



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월22일
(11) 등록번호 10-2136899
(24) 등록일자 2020년07월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) B60L 50/50 (2019.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0021178
(22) 출원일자 2014년02월24일
심사청구일자 2018년08월29일
(65) 공개번호 10-2014-0109807
(43) 공개일자 2014년09월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-044020 2013년03월06일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011233497 A*
W02012026067 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시키가이샤 무라타 세이사쿠쇼
일본국 교토후 나가오카쿄시 히가시코타리 1초메 10반 1고
(72) 발명자
히로세 다카카즈
일본 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 주식회사 내
가와세 겐이치
일본 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 주식회사 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 박충범

전체 청구항 수 : 총 18 항

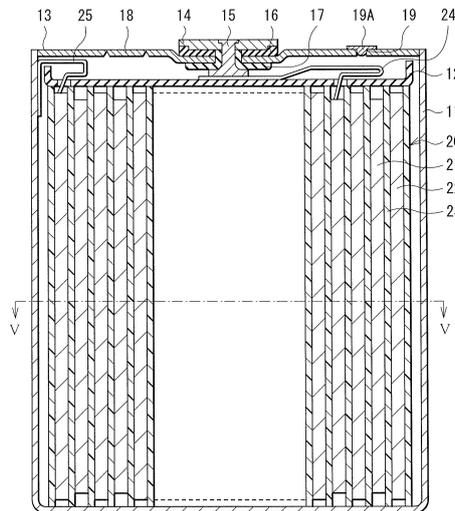
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 활물질, 전극, 이차 전지, 전지팩, 전동 차량, 전력저장 시스템, 전동 공구 및 전자 기기

(57) 요약

이차 전지는: 캐소드; 활물질을 포함하는 애노드; 및 전해액을 포함하고, 활물질은 중심부, 및 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고, 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고, 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고, 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y(x 및 y 는 2≤x≤6 및 3≤y≤9를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출된다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

니시 도시오

일본 후쿠시마켄 고리야마시 히와다마치 다카쿠라
시모스기시타 1-1 소니 에너지 디바이시즈 코퍼레
이션 내

교이즈미 이사오

일본 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 주식회사
내

명세서

청구범위

청구항 1

이차 전지로서,

캐소드;

활물질을 포함하는 애노드; 및

전해액

을 포함하며,

상기 활물질은 중심부, 및 상기 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고,

상기 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고,

상기 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고,

비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 상기 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출되고,

C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 C의 검출 강도(D2) 간의 비 $D1/D2$ 가 1.25 이상이며,

C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 CH_z (z 는 $0 \leq z \leq 3$ 을 만족함)로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D3) 간의 비 $D1/D3$ 가 1 보다 큰, 이차 전지.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 피복부의 평균 두께가 500 nm 이하이고,

상기 중심부에 대한 상기 피복부의 평균 피복율이 30% 이상이고,

라만 스펙트럼법에 의해 측정된 상기 피복부의 G 밴드의 강도(IG)와 D 밴드의 강도(ID) 간의 비(IG/ID)가 0.3 이상 내지 3 이하인, 이차 전지.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 피복부의 표면은 상기 C_xH_y ($2 \leq x \leq 6$, $3 \leq y \leq 9$)로 나타내는 하나 이상의 양이온에 기인한 요철 구조를 갖는, 이차 전지.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 중심부는 구성 원소로서 산소(O)를 포함하는, 이차 전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 중심부는 SiO_w (w 는 $0.3 \leq w < 1.9$ 를 만족함)로 나타내는 산화 실리콘을 포함하고,

상기 중심부의 표면상에서 산소에 대한 실리콘의 원자비(Si/O)는 75 원자% 이하이거나, 30 원자% 이상 내지 70 원자% 이하인, 이차 전지.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 중심부의 중간 직경(D50)은 0.1 μm 이상 내지 20 μm 이하인, 이차 전지.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 중심부는 구성 원소로서 철(Fe), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 망간(Mn), 크롬(Cr), 마그네슘(Mg) 및 니켈(Ni) 중 하나 이상을 포함하는, 이차 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 중심부에서 결정 영역(결정립)이 비결정 영역에 점재되고,

실리콘의 (111) 면 및 (220) 면에 기인한 결정립의 평균 면적 점유율이 35% 이하이고,

상기 결정립의 평균 입경이 30 nm 이하인, 이차 전지.

청구항 11

제1항에 있어서,

비충전 상태의 상기 중심부에서 실리콘의 일부 또는 전부가 리튬(Li)과 합금화되고,

상기 중심부가 리튬 실리케이트를 포함하는, 이차 전지.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 애노드는 집전체 상에 활물질 층을 포함하고,

상기 활물질 층은 상기 활물질을 포함하고,

상기 집전체는 구성 원소로서 구리(Cu), 탄소(C) 및 황(S)을 포함하고,

상기 집전체에서 탄소 및 황의 함량의 합은 100 ppm 이하인, 이차 전지.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 이차 전지는 리튬 이온 이차 전지인, 이차 전지.

청구항 14

전극으로서,

활물질을 포함하며,

상기 활물질은 중심부, 및 상기 중심부의 표면상에 제공된 피복부를 포함하고,

상기 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고,

상기 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고,

비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 상기 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출되고,

C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 C의 검출 강도(D2) 간의 비 D1/D2가 1.25 이상

이며,

C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 CH_z (z 는 $0 \leq z \leq 3$ 을 만족함)로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D3) 간의 비 $D1/D3$ 가 1 보다 큰, 전극.

청구항 15

활물질로서,

중심부; 및

상기 중심부의 표면에 제공된 피복부

를 포함하며,

상기 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고,

상기 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고,

비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 상기 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출되고,

C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 C의 검출 강도(D2) 간의 비 $D1/D2$ 가 1.25 이상이며,

C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 CH_z (z 는 $0 \leq z \leq 3$ 을 만족함)로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D3) 간의 비 $D1/D3$ 가 1 보다 큰, 활물질.

청구항 16

전지팩으로서,

이차 전지;

상기 이차 전지의 작동을 제어하도록 구성된 제어부; 및

상기 제어부의 지시에 따라 상기 이차 전지의 작동을 전환하도록 구성된 스위치부

를 포함하며,

상기 이차 전지는 캐소드, 활물질을 포함하는 애노드, 및 전해액을 포함하고,

상기 활물질은 중심부, 및 상기 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고,

상기 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고,

상기 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고,

비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 상기 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출되고,

C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 C의 검출 강도(D2) 간의 비 $D1/D2$ 가 1.25 이상이며,

C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 CH_z (z 는 $0 \leq z \leq 3$ 을 만족함)로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D3) 간의 비 $D1/D3$ 가 1 보다 큰, 전지팩.

청구항 17

전동 차량으로서,

이차 전지;

상기 이차 전지로부터 공급된 전력을 구동력으로 변환하도록 구성된 변환부;

상기 구동력에 따라 작동하도록 구성된 구동부; 및
 상기 이차 전지의 작동을 제어하도록 구성된 제어부
 를 포함하며,
 상기 이차 전지는 캐소드, 활물질을 포함하는 애노드, 및 전해액을 포함하고,
 상기 활물질은 중심부, 및 상기 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고,
 상기 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고,
 상기 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고,
 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 상기 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출되고,
 C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 C의 검출 강도(D2) 간의 비 $D1/D2$ 가 1.25 이상
 이며,
 C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 CH_z (z 는 $0 \leq z \leq 3$ 을 만족함)로 나타내는 양이온
 들의 검출 강도의 합(D3) 간의 비 $D1/D3$ 가 1 보다 큰, 전동 차량.

청구항 18

전력저장 시스템으로서,
 이차 전지;
 상기 이차 전지로부터 전력을 공급받도록 구성된 하나 이상의 전기 장치; 및
 상기 이차 전지로부터의 전력을 상기 하나 이상의 전기 장치로 공급하는 것을 제어하도록 구성된 제어부
 를 포함하며,
 상기 이차 전지는 캐소드, 활물질을 포함하는 애노드, 및 전해액을 포함하고,
 상기 활물질은 중심부, 및 상기 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고,
 상기 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고,
 상기 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고,
 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 상기 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출되고,
 C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 C의 검출 강도(D2) 간의 비 $D1/D2$ 가 1.25 이상
 이며,
 C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 CH_z (z 는 $0 \leq z \leq 3$ 을 만족함)로 나타내는 양이온
 들의 검출 강도의 합(D3) 간의 비 $D1/D3$ 가 1 보다 큰, 전력저장 시스템.

청구항 19

전동 공구로서,
 이차 전지; 및
 상기 이차 전지로부터 전력을 공급받도록 구성된 가동부
 를 포함하며,
 상기 이차 전지는 캐소드, 활물질을 포함하는 애노드, 및 전해액을 포함하고,
 상기 활물질은 중심부, 및 상기 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고,

상기 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고,

상기 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고,

비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 상기 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출되고,

C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 C의 검출 강도(D2) 간의 비 $D1/D2$ 가 1.25 이상이며,

C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 CH_z (z 는 $0 \leq z \leq 3$ 을 만족함)로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D3) 간의 비 $D1/D3$ 가 1 보다 큰, 전동 공구.

청구항 20

전자 기기로서,

전력 공급원으로서 이차 전지를 포함하며,

상기 이차 전지는 캐소드, 활물질을 포함하는 애노드, 및 전해액을 포함하고,

상기 활물질은 중심부, 및 상기 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고,

상기 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고,

상기 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고,

비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 상기 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출되고,

C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 C의 검출 강도(D2) 간의 비 $D1/D2$ 가 1.25 이상이며,

C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 CH_z (z 는 $0 \leq z \leq 3$ 을 만족함)로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D3) 간의 비 $D1/D3$ 가 1 보다 큰, 전자 기기.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 전체 내용이 본 출원에 참조로 포함된, 2013년 3월 6일에 출원된 일본 우선권 특허출원 제2013-44020호의 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명은 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하는 활물질, 활물질을 사용하는 전극 및 이차 전지, 및 이차 전지를 사용하는 전지팩, 전동 차량, 전력저장 시스템, 전동 공구 및 전자 기기에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 최근에는, 휴대폰 및 PDA(personal digital assistant)와 같은 다양한 전자 기기가 광범위하게 사용되고 있으며, 전자 기기의 소형화, 경량화 및 장수명화가 요구되었다. 이에 따라, 전자 기기용 전원으로서 전지, 특히 높은 에너지 밀도를 제공할 수 있는 소형 및 경량의 이차 전지가 개발되었다.

[0005] 요즘에는, 상기와 같은 이차 전지를 전자 기기 이외의 다양한 용도에 적용하는 것이 검토되었다. 전자 기기 이외의 상기 용도의 예는 전자 기기 등의 위에 착탈가능하게 탑재된 전지팩, 전기 자동차와 같은 전동 차량, 가정용 전력 서버와 같은 전력저장 시스템, 및 전동 드릴과 같은 전동 공구를 포함할 수 있다. 또한, 상기 예 이외의 용도도 채택될 수 있다.

[0006] 전지 용량을 수득하기 위해 다양한 충방전 원리를 이용하는 이차 전지가 제안되었다. 특히, 전극 반응물질의 흡장(insertion) 및 방출(extraction)을 이용하는 이차 전지는, 납전지, 니켈-카드뮴 전지 등보다 더 높은 에너

지 밀도를 제공하므로 주목을 끌었다.

[0007] 이차 전지는 캐소드(cathode), 애노드(anode) 및 전해액을 포함한다. 애노드는 전극 반응물질을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질(애노드 활물질)을 포함한다. 애노드 활물질로서, 흑연과 같은 탄소 재료가 광범위하게 사용된다. 최근에는, 전지 용량을 더 개선할 것이 요구되므로, 실리콘을 사용하는 것이 검토된다. 그 이유 중 하나는, 실리콘의 이론 용량(4199 mAh/g)이 흑연의 이론 용량(372 mAh/g)보다 상당히 더 커서, 전지 용량이 대폭 개선되기 때문이다.

[0008] 하지만, 실리콘은 전극 반응물질의 흡장 및 방출시(충방전시) 격렬하게 팽창 및 수축하므로, 애노드 활물질은 주로 표층 부근에서 부서지기 쉽다. 애노드 활물질이 부서질 경우, 고 반응성의 신생 면(활성 면)이 생성되며, 따라서, 애노드 활물질의 표면적(반응 면적)이 증가한다. 이로써, 신생 면 상에서 전해액의 분해 반응이 일어나며, 신생 면 상에 전해액 유래의 피막을 형성하기 위해 전해액이 소비되며, 따라서 전지 특성이 저하되기 쉽다.

[0009] 따라서, 전지 특성을 개선하기 위해, 이차 전지의 구성이 다양한 방식으로 검토되었다. 구체적으로, 사이클 특성 등을 개선하기 위해, 실리콘 및 산화 실리콘과 같은 입자의 표면을 흑연으로 피복시킨다(예를 들어, 일본 특허공개 제2009-212074호, 제2011-090869호, 및 제2011-076788호 참조). 초기 효율 등을 개선하기 위해, 리튬으로 도핑된 실리콘-산화 실리콘-리튬계 복합체가 사용된다(예를 들어, 일본 특허 제4985949호 참조). 과충전 및 과방전 특성 등을 개선하기 위해, 각각 리튬을 포함하는 산화 실리콘 또는 실리콘 염이 사용된다(예를 들어, 일본 특허 제2997741호 참조).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 전자 기기 등은 점점 고성능화 및 다기능화되고 전자 기기 등의 사용 빈도도 또한 증가하므로, 이차 전지는 빈번하게 충방전되는 경향이 있다. 따라서, 이차 전지의 전지 특성을 추가로 개선할 것이 요구되었다.

[0011] 우수한 전지 특성을 수득할 수 있는 활물질, 전극, 이차 전지, 전지팩, 전동 차량, 전력저장 시스템, 전동 공구 및 전자 기기를 제공하는 것이 바람직하다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 실시형태에 따라, 중심부; 및 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하는 활물질이 제공되며, 상기에서 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하며, 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고, 비행시간형 이차 이온 질량 분석법(time-of-flight secondary ion mass spectrometry, TOF-SIMS)을 이용한 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출된다.

[0013] 본 발명의 실시형태에 따라, 활물질을 포함하는 전극이 제공되며, 상기에서 활물질은 중심부, 및 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고, 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고, 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하며, 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출된다.

[0014] 본 발명의 실시형태에 따라, 캐소드; 활물질을 포함하는 애노드; 및 전해액을 포함하는 이차 전지가 제공되며, 상기에서 활물질은 중심부, 및 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고, 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고, 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하며, 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출된다.

[0015] 본 발명의 실시형태에 따라, 이차 전지; 이차 전지의 작동을 제어하도록 구성된 제어부; 및 제어부의 지시에 따라 이차 전지의 작동을 전환하도록 구성된 스위치 부를 포함하는 전지팩이 제공되며, 상기에서 이차 전지는 캐소드, 활물질을 포함하는 애노드, 및 전해액을 포함하며, 활물질은 중심부, 및 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고, 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고, 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하며, 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및

3≤y≤9를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출된다.

[0016] 본 발명의 실시형태에 따라, 이차 전지; 이차 전지로부터 공급된 전력을 구동력으로 변환하도록 구성된 변환부; 구동력에 따라 작동하도록 구성된 구동부; 및 이차 전지의 작동을 제어하도록 구성된 제어부를 포함하는 전동 차량이 제공되며, 상기에서 이차 전지는 캐소드, 활물질을 포함하는 애노드, 및 전해액을 포함하며, 활물질은 중심부, 및 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고, 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고, 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하며, 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y(x 및 y는 2≤x≤6 및 3≤y≤9를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출된다.

[0017] 본 발명의 실시형태에 따라, 이차 전지; 이차 전지로부터 전력이 공급되도록 구성된 하나 이상의 전기 장치; 및 이차 전지로부터의 전력을 하나 이상의 전기 장치에 공급하는 것을 제어하도록 구성된 제어부를 포함하는 전력 저장 시스템이 제공되며, 상기에서 이차 전지는 캐소드, 활물질을 포함하는 애노드, 및 전해액을 포함하며, 활물질은 중심부, 및 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고, 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고, 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하며, 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y(x 및 y는 2≤x≤6 및 3≤y≤9를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출된다.

[0018] 본 발명의 실시형태에 따라, 이차 전지; 및 이차 전지로부터 전력이 공급되도록 구성된 가동부를 포함하는 전동 공구가 제공되며, 상기에서 이차 전지는 캐소드, 활물질을 포함하는 애노드, 및 전해액을 포함하며, 활물질은 중심부, 및 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고, 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고, 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하며, 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y(x 및 y는 2≤x≤6 및 3≤y≤9를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출된다.

[0019] 본 발명의 실시형태에 따라, 전력 공급원으로서 이차 전지를 포함하는 전자 기기가 제공되며, 상기에서 이차 전지는 캐소드, 활물질을 포함하는 애노드, 및 전해액을 포함하며, 활물질은 중심부, 및 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고, 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고, 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하며, 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y(x 및 y는 2≤x≤6 및 3≤y≤9를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출된다.

[0020] 양이온 분석을 위해 사용된 비행시간형 이차 이온 질량 분석법(TOF-SIMS) 장치로서, 예를 들어 ION-TOF사제 TOF-SIMS V를 사용할 수 있다. 분석 조건은 1차 이온종이 Bi³⁺이고, 이온총 가속 전압이 25 kV이고, 편칭모드이며, 조사 이온 전류가 0.3 pA(펄스 모드에서 측정)이고, 질량 범위는 1 amu 이상 내지 800 amu 이하이고, 주사 범위(scanning range)는 200 μm x 200 μm이다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 실시형태에 따른 활물질, 전극 및 이차 전지에 있어서, 활물질에서, 중심부는 구성 원소로서 실리콘을 포함하고, 피복부는 구성 원소로서 탄소 및 수소를 포함한다. 또한, 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y(x 및 y는 2≤x≤6 및 3≤y≤9를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출된다. 따라서, 우수한 전지 특성을 획득할 수 있다. 또한, 본 발명의 실시형태에 따른 전지팩, 전동 차량, 전력저장 시스템, 전동 공구 및 전자 기기에 있어서, 유사한 효과를 획득할 수 있다.

[0022] 상술한 개괄적인 설명 및 후속하는 상세 설명은 모두 예시적이며 청구한 바와 같은 발명에 대한 추가 설명을 제공하고자 의도됨이 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0023] 첨부 도면은 본 출원의 추가 이해를 제공하기 위해 포함되며, 본 명세서의 일부에 포함되고 본 명세서의 일부를 구성한다. 도면은 실시형태를 예시하며, 명세서와 함께 본 발명의 원리를 설명하기 위해 기여한다.

도 1은 본 발명의 실시형태의 활물질의 구성을 예시하는 단면도이다.

도 2는 활물질 표면의 SEM(scanning electron microscope) 사진이다.

도 3은 비교예에서의 활물질 표면의 SEM 사진이다.

- 도 4는 본 발명의 실시형태의 전극을 이용한 이차 전지(각형)의 구성을 예시하는 단면도이다.
- 도 5는 도 4에 예시된 이차 전지의 V-V 선을 따라 취한 단면도이다.
- 도 6은 도 5에 예시된 캐소드 및 애노드의 구성을 개략적으로 예시하는 평면도이다.
- 도 7은 본 발명의 실시형태의 전극을 이용한 이차 전지(원통형)의 구성을 예시하는 단면도이다.
- 도 8은 도 7에 예시된 나선 권취형(spirally wound) 전극체의 일부를 확대한 것을 예시하는 단면도이다.
- 도 9는 본 발명의 실시형태의 전극을 이용한 이차 전지(라미네이트 필름형)의 구성을 예시한 분해 사시도이다.
- 도 10은 도 9에 예시된 나선 권취형 전극체의 X-X 선을 따라 취한 단면도이다.
- 도 11은 이차 전지의 적용 예로서 전지팩의 구성을 예시한 블록도이다.
- 도 12는 이차 전지의 적용 예로서 전동 차량의 구성을 예시한 블록도이다.
- 도 13은 이차 전지의 적용 예로서 전력저장 시스템의 구성을 예시한 블록도이다.
- 도 14는 이차 전지의 적용 예로서 전동 공구의 구성을 예시한 블록도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명의 실시형태는 도면을 참조로 하기에 상세히 설명될 것이다. 설명은 하기 순서로 제공될 것이다.
- [0025] 1. 활물질
- [0026] 2. 전극 및 이차 전지
 - [0027] 2-1. 각형
 - [0028] 2-2. 원통형
 - [0029] 2-3. 라미네이트 필름형
- [0030] 3. 이차 전지의 용도
 - [0031] 3-1. 전지팩
 - [0032] 3-2. 전동 차량
 - [0033] 3-3. 전력저장 시스템
 - [0034] 3-4. 전동 공구
- [0035] [1. 활물질]
- [0036] 도 1은 본 발명의 실시형태의 활물질의 단면 구성을 예시한다. 도 2는 도 1에 예시된 활물질 표면의 SEM 사진이다. 도 3은 비교예의 활물질 표면의 SEM 사진이다.
- [0037] 여기서 설명된 활물질은, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지 등의 전극에 사용될 수 있다. 하지만, 활물질은 캐소드 활물질로서 캐소드에 사용될 수 있거나, 애노드 활물질로서 애노드에 사용될 수 있다.
- [0038] [활물질의 구성]
- [0039] 상술한 활물질로서 활물질(1)은 도 1에 예시된 바와 같이, 입자상의 중심부(2), 및 중심부(2)의 표면에 제공된 피복부(3)를 포함한다.
- [0040] 중심부(2)가 피복부(3)로 피복된 활물질(1)의 구성을 확인하기 위해, 예를 들어, SEM과 같은 현미경을 사용하여 활물질(1)의 단면을 관찰할 수 있다. 이와 달리, 예를 들어, X-선 회절법(XRD:X-ray diffraction), X-선 광전자 분광법(XPS:X-ray photoelectron spectroscopy) 및 에너지 분산형 X-선 분석법(EDX:energy dispersive X-ray spectroscopy)과 같은 방법들 중 하나 이상을 사용하여 활물질(1)을 분석할 수 있다.
- [0041] 전극에서 활물질(1)이 바인더 및 도전제와 같은 다른 재료와 혼합되는 경우, 예를 들어 원심분리기 등을 사용하여 활물질(1)을 상기 다른 재료로부터 분리할 수 있음을 주목한다. 또한, 전극을 이용한 이차 전지가 완전히 형성된 후에, 추후 설명되는 바와 같이, 비-대향 영역의 활물질(1)의 일부를 관찰 및 분석하는 것이 바람직할

수 있다.

