18 및 도 20에 나타낸다.

표 18 및 도 20으로부터 알 수 있듯이, 실시예 1-1 내지 1-8과 동일한 결과가 얻어졌다. 즉, 겔상의 전해질을 사용하더라도, CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하로 하고, 탄소의 함유량을 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하의 범위내로 하면, 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있으며, 탄소의 함유량을 14.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하의 범위내, 나아가 16.8 질량% 이상 24.8 질량% 이하의 범위내로 범위내바람직하다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 16-1 내지 16-6, 17-1 내지 17-6, 18-1 내지 18-6)

실시예 16-1 내지 16-6으로서 하기 표 19에 나타낸 바와 같이, 탄소의 원료비를 10 질량%로 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 30 질량% 이상 70 질량% 이하의 범위내에서 변화시켜 합성한 부극 활성 물질을 사용한 것 이외에는, 즉 실시예 2-1 내지 2-6과 동일하게 하여 합성한 부극 활성 물질을 사용한 것 이외에는, 실시예 15-1 내지 15-8과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 또한, 실시예 16-1 내지 16-6에 대한 비교예 16-1 및 16-2로서 표 19에 나타낸 바와 같이, 탄소의 원료비를 10 질량%로 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 각각 76 질량% 또는 28 질량%로서 합성한 부극 활성 물질을 사용한 것 이외에는, 즉 비교예 2-1 및 2-2와 동일하게 하여 합성한 부극 활성 물질을 사용한 것 이외에는, 실시예 16-1 내지 16-6과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다.

[표 19]

	원료비 (질량%)			분석치 (질량%)			$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}}$	초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C				
실시예 16-1	27.0	63.0	10.0	26.7	62.4	9.9	30	519	49	9.3
실시예 16-2	33.3	56.7	10.0	33.0	56.1	9.9	37	478	62	9.6
실시예 16-3	40.5	49.5	10.0	40.1	49.0	9.9	45	443	65	9.4
실시예 16-4	45.0	45.0	10.0	44.6	44.6	9.9	50	416	71	9.0
실시예 16-5	54.0	36.0	10.0	53.5	35.6	9.9	60	405	73	9.1
실시예 16-6	63.0	27.0	10.0	62.4	26.7	9.9	70	396	75	8.8
비교예 16-1	68.0	22.0	10.0	67.5	21.8	9.9	76	325	77	8.9
비교예 16-2	25.2	64.8	10.0	24.9	64.2	9.9	28	524	11	9.5

실시예 17-1 내지 17-6으로서 하기 표 20에 나타낸 바와 같이, 탄소의 원료비를 20 질량%로 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 30 질량% 이상 70 질량% 이하의 범위내에서 변화시켜 합성한 부극 활성 물질을 사용한 것 이외에는, 실시예 15-1 내지 15-8과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 그 때, 부극 활성 물질은 운전 시간 및 회전수를 실시예 3-1 내지 3-6과 동일하게 하여 합성하였다. 또한, 실시예 17-1 내지 17-6에 대한 비교예 17-1 및 17-2로서 표 20에 나타낸 바와 같이, 탄소의 원료비를 20 질량%로 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 각각 72.5 질량% 또는 28 질량%로서 합성한 부극 활성 물질을 사용한 것 이외에는, 즉 비교예 3-1 및 3-2와 동일하게 하여 합성한 부극 활성 물질을 사용한 것 이외에는, 실시예 17-1 내지 17-6과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다.

[표 20]

	원료비 (질량%)			분석치 (질량%)			$\frac{Co}{Sn+Co}$	초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C				
실시예 17-1	24.0	56.0	20.0	23.8	55.4	19.8	30	539	57	9.2
실시예 17-2	29.6	50.4	20.0	29.3	49.9	19.8	37	503	76	9.2
실시예 17-3	36.0	44.0	20.0	35.6	43.6	19.8	45	463	80	9.4
실시예 17-4	40.0	40.0	20.0	39.6	39.6	19.8	50	437	86	9.5
실시예 17-5	48.0	32.0	20.0	47.5	31.7	19.8	60	423	90	9.8
실시예 17-6	56.0	24.0	20.0	55.4	23.8	19.8	70	412	90	9.0
비교예 17-1	58.0	22.0	20.0	57.4	21.8	19.8	72.5	346	93	9.0
비교예 17-2	22.4	57.6	20.0	22.2	57.0	19.8	28	550	17	9.4

실시예 18-1 내지 18-6으로서 하기 표 21에 나타낸 바와 같이, 탄소의 원료비를 30 질량%로 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 30 질량% 이상 66 질량% 이하의 범위내에서 변화시켜 합성한 부극 활성 물질을 사용한 것 이외에는, 즉 실시예 4-1 내지 4-6과 동일하게 하여 합성한 부극 활성 물질을 사용한 것 이외에는, 실시예 15-1 내지 15-8과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 또한, 실시예 18-1 내지 18-6에 대한 비교예 18-1 및 18-2로서 표 21에 나타낸 바와 같이, 탄소의 원료비를 30 질량%로 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 각각 71 질량% 또는 28 질량%로서 합성한 부극 활성 물질을 사용한 것 이외에는, 즉 비교예 4-1, 4-2와 동일하게 하여 합성한 부극 활성 물질을 사용한 것 이외에는, 실시예 18-1 내지 18-6과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다.

[표 21]

	원료비 (질량%)			분석치 (질량%)			$\frac{Co}{Sn+Co}$	초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C				
실시예 18-1	21.0	49.0	30.0	20.8	48.5	29.7	30	515	50	9.6
실시예 18-2	25.9	44.1	30.0	25.6	43.7	29.7	37	484	65	9.5
실시예 18-3	31.5	38.5	30.0	31.2	38.1	29.7	45	445	69	9.5
실시예 18-4	35.0	35.0	30.0	34.7	34.7	29.7	50	423	74	9.3
실시예 18-5	42.0	28.0	30.0	41.6	27.7	29.7	60	406	78	9.4
실시예 18-6	46.2	23.8	30.0	45.7	23.5	29.7	66	394	77	9.1
비교예 18-1	49.7	20.3	30.0	49.5	20.2	29.7	71	327	79	9.2
비교예 18-2	19.6	50.4	30.0	19.4	49.9	29.7	28	525	18	9.5

얻어진 실시예 16-1 내지 16-6, 17-1 내지 17-6, 18-1 내지 18-6 및 비교예 16-1, 16-2, 17-1, 17-2, 18-1 및 18-2의 2차 전지에 대해서도 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 19 내지 21 및 도 21 내지 23에 나타낸다.

표 19 내지 21 및 도 21 내지 23으로부터 알 수 있듯이, 실시예 2-1 내지 2-6, 3-1 내지 3-6, 4-1 내지 4-6과 동일한 결과가 얻어졌다. 즉, CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하로 하고, Co/(Sn+Co)비를 30 질량% 이상 70 질량% 이하로 하면, 겔상의 전해질을 사용한 경우에도 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한, Co/(Sn+Co)비를 60 질량% 이하로 하면 보다 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 19-1 내지 19-5, 20-1 내지 20-5, 21-1 내지 21-5)

부극 활성 물질을 합성할 때의 운전 시간 및 회전수를 실시예 5-1 내지 5-5, 6-1 내지 6-5, 7-1 내지 7-5와 동일한 조건으로 하여 CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하의 범위에서 변화시켜 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 실시예 15-1 내지 15-8과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 그 때, 하기 표 22 내지 24에 나타낸 바와 같이, 실시예 5-1 내지 5-5, 6-1 내지 6-5, 7-1 내지 7-5와 동일하게 탄소의 원료비를 10 질량%, 20 질량%, 또는 30 질량%로 함과 동시에, Co/(Sn+Co)비는 36 질량%로 일정하게 하였다.

[표 22]

	원료비 (질량%)			분석치 (질량%)			초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
실시예 19-1	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	484	61	9.8
실시예 19-2	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	489	63	8.1
실시예 19-3	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	501	64	6.5
실시예 19-4	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	521	66	4.2
실시예 19-5	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	548	67	1.5
비교예 19-1	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	418	46	12.2
비교예 19-2	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	379	31	16.4

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 36 \text{ 질량\%}$$

[표 23]

	원료비 (질량%)			분석치 (질량%)			초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
실시예 20-1	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	509	77	9.9
실시예 20-2	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	516	78	8.0
실시예 20-3	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	517	80	6.6
실시예 20-4	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	546	81	3.8
실시예 20-5	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	575	83	1.4
비교예 20-1	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	441	53	12.0
비교예 20-2	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	406	41	16.5

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 36 \text{ 질량\%}$$

[표 24]

	원료비 (질량%)			분석치 (질량%)			초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
실시예 21-1	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	486	68	10.0
실시예 21-2	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	495	68	7.7
실시예 21-3	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	502	70	6.8
실시예 21-4	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	519	70	4.0
실시예 21-5	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	550	74	1.4
비교예 21-1	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	417	43	12.3
비교예 21-2	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	381	36	16.8

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 36 \text{ 질량\%}$$

또한, 실시예 19-1 내지 19-5, 20-1 내지 20-5, 21-1 내지 21-5에 대한 비교예 19-1, 19-2, 20-1, 20-2, 21-1, 21-2로서 부극 활성 물질을 합성할 때의 운전 시간 및 회전수를 비교예 5-1, 5-2, 6-1, 6-2, 7-1 및 7-2와 동일하게 하여 CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 초과 되도록 한 것 이외에는, 즉 비교예 5-1, 5-2, 6-1, 6-2, 7-1 및 7-2와 동일한 부극 활성 물질을 사용한 것 이외에는, 실시예 19-1 내지 19-5, 20-1 내지 20-5, 21-1 내지 21-5와 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다.

얻어진 실시예 19-1 내지 19-5, 20-1 내지 20-5, 21-1 내지 21-5 및 비교예 19-1, 19-2, 20-1, 20-2, 21-1, 21-2의 2차 전지에 대해서도 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 22 내지 24 및 도 24 내지 26에 나타낸다.

표 22 내지 24 및 도 24 내지 26로부터 알 수 있듯이, 실시예 5-1 내지 5-5, 6-1 내지 6-5, 7-1 내지 7-5와 동일한 결과가 얻어졌다. 즉, 겔상의 전해질을 사용한 경우에도, CoSn의 결정상의 크기를 작게 하면 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 22-1 내지 22-7, 23-1 내지 23-7, 24-1 내지 24-7)

실시예 22-1 내지 22-7로서 코발트, 주석, 탄소 및 규소와의 원료비를 표 25에 나타낸 바와 같이, 규소의 원료비를 0 질량% 이상 8.0 질량% 이하의 범위내에서 변화시키고, Co/(Sn+Co)비를 37 질량%로 일정하게 함과 동시에, 탄소의 원료비를 10 질량%로 일정하게 하여 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 즉 실시예 8-1 내지 8-7과 동일하게 하여 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 실시예 15-1 내지 15-8과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다.

[표 25]

	원료비 (질량%)				분석치 (질량%)				초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Si	Co	Sn	C	Si			
실시예 22-1	33.3	56.7	10.0	0	33.0	56.1	9.9	0	467	61	9.7
실시예 22-2	33.2	56.4	10.0	0.4	32.9	56.0	9.9	0.4	473	59	9.4
실시예 22-3	33.1	56.4	10.0	0.5	32.8	55.8	9.9	0.5	495	60	9.4
실시예 22-4	32.9	56.1	10.0	1.0	32.6	55.6	9.9	1.0	511	55	9.6
실시예 22-5	32.2	54.8	10.0	3.0	31.9	54.3	9.9	3.0	522	53	9.3
실시예 22-6	31.5	53.5	10.0	5.0	31.1	53.0	9.9	4.9	545	48	9.5
실시예 22-7	30.3	51.7	10.0	8.0	30.1	51.2	9.9	7.9	574	42	9.4

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 37 \text{ 질량\%}$$

실시예 23-1 내지 23-7로서 코발트, 주석, 탄소 및 규소와의 원료비를 표 26에 나타낸 바와 같이, 규소의 원료비를 0 질량% 이상 8.0 질량% 이하의 범위내에서 변화시키고, Co/(Sn+ Co)비를 37 질량%로 일정하게 함과 동시에, 탄소의 원료비를 20 질량%로 일정하게 하여 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 즉 실시예 9-1 내지 9-7과 동일하게 하여 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 실시예 15-1 내지 15-8과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다.

[표 26]

	원료비 (질량%)				분석치 (질량%)				초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Si	Co	Sn	C	Si			
실시예 23-1	29.6	50.4	20.0	0	29.3	49.9	19.8	0	497	74	9.8
실시예 23-2	29.5	50.1	20.0	0.4	29.1	49.5	19.8	0.4	499	72	9.6
실시예 23-3	29.4	50.1	20.0	0.5	29.1	49.6	19.8	0.5	516	73	9.5
실시예 23-4	29.2	49.8	20.0	1.0	28.9	49.3	19.8	1.0	534	68	9.6
실시예 23-5	28.5	48.5	20.0	3.0	28.2	48.0	19.8	3.0	547	62	9.4
실시예 23-6	27.7	47.3	20.0	5.0	27.6	46.9	19.8	4.9	568	54	9.8
실시예 23-7	26.6	45.4	20.0	8.0	26.4	44.9	19.8	7.9	601	50	9.7

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 37 \text{ 질량\%}$$

실시예 24-1 내지 24-7로서 코발트, 주석, 탄소 및 규소와의 원료비를 표 27에 나타낸 바와 같이, 규소의 원료비를 0 질량% 이상 8.0 질량% 이하의 범위내에서 변화시키고, Co/(Sn+ Co)비를 37 질량%로 일정하게 함과 동시에, 탄소의 원료비를 30 질량%로 일정하게 하여 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 즉 실시예 10-1 내지 10-7과 동일하게 하여 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 실시예 15-1 내지 15-8과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다.

[표 27]

	원료비 (질량%)				분석치 (질량%)				초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Si	Co	Sn	C	Si			
실시예 24-1	25.9	44.1	30.0	0	25.6	43.7	29.7	0	472	67	9.7
실시예 24-2	25.8	43.8	30.0	0.4	25.6	43.5	29.7	0.4	474	66	9.5
실시예 24-3	25.7	43.8	30.0	0.5	25.5	43.4	29.7	0.5	494	63	9.4
실시예 24-4	25.5	43.5	30.0	1.0	25.3	43.1	29.7	1.0	510	59	9.5
실시예 24-5	24.8	42.2	30.0	3.0	24.6	41.9	29.7	3.0	524	55	9.8
실시예 24-6	24.1	40.9	30.0	5.0	23.9	40.6	29.7	4.9	543	49	9.6
실시예 24-7	22.9	39.1	30.0	8.0	22.8	38.8	29.7	7.9	576	46	9.7

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 37 \text{ 질량\%}$$

얻어진 실시예 22-1 내지 22-7, 23-1 내지 23-7, 24-1 내지 24-7의 2차 전지에 대해서도 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 25 내지 27에 나타낸다.

표 25 내지 27로부터 알 수 있듯이, 실시예 8-1 내지 8-7, 9-1 내지 9-7, 10-1 내지 10-7과 동일한 결과가 얻어졌다. 즉, 겔상의 전해질을 사용한 경우에도, CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하로 하고 부극 활성 물질에 규소를 함유하도록 하면, 용량을 향상시킬 수 있으며, 그 함유량은 0.5 질량% 이상 7.9 질량% 이하의 범위내가 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 25-1 내지 25-9)

코발트, 주석, 탄소 및 티탄과의 원료비를 하기 표 28에 나타난 바와 같이, 티탄의 원료비를 0 질량% 이상 15.0 질량% 이하의 범위내에서 변화시키고, Co/(Sn+ Co)비를 39 질량%로 일정하게 함과 동시에, 탄소의 원료비를 20 질량%로 일정하게 하여 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 즉 실시예 11-1 내지 11-9와 동일하게 하여 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 실시예 15-1 내지 15-8과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다.

[표 28]

	원료비 (질량%)				분석치 (질량%)				초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Ti	Co	Sn	C	Ti			
실시예 25-1	31.2	48.8	20.0	0	31.0	48.4	19.8	0	485	64	9.8
실시예 25-2	30.2	47.3	20.0	2.5	30.0	46.9	19.8	2.4	506	81	9.7
실시예 25-3	29.5	46.5	20.0	4.0	29.3	45.9	19.8	4.0	518	85	9.6
실시예 25-4	28.9	45.1	20.0	6.0	28.6	44.7	19.8	6.0	526	87	9.5
실시예 25-5	28.1	43.9	20.0	8.0	27.8	43.5	19.8	7.9	534	89	9.3
실시예 25-6	27.3	42.7	20.0	10.0	27.1	42.4	19.8	9.9	506	88	9.3
실시예 25-7	26.1	40.9	20.0	13.0	25.9	40.5	19.8	12.9	471	86	9.2
실시예 25-8	25.4	39.6	20.0	15.0	25.2	39.3	19.8	14.9	453	83	9.1
실시예 25-9	25.0	39.0	20.0	16.0	24.8	38.7	19.8	15.8	439	63	8.9

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 39 \text{ 질량\%}$$

얻어진 실시예 25-1 내지 25-9의 2차 전지에 대해서도 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 28 및 도 27에 나타낸다.