[0042] [중심부]

[0043] 중심부(2)는 활물질(1)의 내핵(inner-core) 부분이며, 주로 전극 반응물질을 흡장 및 방출하는 기능을 갖는다. "전극 반응물질"의 예는 리튬 이온 이차 전지의 경우에 리튬(리튬 이온)을 포함할 수 있다. 중심부(2)는 전극 반응물질을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질을 포함한다. 실리콘이 높은 에너지 밀도를 갖고 따라서 높은 전지 용량을 획득할 수 있으므로, 활물질은 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함한다. 하지만, 활물질은 실리콘과 함께 다른 구성 원소로서 하나 이상의 다른 원소를 포함할 수 있다.

[0044] 활물질은, 실리콘을 구성 원소로서 포함하는 하나 이상의 재료이기만 하면, 특별히 제한되지 않는다. 즉, 활물질은 실리콘의 단체(simple substance), 합금 및 화합물 중 임의의 것일 수 있다. 활물질이 구성 원소로서 실리콘을 포함하는 경우, 활물질의 종류에 의존하지 않고 높은 에너지 밀도가 획득될 수 있다. 여기서 설명된 용어 "단체"는 단순히 일반적인 단체를 지칭하며, 반드시 순도 100%의 단체를 지칭하지는 않는다. 따라서, 실리콘 단체는 미량의 불순물을 포함할 수 있다.

[0045] 실리콘 합금은, 실리콘 이외의 구성 원소로서, 예를 들어, 주석(Sn), 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn), 아연(Zn), 인듐(In), 은(Ag), 티타늄(Ti), 게르마늄(Ge), 비스무트(Bi), 안티몬(Sb) 및 크롬(Cr)과 같은 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다. 실리콘 화합물은, 실리콘 이외의 구성 원소로서, 예를 들어 탄소, 산소 등 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 실리콘 화합물은, 실리콘 이외의 구성 원소로서, 실리콘 합금에 대해 설명된 원소들 중 하나 이상을 포함할 수 있음을 주목한다.

[0046] 실리콘 합금 및 실리콘 화합물의 구체적인 예는 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 , Si_2N_2O , $SiO_w(0 < w \leq 2)$ 및 $LiSiO$ 를 포함할 수 있다.

[0047] 활물질은 실리콘과 함께 산소(O)를 구성 원소로서 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 그 이유 중 하나는, 이 경우에, 충방전 시(특히 초기 충방전 시)에 비가역 용량이 감소하여, 더 높은 전지 용량이 획득될 수 있기 때문이다. 구체적으로, 활물질은 $SiO_w(0 < w \leq 2)$ 로 나타내는 산화 실리콘을 포함하는 것이 바람직할 수 있다.

[0048] 산화 실리콘(SiO_w)의 조성은 상기 조건($0 < w \leq 2$)을 만족하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 특히, w 는 $0.3 \leq w < 1.9$ 를 만족하는 것이 바람직할 수 있으며, 이는, 이로써 전극 반응물질이 중심부(2)에서 흡장 및 방출되기가 용이하기 때문이다.

[0049] 산화 실리콘을 포함하는 중심부(2)에서, 상기 산화 실리콘의 구성 원소로서 실리콘 및 산소는 임의의 상태로 분포될 수 있다. 구체적으로, 실리콘의 존재량(abundance)(원자량)은 중심부(2)의 표면(최표면)에서 내부(중심)로의 방향으로 일정할 수 있거나, 상기 방향으로 변화(증가 또는 감소)할 수 있다. 실리콘의 원자량이 변화하는 경우, 상기 원자량은 연속적으로 변화(점진적으로 증가 또는 감소)할 수 있거나, 상기 원자량은 단속적으로 변화(급격히 증가 또는 감소)할 수 있다.

[0050] 중심부(2)의 표면상에서, 즉 중심부(2)와 피복부(3) 사이의 계면 상에서, 산소 원자량에 대한 실리콘 원자량의 비(원자 비:Si/O)는 특별히 제한되지 않는다. 특히, 원자 비는 75 원자% 이하인 것이 바람직할 수 있으며, 30 원자% 이상 내지 70 원자% 이하가 더욱 바람직할 수 있다. 그 이유 중 하나는, 이 경우에, 전극 반응물질이 중심부(2)에서 흡장 및 방출되기가 용이하고 중심부(2)의 전기 저항이 저하되기 때문이다.

[0051] 더 구체적으로, 원자 비가 30 원자% 미만인 경우, 산소 원자량이 실리콘 원자량에 대해 지나치게 크게 되어, 전기 저항이 증가하기 쉽다. 한편, 원자 비가 75 원자%(또는 70 원자%)보다 클 경우, 실리콘 원자량이 산소 원자량에 대해 지나치게 크게 되어, 전극 반응물질이 중심부(2)에서 흡장 및 방출되기 용이한 반면, 충방전이 반복될 경우 실리콘이 열화(표면 열화)되기 쉽다.

[0052] 원자 비는 [원자 비(원자%)=(실리콘 원자량/산소 원자량) \times 100]에 의해 산출된다. 실리콘 및 산소 각각의 원자량을 측정하기 위해, 예를 들어, TEM(transmission electron microscope) 및 EDX(energy dispersive X-Ray analysis) 장치를 이용하여 중심부(2) 표면을 분석할 수 있다. TEM은, 예를 들어 JEOL사제 JEM-2100F일 수 있고, EDX 장치는, 예를 들어 JEOL사제 JED-2300T일 수 있다. 측정 조건으로서, 예를 들어, 가속 전압은 200 kV이고, 빔 전류는 240 pA이고, 빔 직경은 0.15 mm이고, 분석(적산) 시간은 30초이다.

- [0053] 산화 실리콘의 조성(SiO_w)을 확인하기 위해, 중심부(2)의 산화도(원자 비(w)의 값)를 조사할 수 있다. 이 경우, 예를 들어 중심부(2)를 수득하기 위해, 불화 수소(HF)와 같은 산을 사용하여 피복부(3)를 용해 및 제거할 수 있다.
- [0054] 활물질은 구성 원소로서 하나 이상의 금속 원소를 포함하는 것이 바람직할 수 있으며, 이는, 이로써 중심부(2)의 전기 저항이 저하되기 때문임을 주목한다. 이로써, 중심부(2)가 고저항의 산화 실리콘을 포함하는 경우에도, 활물질(1) 전체의 전기 저항은 낮게 유지된다. 중심부(2)에서, 임의의 금속 원소는 실리콘과 별도로(유리 상태로) 존재할 수 있거나, 실리콘과 합금 또는 화합물을 형성할 수 있다. 임의의 금속 원소를 포함하는 중심부(2)의 화학적 상태(예를 들어, 금속 원자의 결합 상태)는, 예를 들어 EDX 장치 등을 이용하여 확인할 수 있다.
- [0055] 비록 금속 원소의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 금속 원소의 종류는 철(Fe), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 망간(Mn), 크롬(Cr), 마그네슘(Mg), 니켈(Ni), 붕소(B), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 코발트(Co), 구리(Cu), 게르마늄(Ge), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 몰리브덴(Mo), 은(Ag), 인듐(In), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 납(Pb), 란타늄(La), 세슘(Ce), 플루토늄(Pr), 네오디뮴(Nd) 등의 하나 이상인 것이 바람직할 수 있다. 특히, 철, 알루미늄, 칼슘, 망간, 크롬, 마그네슘 및 니켈 중 하나 이상이 바람직할 수 있으며, 이는, 이로써 중심부(2)의 전기 저항이 효과적으로 저하되기 때문이다.
- [0056] 중심부(2)의 결정 상태는 특별히 제한되지 않으며, 결정성 또는 비결정성일 수 있다. 특히, 중심부(2)의 결정 상태는 비결정성 또는 저결정성인 것이 바람직할 수 있다. 그 이유 중 하나는, 이 경우에, 충방전시 활물질(1)이 팽창 및 수축하는 경우에도 활물질(1)이 파손될(예를 들어, 부서질) 가능성이 더 적기 때문이다.
- [0057] 구체적으로, 용어 "저결정성"은 결정 영역(결정립)이 비결정 영역에서 점재된(scattered) 결정 상태인 것을 지칭한다. 더 구체적으로, 상기 용어는, HAADF STEM(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) 등을 이용하여 중심부(2)의 단면 또는 표면을 관찰한 경우에 있어서, 결정 영역(결정립) 및 비결정 영역이 혼재되어 있는 결정 상태인 것을 지칭한다. 비결정 영역 및 결정 영역이 혼재된 상태를 TEM 사진으로 확인한 경우에, 중심부(2)의 결정 상태는 저결정성이다. 비결정 영역 및 결정 영역이 혼재된 경우에, 결정 영역은 각각 입상의 윤곽을 갖는 영역(결정립)으로서 관찰됨을 주목한다. 각 결정립에서, 결정성으로 인한 스트라이프 패턴(결정 격자 선(crystal lattice stripes))이 관찰되며, 따라서, 결정립을 비결정 영역과 식별하는 것이 가능하다. 한편, 용어 "비결정성"은 소위 비정질 상태인 것과 동의어이며, HAADF STEM 등을 이용하여 중심부(2)를 관찰하는 경우에 비결정 영역만 존재하고 결정 영역은 존재하지 않는 결정 상태를 지칭한다. 비록 관찰시 배율은 특별히 제한되지 않지만, 배율은 예를 들어 1.2×10^6 일 수 있음을 주목한다.
- [0058] 결정 상태가 비결정성인지 저결정성인지 여부는 TEM 사진을 기초로 결정할 수 있다. 중심부(2)의 결정 상태가 비결정성인 경우, 비결정 영역만 존재하고 결정 영역(각각 결정 격자 선을 갖는 결정립)은 존재하지 않는다. 한편, 중심부(2)의 결정 상태가 저결정성인 경우, 비결정 영역에 결정립이 점재되어 있다. 각각의 결정립은 실리콘의 격자 간격(d)에 따라 소정의 간격으로 결정 격자 선을 가지며, 따라서 결정립은 그 주변의 비결정 영역과 명백하게 구별된다.
- [0059] 중심부(2)의 결정 상태가 저결정성인 경우, 결정성 정도는 특별히 제한되지 않는다. 특히, 실리콘의 (111)면과 (220)면에 기인하는 결정립의 평균 면적 점유율은 35% 이하가 바람직할 수 있으며, 결정립의 평균 입경은 30 nm 이하가 바람직할 수 있다. 그 이유 중 하나는, 이 경우, 충방전시 활물질(1)이 팽창 및 수축될 가능성이 더 적어서, 파손이 일어날 가능성이 보다 더 적기 때문이다.
- [0060] 평균 면적 점유율의 산출 과정은 하기와 같다. 먼저, HAADF STEM을 이용하여 중심부(2)의 단면을 관찰하여 TEM 사진을 수득한다. 이 예에서, 관찰 배율은 1.2×10^6 이며, 관찰 면적은 65.6 nm x 65.7 nm이다. 이어서, 결정 격자 선의 유무, 격자 간격(d) 값 등을 조사하여, 실리콘의 (111)면에 기인하는 결정립 및 (220)면에 기인하는 결정립이 존재하는 영역을 특정한다. 그 후에, 결정립의 윤곽을 TEM 사진에 묘사한다. (111)면에 기인하는 결정립은 격자 간격(d)이 0.31 nm인 결정 격자 선을 각각 갖는 결정 영역을 지칭하고, (220)면에 기인하는 결정립은 격자 간격(d)이 0.19 nm인 결정 격자 선을 각각 갖는 결정 영역을 지칭한다. 이어서, 각 결정립의 각 면적을 산출한 후에, [면적 점유율(%) = (결정립 면적의 합/관찰 면적) x 100]을 산출한다. 결정립 윤곽의 묘사 및 면적 점유율의 산출은 수작업으로 수행될 수 있거나, 전용 처리 소프트웨어 등을 이용하여 기계적으로 수행될 수 있다. 마지막으로, 40개의 영역에 대해 면적 점유율 산출 작업을 반복한 후, 각 영역에서 각각 산출된 면적

점유율의 평균치(평균 면적 점유율)를 산출한다.

- [0061] 결정립의 평균 입경의 산출 과정은, 각 영역에 대해 각각의 평균 입경을 측정된 후에, 측정된 평균 입경의 평균치(최종 평균 입경)를 산출하는 점을 제외하고는 평균 면적 점유율을 산출하는 경우의 산출 과정과 유사하다. 결정립의 입경을 측정하는 경우, 예를 들어, 결정립의 윤곽을 원으로 변환(결정립의 윤곽에 의해 정의된 형태의 면적과 동일한 면적을 갖는 원을 특정)한 후에, 원의 직경을 입경으로 간주함을 주목한다. 평균 입경의 산출은 평균 면적 점유율의 산출에서와 마찬가지로 수작업으로 또는 기계적으로 수행할 수 있다.
- [0062] 비록 중심부(2)의 평균 입경(중간 직경(D50))은 특별히 제한되지 않지만, 특히, 중심부의 평균 입경은 0.1 μm 이상 내지 20 μm 이하인 것이 바람직할 수 있다. 그 이유 중 하나는, 이 경우, 충방전시 활물질(1)이 파손될 가능성이 보다 더 적고, 높은 안정성이 수득되기 때문이다. 더 구체적으로, D50이 0.1 μm 미만인 경우, 중심부(2)의 표면적(반응 면적)이 과도하게 증가하는 것에 기인하여, 전해액의 분해 반응 등이 촉진되어, 안전성이 저하되기 쉽다. 한편, D50이 20 μm 보다 클 경우, 충전시의 팽창에 기인하여 활물질(1)이 파손되기 쉽고, 전극 제조 단계에서 활물질(1)을 포함하는 슬러리의 도포가 어렵게 된다.
- [0063] 중심부(2)의 평균 입경을 조사할 경우, 중심부(2)의 평균 입경 자체를 측정하거나, 활물질(1)을 이용하여 중심부(2)의 평균 입경을 산출할 수 있다. 활물질(1)을 이용하는 경우, 예를 들어, 레이저 분석(회절)에 의해 활물질(1)의 평균 입경(중간 직경(D50))을 수득한 후, 상기 활물질(1)의 평균 입경에서 후술하는 피복부(3)의 평균 두께를 빼서 수득된 값을 구하고, 구한 값을 중심부(2)의 평균 입경으로 간주할 수 있다. 피복부(3)의 평균 두께가 현저하게 작을 경우, 구체적으로 200 nm 이하일 경우, 레이저 분석에 의해 수득된 활물질(1)의 평균 입경은 중심부(2)의 평균 입경에 실질적으로 상응하는 값으로 간주될 수 있음을 주목한다.
- [0064] 중심부(2)에서, 구성 원소인 실리콘의 일부 또는 전부는 비충전 상태에서 전극 반응물질과 합금화되는 것이 바람직할 수 있음을 주목한다. 즉, 비충전 상태의 중심부(2)에서, 전극 반응물질이 미리 중심부(2)에 흡착(소위 예비-도핑)되는 것이 바람직할 수 있다. 그 이유 중 하나는, 이 경우에, 초기 충방전시 비가역 용량이 감소하여, 더 높은 전지 용량이 수득될 수 있기 때문이다. 중심부(2)가 예비-도핑되었는지 여부는, 후술하는 바와 같이, 완전하게 형성된 이차 전지에서 비-대향 영역의 활물질(1) 일부를 조사함으로써 판단하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0065] 특히, 활물질(1)이 리튬 이온 이차 전지에 사용되는 경우, 중심부(2)는 리튬 실리케이트를 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 그 이유 중 하나는, 이 경우, 중심부(2)가 예비-도핑 상태여서, 상술한 바와 같이 비가역 용량이 감소하기 때문이다.
- [0066] [피복부]
- [0067] 피복부(3)는 활물질(1)의 외곽 부분이며, 중심부(2)를 물리적 및 화학적으로 보호하는 기능을 주로 갖는다. 피복부(3)는 도전성 재료를 포함하며, 도전성 재료는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함한다. 피복부(3)가 구성 원소로서 탄소를 포함하는 이유 중 하나는, 이 경우에, 높은 도전성이 수득되어, 활물질(1) 전체의 전기 저항이 저하되기 때문이다. 따라서, 중심부(2)가 고-저항성 산화 실리콘을 포함하는 경우에도, 활물질(1) 전체의 전기 저항은 낮게 유지된다. 하지만, 피복부(3)는 탄소 및 수소와 함께 구성 원소로서 하나 이상의 다른 원소를 포함할 수 있다.
- [0068] 피복부(3)는 중심부(2)의 표면 일부 또는 전부 상에 제공될 수 있음을 주목한다. 즉, 피복부(3)는 중심부(2)의 표면 일부만을 피복할 수 있거나, 중심부(2)의 표면 전체를 피복할 수 있다. 전자의 경우, 피복부(3)는 중심부(2)의 표면상의 복수의 장소에 존재할 수 있다. 또한, 피복부(3)는 단일층 구조 또는 다중층 구조를 가질 수 있다.
- [0069] 상술한 바와 같이, 피복부(3)는 구성 원소로서 탄소 및 수소를 포함하므로, 피복부(3)는 탄소 성분 및 수소 성분과 함께 탄화수소 성분을 포함한다. 피복부(3)에 포함된 탄화수소 성분의 조성(탄소 및 수소의 결합 상태)은 피복부(3)의 반응성과 관련하여 적절히 설정된다.
- [0070] 더 구체적으로, 비행시간형 이차 이온 질량 분석법(TOF-SIMS)을 이용하여 피복부(3)의 양이온 분석을 수행함으로써, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출된다. 피복부(3)의 양이온 분석에 의해 상기 양이온이 검출되는 이유 중 하나는, 이 경우에, 피복부(3) 표면상의 반응성이 감소하기 때문이다. 이로써, 전해액의 분해 반응이 억제되고, 전극 반응물질의 흡착 및 방출을 저해하는 비가역 반응(부반응)도 또한 억제된다. 상술한 값 x 가 6보다 클 경우, 피복부(3)가 화학적으로 불안정하게 되어, 중심부

(2)에 대한 피복부(3)의 밀착성이 현저하게 감소함을 주목한다.

- [0071] 후속하는 설명에서, 각각, 상기 조성 조건을 만족하는 양이온을 "특정 이온"으로 지칭할 것이며, 상기 조건을 만족하지 않는 양이온을 "다른 이온"으로 지칭할 것이다.
- [0072] 특정 이온의 종류는 상술한 조성 조건을 만족하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 특정 이온의 종류는 C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_3H_5 , C_3H_7 , C_4H_8 , C_4H_9 , C_5H_7 및 C_6H_5 중 하나 이상일 수 있다. 하지만, 상술한 종류의 특정 이온은 단지 예이며, 이는 각각 비교적 높은 검출 강도를 갖는 양이온의 일부이다. 따라서, 상기 조성 조건을 만족하기만 하면, 상술한 양이온 이외의 양이온을 채택할 수 있다. 한편, 다른 이온의 예는 C, CH_2 및 CH_3 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0073] 양이온 분석에 사용된 TOF-SIMS 장치로서, 예를 들어 ION-TOF사제 TOF-SIMS V를 사용할 수 있다. 분석조건은, 1차 이온종이 Bi^{3+} 이고, 이온총 가속 전압이 25 kV이며, 편칭 모드이고, 조사 이온 전류가 0.3 pA(펄스 모드에서 측정), 질량 범위가 1 amu 이상 내지 800 amu 이하이고, 주사 범위가 200 μm x 200 μm 이다.
- [0074] 특정 이온이 검출되는지 여부를 조사하기 위해, 예를 들어, 복수의 양이온에 기인한 피크를 포함하는 TOF-SIMS 스펙트럼(횡축: 질량, 종축:강도)을 획득할 수 있다. 각 피크의 검출 위치(질량)로부터 양이온의 종류를 특정함으로써, 특정 이온이 검출되는지 여부를 판단할 수 있다.
- [0075] 피복부(3)의 양이온 분석에 의해 특정 이온이 검출되기만 하면, 특정 이온의 검출 강도는 특별히 제한되지 않는다. 특히, 특정 이온의, C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 $C(C_xH_y$ 에서 $x=1$ 이고 $y=0$ 임)의 검출 강도(D2) 간의 비(D1/D2)는 1.25 이상인 것이 바람직할 수 있으며, 50 이상인 것이 더욱 바람직할 수 있다. 또한, C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 CH_z (z 는 $0 \leq z \leq 3$ 을 만족함)로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D3) 간의 비(D1/D3)는 1보다 큰 것이 바람직할 수 있다. 두 경우 모두, 피복부(3)의 표면상에서의 반응성이 더 감소한다. 특히, 비 D1/D2가 50 이상이 되는 경우, 후술한 활물질(1) 포함 슬러리의 혼합 상태(예를 들어, 활물질(1)의 분산성)가 양호하게 되어, 도포면이 매끄럽게 되고 도포 두께가 균일하게 된다. CH_z (z 는 $0 \leq z \leq 3$ 을 만족함)로 나타내는 양이온의 종류는 C, CH, CH_2 및 CH_3 중 하나 이상일 수 있음을 주목한다.
- [0076] TOF-SIMS에 의해 특정 이온이 검출되는 피복부(3)의 표면은 특징적인 구조를 갖는다. 구체적으로, 특정 이온이 검출된 피복부(3)의 표면상에는 도 2에 예시된 바와 같이 특정 이온에 기인한 미세한 요철 구조가 형성된다. 이 경우, 활물질(1)에 대한 바인더 등의 접착성이 개선되어, 활물질(1)이 바인더 등으로부터 박리될 가능성이 더 적다. 따라서, 후술하는 바와 같이, 활물질(1)과 함께 바인더 등을 포함하는 전극을 나선형으로 권취할 경우, 전극이 붕괴될 가능성이 더 적고, 이에 따라 소위 전극 권취 특성이 개선된다. 한편, 특정 이온이 검출되지 않은 피복부(3)의 표면상에는 도 3에 예시된 바와 같이 특정 이온에 기인한 미세한 요철 구조가 형성되지 않아서, 표면이 실질적으로 평탄하게 된다.
- [0077] 비록 피복부(3)의 평균 두께는 특별히 제한되지 않지만, 특히, 그의 평균 두께는 가능한 한 얇을 수 있으며, 구체적으로 500 nm 이하인 것이 바람직할 수 있다. 그 이유 중 하나는, 이 경우에, 중심부(2)에서 전극 반응물질이 흡장 및 방출되기 쉽기 때문이다. 하지만, 피복부(3)의 평균 두께는 20 nm 이상인 것이 바람직할 수 있다. 그 이유 중 하나는, 피복부(3)가 과도하게 얇을 경우, 충방전시 활물질(1)이 부서지기 쉽기 때문이다.
- [0078] 피복부(3)의 평균 두께는 하기 수순에 의해 산출된다. 먼저, SEM 등을 이용하여 1개의 활물질(1)을 관찰한다. 관찰시 배율은, 피복부(3)의 두께를 측정하기 위해 중심부(2)와 피복부(3) 간의 계면이 육안으로 확인(판단)되는 것이 가능한 배율이 바람직할 수 있다. 이어서, 임의의 10개의 위치에서 피복부(3)의 두께를 측정 후, 그의 평균치(1개의 활물질(1)당 평균 두께(T))를 산출한다. 이 경우, 측정 위치는 특정 장소 주변에 집중되지 않고 가능한 한 광범위하게 분산되도록 설정되는 것이 바람직할 수 있다. 이어서, SEM에 의해 관찰된 활물질(1) 개수의 총수가 100에 도달할 때까지 상기 평균치 산출 작업을 반복한다. 마지막으로, 활물질(1) 100 개에 대해 산출된 평균치(각 활물질(1) 1개당 평균 두께)의 평균치(각 평균 두께의 평균치)를 산출하고, 수득된 값을 피복부(3)의 평균 두께로 간주한다.
- [0079] 비록 중심부(2)에 대한 피복부(3)의 평균 피복율은 특별히 제한되지 않지만, 특히, 그의 평균 피복율은 가능한 한 큰 것이 바람직할 수 있으며, 구체적으로, 30% 이상(30% 이상 100% 이하)이 바람직할 수 있다. 그 이유 중 하나는, 이 경우에, 피복부(3) 표면상에서의 반응성이 효과적으로 감소하기 때문이다.