표 28로부터 알 수 있듯이, 실시예 11-1 내지 11-9와 동일한 결과가 얻어졌다. 즉, 겔상의 전해질을 사용한 경우에도 CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하로 하고 부극 활성 물질에 티탄을 14.9 질량% 이하의 범위내에서 포함시키면, 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있으며, 2.4 질량% 이상으로 하면 보다 바람직하고, 특히 4.0 질량% 이상 12.9 질량% 이하의 범위내로 하면 더욱 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 26-1 내지 26-12, 27-1 내지 27-10, 28-1 내지 28-12)

실시예 26-1 내지 26-12로서 코발트, 주석, 탄소, 티탄, 몰리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 갈륨, 비스무스의 원료비를 하기 표 29에 나타낸 바와 같이, 티탄, 몰리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 티탄 및 갈륨, 또는 비스무스의 원료비를, 0 질량%, 3.8 질량%, 4.0 질량%, 5.0 질량%, 10.0 질량%, 15.0 질량% 또는 17.0 질량%로 하고, Co/(Sn+Co)비는 39 질량%로 일정하게 함과 동시에, 탄소의 원료비를 10 질량%로 일정하게 하여 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 즉 실시예 12-1 내지 12-12와 동일하게 하여 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 실시예 15-1 내지 15-8과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 얻어진 실시예 26-1 내지 26-12의 2차 전지에 대해서도 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 하기 표 30에 나타낸다.

[표 29]

	원료비 (질량%)											
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi
실시예 26-1	35.1	54.9	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 26-2	33.5	52.5	10.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 26-3	33.6	52.6	10.0	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-
실시예 26-4	33.6	52.6	10.0	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-
실시예 26-5	33.2	51.8	10.0	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-
실시예 26-6	33.2	51.8	10.0	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-
실시예 26-7	33.5	52.5	10.0	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-
실시예 26-8	33.2	51.8	10.0	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-
실시예 26-9	33.2	51.8	10.0	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-
실시예 26-10	31.2	48.8	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
실시예 26-11	29.3	45.7	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0
실시예 26-12	28.5	44.5	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	17.0

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 39 \text{ 질량\%}$$

[표 30]

	분석치 (질량%)												초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi			
실시예 26-1	34.8	54.4	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	473	63	9.5
실시예 26-2	33.2	52.0	9.9	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	504	70	9.3
실시예 26-3	33.3	52.1	9.9	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	498	70	9.6
실시예 26-4	33.3	52.1	9.9	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-	504	69	9.8
실시예 26-5	32.9	51.4	9.9	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	506	68	9.4
실시예 26-6	32.9	51.4	9.9	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	492	69	9.5
실시예 26-7	33.2	52.0	9.9	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	511	69	9.2
실시예 26-8	32.9	51.4	9.9	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	539	68	9.4
실시예 26-9	32.9	51.4	9.9	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	484	71	9.7
실시예 26-10	30.9	48.4	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	433	74	9.3
실시예 26-11	29.0	45.3	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	14.9	418	73	9.3
실시예 26-12	28.2	44.1	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	16.8	324	60	9.5

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 39 \text{ 질량\%}$$

실시예 27-1 내지 27-10으로서 코발트, 주석, 탄소, 몰리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 티탄, 갈륨, 비스무스의 원료비를 하기 표 31에 나타낸 바와 같이, 몰리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 티탄 및 갈륨, 또는 비스무스의 원료비를, 3.8 질량%, 4.0 질량%, 5.0 질량%, 10.0 질량%, 15.0 질량% 또는 17.0 질량%로 하고, Co/(Sn+ Co) 비는 39 질량%로 일정하게 함과 동시에, 탄소의 원료비를 20 질량%로 일정하게 하여 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 즉 실시예 13-1 내지 13-10과 동일하게 하여 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 실시예 15-1 내지 15-8과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 얻어진 실시예 27-1 내지 27-10의 2차 전지에 대해서도 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 하기 표 32에 나타낸다.

[표 31]

	원료비 (질량%)											
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi
실시예 25-1	31.2	48.8	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 25-2	29.6	46.4	20.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 27-1	29.7	46.5	20.0	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-
실시예 27-2	29.7	46.5	20.0	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-
실시예 27-3	29.3	45.7	20.0	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-
실시예 27-4	29.3	45.7	20.0	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-
실시예 27-5	29.6	46.4	20.0	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-
실시예 27-6	29.3	45.7	20.0	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-
실시예 27-7	29.3	45.7	20.0	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-
실시예 27-8	27.3	42.7	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
실시예 27-9	25.4	39.6	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0
실시예 27-10	24.6	38.4	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	17.0

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 39 \text{ 질량 \%}$$

[표 32]

	분석치 (질량%)												초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi			
실시예 25-1	31.0	48.4	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	485	64	9.8
실시예 25-3	29.4	46.0	19.8	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	518	85	9.6
실시예 27-1	29.5	46.1	19.8	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	520	83	9.1
실시예 27-2	29.5	46.1	19.8	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-	525	85	9.8
실시예 27-3	29.1	45.4	19.8	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	533	82	9.7
실시예 27-4	29.1	45.4	19.8	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	514	82	9.9
실시예 27-5	29.4	46.0	19.8	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	531	85	9.4
실시예 27-6	29.1	45.4	19.8	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	558	77	9.7
실시예 27-7	29.1	45.4	19.8	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	508	88	9.5
실시예 27-8	27.1	42.4	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	455	91	9.6
실시예 27-9	25.2	39.3	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	14.9	438	90	9.7
실시예 27-10	24.4	38.1	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	16.8	345	62	9.7

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 39 \text{ 질량 \%}$$

실시예 28-1 내지 28-12로서 코발트, 주석, 탄소, 티탄, 몰리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 갈륨, 비스무스의 원료비를 하기 표 33에 나타낸 바와 같이, 티탄, 몰리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 티탄 및 갈륨, 또는 비

스무스의 원료비를, 0 질량%, 3.8 질량%, 4.0 질량%, 5.0 질량%, 10.0 질량%, 15.0 질량% 또는 17.0 질량%로 하고, Co/(Sn+ Co)비는 39 질량%로 일정하게 함과 동시에, 탄소의 원료비를 30 질량%로 일정하게 하여 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 즉 실시예 14-1 내지 14-1 2와 동일하게 하여 부극 활성 물질을 합성한 것 이외에는, 실시예 15-1 내지 15-8과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 얻어진 실시예 28-1 내지 28-12의 2차 전지에 대해서도 실시예 1-1 내지 1-8과 동일하게 하여 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 하기 표 34에 나타낸다.

[표 33]

	원료비 (질량%)											
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi
실시예 28-1	27.3	42.7	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 28-2	25.7	40.3	30.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 28-3	25.8	40.4	30.0	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-
실시예 28-4	25.8	40.4	30.0	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-
실시예 28-5	25.4	39.6	30.0	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-
실시예 28-6	25.4	39.6	30.0	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-
실시예 28-7	25.7	40.3	30.0	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-
실시예 28-8	25.4	39.6	30.0	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-
실시예 28-9	25.4	39.6	30.0	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-
실시예 28-10	23.4	36.6	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
실시예 28-11	21.5	33.5	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0
실시예 28-12	20.7	32.3	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	17.0

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}}=39 \text{ 질량\%}$$

[표 34]

	분석치 (질량%)												초회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	결정상 (nm)
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi			
실시예 28-1	27.1	42.3	29.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	475	66	9.5
실시예 28-2	25.5	39.9	29.7	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	505	73	9.3
실시예 28-3	25.6	40.0	29.7	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	497	74	9.2
실시예 28-4	25.6	40.0	29.7	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-	502	73	9.7
실시예 28-5	25.2	39.3	29.7	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	509	69	9.5
실시예 28-6	25.2	39.3	29.7	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	492	70	9.8
실시예 28-7	25.5	39.9	29.7	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	501	73	9.8
실시예 28-8	25.2	39.3	29.7	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	536	69	9.6
실시예 28-9	25.2	39.3	29.7	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	485	76	9.3
실시예 28-10	23.2	36.3	29.7	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	434	80	9.4
실시예 28-11	21.3	33.2	29.7	-	-	-	-	-	-	-	-	14.9	419	77	9.9
실시예 28-12	20.5	32.0	29.7	-	-	-	-	-	-	-	-	16.8	326	63	9.3

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}} = 39 \text{ 질량\%}$$

표 29 내지 34로부터 알 수 있듯이, 실시예 12-1 내지 12-12, 13-1 내지 13-10, 14-1 내지 14-12와 동일한 결과가 얻어졌다. 즉, 겔상의 전해질을 사용한 경우에도, CoSn의 결정상의 크기를 10 nm 이하로 하고, 부극 활성 물질에 티탄, 폴리브덴, 니오븀, 알루미늄, 게르마늄, 인듐, 인, 갈륨 및 비스무스로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 2.4 질량% 이하의 범위 내에서 포함시키면, 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

이상, 실시 형태 및 실시예를 들어 본 발명을 설명했지만, 본 발명은 실시 형태 및 실시예로 한정되지 않으며 여러가지 변형이 가능하다. 예를 들면, 상기 실시 형태 및 실시예에서는 코인형, 시트형, 및 권취 구조를 갖는 2차 전지를 구체적으로 예를 들어 설명했지만, 본 발명은 버튼형 또는 빨형 등의 외장 부재를 이용한 다른 형상을 갖는 2차 전지, 또는 정극 및 부극을 복수 적층한 적층 구조를 갖는 2차 전지에 대해서도 동일하게 적용할 수 있다.

또한, 실시 형태 및 실시예에서는 전극 반응 물질로서 리튬을 사용하는 경우에 대해 설명했지만, 부극 활성 물질과 반응 가능하면 나트륨(Na) 또는 칼륨(K) 등의 장주기형 주기표에 있어서의 다른 1족의 원소, 또는 마그네슘 또는 칼슘(Ca) 등의 장주기형 주기표에 있어서의 2족의 원소, 또는 알루미늄 등의 다른 경금속, 또는 리튬 또는 이들 합금을 사용하는 경우에 대해서도 본 발명을 적용할 수 있으며, 동일한 효과를 얻을 수 있다. 그 때, 전극 반응 물질을 흡장 및 방출할 수 있는 정극 활성 물질 또는 비수 용매 등은 그 전극 반응 물질에 따라 선택된다.

발명의 효과

본 발명의 부극 활성 물질에 따르면, 구성 원소로서 주석을 포함시켰기 때문에 고용량을 얻을 수 있다. 또한, 구성 원소로서 코발트를 포함하고, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율을 30 질량% 이상 70 질량% 이하가 되도록 했기 때문에, 고용량을 유지하면서 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 추가로 구성 원소로서 탄소를 포함하고, 그 함유량을 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하가 되도록 했기 때문에 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 게다가, X선 소각 산란법에 의해 측정되는 코발트와 주석과의 금속 사이 화합물의 결정상의 크기를 10 nm 이하가 되도록 했기 때문에, 더욱 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 이 부극 활성 물질을 사용한 본 발명의 전지에 따르면, 고용량을 얻을 수 있음과 동시에, 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

구성 원소로서 주석(Sn), 코발트(Co) 및 탄소(C)를 포함하고,

탄소의 함유량이 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하이며, 또한 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율이 30 질량% 이상 70 질량% 이하이고,

코발트와 주석과의 금속 사이 화합물의 X선 소각 산란법에 의해 측정되는 결정상의 크기가 10 nm 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활성 물질.

청구항 2.

제1항에 있어서, X선 광전자 분석법에 의해 284.5 eV보다도 낮은 영역에 상기 탄소의 1 s 피크가 얻어지는 것을 특징으로 하는 부극 활성 물질.

청구항 3.

제1항에 있어서, 추가로 구성 원소로서 규소(Si)를 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활성 물질.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 규소의 함유량이 0.5 질량% 이상 7.9 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활성 물질.

청구항 5.

제1항에 있어서, 추가로 구성 원소로서 인듐(In), 니오븀(Nb), 게르마늄(Ge), 티탄(Ti), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al), 인(P), 갈륨(Ga) 및 비스무스(Bi)로 이루어지는 군 중의 1종 이상을, 14.9 질량% 이하의 범위내에서 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활성 물질.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 인듐, 니오븀, 게르마늄, 티탄, 몰리브덴, 알루미늄, 인, 갈륨 및 비스무스로 이루어지는 군 중의 1종 이상을, 2.4 질량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활성 물질.

청구항 7.

정극 및 부극과 함께 전해질을 구비한 전지이며,

상기 부극이 구성 원소로서 주석(Sn), 코발트(Co) 및 탄소(C)를 포함하는 부극 활성 물질을 함유하고,

상기 부극 활성 물질에 있어서의 탄소의 함유량은 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하이며, 또한 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율은 30 질량% 이상 70 질량% 이하이고, 코발트와 주석과의 금속 사이 화합물의 X선 소각 산란법에 의해 측정되는 결정상의 크기가 10 nm 이하인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 부극 활성 물질이 X선 광전자 분석법에 의해 284.5 eV보다도 낮은 영역에 상기 탄소의 1 s 피크가 얻어지는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 9.

제7항에 있어서, 상기 부극 활성 물질이 추가로 구성 원소로서 규소(Si)를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 부극 활성 물질에 있어서의 규소의 함유량이 0.5 질량% 이상 7.9 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 11.

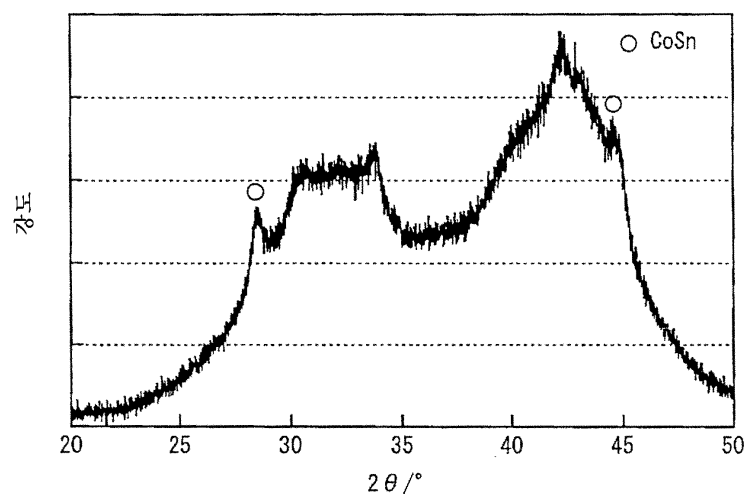
제7항에 있어서, 상기 부극 활성 물질이 추가로 구성 원소로서 인듐(In), 니오븀(Nb), 게르마늄(Ge), 티탄(Ti), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al), 인(P), 갈륨(Ga) 및 비스무스(Bi)로 이루어지는 군 중의 1종 이상을, 14.9 질량% 이하의 범위내에서 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 12.

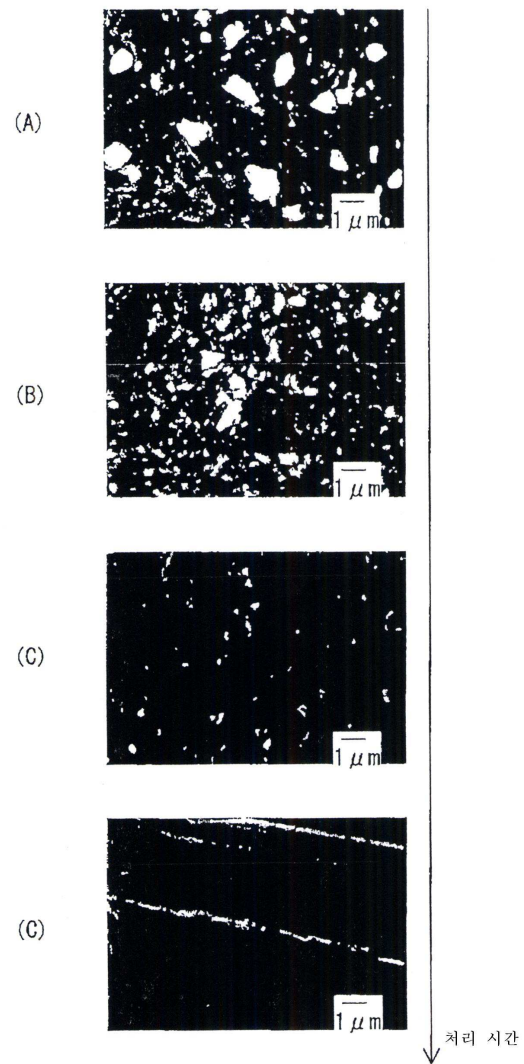
제11항에 있어서, 상기 부극 활성 물질이 상기 인듐, 니오븀, 게르마늄, 티탄, 몰리브덴, 알루미늄, 인, 갈륨 및 비스무스로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 2.4 질량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