- [0080] 피복부(3)의 평균 피복율은 후속하는 수순에 의해 산출된다. 먼저, 평균 두께를 산출하는 경우에서와 같이, SEM 등을 이용하여 1개의 활물질(1)을 관찰한다. 관찰시 배율은, 중심부(2)에서, 피복부(3)로 피복된 부분과 피복부(3)로 피복되지 않은 부분이 육안으로 식별되는 것이 가능한 배율이 바람직할 수 있다. 이어서, 중심부(2)의 외연(outer edge)(윤곽)에서, 피복부(3)로 피복된 부분의 길이 및 피복부(3)로 피복되지 않은 부분의 길이를 측정한다. 그 후에, [피복율(활물질(1) 1개당 피복율:%) = (피복부(3)로 피복된 부분의 길이/중심부(2)의 외연의 길이) x 100]을 산출한다. 이어서, SEM에 의해 관찰된 개수의 총수가 100에 도달할 때까지 상기 피복율 산출 작업을 반복한다. 마지막으로, 활물질(1) 100개에 대해 산출된 피복율(활물질(1) 각 1개당 피복율)의 평균치를 산출하고, 산출된 값을 피복부(3)의 평균 피복율로 간주한다.
- [0081] 일반적으로, 라만 스펙트럼법에 의해 탄소 재료를 분석할 경우, 분석 결과(라만 스펙트럼)에서, 흑연 구조에서 유래하는 G 밴드 피크는 1590 cm^{-1} 근방에서 검출되고, 결합에서 유래하는 D 밴드 피크는 1350 cm^{-1} 근방에서 검출된다. G 밴드 피크의 강도(IG) 및 D 밴드 피크의 강도(ID) 간의 비(IG/ID)는 또한 G/D 비로도 지칭되며, 탄소 재료의 결정 상태(순도)를 나타내는 지표이다.
- [0082] 비록 구성 원소로서 탄소를 포함하는 피복부(3)의 비(IG/ID)는 특별히 제한되지 않지만, 특히, 비(IG/ID)는 0.3 이상 내지 3 이하가 바람직할 수 있으며, 2 근방이 더욱 바람직할 수 있다. 그 이유 중 하나는, 이 경우에, 우수한 결착성, 우수한 도전성 및 우수한 변형성을 획득할 수 있기 때문이다.
- [0083] 더 구체적으로, 비(IG/ID)가 0.3보다 작을 경우, 결착성이 증가하여, 각각의 개별 피복부(3) 간의 밀착성 및 중심부(2)에 대한 피복부(3)의 밀착성이 개선된다. 하지만, 이 경우에, 도전성이 저하되고 피복부(3)가 단단하게 되어, 활물질(1)의 팽창 및 수축과 관련하여, 피복부(3)가 팽창 및 수축될 가능성이 더 적을 수 있고, 우수한 도전성이 획득되지 않을 수 있는 가능성이 있다. 한편, 비(IG/ID)가 3보다 클 경우, 도전성이 증가하고, 피복부(3)가 연화되어, 활물질(1)의 팽창 및 수축과 관련하여 피복부(3)가 팽창 및 수축하기 쉽고 충분한 도전성이 획득된다. 하지만, 이 경우에, 결착성이 저하되어, 각 피복부(3) 간의 밀착성 및 중심부(2)에 대한 피복부(3)의 밀착성이 저하될 가능성이 있다. 한편, 비(IG/ID)가 0.3 이상 내지 3 이하인 경우, 피복부(3)의 결착성 및 도전성이 증가하고, 활물질(1)의 팽창 및 수축과 관련하여 피복부(3)가 팽창 및 수축되기 쉽다.
- [0084] 라만 스펙트럼법을 이용할 경우, 예를 들어, 분석 대상물 상의 조사 강도가 0.3 mW 이 되도록 분석 대상물을 레이저 광(파장: 523 nm)으로 조사할 수 있고, 파선 분해능이 4 cm^{-1} 인 라만 스펙트럼 장치를 사용한다.
- [0085] [활물질의 제조 방법]
- [0086] 활물질(1)은, 예를 들어 하기의 수순에 의해 제조된다.
- [0087] 먼저, 전극 반응물질을 흡장 및 방출할 수 있는 중심부(2)를 준비한다. 중심부(2)의 형성 재료(활물질)는 재료가 구성 원소로서 실리콘을 포함하는 입자상(분말상)이기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 또한, 비록 중심부(2)의 형성 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 기체 분사법(gas atomization method), 수 분사법(water atomization method), 용융 분쇄법(fusion pulverization method) 등의 하나 이상을 사용할 수 있다. 이 경우에, 중심부(2)의 형성 온도와 같은 조건을 변경함으로써, 중심부(2)의 결정 상태를 제어하는 것이 가능하다. 활물질과 함께 금속 재료를 용융시킴으로써 중심부(2)에 실리콘과 함께 철과 같은 금속 원소를 포함시킬 수 있음을 주목한다.
- [0088] 산화 실리콘을 포함하는 중심부(2)를 형성할 경우, 산화 실리콘은, 예를 들어 기체 분사법, 수 분사법, 용융 분쇄법 등의 하나 이상에 의해 획득될 수 있다. 이 경우, 수소(H_2) 및 산소(O_2)와 같은 기체를 도입하고 기체의 도입량과 같은 조건을 조정함으로써 산화 실리콘의 조성(산화도)을 제어할 수 있다. 그 후에, 산화 실리콘을 가열함으로써 상기 산화 실리콘의 표면을 환원시킬 수 있다. 이 경우, 수소와 같은 기체에 의하거나, 압력, 가열 온도 및 기체 도입량과 같은 조건을 변경함으로써 중심부(2) 표면상의 원자 비(Si/O)를 제어할 수 있다.
- [0089] 이어서, 중심부(2)의 표면에 피복부(3)를 형성한다. 피복부(3)의 형성 방법은, 예를 들어 기상 퇴적법일 수 있다. 기상 퇴적법은, 예를 들어 증착법, 스퍼터링법, CVD 법 등의 하나 이상일 수 있다. 특히, 열분해 CVD 법이 바람직할 수 있으며, 이는, 이로써 TOF-SIMS에 의해 검출되는 양이온의 종류 등을 제어하기 쉽기 때문이다. 피복부(3)를 형성할 경우, 형성 방법, 열분해 반응에 사용된 탄소원 기체(종류 및 도입량), 열분해 온도, 및 보조 기체(종류 및 도입량)와 같은 조건을 조정함으로써 양이온의 종류 등을 제어할 수 있다. 탄소원 기체는, 예를 들어 메탄 기체(CH_4) 및 아세틸렌(C_2H_2)과 같은 하나 이상의 탄화 수소일 수 있다. 보조 기체는,

예를 들어 수소 및 아르곤(Ar)의 하나 이상일 수 있다.

- [0090] 이로써, 중심부(2)의 표면에 피복부(3)가 제공되고, TOF-SIMS를 이용한 피복부(3)의 양이온 분석에 의해 특정 이온이 검출되어, 활물질(1)이 완성된다.
- [0091] 비록 활물질(1)에 예비-도핑하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 분말 혼합법, 증착법 등을 사용할 수 있음을 주목한다. 분말 혼합법에서, 예를 들어, 활물질(1) 및 리튬 금속 분말을 혼합한 후에, 불활성 분위기 하에서 혼합물을 가열한다. 증착법에서, 예를 들어, 활물질(1)을 포함하는 전극을 제조한 후에, 증착원으로서 리튬 금속을 이용하여 전극 상에 증착 공정을 수행한다.
- [0092] [활물질의 작용 및 효과]
- [0093] 활물질(1)에 있어서, 구성 원소로서 실리콘을 포함하는 중심부(2) 표면에 구성 원소로서 탄소 및 수소를 포함하는 피복부(3)가 제공된다. 또한, TOF-SIMS를 이용한 피복부(3)의 양이온 분석에 의해 특정 이온이 검출된다. 이 경우, 상술한 바와 같이, 활물질(1) 전체의 전기 저항이 저하된다. 또한, 피복부(3) 표면상의 반응성이 감소하므로, 전해액의 분해 반응이 억제되고, 전극 반응물질의 흡장 및 방출을 저해하는 비가역 반응(부반응)도 또한 억제된다. 따라서, 활물질(1)을 이용한 이차 전지의 전지 특성이 개선되는 것이 가능하다.
- [0094] 특히, 특정 이온(C₂H₃, C₂H₅ 및 C₃H₅)의 검출 강도의 합(D1)과 다른 이온(C)의 검출 강도(D2) 간의 비(D1/D2)가 1.25 이상인 경우, 더 높은 효과가 획득될 수 있다. 또한, 특정 이온(C₂H₃, C₂H₅ 및 C₃H₅)의 검출 강도의 합(D1)과 다른 이온(CH_z(z는 0≤z≤3을 만족함))의 검출 강도의 합(D3) 간의 비(D1/D3)가 1보다 큰 경우, 더 높은 효과가 획득될 수 있다.
- [0095] [2. 전극 및 이차 전지]
- [0096] 이어서, 상기 활물질의 적용 예에 대해 설명할 것이다. 활물질은 하기와 같이 전극 및 이차 전지에 사용된다.
- [0097] [2-1. 각형]
- [0098] 도 4 및 도 5는 각형 이차 전지의 단면 구성을 예시한다. 도 5는 도 4에 예시된 이차 전지의 선 V-V를 따라 취한 단면을 예시한다. 도 6은 도 5에 예시된 캐소드(21) 및 애노드(22)의 평면 구성을 개략적으로 예시한다.
- [0099] [이차 전지의 전체 구성]
- [0100] 여기서 설명된 이차 전지는 전극 반응물질로서 리튬(리튬 이온)을 흡장 및 방출함으로써 애노드(22)의 용량이 획득되는 리튬 이온 이차 전지이며, 소위 각형 전지 구조를 갖는다. 이 예에서, 전극은 애노드(22)에 적용된다.
- [0101] 이차 전지는, 예를 들어, 전지 캔(11) 내부에 전지 소자(20)를 포함할 수 있다. 전지 소자(20)는, 예를 들어, 세퍼레이터(23)를 사이에 개재시켜 캐소드(21) 및 애노드(22)를 적층한 다음, 획득된 적층체를 나선형으로 권취함으로써 형성될 수 있다. 전지 소자(20)는 전지 캔(11)의 형태에 상응하게 편평한 형태를 갖는다.
- [0102] 전지 캔(11)은, 예를 들어 각형의 외장 부재일 수 있다. 도 5에 예시된 바와 같이, 각형 외장 부재는 종 방향 단면이 직사각형 또는 실질적으로 직사각형(일부에 곡선을 포함)인 형태를 가지며, 직사각형 형태의 각형 전지에 뿐만 아니라 타원 형태의 각형 전지에도 적용된다. 즉, 각형 외장 부재는, 직사각형 개구부, 또는 원호를 직선으로 연결하여 획득된 실질적인 직사각형 형태(타원 형태)의 개구부를 갖는, 기저부를 갖는 직사각형 형태 또는 기저부를 갖는 타원 형태의 서빙-디쉬형(serving-dish-like) 부재이다. 도 5는 전지 캔(11)이 직사각형 단면 형태를 갖는 경우를 예시함을 주목한다.
- [0103] 전지 캔(11)은, 예를 들어, 철, 알루미늄, 그의 합금 등의 하나 이상으로 형성될 수 있으며, 전극 단자로서의 기능을 가질 수도 있다. 특히, 충방전시 전지 캔(11)의 팽창(swollenness)을 억제하도록 강성(변형되기 힘들)을 이용하기 위해, 알루미늄보다 더 단단한 철이 바람직할 수 있다. 전지 캔(11)이 철로 형성된 경우, 전지 캔(11)의 표면은 니켈 등으로 도금될 수 있음을 주목한다.
- [0104] 또한, 전지 캔(11)은, 예를 들어, 전지 캔(11)의 한 단부가 개방되고 전지 캔(11)의 다른 단부가 폐쇄된 중공(hollow) 구조를 가질 수 있다. 전지 캔(11)은 개방 단부에 부착된 절연판(12) 및 전지 커버(13)에 의해 밀폐된다. 절연판(12)은 전지 소자(20)와 전지 커버(13) 사이에 제공되며, 예를 들어, 폴리프로필렌과 같은 절연 재료로 형성될 수 있다. 전지 커버(13)는, 예를 들어 전지 캔(11)과 유사한 재료로 형성될 수 있고, 전지 캔

(11)과 같이 전극 단자로서 기능할 수 있다.

- [0105] 전지 커버(13) 외부에, 캐소드 단자로서 단자판(14)이 제공된다. 단자판(14)은 절연 케이스(16)가 사이에 개재되어 전지 커버(13)로부터 전기적으로 절연된다. 절연 케이스(16)는, 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 절연 재료로 형성될 수 있다. 전지 커버(13)의 실질적인 중심에 관통공(through-hole)이 제공된다. 캐소드 핀(15)이, 단자판(14)에 전기적으로 접속되고 가스켓(17)을 사이에 개재시켜 전지 커버(13)로부터 전기적으로 절연되도록, 캐소드 핀(15)이 관통공에 삽입된다. 가스켓(17)은, 예를 들어 절연 재료로 형성될 수 있다. 가스켓(17) 표면은 아스팔트로 도포될 수 있다.
- [0106] 전지 커버(13)의 주변부에는, 개열 밸브(cleavage valve)(18) 및 주입공(19)이 제공된다. 개열 밸브(18)는 전지 커버(13)에 전기적으로 접속된다. 전지의 내부 압력이 내부 단락, 외부 가열 등에 의해 특정 수준 이상이 될 경우, 개열 밸브(18)가 전지 커버(13)로부터 분리되어 내부 압력을 개방한다. 주입공(19)은, 예를 들어, 스테인레스 코런덤(stainless corundum)과 같은 붕지 부재(19A)에 의해 봉지될 수 있다.
- [0107] 캐소드(21)의 단부(예를 들어, 내부 단부)에 알루미늄과 같은 도전성 재료로 형성된 캐소드 리드(24)를 부착할 수 있다. 애노드(22)의 단부(예를 들어, 외부 단부)에 니켈과 같은 도전성 재료로 형성된 애노드 리드(25)를 부착할 수 있다. 캐소드 리드(24)는 캐소드 핀(15)의 한 단부에 용접될 수 있으며, 단자판(14)에 전기적으로 접속될 수 있다. 애노드 리드(25)는 전지 캔(11)에 용접될 수 있고 전지 캔(11)에 전기적으로 접속될 수 있다.
- [0108] [캐소드]
- [0109] 캐소드(21)는 캐소드 집전체(21A)의 한 면 또는 양면 상에 캐소드 활물질 층(21B)을 갖는다. 캐소드 집전체(21A)는, 예를 들어, 알루미늄, 니켈 및 스테인레스 스틸과 같은 도전성 재료로 형성될 수 있다.
- [0110] 캐소드 활물질 층(21B)은, 캐소드 활물질로서, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 하나 이상의 캐소드 재료를 포함한다. 캐소드 활물질 층(21B)은 캐소드 바인더 및 캐소드 도전제와 같은 하나 이상의 다른 재료를 추가로 포함할 수 있다.
- [0111] 캐소드 재료는 리튬-포함 화합물이 바람직할 수 있으며, 이는, 이로써 높은 에너지 밀도가 획득되기 때문이다. 리튬-포함 화합물의 예는 리튬 전이금속 복합 산화물 및 리튬 전이금속 인산 화합물을 포함할 수 있다. 리튬 전이금속 복합 산화물은 구성 원소로서 리튬(Li) 및 하나 이상의 전이금속 원소를 포함하는 산화물이다. 리튬 전이금속 인산 화합물은 구성 원소로서 리튬 및 하나 이상의 전이금속 원소를 포함하는 인산 화합물이다. 특히, 전이금속 원소는, 코발트(Co), 니켈(Ni), 망간(Mn), 철(Fe) 등의 하나 이상인 것이 바람직할 수 있으며, 이는, 이로써 더 높은 전압이 획득되기 때문이다. 리튬 전이금속 복합 산화물의 화학식은, 예를 들어 $Li_xM_1O_2$ 로 나타낼 수 있으며, 리튬 전이금속 인산 화합물의 화학식은, 예를 들어 $Li_yM_2PO_4$ 로 나타낼 수 있다. 식에서, M1 및 M2는 하나 이상의 전이금속 원소를 나타낸다. x 및 y 값은 충방전 상태에 따라 변화하며, 예를 들어 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 및 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 의 범위일 수 있다.
- [0112] 리튬 전이금속 복합 산화물의 구체적인 예는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, 및 하기 식(1)으로 나타내는 리튬-니켈계 복합 산화물을 포함할 수 있다. 리튬 전이금속 인산 화합물의 구체적인 예는 $LiFePO_4$ 및 $LiFe_{1-u}Mn_uPO_4$ ($u < 1$)를 포함할 수 있으며, 이는, 이로써 높은 전지 용량이 획득되고 우수한 사이클 특성 등이 또한 획득되기 때문이다.
- [0113] $LiNi_{1-z}M_zO_2 \dots\dots(1)$
- [0114] 식(1)에서, M은, 코발트(Co), 망간(Mn), 철(Fe), 알루미늄(Al), 바나듐(V), 주석(Sn), 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca), 지르코늄(Zr), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 레늄(Re), 이테르븀(Yb), 구리(Cu), 아연(Zn), 바륨(Ba), 붕소(B), 크롬(Cr), 실리콘(Si), 갈륨(Ga), 인(P), 안티몬(Sb), 및 니오븀(Nb) 중 하나 이상이고; z는 $0.005 < z < 0.5$ 를 만족한다.
- [0115] 이에 추가하여, 캐소드 재료는, 예를 들어 산화물, 이황화물, 칼코게나이드, 도전성 고분자 등의 하나 이상일 수 있다. 산화물의 예는 산화 티타늄, 산화 바나듐 및 이산화 망간을 포함할 수 있다. 이황화물의 예는 이황화 티타늄 및 황화 몰리브덴을 포함할 수 있다. 칼코게나이드의 예는 셀렌화 니오븀을 포함할 수 있다. 도전성 고분자의 예는 황, 폴리아닐린 및 폴리티오펜을 포함할 수 있다. 하지만, 캐소드 재료는 상기 재료 중의 하나로 제한되지 않으며, 다른 재료일 수 있다.
- [0116] 캐소드 바인더의 예는 합성 고무, 고분자 재료 등의 하나 이상을 포함할 수 있다. 합성 고무의 예는 스티렌-부

타디엔계 고무, 불소계 고무 및 에틸렌 프로필렌 디엔을 포함할 수 있다. 고분자 재료의 예는 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리이미드를 포함할 수 있다.

- [0117] 캐소드 도전체의 예는 탄소 재료 등의 하나 이상을 포함할 수 있다. 탄소 재료의 예는 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙 및 케첸 블랙을 포함할 수 있다. 캐소드 도전체는 재료가 도전성을 갖기만 하면, 금속 재료 및 도전성 고분자와 같은 다른 재료일 수 있음을 주목한다.
- [0118] [애노드]
- [0119] 애노드(22)는 애노드 집전체(22A)의 한 면 또는 양면 상에 애노드 활물질 층(22B)을 갖는다.
- [0120] 애노드 집전체(22A)는, 예를 들어, 구리, 니켈 및 스테인레스 스틸과 같은 도전성 재료로 형성될 수 있다.
- [0121] 애노드 집전체(22A)가 구성 원소로서 구리를 포함하는 경우, 애노드 집전체(22A)는 구성 원소로서 탄소(C) 및 황(S)을 추가로 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 그 이유 중 하나는, 이 경우에, 애노드 집전체(22A)의 물리적 강도(내구성)가 개선되어, 충방전시 애노드 활물질 층(22B)이 팽창 및 수축되는 경우에도 애노드 집전체(22A)가 변형되거나 파손(예를 들어, 파쇄)될 가능성이 더 적기 때문이다. 구체적으로, 애노드 집전체(22A)는, 예를 들어 탄소 및 이온으로 도핑된 동박(copper foil)일 수 있다. 비록 애노드 집전체(22A)에서 탄소 및 황의 각각의 함량의 함은 특별히 제한되지 않지만, 특히, 그의 함은 100 ppm 이하인 것이 바람직할 수 있으며, 이는, 이로써 더 높은 효과가 획득되기 때문이다.
- [0122] 비록 구리 결정자(crystallite)의 평균 입경은 특별히 제한되지 않지만, 특히, 그의 평균 입경은 0.01 μm 이상 내지 5 μm 이하인 것이 바람직할 수 있으며, 이는, 이로써 더 높은 효과가 획득되기 때문이다. 구리 결정자의 평균 입경의 산출 수순은, 예를 들어 상술한 결정립의 평균 입경 산출 수순과 유사할 수 있다.
- [0123] 애노드 집전체(22A)의 표면은 조면화하는 것이 바람직할 수 있다. 이로써, 소위 앵커 효과에 기인하여, 애노드 집전체(22A)에 대한 애노드 활물질 층(22B)의 밀착성이 개선된다. 이 경우에, 애노드 활물질 층(22B)에 대항하는 영역의 애노드 집전체(22A) 표면은 최소한으로 조면화되는 것으로 충분하다. 조면화 방법의 예는 전해처리를 이용함으로써 미립자를 형성하는 방법을 포함할 수 있다. 전해 처리는 전해조에서 전해법을 이용하여 애노드 집전체(22A)의 표면에 미립자를 형성함으로써 애노드 집전체(22A)의 표면에 요철을 제공하는 방법이다. 전해법에 의해 제조된 동박은 일반적으로 "전해 동박"으로 지칭된다.
- [0124] 애노드 활물질 층(22B)은 애노드 활물질로서 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 하나 이상의 애노드 재료를 포함하고, 애노드 재료는 전술한 활물질을 포함한다. 하지만, 애노드 활물질 층(22B)은 애노드 바인더 및 애노드 도전체와 같은 하나 이상의 다른 재료를 추가로 포함할 수 있다. 애노드 바인더 및 애노드 도전체의 상세사항은, 예를 들어 캐소드 바인더 및 캐소드 도전체의 상세사항과 유사할 수 있다.
- [0125] 충전 도중에 리튬 금속이 애노드(22) 상에 의도치않게 석출되는 것을 방지하기 위해, 애노드 재료의 충전가능한 용량은 캐소드(21)의 방전 용량보다 큰 것이 바람직할 수 있다. 즉, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 애노드 재료의 전기화학적 당량은 캐소드(21)의 전기화학적 당량보다 더 큰 것이 바람직할 수 있다.
- [0126] 애노드 활물질 층(22B)은 애노드 재료로서 전술한 활물질을 포함하기만 하면 다른 애노드 재료를 추가로 포함할 수 있음을 주목한다. 상기 다른 재료의 예는, 예를 들어 하나 이상의 탄소 재료를 포함할 수 있다. 탄소 재료에서, 리튬 이온의 흡장 및 방출시의 결정 구조 변화는 극히 작다. 따라서, 탄소 재료는 높은 에너지 밀도 및 우수한 사이클 특성을 제공한다. 또한, 탄소 재료는 애노드 도전체로서도 기능한다. 탄소 재료의 예는 흑연화성 탄소, 비-흑연화성 탄소 및 흑연을 포함할 수 있다. 비-흑연화성 탄소의 (002)면 간격은 0.37 nm 이상인 것이 바람직할 수 있으며, 흑연의 (002)면 간격은 0.34 nm 이하인 것이 바람직할 수 있다. 더 구체적으로, 탄소 재료의 예는 열분해 탄소류, 코크스류, 유리질 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체, 활성 탄소 및 카본 블랙을 포함할 수 있다. 코크스류의 예는 피치 코크스, 니들 코크스 및 석유 코크스를 포함할 수 있다. 유기 고분자 화합물 소성체는 적절한 온도에서 페놀 수지 및 푸란 수지와 같은 고분자 화합물을 소성(탄소화)함으로써 획득된다. 이에 추가하여, 탄소 재료의 예는 약 1000 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 열처리한 저결정성 탄소 및 비정질 탄소를 포함할 수 있다. 임의의 탄소 재료의 형태는 섬유상, 구상, 입상 및 편린상(scale-like shape) 중 임의의 것일 수 있음을 주목한다.
- [0127] 또한, 다른 애노드 재료의 예는 구성 원소로서 하나 이상의 금속 원소 및 반금속 원소를 포함하는 금속계 재료(구성 원소로서 실리콘을 포함하는 재료는 제외)를 포함할 수 있으며, 이는, 이로써 더 높은 에너지 밀도가 획득되기 때문이다. 상기 금속계 재료는, 단체, 합금 및 화합물 중 임의의 것일 수 있거나, 그의 2 종류 이상일

수 있거나, 그의 일부 또는 전부에 하나 이상의 상을 갖는 재료일 수 있다. "합금"은, 2종류 이상의 금속 원소로 구성된 재료에 추가하여, 하나 이상의 금속 원소 및 하나 이상의 반금속 원소를 포함하는 재료를 포함함을 주목한다. 또한, "합금"은 비금속 원소를 포함할 수 있다. 그의 구조의 예는 고용체, 공정(eutectic crystal)(공용 혼합물), 금속간 화합물, 및 그의 2종류 이상이 공존하는 구조를 포함할 수 있다.

[0128] 전술한 금속 원소 및 전술한 반금속 원소의 예는 리튬과 합금을 형성할 수 있는 하나 이상의 금속 원소 및 반금속 원소를 포함할 수 있다. 그의 구체적인 예는 Mg, B, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Bi, Cd, Ag, Zn, Hf, Zr, Y, Pd 및 Pt를 포함할 수 있다. 특히, 주석은 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 능력이 우수하여 높은 에너지 밀도를 제공하므로 주석(Sn)이 바람직할 수 있다.

[0129] 구성 원소로서 주석을 포함하는 재료는 주석의 단체, 합금 및 화합물 중 임의의 것일 수 있거나, 그의 2종류 이상일 수 있거나, 그의 일부 또는 전부에 그의 하나 이상의 상을 갖는 재료일 수 있다. 용어 "단체"는 단지 일반적인 단체(소량의 불순물을 포함할 수 있는)를 지칭하며, 반드시 순도 100%의 단체를 지칭할 필요는 없음을 주목한다.

[0130] 주석의 합금은, 주석 이외의 구성 원소로서, 예를 들어, 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn), 아연(Zn), 인듐(In), 은(Ag), 티타늄(Ti), 게르마늄(Ge), 비스무트(Bi), 안티몬(Sb) 및 크롬(Cr)과 같은 원소 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 주석의 화합물은, 주석 이외의 구성 원소로서, 예를 들어 탄소, 산소 등 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 주석의 화합물은 주석 이외의 구성 원소로서 주석의 합금에 대해 서술된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있음을 주목한다. 주석의 합금 및 주석의 화합물의 구체적인 예는 SnO_v ($0 < v \leq 2$), SnSiO_3 , LiSnO 및 Mg_2Sn 를 포함할 수 있다.

[0131] 특히, 구성 원소로서 주석을 포함하는 재료로서, 예를 들어, 제1 구성 원소로서 주석에 추가하여 제2 구성 원소 및 제3 구성 원소를 포함하는 재료가 바람직할 수 있다. 제2 구성 원소의 예는 Co, Fe, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Ce, Hf, Ta, W, Bi 및 Si와 같은 원소 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 제3 구성 원소의 예는 B, C, Al, P 등 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 제2 구성 원소 및 제3 구성 원소가 포함된 경우, 높은 전지 용량, 우수한 사이클 특성 등이 수득된다.

[0132] 특히, 구성 원소로서 주석, 코발트 및 탄소를 포함하는 재료(SnCoC -포함 재료)가 바람직할 수 있다. SnCoC -포함 재료에서, 예를 들어, 탄소 함량은 9.9 질량% 이상 내지 29.7 질량% 이하일 수 있고, 주석 및 코발트 함량의 비($\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$)는 20 질량% 이상 내지 70 질량% 이하 일수 있으며, 이는, 이로써 높은 에너지 밀도가 수득되기 때문이다.

[0133] SnCoC -포함 재료는 주석, 코발트 및 탄소를 포함하는 상을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 상기 상은 저결정성 또는 비정질인 것이 바람직할 수 있다. 상은 리튬과 반응할 수 있는 반응 상이다. 따라서, 반응 상의 존재로 인해, 우수한 특성이 수득된다. 상의 X-선 회절에 의해 수득된 회절 피크의 반치폭(half bandwidth)은, 특정 X-선으로서 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용하고 삽입 속도(insertion rate)가 $1^\circ/\text{분}$ 인 경우에 2θ 의 회절각을 기반으로 1° 이상인 것이 바람직할 수 있다. 이로써, 리튬 이온이 좀더 원활하게 흡장 및 방출되며, 전해액과의 반응성이 감소한다. 일부 경우에, SnCoC -포함 재료는 저결정성 상 또는 비정질 상에 추가하여, 각 구성 원소의 단체 또는 일부를 포함하는 상을 포함함을 주목한다.

[0134] X-선 회절에 의해 수득된 회절 피크가 리튬과 반응할 수 있는 반응 상에 상응하는지 여부는 리튬과의 전기화학적 반응 전후에 X-선 회절 차트들 간을 비교함으로써 용이하게 판단할 수 있다. 예를 들어, 리튬과의 전기화학적 반응 후의 회절 피크의 위치가 리튬과의 전기화학적 반응 전의 회절 피크의 위치에서 변경될 경우, 수득된 회절 피크는 리튬과 반응할 수 있는 반응 상에 상응한다. 이 경우, 예를 들어, 저결정성 반응 상 또는 비정질 반응 상의 회절 피크는 $2\theta=20^\circ$ 이상 내지 50° 이하의 범위에서 보인다. 상기 반응 상은, 예를 들어, 전술한 각 구성 원소를 가질 수 있으며, 그의 저결정성 또는 비정질 구조는 가능하게는 주로 C의 존재로부터 기인한다.

[0135] SnCoC -포함 재료에서, 구성 원소로서 탄소의 일부 또는 전부는 다른 구성 원소로서의 금속 원소 또는 반금속 원소에 결합되는 것이 바람직할 수 있으며, 이는, 이로써 주석 등의 응집 또는 결정화가 억제되기 때문이다. 예를 들어 XPS 등을 이용하여 원소의 결합 상태를 확인하는 것이 가능하다. 시판되는 장치에서, 예를 들어 연(soft) X-선으로서, $\text{Al-K}\alpha$ 선, $\text{Mg-K}\alpha$ 선 등을 사용할 수 있다. 탄소의 일부 또는 전부가 금속 원소, 반금속 원소 등에 결합되는 경우, 탄소의 1s 궤도($\text{C}1s$)의 합성과의 피크는 284.5 eV보다 낮은 영역에 나타난다. 장치에서, 금(Au) 원자의 4f 궤도($\text{Au}4f$)의 피크가 84.0 eV에서 수득되도록 에너지 교정이 이루어짐을 주목한다. 이때, 일반적으로, 재료 표면상에 표면 오염 탄소가 존재하므로, 표면 오염 탄소의 $\text{C}1s$ 의 피크는 284.8 eV로 간

주되며, 이를 에너지 기준으로 사용한다. XPS 측정에서, C1s 피크의 파형은 표면 오염 탄소의 피크와, SnCoC-포함 재료 중의 탄소의 피크를 포함하는 형태로 수득된다. 따라서, 예를 들어, 시판 소프트웨어를 이용하여 분석을 수행하여 두 피크 모두를 서로 분리시킬 수 있다. 파형 분석에서, 최저 속박 에너지 측(lowest bound energy side) 상에 존재하는 주 피크의 위치가 에너지 기준(284.8 eV)이다.

[0136] SnCoC-포함 재료는, 구성 원소로서 주석, 코발트 및 탄소만으로 구성된 재료(SnCoC)로 제한되지 않음을 주목한다. SnCoC-포함 재료는, 주석, 코발트 및 탄소에 추가하여 구성 원소로서, 예를 들어 Si, Fe, Ni, Cr, In, Nb, Ge, Ti, Mo, Al, P, Ga, Bi 등 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0137] SnCoC-포함 재료에 추가하여, 구성 원소로서 주석, 코발트, 철 및 탄소를 포함하는 재료(SnCoFeC-포함 재료)도 또한 바람직할 수 있다. SnCoFeC-포함 재료의 조성은 임의로 설정될 수 있다. 예를 들어, 철 함량이 적게 설정될 수 있는 조성은 하기와 같다. 즉, 탄소 함량은 9.9 질량% 이상 내지 29.7 질량% 이하일 수 있으며, 철 함량은 0.3 질량% 이상 내지 5.9 질량% 이하일 수 있고, 주석 및 코발트의 함량비(Co/(Sn+Co))는 30 질량% 이상 내지 70 질량% 이하일 수 있다. 또한, 철 함량이 크게 설정된 조성은 하기와 같다. 즉, 탄소 함량은 11.9 질량% 이상 내지 29.7 질량% 이하일 수 있으며, 주석, 코발트 및 철의 함량비((Co+Fe)/(Sn+Co+Fe))는 26.4 질량% 이상 내지 48.5 질량% 이하일 수 있고, 코발트 및 철의 함량비(Co/(Co+Fe))는 9.9 질량% 이상 내지 79.5 질량% 이하일 수 있다. 상기 조성 범위에서, 높은 에너지 밀도가 수득된다. SnCoFeC-포함 재료의 물성(반치폭 등)은 전술한 SnCoC-포함 재료의 물성과 유사함을 주목한다.

[0138] 이에 추가하여, 다른 애노드 재료는, 예를 들어, 금속 산화물, 고분자 화합물 등의 하나 이상일 수 있다. 금속 산화물의 예는 산화철, 산화 루테튬 및 산화 폴리브테늄을 포함할 수 있다. 고분자 화합물의 예는 폴리아세틸렌, 폴리아닐린 및 폴리피롤을 포함할 수 있다.

[0139] 애노드 활물질 층(22B)은, 예를 들어 도포법, 기상 퇴적법, 액상 퇴적법, 분사법, 소성법(소결법) 등의 하나 이상에 의해 형성될 수 있다. 도포법은, 예를 들어, 입자상(분말상) 애노드 활물질을 애노드 바이너 등과 혼합한 후에, 혼합물을 유기 용매와 같은 용매에 분산시키고, 생성물을 애노드 집전체(22A)에 도포하는 방법이다. 기상 퇴적법의 예는 물리 퇴적법 및 화학 퇴적법을 포함할 수 있다. 더 구체적으로, 그의 예는 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 도금법, 레이저 어블레이션법, 열화학 기상 성장법, 화학 기상 성장(CVD)법, 플라즈마 화학 기상 성장법을 포함할 수 있다. 액상 퇴적법의 예는 전해 도금법 및 무전해 도금법을 포함할 수 있다. 분사법은 용융 상태 또는 반-용융 상태의 애노드 활물질을 애노드 집전체(22A)에 분사하는 방법이다. 소성법은, 예를 들어 도포법을 이용하여 용매에 분산된 혼합물을 애노드 집전체(22A)에 도포한 후에, 애노드 바이너 등의 용점보다 더 높은 온도에서 열처리를 수행하는 방법이다. 소성법의 예는 분위기 소성법, 반응 소성법 및 핫-프레스(hot press) 소성법을 포함할 수 있다.

[0140] 이차 전지에서, 상술한 바와 같이, 충전 도중에 애노드(22) 상에 리튬 금속이 의도치않게 석출되는 것을 방지하기 위해, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 애노드 재료의 전기화학적 당량은 캐소드의 전기화학적 당량보다 더 크다. 또한, 완전충전시의 개회로 전압(즉, 전지 전압)이 4.25 V 이상일 경우, 단위 질량당 리튬 이온의 방출량은, 동일한 캐소드 활물질이 사용된다 하더라도 개회로 전압이 4.2 V인 경우의 방출량보다 더 크다. 따라서, 이에 따라 캐소드 활물질 및 애노드 활물질의 양이 조정된다. 이로써, 높은 에너지 밀도를 수득할 수 있다.

[0141] 애노드(22)의 만충전 상태에서의 최대 이용율(이하, 간단히 "애노드 이용율"로 지칭함)은 특별히 제한되지 않으며, 캐소드(21)의 용량과 애노드(22)의 용량 간의 비율에 따라 임의로 설정될 수 있다.

[0142] 전술한 "애노드 이용율"은 [이용율(Z)(%) = (X/Y) x 100](상기에서, X는 애노드(22)의 만충전 상태에서 단위 면적당 리튬 이온의 흡장량을 나타내고, Y는 애노드(22)의 단위 면적당 전기화학적으로 흡장될 수 있는 리튬 이온의 양을 나타낸다)로 나타낸다.

[0143] 흡장량(X)은, 예를 들어, 하기 수순에 의해 수득될 수 있다. 먼저, 이차 전지가 만충전 상태가 될 때까지 이차 전지를 충전한다. 그 후에, 이차 전지를 해체하고, 캐소드(21)에 대항하는 애노드(22) 부분(검사 애노드)을 절취한다. 이어서, 검사 애노드를 이용하여, 금속 리튬이 카운터 전극인 평가 전지를 조립한다. 마지막으로, 평가 전지를 방전하여, 초기 방전시의 방전 용량을 측정된 후, 방전 용량을 검사 애노드의 면적으로 나누어, 흡장량(X)을 산출한다. 이 경우, 용어 "방전"은 리튬 이온이 검사 애노드로부터 방전되는 방향으로의 통전을 지칭한다. 예를 들어, 0.1 mA/cm²의 전류 밀도로 전지 전압이 1.5 V에 도달할 때까지 정전류 방전을 수행한다.

[0144] 한편, 흡장량(Y)는, 예를 들어 하기와 같이 산출될 수 있다. 상기의 방전된 평가 전지에 전지 전압이 0 V에 도

달할 때까지 정전류 및 정전압 충전을 수행하여 충전 용량을 측정된 후에, 충전 용량을 검사 애노드의 면적으로 나누어 흡장량(Y)을 수득한다. 이 경우, 용어 "충전"은 검사 애노드에 리튬 이온이 흡장되는 방향으로의 통전을 지칭한다. 예를 들어, 정전압 충전은 0.1 mA/cm²의 전류 밀도 및 0 V의 전지 전압에서 전류 밀도가 0.02 mA/cm²에 도달할 때까지 수행된다.

[0145] 특히, 애노드 이용율은 35% 이상 내지 80% 이하인 것이 바람직할 수 있으며, 이는, 이로써 우수한 초기 충방전 특성, 우수한 사이클 특성, 우수한 부하 특성 등이 수득될 수 있기 때문이다.

[0146] 도 6에 예시된 바와 같이, 캐소드 활물질 층(21B)은, 예를 들어 캐소드 집전체(21A) 표면의 일부(예를 들어, 종방향의 중심 영역)에 제공될 수 있다. 한편, 애노드 활물질 층(22B)은, 예를 들어 애노드 집전체(22A)의 전체 표면상에 제공될 수 있다. 이로써, 애노드 활물질 층(22B)은 캐소드 활물질 층(21B)에 대항하는 영역(대항 영역(R1)) 및 캐소드 활물질 층(21B)에 대항하지 않는 영역(비-대항 영역(R2))에 제공된다. 이 경우, 애노드 활물질 층(22B)에서, 대항 영역(R1)에 제공된 부분은 충방전에 관여하는 반면, 비-대항 영역(R2)에 제공된 부분은 충방전에 관여할 가능성이 더 적다. 도 6에서, 캐소드 활물질 층(21B) 및 애노드 활물질 층(22B)을 음영으로 나타냄을 주목한다.

[0147] 상술한 바와 같이, 애노드 활물질(22B)에 포함된 애노드 활물질의 물성과 관련하여, TOF-SIMS를 이용한 양이온 분석에 의해 특정 이온이 검출된다. 하지만, 충방전시 애노드 활물질에서 리튬 이온이 흡장 및 방출될 경우, 애노드 활물질의 물성은 애노드 활물질(22B) 형성시의 상태로부터 변화할 수 있다. 하지만, 비-대항 영역(R2)에서는, 애노드 활물질(22B)의 물성은 충방전에 의해 거의 영향을 받지 않도록 유지된다. 따라서, 애노드 활물질의 물성과 관련하여, 비-대항 영역(R2)의 애노드 활물질(22B)을 조사하는 것이 바람직할 수 있다. 그 이유 중 하나는, 이 경우에, 충방전 이력(예를 들어, 충방전 유무 및 충방전 횟수)에 의존하지 않고 애노드 활물질의 물성을 재현성 있게 정확히 조사하는 것이 가능하기 때문이다. 애노드 활물질의 물성(결정립의 평균 면적 점유율 및 평균 입경) 및 조성(원자비 x,y 및 z)과 같은 다른 변수에 대해서도 동일하게 적용된다.

[0148] [세퍼레이터]

[0149] 세퍼레이터(23)는 캐소드(21)를 애노드(22)로부터 분리시키고, 양쪽 전극의 접촉에 기인한 전류 단락을 방지하면서 리튬 이온을 통과시킨다. 세퍼레이터(23)는, 예를 들어 합성 수지, 세라믹 등으로 형성된 다공질 막일 수 있다. 세퍼레이터(23)는 2종류 이상의 다공질 막이 적층된 적층막일 수 있다. 합성 수지의 예는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함할 수 있다.

[0150] 특히, 세퍼레이터(23)는, 예를 들어 전술한 다공질 막(기재 층)의 한 면 또는 양면 상에 고분자 화합물 층을 포함할 수 있다. 이로써, 캐소드(21) 및 애노드(22)에 대한 세퍼레이터(23)의 밀착성이 개선되어, 나선 권취형 전극체(20)의 왜도(skewness) 등이 억제된다. 이로써, 전해액의 분해 반응이 억제되고, 기재 층에 함침된 전해액의 누액이 억제된다. 따라서, 충방전이 반복될 경우에도, 이차 전지의 저항이 증가할 가능성이 더 적고, 전지 팽창이 억제된다.

[0151] 고분자 화합물 층은, 예를 들어 폴리비닐리덴 플루오라이드와 같은 고분자 재료를 포함할 수 있으며, 이는 상기 고분자 재료가 우수한 물리적 강도를 갖고 전기화학적으로 안정하기 때문이다. 하지만, 고분자 재료는 폴리비닐리덴 플루오라이드 이외의 고분자 재료일 수 있다. 고분자 화합물 층을 형성할 경우, 예를 들어, 고분자 재료가 용해된 용액을 준비한 후에, 그 용액을 기재 층에 도포하고, 이어서 이를 건조시킨다. 이와 달리, 기재 층을 용액에 침적시킬 수 있고, 이어서 건조시킬 수 있다.

[0152] [전해액]

[0153] 세퍼레이터(23)에 액체 전해질인 전해액을 함침시킨다. 전해액은 용매 및 전해질 염을 포함하며, 첨가제와 같은 하나 이상의 다른 재료를 추가로 포함할 수 있다.

[0154] 용매는 유기 용매와 같은 하나 이상의 비수 용매를 포함한다. 비수 용매의 예는 환상 에스테르 카보네이트, 쇠상 에스테르 카르보네이트, 락톤, 쇠상 카르복실산 에스테르 및 니트릴을 포함할 수 있으며, 이는, 이로써 우수한 전지 용량, 우수한 사이클 특성, 우수한 보존 특성 등이 수득되기 때문이다. 환상 에스테르 카보네이트의 예는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 부틸렌 카보네이트를 포함할 수 있다. 쇠상 에스테르 카보네이트의 예는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 및 메틸프로필 카보네이트를 포함할 수 있다. 락톤의 예는 γ -부티로락톤 및 γ -발레로락톤을 포함할 수 있다. 카르복실산 에스테르의 예는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 메틸 부티레이트, 메틸 이소부티레

이트, 메틸 트리메틸아세테이트 및 에틸 트리메틸아세테이트를 포함할 수 있다. 니트릴의 예는 아세토니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 메톡시아세토니트릴 및 3-메톡시프로피오니트릴을 포함할 수 있다.

[0155] 이에 추가하여, 비수 용매의 예는 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로피란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리딘, N-메틸옥사졸리딘, N,N'-디메틸이미다졸리딘, 니트로메탄, 니트로에탄, 술포란, 트리메틸 포스페이트 및 디메틸 술포시드를 포함할 수 있다. 이로써, 유사한 장점이 수득된다.