도면

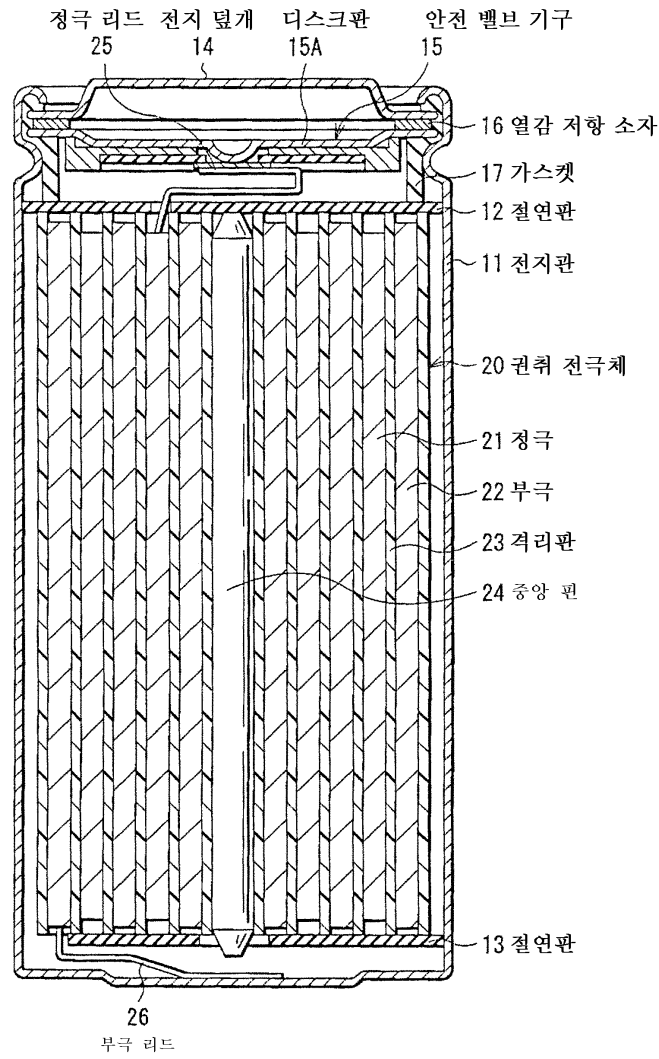
도면1



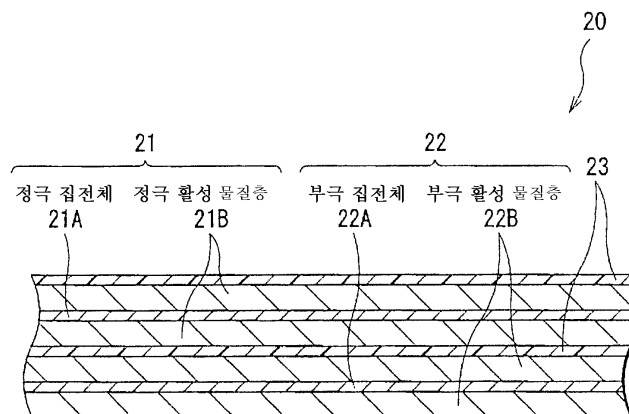
도면2



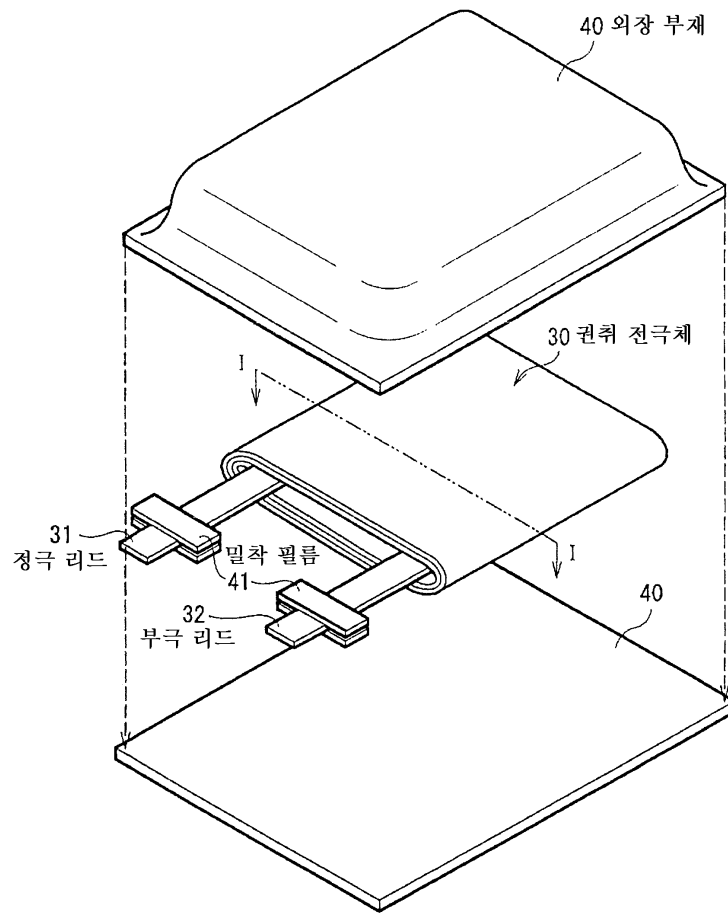
도면3



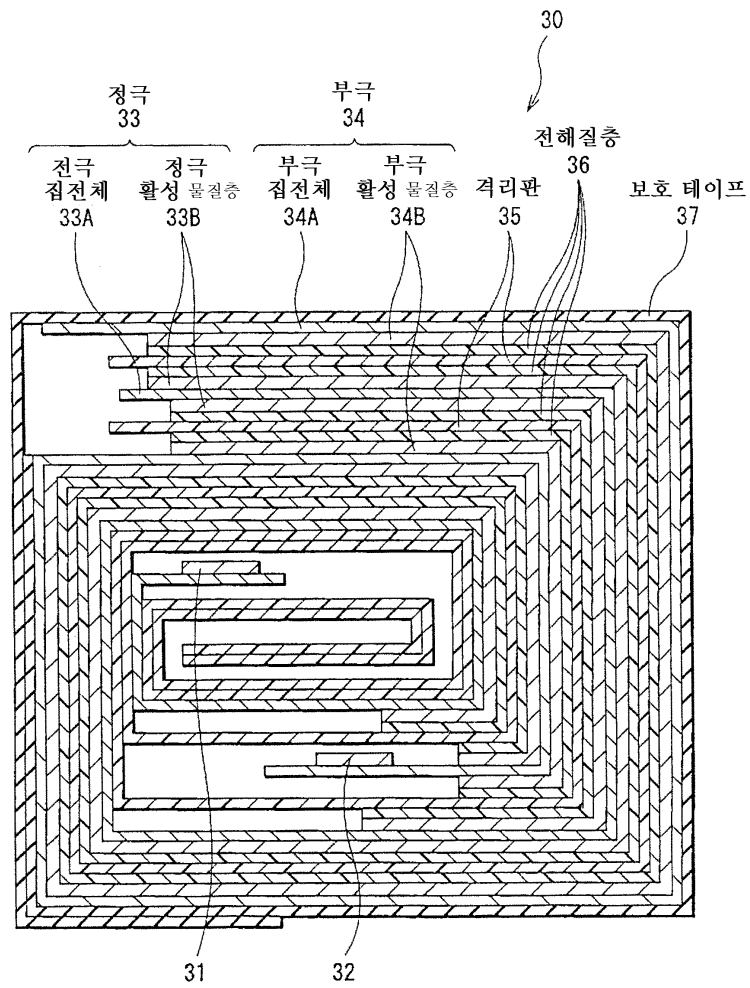
도면4



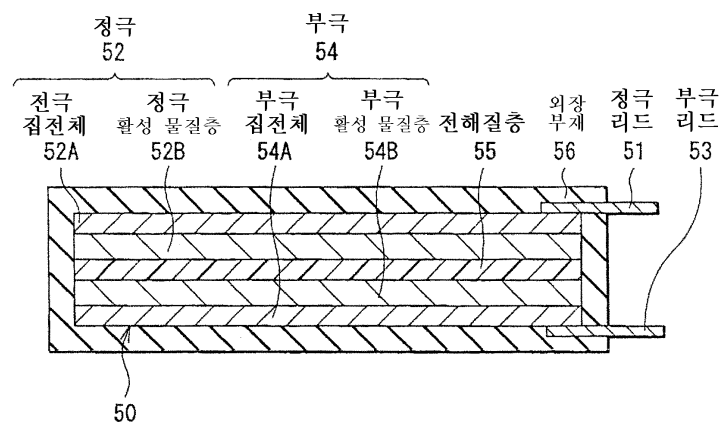
도면5



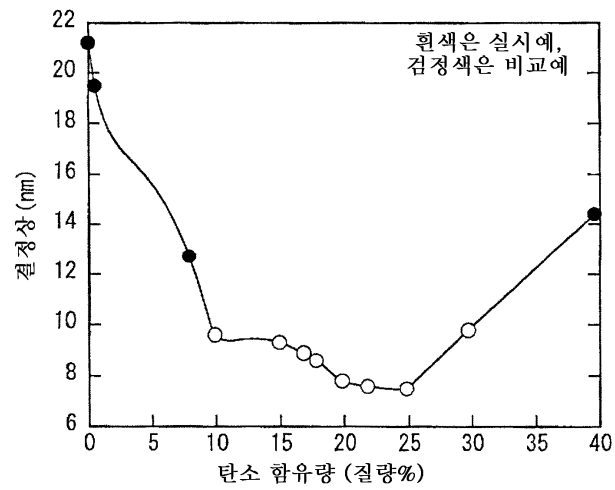
도면6