[0156] 특히, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 및 에틸 메틸 카보네이트 중 하나 이상이 바람직할 수 있으며, 이는, 이로써 우수한 전지 용량, 우수한 사이클 특성, 우수한 보존 특성 등이 수득되기 때문이다. 이 경우에, 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트와 같은 고 점도(고 유전율) 용매(예를 들어, 비유전율 $\epsilon \geq 30$), 및 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저 점도 용매(예를 들어, 점도 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)의 조합이 더욱 바람직할 수 있다. 그 이유 중 하나는 전해질 염의 해리 특성 및 이온 이동도가 개선되기 때문이다.

[0157] 특히, 용매는 불포화 환상 에스테르 카보네이트, 할로겐화 에스테르 카보네이트, 술포(환상 술포산 에스테르) 및 산 무수물 중 하나 이상을 포함할 수 있으며, 이는, 이로써 전해액의 화학적 안정성이 개선되기 때문이다. 불포화 환상 에스테르 카보네이트는 하나 이상의 불포화 결합(탄소-탄소 이중 결합)을 갖는 환상 에스테르 카보네이트이며, 예를 들어, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 메틸렌에틸렌 카보네이트 등일 수 있다. 할로겐화 에스테르 카보네이트는 구성 원소로서 하나 이상의 할로겐을 포함하는 환상 에스테르 카보네이트 또는 쇠상 에스테르 카보네이트이다. 환상 할로겐화 에스테르 카보네이트의 예는 4-플루오로-1,3-디옥솔-2-온 및 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔-2-온을 포함할 수 있다. 할로겐화 에스테르 카보네이트의 예는 플루오로메틸 메틸 카보네이트, 비스(플루오로메틸) 카보네이트 및 디플루오로메틸 메틸 카보네이트를 포함할 수 있다. 술포의 예는 프로판 술포 및 프로펜 술포를 포함할 수 있다. 산 무수물의 예는 숙신산 무수물, 에탄 디술포산 무수물 및 술포벤조산 무수물을 포함할 수 있다. 하지만, 용매의 예는 상술한 재료에 한정되지 않으며, 다른 재료를 포함할 수 있다.

[0158] 전해질 염은, 예를 들어, 리튬 염과 같은 하나 이상의 염을 포함할 수 있다. 하지만, 전해질 염은, 예를 들어, 리튬 염 이외의 염을 포함할 수 있다. "리튬 염 이외의 염"의 예는 리튬 염 이외의 경금속 염을 포함할 수 있다.

[0159] 리튬 염의 예는 LiPF_6 (lithium hexafluorophosphate), LiBF_4 (lithium tetrafluoroborate), LiClO_4 (lithium perchlorate), LiAsF_6 (lithium hexafluoroarsenate), $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (lithium tetraphenylborate), LiCH_3SO_3 (lithium methanesulfonate), LiCF_3SO_3 (lithium trifluoromethane sulfonate), LiAlCl_4 (lithium tetrachloroaluminate), Li_2SiF_6 (dilithium hexafluorosilicate), LiCl (lithium chloride) 및 LiBr (lithium bromide)를 포함할 수 있다. 이로써, 우수한 전지 용량, 우수한 사이클 특성, 우수한 보존 특성 등이 수득된다.

[0160] 특히, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 및 LiAsF_6 중 하나 이상이 바람직할 수 있으며, LiPF_6 가 더욱 바람직할 수 있고, 이는, 이로써 내부 저항이 저하되어 더 높은 효과가 수득되기 때문이다. 하지만, 전해질 염의 예는 상술한 재료에 한정되지 않으며, 다른 재료를 포함할 수 있다.

[0161] 비록 전해질 염의 함량은 특별히 제한되지 않지만, 특히, 그의 함량은 용매에 대해, 0.3 mol/kg 이상 내지 3.0 mol/kg 이하인 것이 바람직할 수 있으며, 이는, 이로써 높은 이온 전도성이 수득되기 때문이다.

[0162] [이차 전지의 작동]

[0163] 이차 전지는, 예를 들어 하기와 같이 작동할 수 있다. 충전시, 캐소드(21)에서 방출된 리튬 이온은 전해액을 통해 애노드(22)에 흡장된다. 한편, 방전시, 애노드(22)에서 방출된 리튬 이온은 전해액을 통해 캐소드(21)에 흡장된다.

[0164] 이차 전지에서, 상술한 바와 같이, 비충전 상태에서 애노드(22)의 애노드 활물질에 리튬 이온을 예비-도핑하는 것이 바람직할 수 있다. 그 이유 중 하나는, 이 경우에, 초기 충전 및 초기 방전시의 비가역 용량이 감소하여 초기 충방전 특성, 사이클 특성 등이 개선되기 때문이다. 예비-도핑의 유무에 관해서는, 도 6을 참조로 설명한 바와 같이, 비-대향 영역(R2)의 애노드 활물질(22B)을 조사하는 것이 바람직할 수 있다.

- [0165] [이차 전지의 제조 방법]
- [0166] 이차 전지는, 예를 들어 하기 수순에 의해 제조될 수 있다.
- [0167] 먼저, 캐소드(21)를 제조한다. 캐소드 활물질에 캐소드 바인더, 캐소드 도전제 등을 혼합하여 캐소드 혼합물을 준비한다. 이어서, 캐소드 혼합물을 유기 용매 등에 분산시켜 페이스트 캐소드 혼합물 슬러리를 수득한다. 이어서, 캐소드 집전체(21A)의 양면을 캐소드 혼합물 슬러리로 도포하고, 이를 건조시켜 캐소드 활물질 층(21B)을 형성한다. 이어서, 롤 프레스기(roll pressing machine) 등을 이용하여 캐소드 활물질 층(21B)을 압축 성형할 수 있다. 이 경우에, 압축 성형은 캐소드 활물질 층(21B)을 가열하면서 수행될 수 있거나, 압축 성형은 수회 반복될 수 있다.
- [0168] 애노드(22)를 제조할 경우, 예를 들어, 상술한 캐소드(21)의 수순과 유사한 수순에 의해 애노드 집전체(22A) 상에 애노드 활물질 층(22B)을 형성한다. 구체적으로, 전술한 활물질을 포함하는 애노드 활물질을 애노드 바인더, 애노드 도전제 등과 혼합하여 애노드 혼합물을 준비하고, 이어서 이를 유기 용매 등에 분산시켜 페이스트 애노드 혼합물 슬러리를 형성한다. 이어서, 애노드 집전체(22A)의 양면을 애노드 혼합물 슬러리로 도포하고, 이를 건조시켜 애노드 활물질 층(22B)을 형성한다. 그 후에, 애노드 활물질 층(22B)을 압축 성형한다.
- [0169] 마지막으로, 캐소드(21) 및 애노드(22)를 이용하여 이차 전지를 조립한다. 용접법 등을 이용하여 캐소드 집전체(21A)에 캐소드 리드(24)를 부착하고, 용접법 등을 이용하여 애노드 집전체(22A)에 애노드 리드(25)를 부착한다. 이어서, 세퍼레이터(23)를 사이에 개재시켜 캐소드(21)와 애노드(22)를 적층하고 종 방향으로 나선형 권취하여, 전지 소자(20)를 형성한다. 이어서, 전지 소자(20)를 전지 캔(11)에 수납한 후, 전지 소자(20) 상에 절연판(12)을 놓는다. 이어서, 용접법 등을 이용하여 캐소드 핀(15)에 캐소드 리드(24)를 부착하고, 용접법 등을 이용하여 전지 캔(11)에 애노드 리드(25)를 부착한다. 이 경우, 레이저 용접법 등에 의해 전지 캔(11)의 개방 단부에 전지 커버(13)를 고정시킨다. 마지막으로, 주입공(19)으로부터 전지 캔(11)의 내부에 전해액을 주입하여 세퍼레이터(23)를 전해액으로 함침시킨 후, 주입공(19)을 봉지 부재(19A)로 봉지한다.
- [0170] [이차 전지의 작용 및 효과]
- [0171] 각형 이차 전지에 있어서, 애노드(22)의 애노드 활물질 층(22B)은 애노드 활물질로서 전술한 활물질을 포함한다. 따라서, 애노드 활물질의 전기 저항이 저하되고, 전해액의 분해 반응 등이 억제되어, 우수한 전지 특성을 수득할 수 있다. 다른 효과는 활물질의 효과와 유사하다.
- [0172] [2-2. 원통형]
- [0173] 도 7 및 도 8은 원통형 이차 전지의 단면 구성을 예시한다. 도 8은 도 7에 예시된 나선 권취형 전극체(40)의 확대된 일부를 예시한다. 하기 설명에서, 상술한 각형 이차 전지의 구성 요소를 적절히 사용할 것이다.
- [0174] [이차 전지의 전체 구성]
- [0175] 여기서 설명된 이차 전지는 소위 원통형 리튬 이온 이차 전지이다. 예를 들어, 이차 전지는 중공 원주 형태의 전지 캔(31) 내부에 한 쌍의 절연판(32 및 33) 및 나선 권취형 전극체(40)를 포함할 수 있다. 나선 권취형 전극체(40)는, 예를 들어, 세퍼레이터(43)를 사이에 개재시켜 캐소드(41) 및 애노드(42)를 적층한 다음, 수득된 적층체를 나선형으로 권취함으로써 형성할 수 있다.
- [0176] 전지 캔(31)은, 예를 들어 전지 캔(31)의 한 단부가 폐쇄되고 전지 캔(31)의 다른 단부가 개방된 중공 구조를 가질 수 있다. 전지 캔(31)은, 예를 들어, 철, 알루미늄, 그의 합금 등으로 형성될 수 있다. 전지 캔(31)의 표면은 니켈 등으로 도금될 수 있다. 한 쌍의 절연판(32 및 33)은, 나선 권취형 전극체(40)를 사이에 개재시키고 나선 권취형 전극체(40)의 나선형으로 권취된 주변 면에 대해 수직으로 연장되도록 배치된다.
- [0177] 전지 캔(31)의 개방 단부에, 전지 커버(34), 안전 밸브 기구(35) 및 열감 저항 소자(positive temperature coefficient device)(PTC 소자)(36)를 가스켓(37)으로 압착(swaged)시켜 부착한다. 이로써, 전지 캔(31)을 밀폐시킨다. 전지 커버(34)는, 예를 들어 전지 캔(31) 재료와 유사한 재료로 형성될 수 있다. 안전 밸브 기구(35) 및 PTC 소자(36)는 전지 커버(34) 내부에 제공된다. 안전 밸브 기구(35)는 PTC 소자(36)를 통해 전지 커버(34)에 전기적으로 접속된다. 안전 밸브 기구(35)에서, 내부 단락, 외부 가열 등에 의해 내부 압력이 특정 수준 이상이 될 경우, 디스크 판(35A)이 반전되어 전지 커버(34)와 나선 권취형 전극체(40) 간의 전기적 접속을 끊는다. PTC 소자(36)는 대전류(large current)에 기인한 비정상적인 발열을 방지한다. 온도가 상승함에 따라, PTC 소자(36)의 저항도 이에 따라 증가한다. 가스켓(37)은, 예를 들어 절연재로 형성될 수 있다. 가스

켓(37)의 표면은 아스팔트로 도포될 수 있다.

- [0178] 나선 권취형 전극체(40)의 중심의 중공 공간에, 예를 들어 센터 핀(44)이 삽입될 수 있다. 하지만, 센터 핀(44)이 반드시 그 안에 포함될 필요는 없다. 예를 들어, 알루미늄과 같은 도전성 재료로 형성된 캐소드 리드(45)가 캐소드(41)에 접속될 수 있다. 예를 들어, 니켈과 같은 도전성 재료로 형성된 애노드 리드(46)가 애노드(42)에 접속될 수 있다. 예를 들어, 캐소드 리드(45)는 안전 밸브 기구(35)에 용접될 수 있으며, 전지 커버(34)에 전기적으로 접속될 수 있다. 예를 들어, 애노드 리드(46)는 전지 캔(31)에 용접될 수 있고, 전지 캔(31)에 전기적으로 접속될 수 있다.
- [0179] 캐소드(41)는, 예를 들어, 캐소드 집전체(41A)의 한 면 또는 양면 상에 캐소드 활물질 층(41B)을 가질 수 있다. 애노드(42)는, 예를 들어, 애노드 집전체(42A)의 한 면 또는 양면 상에 애노드 활물질 층(42B)을 가질 수 있다. 캐소드 집전체(41A), 캐소드 활물질 층(41B), 애노드 집전체(42A) 및 애노드 활물질 층(42B)의 구성은 각각 캐소드 집전체(21A), 캐소드 활물질 층(21B), 애노드 집전체(22A) 및 애노드 활물질 층(22B)의 구성과 유사하다. 즉, 전극인 애노드(42)의 애노드 활물질 층(42B)은 애노드 활물질로서 전술한 활물질을 포함한다. 세퍼레이터(43)의 구성은 세퍼레이터(23)의 구성과 유사하다. 세퍼레이터(43)에 함침된 전해액의 조성은 각형 이차 전지의 전해액의 조성과 유사하다.
- [0180] [이차 전지의 작동]
- [0181] 원통형 이차 전지는, 예를 들어 하기와 같이 작동할 수 있다. 충전시, 캐소드(41)로부터 방출된 리튬 이온은 전해액을 통해 애노드(42)에 흡장된다. 한편, 방전시, 애노드(42)로부터 방출된 리튬 이온은 전해액을 통해 캐소드(41)에 흡장된다.
- [0182] [이차 전지의 제조 방법]
- [0183] 원통형 이차 전지는, 예를 들어 하기의 수순에 의해 제조될 수 있다. 먼저, 예를 들어, 캐소드(41) 및 애노드(42)는 캐소드(21) 및 애노드(22)의 제조 수순과 유사한 제조 수순에 의해 제조된다. 즉, 캐소드 집전체(41A)의 양면 상에 캐소드 활물질 층(41B)을 형성하여 캐소드(41)를 형성하고, 애노드 집전체(42A)의 양면 상에 애노드 활물질 층(42B)을 형성하여 애노드(42)를 형성한다. 이어서, 용접법 등을 이용하여 캐소드(41)에 캐소드 리드(45)를 부착하고, 유사하게, 용접법 등을 이용하여 애노드(42)에 애노드 리드(46)를 부착한다. 이어서, 세퍼레이터(43)를 사이에 개재시켜 캐소드(41) 및 애노드(42)를 적층하고 나선형으로 권취하여 나선 권취형 전극체(40)를 제조한다. 그 후에, 나선 권취형 전극체(40)의 중심의 중공 공간에, 센터 핀(44)을 삽입한다. 이어서, 나선 권취형 전극체(40)를 한 쌍의 절연판(32 및 33) 사이에 개재시키고, 전지 캔(31) 내에 수납한다. 이 예에서, 용접법 등을 이용하여 안전 밸브 기구(35)에 캐소드 리드(45)를 부착하고, 용접법 등을 이용하여 전지 캔(31)에 애노드 리드(46)의 선단부를 부착한다. 이어서, 전지 캔(31)에 전해액을 주입하고, 세퍼레이터(43)를 전해액으로 함침시킨다. 마지막으로, 전지 캔(31)의 개방 단부에 전지 커버(34), 안전 밸브 기구(35) 및 PTC 소자(36)를 부착하고, 가스켓(37)으로 압착시켜 고정시킨다.
- [0184] [이차 전지의 작용 및 효과]
- [0185] 원통형 이차 전지에 있어서, 애노드(42)의 애노드 활물질 층(42B)은 애노드 활물질로서 전술한 활물질을 포함한다. 따라서, 각형 이차 전지와 유사한 이유로 우수한 전지 특성을 획득할 수 있다. 다른 작용 및 다른 효과는 각형 이차 전지의 경우와 유사하다.
- [0186] [2-3. 라미네이트 필름형]
- [0187] 도 9는 라미네이트 필름형 이차 전지의 분해 사시 구성을 예시한다. 도 10은 도 9에 예시된 나선 권취형 전극체(50)의 X-X선을 따라 취한 확대된 단면을 예시한다. 도 9는 나선 권취형 전극체(50)가 2개의 외장 부재(60)와 분리된 상태를 예시한다. 하기 설명에서, 상술한 원통형 이차 전지의 구성 요소를 필요에 따라 사용할 것이다.
- [0188] [이차 전지의 전체 구성]
- [0189] 여기서 설명된 이차 전지는, 예를 들어 소위 라미네이트 필름형 리튬 이온 이차 전지일 수 있다. 예를 들어, 이차 전지에서, 나선 권취형 전극체(50)는 필름형 외장 부재(60)에 수납될 수 있다. 나선 권취형 전극체(50)는, 예를 들어, 세퍼레이터(55) 및 전해질 층(56)을 사이에 개재시켜 캐소드(53)와 애노드(54)를 적층하고, 이어서 수득된 적층체를 나선형으로 권취함으로써 형성될 수 있다. 캐소드(53)에 캐소드 리드(51)를 부착하고, 애노드(54)에 애노드 리드(52)를 부착한다. 나선 권취형 전극체(50)의 최외주부는 보호 테이프(57)

에 의해 보호된다.

- [0190] 캐소드 리드(51) 및 애노드 리드(52)는, 예를 들어, 동일한 방향으로 외장 부재(60)의 내부에서 외부로 도출될 수 있다. 캐소드 리드(51)는, 예를 들어, 알루미늄과 같은 하나 이상의 도전성 재료로 형성될 수 있다. 애노드 리드(52)는, 예를 들어, 구리, 니켈 및 스테인레스 스틸과 같은 하나 이상의 도전성 재료로 형성될 수 있다. 상기 도전성 재료는, 예를 들어 박판 또는 메쉬의 형태일 수 있다.
- [0191] 외장 부재(60)는, 예를 들어, 용착 층, 금속 층 및 표면 보호층이 이 순서대로 적층된 라미네이트 필름일 수 있다. 외장 부재(60)는, 예를 들어, 용착 층과 나선 권취형 전극체(50)가 서로 대향하도록 2개의 라미네이트 필름을 적층한 다음, 용착 층의 각 외주연부를 서로 용착시킴으로써 형성될 수 있다. 이와 달리, 2개의 라미네이트 필름을 접착제 등에 의해 서로 부착시킬 수 있다. 용착 층의 예는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등으로 형성된 필름을 포함할 수 있다. 금속 층의 예는 알루미늄 호일을 포함할 수 있다. 표면 보호층의 예는 나일론, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등으로 형성된 필름을 포함할 수 있다.
- [0192] 특히, 외장 부재(60)로서, 폴리에틸렌 필름, 알루미늄 호일 및 나일론 필름이 이 순서로 적층된 알루미늄 라미네이트 필름이 바람직할 수 있다. 하지만, 외장 부재(60)는 다른 적층 구조를 갖는 라미네이트 필름, 폴리프로필렌과 같은 고분자 필름 또는 금속 필름으로 형성될 수 있다.
- [0193] 외장 부재(60)와 캐소드 리드(51) 사이 및 외장 부재(60)와 애노드 리드(52) 사이에 외기 침입으로부터 보호하기 위한 밀착 필름(61)을 삽입한다. 밀착 필름(61)은 캐소드 리드(51) 및 애노드 리드(52)에 대해 밀착성을 갖는 재료로 형성된다. 밀착성을 갖는 재료의 예는 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다. 더 구체적인 예는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 및 변성 폴리프로필렌을 포함할 수 있다.
- [0194] 캐소드(53)는, 예를 들어, 캐소드 집전체(53A)의 한 면 또는 양면 상에 캐소드 활물질 층(53B)을 가질 수 있다. 애노드(54)는, 예를 들어, 애소드 집전체(54A)의 한 면 또는 양면 상에 애소드 활물질 층(54B)을 가질 수 있다. 캐소드 집전체(53A), 캐소드 활물질 층(53B), 애노드 집전체(54A) 및 애노드 활물질 층(54B)의 구성은 각각 캐소드 집전체(21A), 캐소드 활물질 층(21B), 애노드 집전체(22A) 및 애노드 활물질 층(22B)의 구성과 유사하다. 즉, 전극인 애노드(54)의 애노드 활물질 층(54B)은 애노드 활물질로서 전술한 활물질을 포함한다. 세퍼레이터(55)의 구성은 세퍼레이터(23)의 구성과 유사하다.
- [0195] 전해질 층(56)에서, 전해액은 고분자 화합물에 의해 지지된다. 전해질 층(56)은 소위 겔 전해질이며, 이는, 이로써 높은 이온 전도율(예를 들어, 실온에서 1 mS/cm 이상)이 수득되고 전해액의 누액이 방지되기 때문이다. 전해질 층(56)은 첨가제와 같은 다른 재료를 추가로 포함할 수 있다.
- [0196] 고분자 화합물은 하나 이상의 고분자 재료를 포함한다. 고분자 재료의 예는 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리에틸렌 산화물, 폴리프로필렌 산화물, 폴리포스파젠, 폴리실록산, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 알콜, 폴리메타크릴산 메틸, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 폴리스티렌 및 폴리카보네이트를 포함할 수 있다. 이에 추가하여, 고분자 재료의 예는 공중합체를 포함할 수 있다. 공중합체의 예는 비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로 프로필렌의 공중합체를 포함할 수 있다. 특히, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 또는 비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로 프로필렌의 공중합체가 바람직할 수 있고, 폴리비닐리덴 플루오라이드가 더욱 바람직할 수 있으며, 이는 상기 고분자 화합물이 전기화학적으로 안정하기 때문이다.
- [0197] 예를 들어, 전해액의 조성은 각형 이차 전지의 전해액의 조성과 유사할 수 있다. 하지만, 겔 전해질인 전해질 층(56)에서, 전해액의 용어 "용매"는 액체 용매뿐만 아니라, 전해질 염을 해리시킬 수 있는 이온 전도율을 갖는 재료를 포함하는 광범위한 개념을 지칭한다. 따라서, 이온 전도율을 갖는 고분자 화합물이 사용된 경우, 고분자 화합물도 또한 용매에 포함될 수 있다.
- [0198] 겔 전해질 층(56) 대신에 전해액을 그대로 사용할 수 있음을 주목한다. 이 경우에, 전해액이 세퍼레이터(55)에 함침된다.
- [0199] [이차 전지의 작동]
- [0200] 이차 전지는, 예를 들어 하기와 같이 작동할 수 있다. 충전시, 캐소드(53)로부터 방출된 리튬 이온은 전해질 층(56)을 통해 애노드(54)에 흡장된다. 한편, 방전시, 애노드(54)로부터 방출된 리튬 이온은 전해질 층(56)을 통해 캐소드(53)에 흡장된다.