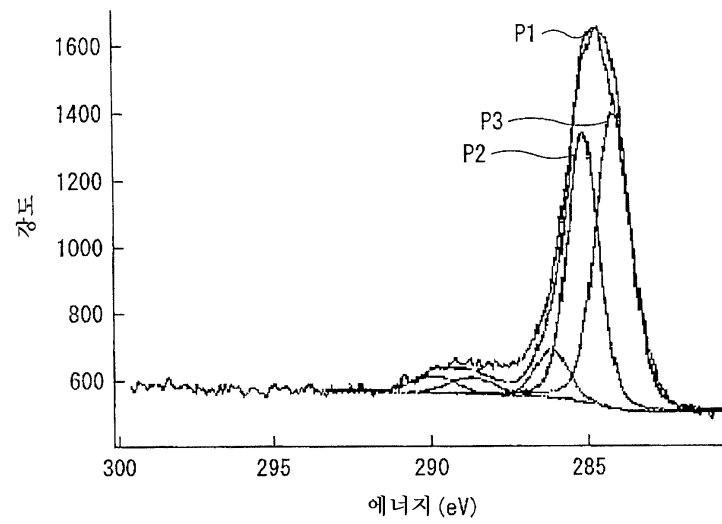
도면7



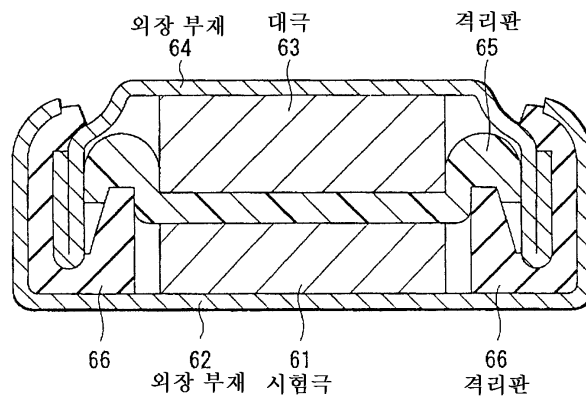
도면8



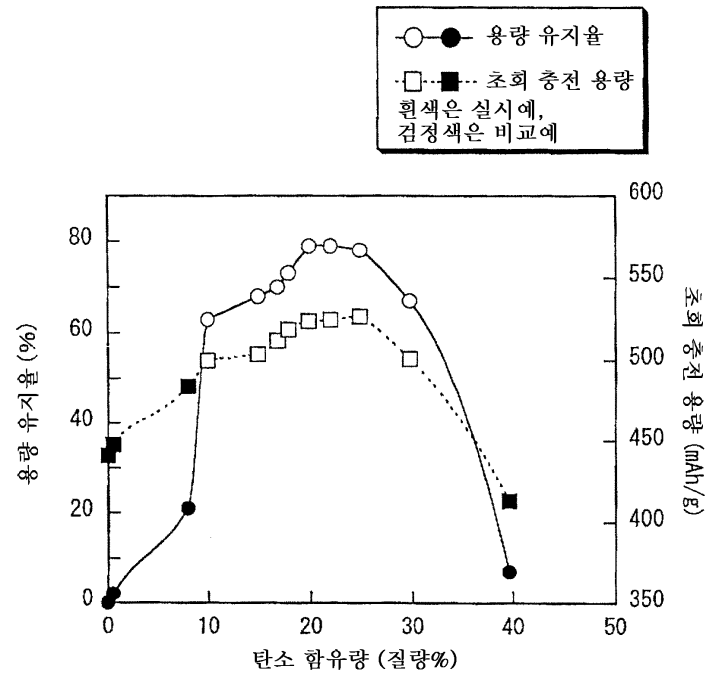
도면9



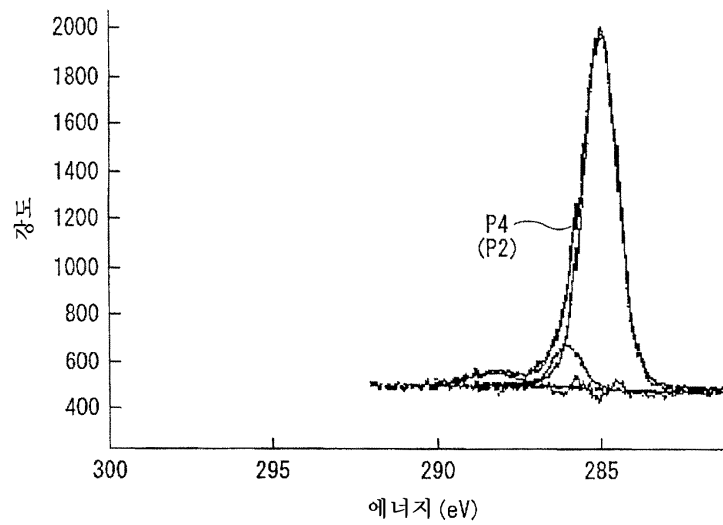
도면10



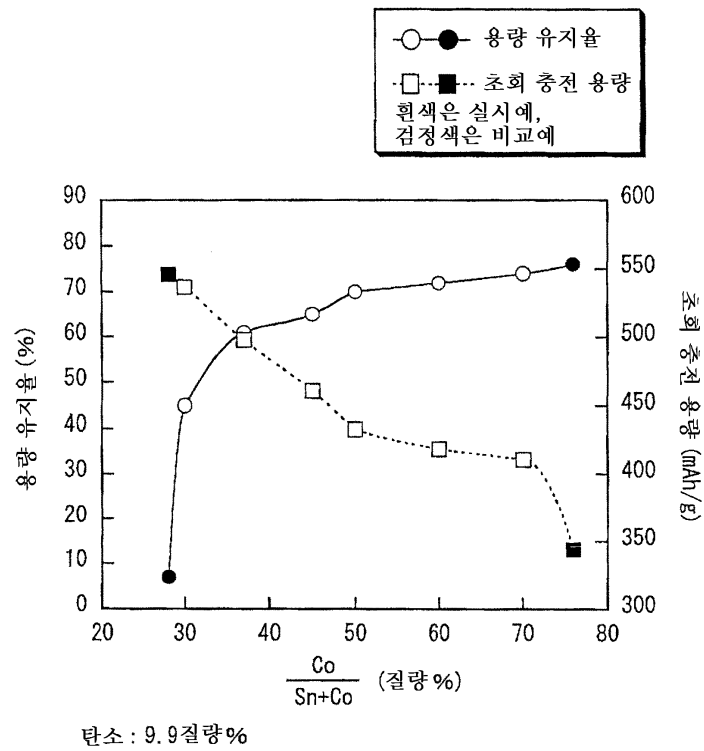
도면11



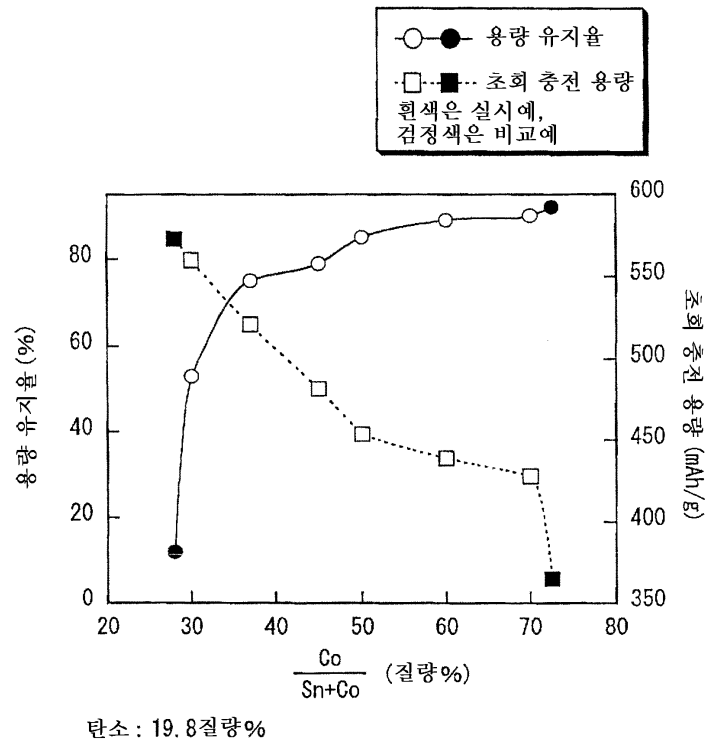
도면12