- [0201] [이차 전지의 제조 방법]
- [0202] 겔 전해질 층(56)을 포함하는 이차 전지는, 예를 들어 하기의 3종류의 수순에 의해 제조될 수 있다.
- [0203] 제1 수순에서, 캐소드(53) 및 애노드(54)는 캐소드(21) 및 애노드(22)의 제조 수순과 유사한 제조 수순에 의해 제조된다. 즉, 캐소드 집전체(53A)의 양면 상에 캐소드 활물질 층(53B)을 형성하여 캐소드(53)를 형성하고, 애노드 집전체(54A)의 양면 상에 애노드 활물질 층(54B)을 형성하여 애노드(54)를 형성한다. 이어서, 전해액, 고분자 화합물, 유기 용매와 같은 용매를 포함하는 전구체 용액을 준비한다. 그 후에, 전구체 용액을 캐소드(53) 및 애노드(54)에 도포하여 겔 전해질 층(56)을 형성한다. 이어서, 용접법 등을 이용하여 캐소드 집전체(53A)에 캐소드 리드(51)를 부착하고, 용접법 등을 이용하여 애노드 집전체(54A)에 애노드 리드(52)를 부착한다. 이어서, 세퍼레이터(55)를 사이에 개재시켜 캐소드(53) 및 애노드(54)를 적층하고 나선형으로 권취하여 나선 권취형 전극체(50)를 제조한다. 그 후에, 그의 최외주부에 보호 테이프(57)를 접착시킨다. 이어서, 나선 권취형 전극체(50)를 2개의 필름형 외장 부재(60) 사이에 개재한 후, 열 용착법 등을 이용하여 외장 부재(60)의 외주연부를 접착시킨다. 이로써, 나선 권취형 전극체(50)가 외장 부재(60) 내부에 봉입된다. 이 경우에, 캐소드 리드(51)와 외장 부재(60) 사이 및 애노드 리드(52)와 외장 부재(60) 사이에 밀착 필름(61)이 삽입된다.
- [0204] 제2 수순에서, 캐소드(53)에 캐소드 리드(51)를 부착하고, 애노드(54)에 애노드 리드(52)를 부착한다. 이어서, 세퍼레이터(55)를 사이에 개재시켜 캐소드(53) 및 애노드(54)를 적층하고 나선형으로 권취하여, 나선 권취형 전극체(50)의 전구체로서 나선형 권취체를 제조한다. 그 후에, 그의 최외주부에 보호 테이프(57)를 접착시킨다. 이어서, 2개의 필름형 외장 부재(60) 사이에 나선형 권취체를 배치한 후에, 열 용착법 등을 이용하여 한 변을 제외한 최외주부를 접착시켜서 파우치 상태를 수득하고, 파우치형 외장 부재(60) 내에 나선형 권취체를 수납한다. 이어서, 전해액, 고분자 화합물의 원료로서 단량체, 중합 개시제, 및 중합 억제제와 같은 다른 재료를 혼합하여 전해질용 조성물을 준비한다. 이어서, 전해질용 조성물을 파우치형 외장 부재(60) 내부로 주입한다. 그 후에, 열 용착법 등을 이용하여 외장 부재(60)를 밀폐시킨다. 이어서, 단량체를 열중합하여, 고분자 화합물을 형성한다. 이에 따라, 고분자 화합물에 전해액을 함침시키고, 고분자 화합물을 겔화하여, 전해질 층(56)을 형성한다.
- [0205] 제3 수순에서, 양면이 고분자 화합물로 도포된 세퍼레이터(55)를 사용하는 것을 제외하고는 전술한 제2 수순과 유사한 방식으로 나선형 권취체가 제조되고 파우치형 외장 부재(60)에 수납된다. 세퍼레이터(55)에 도포되는 고분자 화합물의 예는 구성성분으로서 비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 고분자(단독 중합체, 공중합체 또는 다원 공중합체)를 포함할 수 있다. 단독 중합체의 구체적인 예는 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함할 수 있다. 공중합체의 구체적인 예는 구성 성분으로서 비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로 프로필렌을 포함하는 이원계 공중합체를 포함할 수 있다. 다원 공중합체의 구체적인 예는 구성 성분으로서 비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로 프로필렌 및 클로로트리플루오로에틸렌을 포함하는 삼원계 공중합체를 포함할 수 있다. 구성 성분으로서 비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 고분자에 추가하여, 다른 하나 이상의 고분자 화합물을 사용할 수 있음을 주목한다. 이어서, 전해액을 준비하여 외장 부재(60) 내부에 주입한다. 그 후에, 열 용착법 등을 이용하여 외장 부재(60)의 개구부를 밀폐시킨다. 이어서, 외장 부재(60)에 하중을 인가하면서 결과물을 가열하고, 고분자 화합물을 사이에 개재시켜 세퍼레이터(55)를 캐소드(53) 및 애노드(54)에 밀착시킨다. 이로써, 고분자 화합물에 전해액이 함침되고, 이에 따라, 고분자 화합물이 겔화되어 전해질 층(56)이 형성된다.
- [0206] 제3 수순에서, 이차 전지의 팽창은 제1 수순에서보다 더 억제된다. 또한, 제3 수순에서, 고분자 화합물의 원료로서의 단량체, 용매 등이 전해질 층(56)에 잔류할 가능성이 제2 수순에서 비해 더 적다. 따라서, 고분자 화합물의 형성 단계가 바람직하게 제어된다. 따라서, 캐소드(53), 애노드(54) 및 세퍼레이터(55)가 전해질 층(56)에 충분히 밀착된다.
- [0207] [이차 전지의 작용 및 효과]
- [0208] 라미네이트 필름형 이차 전지에 있어서, 애노드(54)의 애노드 활물질 층(54B)은 애노드 활물질로서 전술한 활물질을 포함한다. 따라서, 각형 이차 전지에서와 유사한 이유로 우수한 전지 특성을 수득할 수 있다. 다른 작용 및 다른 효과는 각형 이차 전지의 작용 및 효과와 유사하다.
- [0209] [3. 이차 전지의 용도]
- [0210] 이어서, 전술한 이차 전지의 적용 예에 대해 설명하고자 한다.
- [0211] 이차 전지를 구동 전원, 또는 전력 저장용 전력 저장원 등으로서 이용가능한 기계, 기기, 기구, 장치, 시스템

(복수의 기기 등의 집합체) 등에 이차 전지가 적용되기만 하면, 이차 전지의 용도는 특별히 제한되지 않는다. 전원으로 사용된 이차 전지는 주 전원(우선적으로 사용된 전원)일 수 있거나, 보조 전원(주 전원 대신에 사용되거나 주 전원으로부터 전환되어 사용된 전원)일 수 있다. 이차 전지가 보조 전원으로 사용된 경우, 주 전원의 종류는 이차 전지로 제한되지 않는다.

[0212] 이차 전지의 용도의 예는, 비디오 캠코더, 디지털 스틸 카메라, 휴대전화, 노트북 PC, 무선 전화기, 헤드폰 스테레오, 휴대용 라디오, 휴대용 텔레비전 및 PDA와 같은 전자 기기(휴대용 전자 기기 포함)를 포함할 수 있다. 그의 추가 예는 전기 면도기와 같은 휴대용 가전 제품; 백업 전원 및 메모리 카드와 같은 메모리 장치; 전동 드릴 및 전동 톱과 같은 전동 공구; 착탈가능한 전원으로 노트북 PC 등에 사용된 전지팩; 심박조율기 및 보청기와 같은 의료용 전자 기기; 전기 자동차(하이브리드 자동차 포함)와 같은 전동 차량; 및 비상시 등에 전력을 저장하기 위한 가정용 전지 시스템과 같은 전력저장 시스템을 포함할 수 있다. 전술한 용도 이외의 용도도 채택될 수 있음은 물론이다.

[0213] 특히, 이차 전지는 전지팩, 전동 차량, 전력저장 시스템, 전동 공구, 전자 기기 등에 효과적으로 적용될 수 있다. 그 이유 중 하나는, 이들 용도에서, 우수한 전지 특성이 요구되고, 본 발명의 실시형태에 따른 이차 전지를 이용하여 성능이 효과적으로 개선되기 때문이다. 전지팩은 이차 전지를 이용한 전원이며 소위 조전지(assembly battery) 등임을 주목한다. 전동 차량은 구동 전원으로 이차 전지를 이용하여 작동(주행)하는 차량이다. 상술한 바와 같이, 전동 차량은 이차 전지 이외의 구동원을 포함하는 자동차(예를 들어, 하이브리드 자동차)일 수 있다. 전력저장 시스템은 전력 저장원으로 이차 전지를 이용하는 시스템이다. 예를 들어, 가정용 전력 저장 시스템에서, 전력 저장원으로 이차 전지에 전력이 저장되므로, 그 전력을 이용하여 가전 제품 등을 이용할 수 있게 된다. 전동 공구는 구동 전원으로 이차 전지를 이용하여 가동부(예를 들어, 드릴)가 가동되는 공구이다. 전자 기기는 구동 전원(전력 공급원)으로서 이차 전지를 이용하여 각종 기능을 실행하는 기기이다.

[0214] 이차 전지의 일부 적용 예를 구체적으로 설명하고자 한다. 하기 설명된 각 적용 예의 구성은 단지 예이며, 적절히 변경될 수 있음을 주목한다.

[0215] [3-1. 전지팩]

[0216] 도 11은 전지팩의 블럭 구성을 예시한다. 예를 들어, 전지팩은 플라스틱 재료 등으로 형성된 하우징(60) 내부에, 제어부(61), 전원(62), 스위치 부(63), 전류 측정부(64), 온도 검출부(65), 전압 검출부(66), 스위치 제어부(67), 메모리(68), 온도 검출 소자(69), 전류 검출 저항(70), 캐소드 단자(71) 및 애노드 단자(72)를 포함할 수 있다.

[0217] 제어부(61)는 전지팩 전체의 작동(전원(62)의 작동을 포함)을 제어하고, 예를 들어 중앙 연산 처리 장치(CPU) 등을 포함할 수 있다. 전원(62)은 하나 이상의 이차 전지(미도시)를 포함한다. 전원(62)은, 예를 들어 2개 이상의 이차 전지를 포함하는 조전지일 수 있다. 이들 이차 전지의 접속 종류는 직렬형일 수 있거나, 병렬형일 수 있거나, 혼합형일 수 있다. 예로서, 전원(62)은 2병렬 3직렬 방식으로 접속된 6개의 이차 전지를 포함할 수 있다.

[0218] 스위치 부(63)는 제어부(61)의 지시에 따라 전원(62)의 작동(전원(62)이 외부 기기에 접속가능한지 여부)을 전환한다. 스위치 부(63)는, 예를 들어 충전 제어 스위치, 방전 제어 스위치, 충전 다이오드, 방전 다이오드 등(미도시)을 포함할 수 있다. 충전 제어 스위치 및 방전 제어 스위치는 각각, 예를 들어 금속 산화물 반도체를 이용한 전계 효과 트랜지스터(MOSFET)와 같은 반도체 스위치일 수 있다.

[0219] 전류 측정부(64)는 전류 검출 저항(70)을 이용하여 전류를 측정하고, 측정 결과를 제어부(61)에 출력한다. 온도 검출부(65)는 온도 검출 소자(69)를 이용하여 온도를 측정하고 측정 결과를 제어부(61)에 출력한다. 온도 측정 결과는, 예를 들어, 이상 발열시에 제어부(61)가 충방전을 제어하는 경우 또는 잔류 용량 산출시에 제어부(61)가 보정 처리를 수행하는 경우에 사용될 수 있다. 전압 검출부(66)는 전원(62)에서 이차 전지의 전압을 측정하고, 측정된 전압에 대해 아날로그-대-디지털 변환을 수행하여, 결과물을 제어부(61)에 공급한다.

[0220] 스위치 제어부(67)는 전류 측정부(64) 및 전압 검출부(66)로부터 입력된 신호에 따라 스위치 부(63)의 작동을 제어한다.

[0221] 스위치 제어부(67)는, 예를 들어, 전지 전압이 과충전 검출 전압에 도달하는 경우 스위치 부(63)(충전 제어 스위치)의 접속을 끊음으로써, 전원(62)의 전류 경로에 충전 전류가 흐르는 것을 방지하도록 제어를 실행한다. 이로써, 전원(62)에서, 방전 다이오드를 통해 오직 방전만 수행가능하다. 예를 들어, 충전시 대전류가 흐르는

경우 스위치 제어부(67)가 충전 전류를 차단함을 주목한다.

- [0222] 또한, 스위치 제어부(67)는, 예를 들어, 전지 전압이 과방전 검출 전압에 도달하는 경우 스위치 부(63)(방전 제어 스위치)의 접속을 끊음으로써, 전원(62)의 전류 경로에 방전 전류가 흐르는 것을 방지하도록 제어를 실행한다. 이로써, 전원(62)에서, 충전 다이오드를 통해 오직 충전만 수행가능하다. 예를 들어, 방전시 대전류가 흐르는 경우 스위치 제어부(67)가 방전 전류를 차단함을 주목한다.
- [0223] 이차 전지에서, 예를 들어, 과충전 검출 전압은 $4.20\text{ V} \pm 0.05\text{ V}$ 일수 있으며, 과방전 검출 전압은 $2.4\text{ V} \pm 0.1\text{ V}$ 일수 있음을 주목한다.
- [0224] 메모리(68)는, 예를 들어, 비휘발성 메모리인 EEPROM 등일 수 있다. 메모리(68)에는, 예를 들어, 제어부(61)에 의해 연산된 수치, 및 제조 단계에서 측정된 이차 전지의 정보(예를 들어, 초기 상태의 내부 저항)가 저장될 수 있다. 메모리(68)에 이차 전지의 만충전 용량이 저장되는 경우, 제어부(61)는 잔류 용량과 같은 정보를 파악하는 것이 가능함을 주목한다.
- [0225] 온도 검출 소자(69)는 전원(62)의 온도를 측정하고, 측정 결과를 제어부(61)에 출력한다. 온도 검출 소자(69)는, 예를 들어 써미스터(thermistor) 등일 수 있다.
- [0226] 캐소드 단자(71) 및 애노드 단자(72)는 전지팩을 이용하여 구동되는 외부 기기(예를 들어, 노트북 PC) 또는 전지팩을 충전하기 위해 사용되는 외부 기기(예를 들어, 전지 충전기)에 접속된 단자이다. 전원(62)은 캐소드 단자(71) 및 애노드 단자(72)를 통해 충전된다.
- [0227] [3-2. 전동 차량]
- [0228] 도 12는 전동 차량의 예로서 하이브리드 자동차의 블럭 구성을 예시한다. 예를 들어, 전동 차량은, 금속으로 형성된 하우징(73) 내부에, 제어부(74), 엔진(75), 전원(76), 구동 모터(77), 차동 장치(78), 발전기(79), 트랜스미션(80), 클러치(81), 인버터(82 및 83) 및 각종 센서(84)를 포함할 수 있다. 이에 추가하여, 전동 차량은, 예를 들어, 차동 장치(78) 및 트랜스미션(80)에 접속된 전륜 구동축(85) 및 전륜(86), 후륜 구동축(87), 및 후륜(88)을 포함할 수 있다.
- [0229] 전동 차량은, 예를 들어, 엔진(75) 및 모터(77) 중 하나를 구동원으로 이용하여 주행할 수 있다. 엔진(75)은 주요 동력원이며, 예를 들어 페트를 엔진일 수 있다. 엔진(75)을 동력원으로서 사용하는 경우, 엔진(75)의 구동력(회전력)은, 예를 들어, 구동부인 차동 장치(78), 트랜스미션(80) 및 클러치(81)를 통해 전륜(86) 및 후륜(88)에 전달될 수 있다. 엔진(75)의 회전력은 발전기(79)에도 전달될 수 있다. 회전력에 기인하여, 발전기(79)는 교류 전력을 발생시킨다. 교류 전력은 인버터(83)를 통해 직류 전력으로 변환되고, 변환된 전력은 전원(76)에 저장된다. 한편, 동력원으로서 변환부인 모터(77)를 사용하는 경우, 전원(76)으로부터 공급된 전력(직류 전력)이 인버터(82)를 통해 교류 전력으로 변환된다. 모터(77)는 교류 전력에 의해 구동될 수 있다. 모터(77)에 의해 전력을 변환시킴으로써 수득된 구동력(회전력)은, 예를 들어, 구동부인 차동 장치(78), 트랜스미션(80) 및 클러치(81)를 통해 전륜(86) 또는 후륜(88)에 전달될 수 있다.
- [0230] 이와 달리, 후속하는 메커니즘을 채택할 수 있음을 주목한다. 메커니즘에서, 도시되지 않은 브레이크 메커니즘에 의해 전동 차량이 감속할 경우, 감속시의 저항은 회전력으로서 모터(77)에 전달되며, 회전력에 의해 모터(77)는 교류 전력을 발생시킨다. 교류 전력은 인버터(82)를 통해 직류 전력으로 변환되고, 직류 회생 전력은 전원(76)에 저장되는 것이 바람직할 수 있다.
- [0231] 제어부(74)는 전동 차량 전체의 작동을 제어하고, 예를 들어, CPU 등을 포함할 수 있다. 전원(76)은 하나 이상의 이차 전지(미도시)를 포함한다. 이와 달리, 전원(76)은 외부 전원에 접속될 수 있으며, 외부 전원으로부터 전력을 공급받음으로써 전력이 저장될 수 있다. 예를 들어, 엔진(75)의 회전수를 제어하거나, 도시되지 않은 스로틀 밸브(throttle valve)의 개도(opening level)(스로틀 개도)를 제어하기 위해, 각종 센서(84)를 사용할 수 있다. 각종 센서(84)는, 예를 들어, 속도 센서, 가속도 센서, 엔진 회전수 센서 등을 포함할 수 있다.
- [0232] 전동 차량으로서 하이브리드 자동차를 상기에 설명하였음을 주목한다. 하지만, 전동 차량의 예는 엔진(75)을 이용하지 않고 전원(76) 및 모터(77)만을 이용하여 작동하는 차량(전기 자동차)을 포함할 수 있다.
- [0233] [3-3. 전력저장 시스템]
- [0234] 도 13은 전력저장 시스템의 블럭 구성을 예시한다. 예를 들어, 전력저장 시스템은, 일반 주택 및 상업용 빌딩과 같은 가옥(89) 내부에 제어부(90), 전원(91), 스마트 미터(92) 및 파워 허브(power hub)(93)를 포함할 수

있다.

- [0235] 이 경우에, 전원(91)은, 예를 들어, 가옥(89) 내부에 설치된 전기 장치(94)에 접속될 수 있고, 가옥(89)의 외부에 주차된 전동 차량(96)에 접속될 수 있다. 또한, 예를 들어, 전원(91)은 파워 허브(93)를 통해 가옥(89) 내부에 설치된 자가 발전기(95)에 접속될 수 있고, 스마트 미터(92) 및 파워 허브(93)를 통해 외부의 집중형 전력 계통(97)에 접속될 수 있다.
- [0236] 전기 장치(94)는, 예를 들어, 냉장고, 에어컨, 텔레비전 및 급탕기와 같은 하나 이상의 가전 제품을 포함할 수 있음을 주목한다. 자가 발전기(95)는, 예를 들어, 태양광 발전기, 풍력 발전기 등의 하나 이상일 수 있다. 전동 차량(96)은, 예를 들어, 전기 자동차, 전기 모터사이클, 하이브리드 자동차 등의 하나 이상일 수 있다. 집중형 전력 계통(97)은, 예를 들어, 화력 발전소, 원자력 발전소, 수력 발전소, 풍력 발전소 등의 하나 이상일 수 있다.
- [0237] 제어부(90)는 전력저장 시스템 전체의 작동(전원(91)의 작동을 포함)을 제어하며, 예를 들어, CPU 등을 포함할 수 있다. 전원(91)은 하나 이상의 이차 전지(미도시)를 포함한다. 스마트 미터(92)는, 예를 들어, 전력을 필요로 하는 가옥(89)에 설치된 네트워크 대응형 전력계일 수 있으며, 전력 공급 측과 통신가능할 수 있다. 이에 따라, 예를 들어, 스마트 미터(92)는 외부와 통신하면서, 스마트 미터(92)는 가옥(89)에서의 수요 및 공급 간의 밸런스를 제어하여 효율적이고 안정적인 에너지 공급을 가능하게 한다.
- [0238] 전력저장 시스템에서, 예를 들어, 외부 전원인 집중형 전력 계통(97)으로부터 스마트 미터(92) 및 파워 허브(93)를 통해 전원(91)에 전력이 저장될 수 있고, 독립 전원인 자가 발전기(95)로부터 파워 허브(93)를 통해 전원(91)에 전력이 저장될 수 있다. 전원(91)에 저장된 전력은 제어부(90)의 지시에 따라 전기 장치(94) 또는 전동 차량(96)에 공급된다. 따라서, 전기 장치(94)가 작동가능하게 되고, 전동 차량(96)이 충전가능하게 된다. 즉, 전력저장 시스템은 전원(91)을 이용하여 가옥(89)에 전력을 저장 및 공급할 수 있는 시스템이다.
- [0239] 전원(91)에 저장된 전력은 임의로 사용가능하다. 따라서, 예를 들어, 전기 사용료가 저렴한 심야에 집중형 전력 계통(97)으로부터 전원(91)에 전력을 저장하는 것이 가능하고, 전기 사용료가 비싼 낮시간 동안에 전원(91)에 저장된 전력을 사용하는 것이 가능하다.
- [0240] 진술한 전력저장 시스템은 각 가구(한 세대)당 설치될 수 있거나, 복수의 가구(복수 세대)에 대해 설치될 수 있음을 주목한다.
- [0241] [3-4. 전동 공구]
- [0242] 도 14는 전동 공구의 블럭 구성을 예시한다. 예를 들어, 전동 공구는 전동 드릴일 수 있고, 플라스틱 재료 등으로 형성된 공구 본체(98) 내에 제어부(99) 및 전원(100)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 공구 본체(98)에는, 가동부인 드릴 부(101)를 작동(회전)가능한 방식으로 부착할 수 있다.
- [0243] 제어부(99)는 전동 공구 전체의 작동(전원(100)의 작동을 포함)을 제어하며, 예를 들어, CPU 등을 포함할 수 있다. 전원(100)은 하나 이상의 이차 전지(미도시)를 포함한다. 제어부(99)는, 드릴부(101)를 작동시키는 도시되지 않은 작동 스위치의 조작에 따라, 전원(100)에서 드릴부(101)로 전력이 공급되는 것이 가능하도록 한다.
- [0244] [실시예]
- [0245] 본 발명의 실시형태에 따른 구체적인 실시예를 상세히 설명하고자 한다.
- [0246] [실시예 1-1 내지 1-8]
- [0247] 도 9 및 도 10에 예시된 라미네이트 필름형 리튬 이온 이차 전지를 하기 수순에 의해 제조하였다.
- [0248] 캐소드(53)를 제조할 경우, 먼저, 캐소드 활물질(LiCoO₂) 91 질량부, 캐소드 도전제(흑연) 6 질량부, 및 캐소드 바인더(폴리비닐리덴 플루오라이드:PVDF) 3 질량부를 혼합하여 캐소드 혼합물을 수득하였다. 이어서, 캐소드 혼합물을 유기 용매(N-메틸-2-피롤리돈:NMP)에 분산시켜 페이스트 캐소드 혼합물 슬러리를 수득하였다. 이어서, 코팅 장치를 이용하여 캐소드 집전체(53A)(12 μm 두께의 스트라이프 형태 알루미늄 호일)의 양면에 캐소드 혼합물 슬러리를 균일하게 도포하고, 도포된 캐소드 혼합물 슬러리를 건조하여 캐소드 활물질 층(53B)을 형성하였다. 마지막으로, 롤 프레스기를 이용하여 캐소드 활물질 층(53B)을 압축 성형하였다. 이 실시예에서, 만충전시에 애노드(54) 상에 리튬 금속이 석출되지 않도록 캐소드 활물질 층(53B)의 두께를 조정하였다.
- [0249] 애노드(54)를 제조할 경우, 먼저, 하기 수순에 의해, 중심부 및 피복부를 포함하는 애노드 활물질을

수득하였다.

- [0250] 중심부를 형성할 경우, 터보펌프를 이용한 진공 증착 장치 내부에서 저항 가열 증착원 및 유도 가열 증착원을 이용하여, 활물질(산화 실리콘)로 형성된 필름을 형성하였다. 이 실시예들에서, 압력은 1×10^{-3} Pa였고, 성막 속도는 100 nm/sec였다. 그 후에, 형성된 필름을 분쇄한 다음, 그의 입경을 선별하여, 산화 실리콘(SiO_x)을 포함하는 중심부를 수득하였다.
- [0251] 피복부를 형성할 경우, 열분해 CVD 법을 이용하여 중심부의 표면에 도전성 재료를 퇴적하였다. 열분해 CVD 법에서, 탄소원 기체로서 메탄 및 아세틸렌을 사용하였고, 보조 기체로서 아르곤 및 수소를 사용하였다. 이 실시예들에서, 메탄 기체와 아세틸렌 기체 간의 배합비, 가열 온도 및 보조 기체의 종류와 같은 조건을 조정하여 피복부의 물성(양이온의 종류)을 제어하였다. 피복부를 형성하는 방법으로서, 다른 이온으로서 C와 함께 CH_2 등이 검출되는 경우에 열분해 CVD 법을 사용하는 한편, 다른 이온으로서 C만 검출되는 경우에 스퍼터링법을 사용하였음을 주목한다.
- [0252] 이어서, 애노드 활물질, 및 애노드 바인더의 전구체를 90:10의 건조 중량비로 혼합한 후, 수득된 혼합물을 NMP로 희석하여 페이스트 애노드 혼합물 슬러리를 수득하였다. 애노드 바인더의 전구체는 NMP 및 N,N-디메틸아세토아미드(DMAC)를 포함하는 폴리아미산이었다. 이어서, 코팅 장치를 이용하여 애노드 집전체(54A)(두께가 15 μm 인 압연 동박)의 양면에 애노드 혼합물 슬러리를 도포하고, 도포된 애노드 혼합물 슬러리를 건조하였다. 마지막으로, 결합 특성을 개선하기 위해, 도포된 필름을 열 프레스(thermally pressed)한 다음, 도포된 필름을 진공 분위기에서 소성(400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안)하였다. 이로써, 애노드 바인더(폴리이미드:PI)를 형성하였고, 따라서, 애노드 활물질 및 애노드 바인더를 포함하는 애노드 활물질 층(54B)을 형성하였다. 애노드 이용율이 65%가 되도록 애노드 활물질 층(54B)의 두께를 조정하였음을 주목한다.
- [0253] TOF-SIMS에 의해 애노드 활물질(피복부) 상에서 양이온 분석을 수행하였다. 이에 따라, 분석 결과(TOF-SIMS 스펙트럼)에서 복수의 피크(복수의 양이온)를 검출하였다. 양이온의 종류, 비 D1/D2 및 비 D1/D3를 표 1에 예시하였다.
- [0254] 전해액을 준비할 경우, 전해질 염(LiPF_6)을 용매(에틸렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트)에 용해시켰다. 이 실시예들에서, 용매의 조성은 중량비로 에틸렌 카보네이트:디에틸 카보네이트=50:50이고, 전해질 염의 함량은 용매에 대해 1 mol/kg 이었다.
- [0255] 이차 전지를 조립할 경우, 먼저, 캐소드 집전체(53A)의 한 단부에 알루미늄으로 형성된 캐소드 리드(51)를 용접하였고, 애노드 집전체(54A)의 한 단부에 니켈로 형성된 애노드 리드(52)를 용접하였다. 이어서, 캐소드(53), 세퍼레이터(55), 애노드(54) 및 세퍼레이터(55)를 이 순서대로 적층하고, 수득된 적층체를 종 방향으로 나선형으로 권취하여 나선 권취형 전극체(50)의 전구체로서 나선형 권취체를 형성하였다. 그 후에, 그의 나선형으로 권취된 단부를 보호 테이프(57)(점착 테이프)로 고정하였다. 세퍼레이터(55)는 주성분으로서 다공성 폴리프로필렌을 포함하는 필름들 사이에 주성분으로서 다공성 폴리에틸렌을 포함하는 필름이 개재된 다중층 필름(20 μm 두께)이었다. 이어서, 외장 부재(60)들 사이에 나선형 권취체를 개재시킨 다음, 외장 부재(60)의 한 변을 제외한 외주연부를 열 용착하여, 나선형 권취체를 외장 부재(60) 내부에 수납하였다. 외장 부재(60)는, 외측으로부터 나일론 필름(30 μm 두께), 알루미늄 호일(40 μm 두께) 및 무연신 폴리프로필렌 필름(30 μm 두께)이 적층된 알루미늄 라미네이트 필름이었다. 이어서, 외장 부재(60)의 개구부로부터 전해액을 주입하였고, 전해액을 세퍼레이터(55)에 함침시켜, 나선 권취형 전극체(50)를 제조하였다. 마지막으로, 외장 부재(60)의 개구부를 진공 분위기에서 열 용착하였다.
- [0256] 이차 전지의 초기 충방전 특성 및 사이클 특성을 조사하였다. 표 1에 예시된 결과를 수득하였다.
- [0257] 초기 충방전 특성을 조사할 경우, 전지 상태를 안정화시키기 위해, 실온 분위기(23 $^{\circ}\text{C}$)에서 이차 전지에 대해 한 사이클의 충방전을 수행하였다. 이어서, 동일한 분위기에서 이차 전지를 다시 충전시켜 충전 용량을 측정한다. 이차 전지를 방전시켜 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과로부터, [초기 효율(%) = (방전 용량/충전 용량) x 100]을 산출하였다. 1번째 사이클에서의 충전시, 0.7 mA/cm^2 의 전류 밀도로 전압이 4.25 V에 도달할 때까지 충전을 수행하였고, 추가로, 4.2 V의 정전압으로 전류 밀도가 0.3 mA/cm^2 에 도달할 때까지 충전을 수행하였다. 1번째 사이클에서의 방전시, 0.7 mA/cm^2 의 정전류 밀도로 전압이 2.5 V에 도달할 때까지 방전을 수행하였다. 2번째 사이클에서의 충방전 조건은 충전시 및 방전시의 전류 밀도를 3 mA/cm^2 로 변경하는 것을 제외하고

는 1번째 사이클에서의 충방전 조건과 유사하였다.

[0258] 사이클 특성을 조사할 경우, 초기 충방전 특성을 조사하는 경우와 유사한 수순에 의해 전지 상태를 안정화시키는 이차 전지를 사용하였다. 상기 이차 전지를 충전 및 방전시켜 2번째 사이클에서의 방전 용량을 측정하였다. 이어서, 사이클의 총수가 100 사이클에 도달할 때까지 이차 전지를 반복적으로 충방전시켜 100번째 사이클에서의 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과로부터, [용량 유지율(%) = (100번째 사이클에서의 방전 용량/2번째 사이클에서의 방전 용량) x 100]을 산출하였다. 충방전 조건은 초기 충방전 특성의 충방전 조건(2번째 사이클 및 그 이후)과 유사하였다.

[0259] SEM을 이용하여 애노드 활물질(피복부)의 표면을 관찰하였다. 이에 따라, 도 2 및 도 3에 예시된 SEM 사진을 취득하였다. 도 2는 피복부의 양이온 분석에 의해 특정 이온이 검출된 경우(실시예 1-1)의 SEM 사진이고, 도 3은 피복부의 양이온 분석에 의해 특정 이온이 검출되지 않은 경우(실시예 1-6)의 SEM 사진이다.

표 1

실시예	중심부		피복부		비 D1/D2	비 D1/D3	초기 효율 (%)	용량 유지율 (%)
	종류	w	종류	양이온				
				다른 이온				
1-1	SiO _w	1.2	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃	100	>1	70.5	86.0
1-2								
1-3								
1-4								
1-5								
1-6								
1-7								
1-8								

[0260] 초기 효율 및 용량 유지율은 피복부의 유무 및 그의 물성(양이온의 종류)에 따라 크게 변동하였다. 더 구체적으로, 피복부가 중심부 상에 제공된 경우, 피복부가 형성되지 않은 경우에 비해, 초기 효율이 대폭 증가하였고 용량 유지율이 증가하였다. 또한, 피복부가 중심부 상에 제공된 경우에, 피복부의 양이온 분석에 의해 특정 이온이 검출된 경우, 특정 이온이 검출되지 않은 경우에 비해, 초기 효율이 더 증가하였고 용량 유지율이 대폭 증가하였다.

[0262] 피복부의 양이온 분석에 의해 특정 이온이 검출된 경우에, 도 2에 예시된 바와 같이, 피복부의 표면상에 특정 이온에 기인한 요철 구조가 형성되었다. 한편, 특정 이온이 검출되지 않은 경우에는, 도 3에 예시된 바와 같이, 특정 이온에 기인한 요철 구조가 형성되지 않았으며, 피복부의 표면이 실질적으로 평탄하였다.

[0263] [실시예 2-1 내지 2-11]

[0264] 비 D1/D2 및 비 D1/D3를 표 2에 예시된 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1-1과 유사한 수순에 의해 이차 전지를 제조하여 각종 특성들을 조사하였다. 이 실시예들에서, 열분해 CVD 법에 의해 피복부를 형성하는 단계에서, 메탄 기체 및 아세틸렌 기체 간의 배합비, 가열 온도, 및 보조 기체의 종류와 같은 조건을 변경함으로써 비 D1/D2 및 비 D1/D3를 조정하였다.

표 2

실시예	중심부		피복부		비 D1/D2	비 D1/D3	초기 효율 (%)	용량 유지율 (%)
	종류	w	종류	양이온				
2-1	SiO _w	1.2	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	0.75	>1	69.6	78.0
2-2					1		69.9	79.0
2-3					1.25		70.0	80.0
2-4					5		70.1	81.0
2-5					10		70.2	83.0
2-6					50		70.3	84.0
1-1					100		70.5	86.0
2-7					300		70.7	87.0
2-8					500		70.9	87.0
2-9					0.75		<1	67.5
2-10					1	67.8		72.0
2-11	1.25	67.9	73.0					

[0265]

[0266]

피복부의 양이온 분석에 의해 특정 이온이 검출되는 경우에, 비 D1/D2가 1.25 이상일 경우, 비 D1/D2가 1.25 미만인 경우와는 다르게, 70% 이상의 높은 초기 효율 및 80% 이상의 높은 용량 유지율이 획득되었다. 비 D1/D2가 50 이상일 경우, 초기 효율 및 용량 유지율이 더 증가하여, 둘 모두 실질적으로 최대가 되었다. 또한, 비 D1/D3가 1보다 클 경우, 비 D1/D3가 1 미만인 경우에 비해 초기 효율 및 용량 유지율이 더 증가하였다.

[0267]

[실시예 3-1 내지 3-9]

[0268]

피복부의 평균 두께 및 평균 피복율을 도 3에 예시된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1-1과 유사한 수순에 의해 이차 전지를 제조하여, 각종 특성들을 조사하였다. 이 실시예들에서, 피복부를 형성하는 단계에서 퇴적 속도 및 퇴적 시간과 같은 조건을 변경함으로써 평균 두께를 조정하였고, 투입 전력 및 퇴적 시간과 같은 조건을 변경함으로써 평균 피복율을 조정하였다.

표 3

실시예	중심부		피복부			초기 효율 (%)	용량 유지율 (%)	
	종류	W	종류	양이온	평균 두께 (nm)			평균 피복율 (%)
3-1	SiO _w	1.2	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	20	80	70.0	80.0
3-2					50		70.3	82.0
1-1					100		70.5	86.0
3-3					200		70.5	86.0
3-4					500		70.5	86.0
3-5					1000		70.5	85.0
3-6					100	20	69.1	81.0
3-7						30	69.4	82.0
3-8						50	70.0	84.0
3-9						100	70.7	87.0

[0269]

[0270]

피복부의 평균 두께에 의존하지 않고 높은 초기 효율 및 높은 용량 유지율을 획득하였다. 하지만, 평균 두께가 500 nm보다 클 경우, 피복부의 형성량이 과도하게 많으므로, 전지 용량이 저하되었다. 따라서, 평균 두께가 500 nm 이하일 경우, 높은 초기 효율 및 높은 용량 유지율을 획득하였으며, 높은 전지 용량도 또한 획득하였다. 또한, 피복부의 평균 피복율이 30% 이상일 경우, 높은 초기 효율 및 높은 용량 유지율을 획득하였다.

[0271]

[실시예 4-1 내지 4-9]

[0272]

피복부의 비 IG/ID를 표 4에 예시된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1-1과 유사한 수순에 의해 이차 전지를 제조하여, 다양한 특성들을 조사하였다. 이 실시예들에서, 피복부를 형성하는 단계에서, 압력, 열분해 온도 및 탄소원 기체의 종류와 같은 조건을 변경함으로써 비 IG/ID를 조정하였다.

표 4

실시예	중심부		피복부			초기 효율 (%)	용량 유지율 (%)
	종류	w	종류	양이온	비 IG/ID		
4-1	SiO _w	1.2	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	0.2	68.4	79.0
4-2					0.3	70.0	81.0
4-3					0.5	70.1	82.0
4-4					1	70.3	83.0
4-5					1.5	70.4	84.0
1-1					1.8	70.5	86.0
4-6					2	70.5	86.0
4-7					2.5	70.5	85.5
4-8					3	70.3	82.0
4-9					3.5	69.6	79.5

[0273]

[0274] 비 IG/ID가 0.3 이상 내지 3 이하일 경우, 비 IG/ID가 상기 범위를 벗어나는 경우에 비해, 70% 이상의 높은 초기 효율 및 80% 이상의 높은 용량 유지율을 획득하였다.

[0275] [실시예 5-1 내지 5-5]

[0276] 중심부의 조성(SiO_w)을 표 5에 예시된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 유사한 수순에 의해 이차 전지를 제조하여, 각종 특성들을 조사하였다. 이 실시예들에서, 원재료인 실리콘의 용융 및 응고시 산소 도입량을 변경함으로써 조성(원자비 w)을 조정하였다.

표 5

실시예	중심부		피복부		초기 효율 (%)	용량 유지율 (%)
	종류	w	종류	양이온		
5-1	SiO _w	0.1	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	82.0	70.0
5-2		0.3			79.0	75.0
5-3		0.8			74.0	80.0
1-1		1.2			70.5	86.0
5-4		1.6			68.0	86.0
5-5		1.9			66.0	83.0

[0277]

[0278] 원자비(w)가 0.3 이상인 경우, 원자비(w)가 0.3 미만인 경우에 비해, 높은 초기 효율을 유지하면서 높은 용량 유지율을 획득하였다. 또한, 원자비(w)가 1.9 미만인 경우, 원자비(w)가 1.9 이상인 경우에 비해, 높은 용량 유지율을 유지하면서 높은 초기 효율을 획득하였다.

[0279] [실시예 6-1 내지 6-9]

[0280] 중심부 표면상의 원자비(Si/O)를 표 6에 예시된 바와 같이 변경하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 유사한 수순에 의해 이차 전지를 제조하여, 각종 특성들을 조사하였다. 이 실시예들에서, 수소 기체를 공급하면서 중심부를 가열함으로써 중심부의 표면을 환원시키는 단계에서 수소 기체의 공급량 및 가열 온도와 같은 조건을 변경함으로써 원자비를 조정하였다. 표 6에 예시된 용어 "추이"는 중심부의 표면에서 그의 내부로의 방향으로의 원자비의 추이를 지칭함을 주목한다.

표 6

실시예	중심부			피복부		초기 효율 (%)	용량 유지율 (%)	
	종류	w	Si/O (원자 %)	추이	종류			양이온
6-1	SiO _w	1.2	20	증가	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	67.3	77.0
6-2			25				67.5	79.0
6-3			30				68.2	81.0
6-4			30	일정			69.7	87.5
6-5			50	감소			70.1	87.0
1-1			50	일정			70.5	86.0
6-6			70	감소			70.7	81.0
6-7			75				70.9	77.0
6-8			80				71.0	71.2
6-9	85	71.1	71.0					

[0281]

[0282]

원자비가 75 원자% 이하인 경우, 용량 유지율이 대폭 증가하였다. 또한, 원자비가 30 원자% 이상 내지 70 원자% 이하일 경우에, 80% 이상의 높은 용량 유지율을 획득하였다. 이 실시예들에서, 원자비의 추이가 감소 상태 또는 일정 상태인 경우, 원자비의 추이가 증가 상태인 경우에 비해 초기 효율 및 용량 유지율이 더 증가하였다.

[0283]

[실시예 7-1 내지 7-6]

[0284]

중심부의 중간 직경(D50)을 표 7에 예시된 바와 같이 변경하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 유사한 수순에 의해 이차 전지를 제조하여, 각종 특성들을 조사하였다. 이 실시예들에서, 형성된 필름의 분쇄 조건 등을 변경함으로써 중간 직경을 조정하였다.

표 7

실시예	중심부			피복부		초기 효율 (%)	용량 유지율 (%)
	종류	w	D50 (μm)	종류	양이온		
7-1	SiO _w	1.2	0.06	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	66.0	79.0
7-2			0.1			69.2	80.5
7-3			1			70.3	82.0
1-1			5			70.5	86.0
7-4			10			70.7	83.0
7-5			20			70.5	80.0
7-6			30			69.5	73.0

[0285]

[0286]

중간 직경(D50)이 0.1 μm 이상 내지 20 μm 이하인 경우, 초기 효율 및 용량 유지율이 더 증가하였으며, 특히, 80% 이상의 높은 용량 유지율을 획득하였다.

[0287]

[실시예 8-1 내지 8-12]

[0288]

중심부의 결정립의 평균 면적 점유율 및 평균 입경을 표 8에 예시된 바와 같이 변경하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 유사한 수순에 의해 이차 전지를 제조하여, 각종 특성들을 조사하였다. 이 실시예들에서, 아르곤 기체 분위기에서 산화 실리콘을 가열하면서 산화 실리콘을 퇴적하는 단계에서 그의 가열시의 온도 및 시간과 같은 조건을 변경함으로써 평균 면적 점유율 및 평균 입경을 조정하였다.

표 8

실시에	중심부				피복부		초기 효율 (%)	용량 유지율 (%)
	종류	W	평균 면적 점유율 (%)	평균 입경 (nm)	종류	양이온		
1-1	SiO _w	1.2	—	—	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	70.5	86.0
8-1			1	3			70.5	85.8
8-2			10	17.5			70.6	85.3
8-3			20	22			70.7	84.3
8-4			25	25			70.8	83.2
8-5			30	27.5			71.0	83.1
8-6			35	30			72.0	82.0
8-7			35	35			73.0	81.0
8-8			35	41.5			73.5	80.0
8-9			35	50			74.0	79.6
8-10			35	55			74.5	75.4
8-11			40	60			75.0	73.3
8-12	40	70	75.5	73.0				

[0289]

[0290] 평균 면적 점유율이 35% 이하이고 평균 입경이 30 nm 이하인 경우, 초기 효율 및 용량 유지율이 더 증가하였다.

[0291] [실시에 9-1 내지 9-9]

[0292] 표 9에 예시된 바와 같이 금속 원소를 중심부에 함유시키는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 유사한 수순에 의해 이차 전지를 제조하여, 각종 특성들을 조사하였다. 이 실시예들에서, 중심부를 형성하는 단계에서 산화 실리콘 분말 및 금속 분말을 이용하여 공증착을 수행하였다.

표 9

실시에	중심부				피복부		초기 효율 (%)	용량 유지율 (%)
	종류	w	금속 원소		종류	양이온		
			종류	함량 (중량 %)				
9-1	SiO _w	1.2	Fe+Al	0.4+0.3	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	70.9	86.0
9-2			Fe+Al+Ca	0.4+0.2+0.1			71.0	86.2
9-3			Fe+Al+Mn	0.4+0.2+0.1			70.9	86.1
9-4			Fe+Al+Ca	0.2+0.07+0.02			71.1	86.3
9-5			Fe+Al+Ca	0.23+0.08+0.02			70.9	86.3
9-6			Fe+Mn	0.4+0.3			71.0	86.3
9-7			Fe+Cr	0.4+0.3			71.1	86.2
9-8			Fe+Mg	0.4+0.3			71.1	86.1
9-9			Fe+Ni	0.4+0.3			71.1	86.1

[0293]

[0294] 중심부가 금속 원소를 포함하는 경우, 초기 효율 및 용량 유지율 중 하나 또는 둘 모두가 더 증가하였다.

[0295] [실시에 10-1 및 10-2]

[0296] 표 10에 예시된 바와 같이 애노드 활물질질을 리튬으로 예비-도핑하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 유사한 수순에 의해 이차 전지를 제조하여, 각종 특성들을 조사하였다. 이 실시예들에서, 애노드 활물질 등과 리튬 금속 분말을 혼합한 다음, 수득된 혼합물을 불활성 기체(Ar) 분위기에서 가열(가열 온도: 500 ℃)하였다(분말 혼합법). 또한, 애노드(54)를 제조한 후, 증착법을 이용하여 애노드(54) 상에 리튬 금속을 퇴적하였다(증착법).

표 10

실시예	중심부		외복부		예비-도핑법	초기 효율 (%)	용량 유지율 (%)
	종류	w	종류	양이온			
10-1	SiO _w	1.2	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	분말 혼합법	83.0	86.4
10-2					증착법	84.0	86.8

[0297]

[0298]

중심부가 예비-도핑되는 경우, 초기 효율 및 용량 유지율이 더 증가하였다.