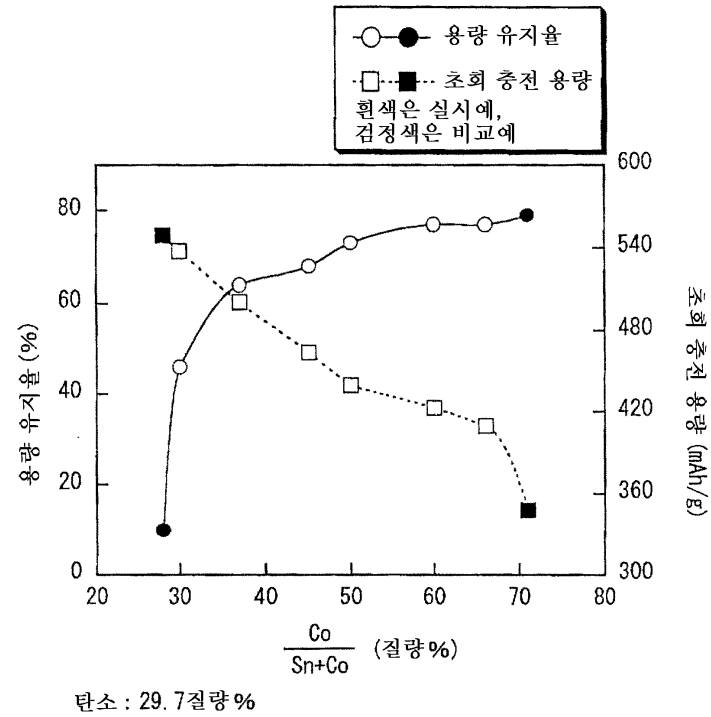
도면13



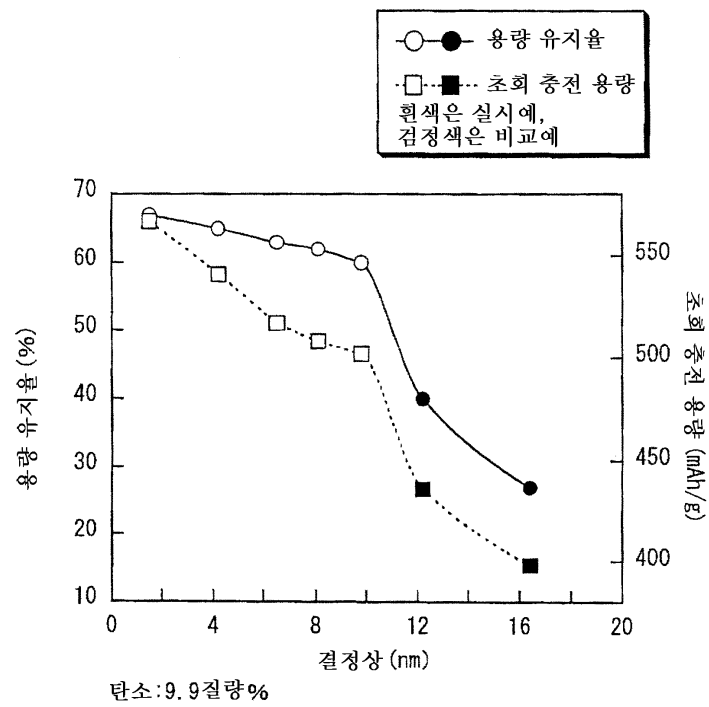
도면14



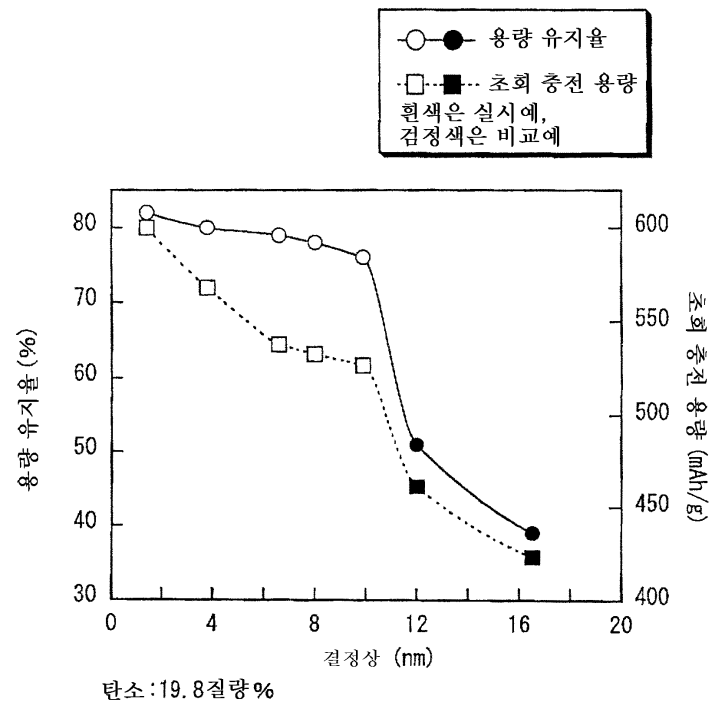
도면15



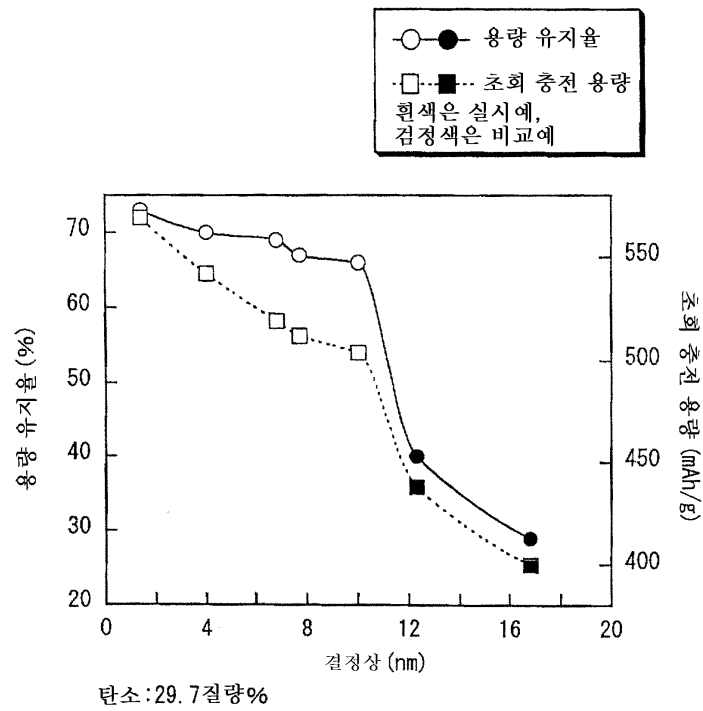
도면16



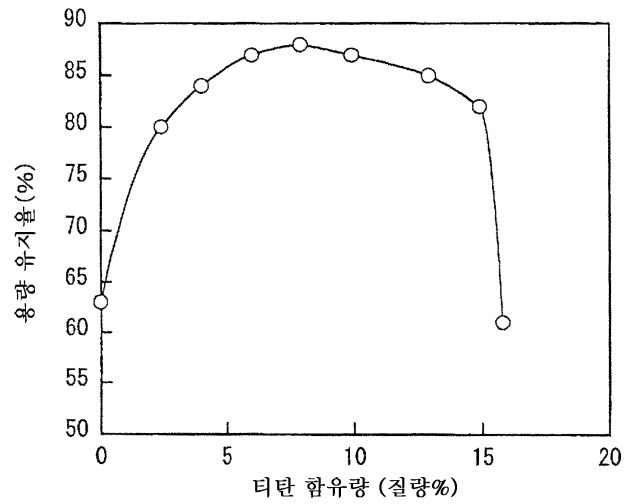
도면17



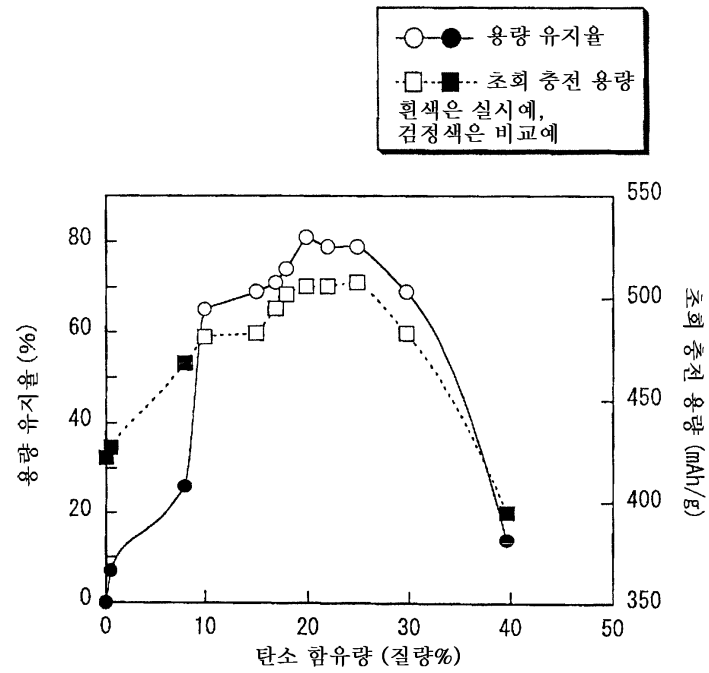
도면18



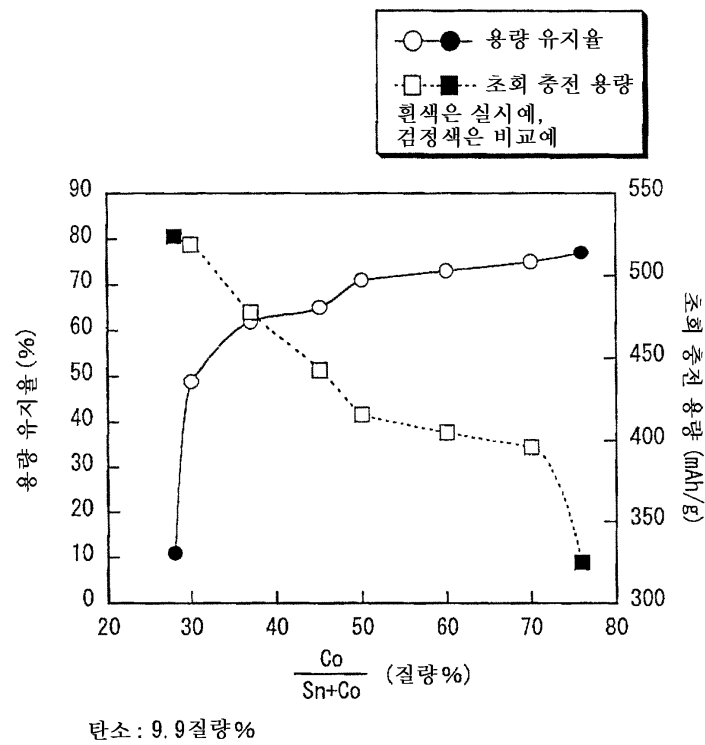
도면19



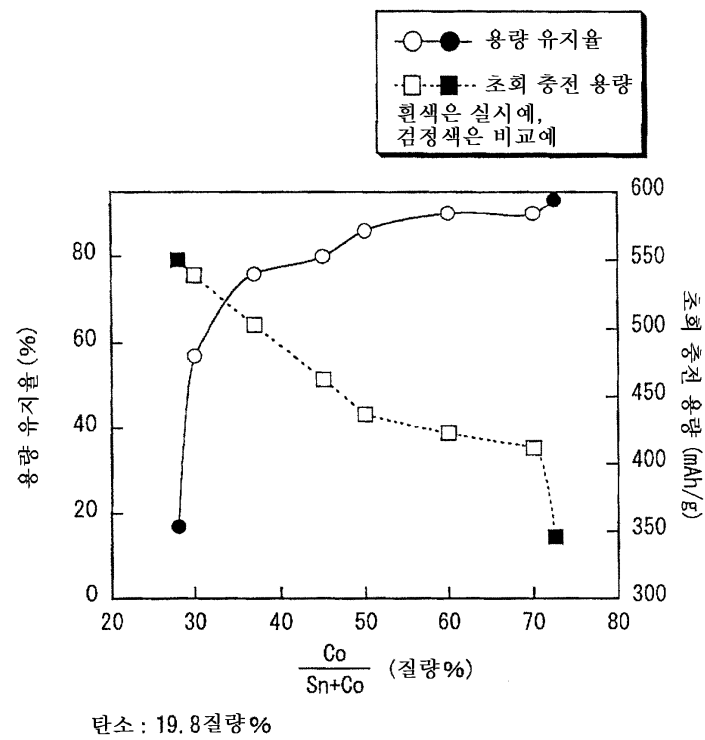
도면20



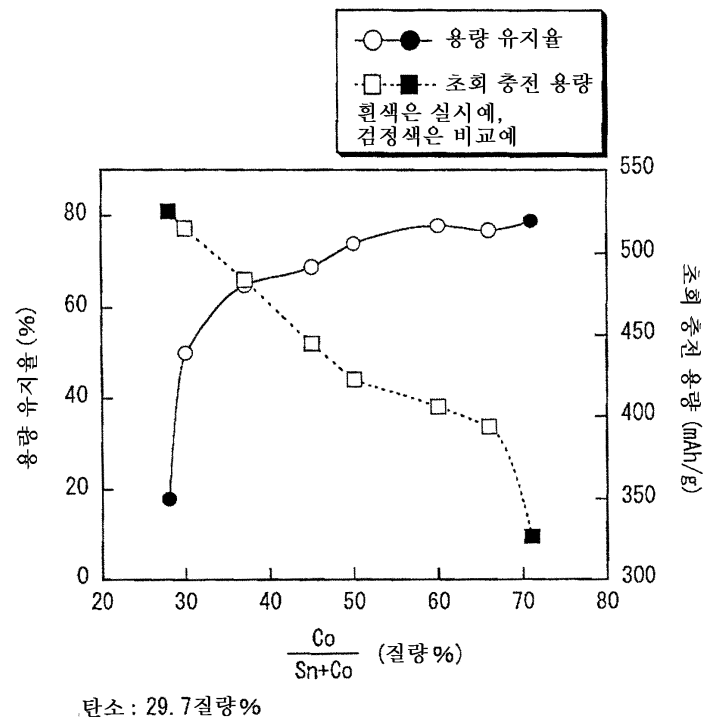
도면21



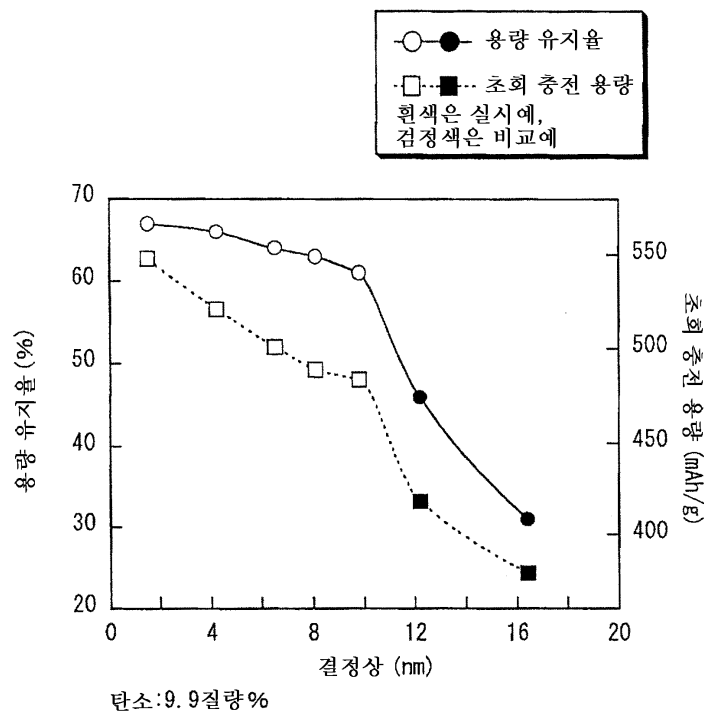
도면22



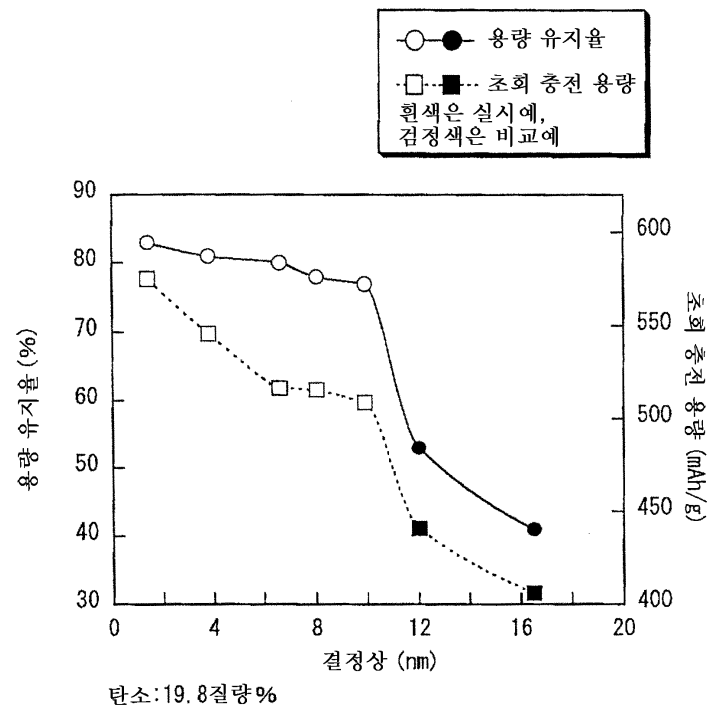
도면23



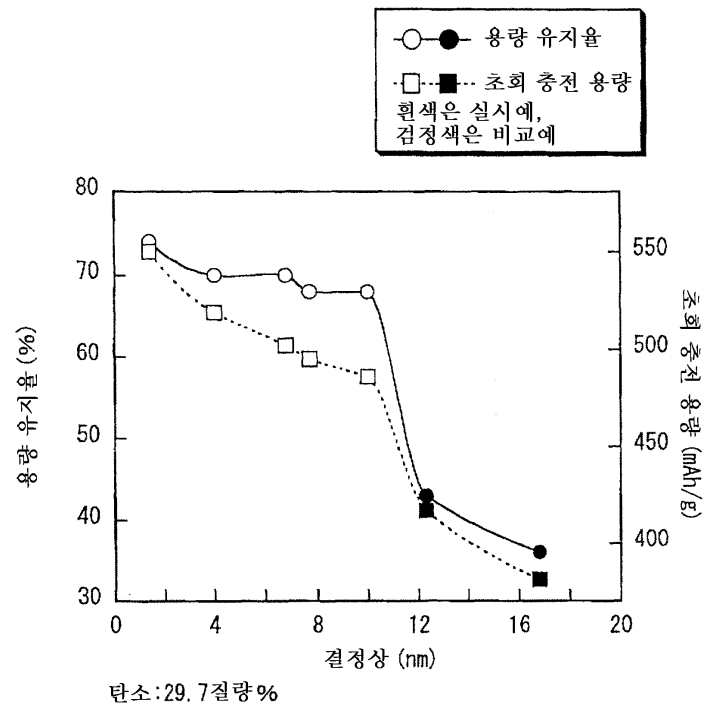
도면24



도면25



도면26



도면27