[0299]

[실시예 11-1 내지 11-9]

[0300]

표 11에 예시된 바와 같이 애노드 바인더의 종류를 변경하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 유사한 수순에 의해 이차 전지를 제조하여, 각종 특성들을 조사하였다. 이 실시예들에서, 애노드 바인더로서, 폴리아미드이미드 (PAI), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리아미드(PA), 폴리아크릴산(PAA), 리튬 폴리아크릴레이트(PAALi), 폴리이미드 카바이드(PI 카바이드), 폴리에틸렌(PE), 폴리말레인산(PMA) 및 아라미드(AR)를 사용하였다. PAA 또는 PAALi를 사용할 경우, 수순에 PAA 또는 PAALi를 용해시켜 수득한 17 체적%의 수용액(1.5 중량%의 폴리에틸렌 입자 포함)을 이용하여 애노드 혼합물 슬러리를 준비하였고, 수득된 애노드 혼합물 슬러리를 열 프레스하여, 소성하지 않고 애노드 활물질 층(54B)을 형성하였음을 주목한다.

표 11

실시예	애노드 활물질				애노드 바인더	초기 효율 (%)	용량 유지율 (%)
	중심부		외복부				
	종류	w	종류	양이온			
11-1	SiO _w	1.2	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	PAI	70.5	86.0
11-2					PVDF	71.0	85.0
11-3					PA	70.5	86.0
11-4					PAA	71.1	86.0
11-5					PAALi	71.0	85.0
11-6					PI 카바이드	71.0	86.0
11-7					PE	70.8	86.0
11-8					PMA	70.8	85.0
11-9					AR	70.9	86.0

[0301]

[0302]

애노드 바인더의 종류를 변경한 경우, 높은 초기 효율 및 높은 용량 유지율을 수득하였다.

[0303]

[실시예 12-1 내지 12-3]

[0304]

표 12에 예시된 바와 같이 애노드 집전체(54A)에 탄소 및 황을 함유시킨 것을 제외하고는 실시예 1-1과 유사한 수순에 의해 이차 전지를 제조하여, 각종 특성들을 조사하였다. 이 실시예들에서, 애노드 집전체(54A)로서, 탄소 및 황으로 도핑된 압연 동박을 사용하였다.

표 12

실시예	애노드 집전체 C 및 S 함량 (ppm)	애노드 활물질				초기 효율 (%)	용량 유지율 (%)
		중심부		외복부			
		종류	w	종류	양이온		
12-1	50	SiO _w	1.2	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	70.5	86.3
12-2	100					70.5	86.4
12-3	200					70.5	86.3

[0305]

- [0306] 애노드 집전체(54A)에 탄소 및 황이 포함되는 경우, 초기 효율 및 용량 유지율이 더 증가하였다. 이 실시예들에서, 탄소 함량 및 황 함량의 합이 100 ppm 이하인 경우, 용량 유지율이 더 증가하였다.
- [0307] 표 1 내지 표 12의 결과로부터, 구성 원소로서 실리콘을 포함하는 중심부상에 제공된 피복부에 있어서, TOF-SIMS를 이용한 피복부의 양이온 분석에 의해 특정 이온을 검출한 경우, 우수한 초기 충방전 특성을 획득하였고, 우수한 사이클 특성을 획득하였다.
- [0308] 본 발명은 실시형태 및 실시예를 참조로 설명하였다. 하지만, 본 발명은 실시형태 및 실시예에 설명된 예로 제한되지 않으며, 각종 변형들이 이루어질 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 이차 전지는, 애노드의 용량이 리튬 이온의 흡장 및 방출에 의한 용량 및 리튬 금속의 석출 및 용해와 관련된 용량을 포함하고, 전지 용량을 상기 용량들의 합으로 나타내는 이차 전지에 유사하게 적용될 수 있다. 이 경우, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 애노드 재료를 사용하고, 애노드 재료의 충전가능한 용량은 캐소드의 방전 용량보다 더 작은 값으로 설정된다.
- [0309] 또한, 예를 들어, 본 발명의 이차 전지는, 코인형 전지 또는 버튼형 전지와 같은 다른 전지 구조를 갖는 전지, 및 전지 소자가 적층 구조와 같은 다른 구조를 갖는 전지에 유사하게 적용될 수 있다.
- [0310] 또한, 예를 들어, 전극 반응물질은 나트륨(Na) 및 칼륨(K)과 같은 다른 1족 원소, 마그네슘(Mg) 및 칼슘(Ca)과 같은 2족 원소, 또는 알루미늄(Al)과 같은 다른 경금속일 수 있다. 본 발명의 효과는 전극 반응물질 종류에 의존하지 않고 획득될 수 있으며, 따라서, 전극 반응물질 종류가 변경되는 경우에도, 유사한 효과를 획득할 수 있다.
- [0311] 또한, 실시형태 및 실시예에서, 피복부의 물성(비 D1/D2 및 비 D1/D3)과 관련하여, 실시예의 결과로부터 도출된 적절한 범위를 설명하였다. 하지만, 상기 설명은, 비 D1/D2 및 비 D1/D3가 상기 범위를 벗어날 가능성을 완전히 부정하지는 않는다. 즉, 상기의 적절한 범위는 본 발명의 효과를 획득하기 위한 특히 바람직한 범위이다. 따라서, 본 발명의 효과가 획득되지만 하면, 비 D1/D2 및 비 D1/D3는 상기 범위를 다소 벗어날 수 있다. 청구항에 명시된 다른 수치 범위(예를 들어, 원자비 범위)에 대해서도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0312] 본 출원의 상세한 예시적 실시형태로부터 적어도 후속하는 구성을 달성하는 것이 가능하다.
- [0313] (1) 이차 전지로서,
- [0314] 캐소드;
- [0315] 활물질을 포함하는 애노드; 및
- [0316] 전해액
- [0317] 을 포함하며,
- [0318] 상기 활물질은 중심부, 및 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고,
- [0319] 상기 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고,
- [0320] 상기 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고,
- [0321] 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 상기 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출되는, 이차 전지.
- [0322] (2) (1)에 있어서,
- [0323] C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 C의 검출 강도(D2) 간의 비 D1/D2가 약 1.25 이상이거나, 약 50 이상인, 이차 전지.
- [0324] (3) (1) 또는 (2)에 있어서,
- [0325] C_2H_3 , C_2H_5 및 C_3H_5 로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D1)과 CH_z (z 는 $0 \leq z \leq 3$ 을 만족함)로 나타내는 양이온들의 검출 강도의 합(D3) 간의 비 D1/D3가 약 1 보다 큰, 이차 전지.
- [0326] (4) (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서,
- [0327] 상기 피복부의 평균 두께가 약 500 nm 이하이고,

- [0328] 상기 중심부에 대한 상기 피복부의 평균 피복율이 약 30% 이상이고,
- [0329] 라만 스펙트럼법에 의해 측정된 상기 피복부의 G 밴드의 강도(IG)와 D 밴드의 강도(ID) 간의 비(IG/ID)가 약 0.3 이상 내지 약 3 이하인, 이차 전지.
- [0330] (5) (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서,
- [0331] 상기 피복부의 표면은 상기 C_xH_y ($2 \leq x \leq 6$, $3 \leq y \leq 9$)로 나타내는 하나 이상의 양이온에 기인한 요철 구조를 갖는, 이차 전지.
- [0332] (6) (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서,
- [0333] 상기 중심부는 구성 원소로서 산소(O)를 포함하는, 이차 전지.
- [0334] (7) (6)에 있어서,
- [0335] 상기 중심부는 SiO_w (w 는 $0.3 \leq w < 1.9$ 를 만족함)로 나타내는 산화 실리콘을 포함하고,
- [0336] 상기 중심부의 표면상에서 산소에 대한 실리콘의 원자비(Si/O)는 약 75 원자% 이하이거나, 약 30 원자% 이상 내지 약 70 원자% 이하인, 이차 전지.
- [0337] (8) (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서,
- [0338] 상기 중심부의 중간 직경(D50)은 약 0.1 μm 이상 내지 약 20 μm 이하인, 이차 전지.
- [0339] (9) (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 있어서,
- [0340] 상기 중심부는 구성 원소로서 철(Fe), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 망간(Mn), 크롬(Cr), 마그네슘(Mg) 및 니켈(Ni) 중 하나 이상을 포함하는, 이차 전지.
- [0341] (10) (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 있어서,
- [0342] 상기 중심부에서 결정 영역(결정립)이 비결정 영역에 점재되고,
- [0343] 실리콘의 (111) 면 및 (220) 면에 기인한 결정립의 평균 면적 점유율이 약 35% 이하이고,
- [0344] 상기 결정립의 평균 입경이 약 30 nm 이하인, 이차 전지.
- [0345] (11) (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 있어서,
- [0346] 비충전 상태의 상기 중심부에서 실리콘의 일부 또는 전부가 리튬(Li)과 합금화되고,
- [0347] 상기 중심부가 리튬 실리케이트를 포함하는, 이차 전지.
- [0348] (12) (1) 내지 (11) 중 어느 하나에 있어서,
- [0349] 상기 애노드는 집전체 상에 활물질 층을 포함하고,
- [0350] 상기 활물질 층은 상기 활물질을 포함하고,
- [0351] 상기 집전체는 구성 원소로서 구리(Cu), 탄소(C) 및 황(S)을 포함하고,
- [0352] 상기 집전체에서 탄소 및 황의 함량의 합은 약 100 ppm 이하인 이차 전지.
- [0353] (13) (1) 내지 (12) 중 어느 하나에 있어서, 상기 이차 전지는 리튬 이온 이차 전지인, 이차 전지.
- [0354] (14) 전극으로서,
- [0355] 활물질을 포함하며,
- [0356] 상기 활물질은 중심부, 및 상기 중심부의 표면상에 제공된 피복부를 포함하고,
- [0357] 상기 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고,
- [0358] 상기 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고,
- [0359] 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 상기 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y$

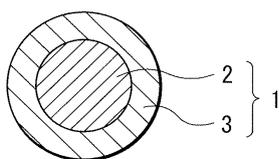
≤9를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출되는, 전극.

- [0360] (15) 활물질로서,
- [0361] 중심부; 및
- [0362] 상기 중심부의 표면에 제공된 피복부
- [0363] 를 포함하며,
- [0364] 상기 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고,
- [0365] 상기 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고,
- [0366] 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 상기 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출되는, 활물질.
- [0367] (16) 전지팩으로서,
- [0368] 이차 전지;
- [0369] 상기 이차 전지의 작동을 제어하도록 구성된 제어부; 및
- [0370] 상기 제어부의 지시에 따라 상기 이차 전지의 작동을 전환하도록 구성된 스위치부
- [0371] 를 포함하며,
- [0372] 상기 이차 전지는 캐소드, 활물질을 포함하는 애노드, 및 전해액을 포함하고,
- [0373] 상기 활물질은 중심부, 및 상기 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고,
- [0374] 상기 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고,
- [0375] 상기 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고,
- [0376] 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 상기 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출되는, 전지팩.
- [0377] (17) 전동 차량으로서,
- [0378] 이차 전지;
- [0379] 상기 이차 전지로부터 공급된 전력을 구동력으로 변환하도록 구성된 변환부;
- [0380] 상기 구동력에 따라 작동하도록 구성된 구동부; 및
- [0381] 상기 이차 전지의 작동을 제어하도록 구성된 제어부
- [0382] 를 포함하며,
- [0383] 상기 이차 전지는 캐소드, 활물질을 포함하는 애노드, 및 전해액을 포함하고,
- [0384] 상기 활물질은 중심부, 및 상기 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고,
- [0385] 상기 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고,
- [0386] 상기 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고,
- [0387] 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 상기 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출되는, 전동 차량.
- [0388] (18) 전력저장 시스템으로서
- [0389] 이차 전지;
- [0390] 상기 이차 전지로부터 전력을 공급받도록 구성된 하나 이상의 전기 장치; 및
- [0391] 상기 이차 전지로부터의 전력을 상기 하나 이상의 전기 장치로 공급하는 것을 제어하도록 구성된 제어부

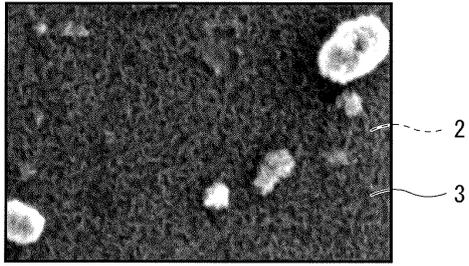
- [0392] 를 포함하며,
- [0393] 상기 이차 전지는 캐소드, 활물질을 포함하는 애노드, 및 전해액을 포함하고,
- [0394] 상기 활물질은 중심부, 및 상기 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고,
- [0395] 상기 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고,
- [0396] 상기 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고,
- [0397] 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 상기 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출되는, 전력저장 시스템.
- [0398] (19) 전동 공구로서,
- [0399] 이차 전지; 및
- [0400] 상기 이차 전지로부터 전력을 공급받도록 구성된 가동부
- [0401] 를 포함하며,
- [0402] 상기 이차 전지는 캐소드, 활물질을 포함하는 애노드, 및 전해액을 포함하고,
- [0403] 상기 활물질은 중심부, 및 상기 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고,
- [0404] 상기 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고,
- [0405] 상기 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고,
- [0406] 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 상기 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출되는, 전동 공구.
- [0407] (20) 전자 기기로서,
- [0408] 전력 공급원으로서 이차 전지를 포함하며,
- [0409] 상기 이차 전지는 캐소드, 활물질을 포함하는 애노드, 및 전해액을 포함하고,
- [0410] 상기 활물질은 중심부, 및 상기 중심부의 표면에 제공된 피복부를 포함하고,
- [0411] 상기 중심부는 구성 원소로서 실리콘(Si)을 포함하고,
- [0412] 상기 피복부는 구성 원소로서 탄소(C) 및 수소(H)를 포함하고,
- [0413] 비행시간형 이차 이온 질량 분석법을 이용한 상기 피복부의 양이온 분석에 의해, C_xH_y (x 및 y 는 $2 \leq x \leq 6$ 및 $3 \leq y \leq 9$ 를 만족함)로 나타내는 하나 이상의 양이온이 검출되는, 전자 기기.
- [0414] 첨부 청구항 및 그의 균등물의 범위 이내이지만 하면, 설계 요건 및 다른 인자에 따라 다양한 변형, 조합, 하부-조합 및 대체가 발생할 수 있음이 당업자에 의해 이해되어야 한다.

도면

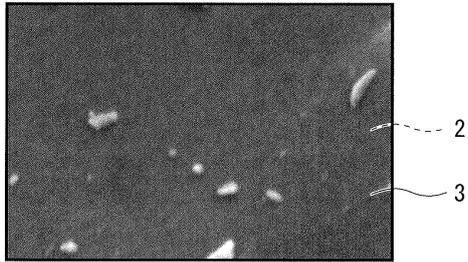
도면1



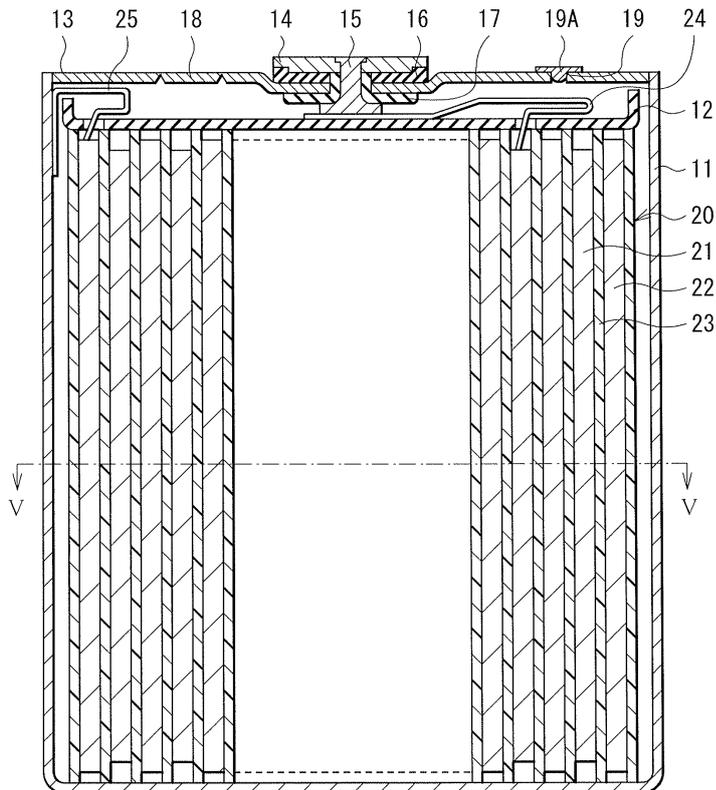
도면2



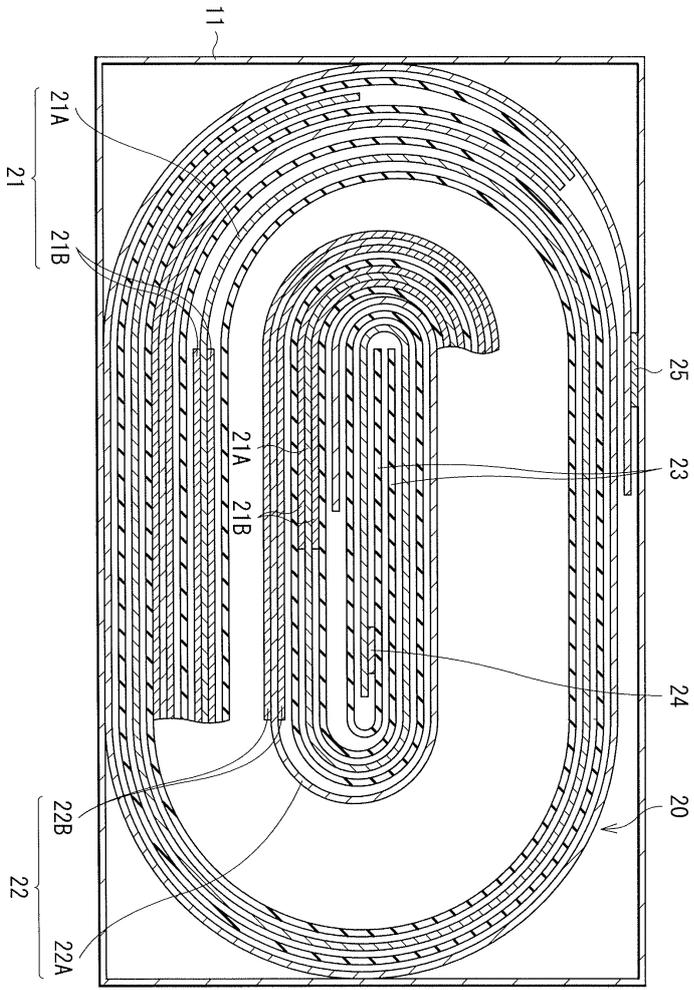
도면3



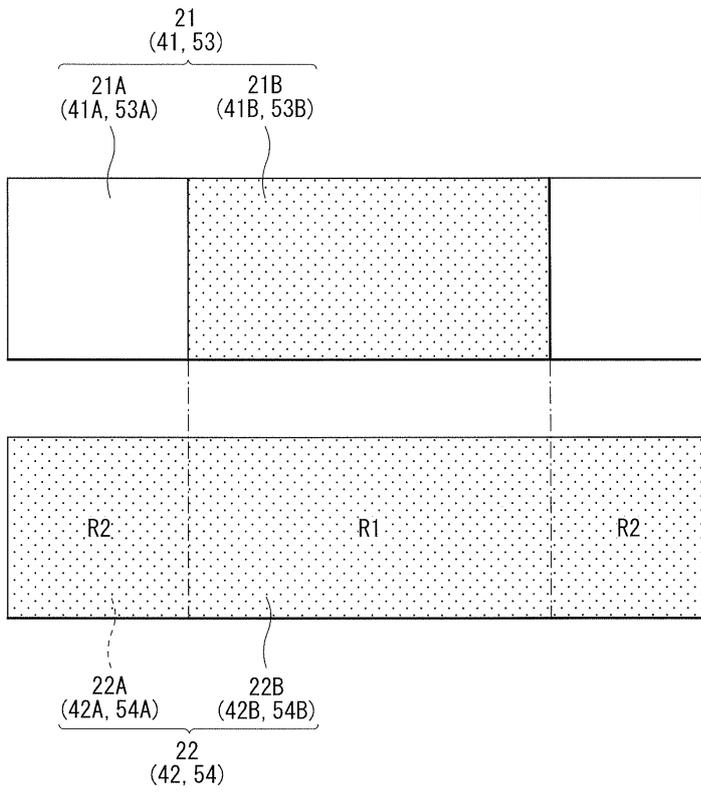
도면4



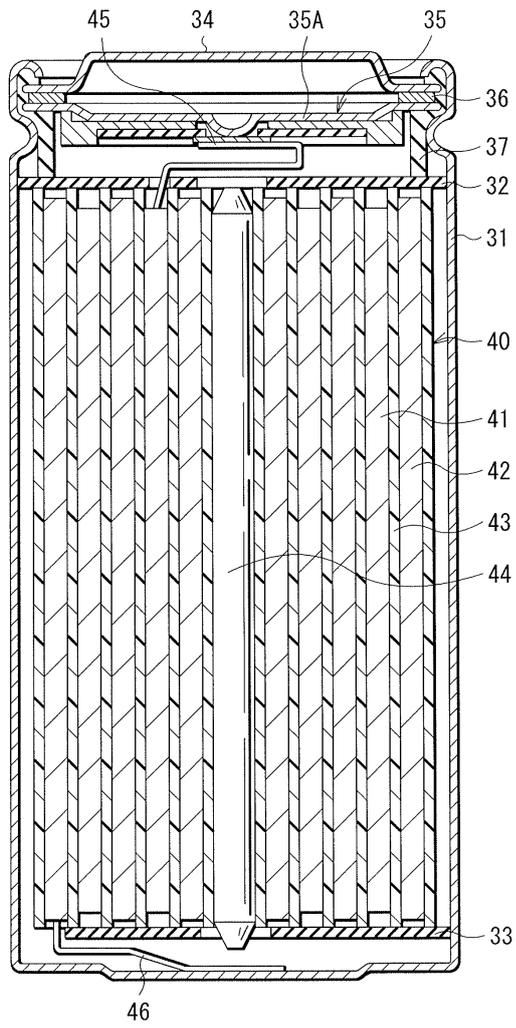
도면5



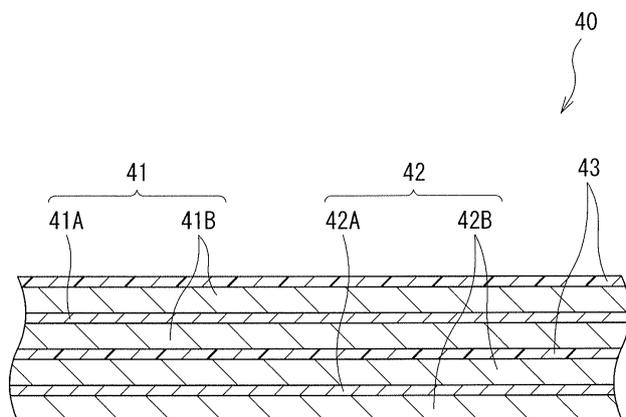
도면6



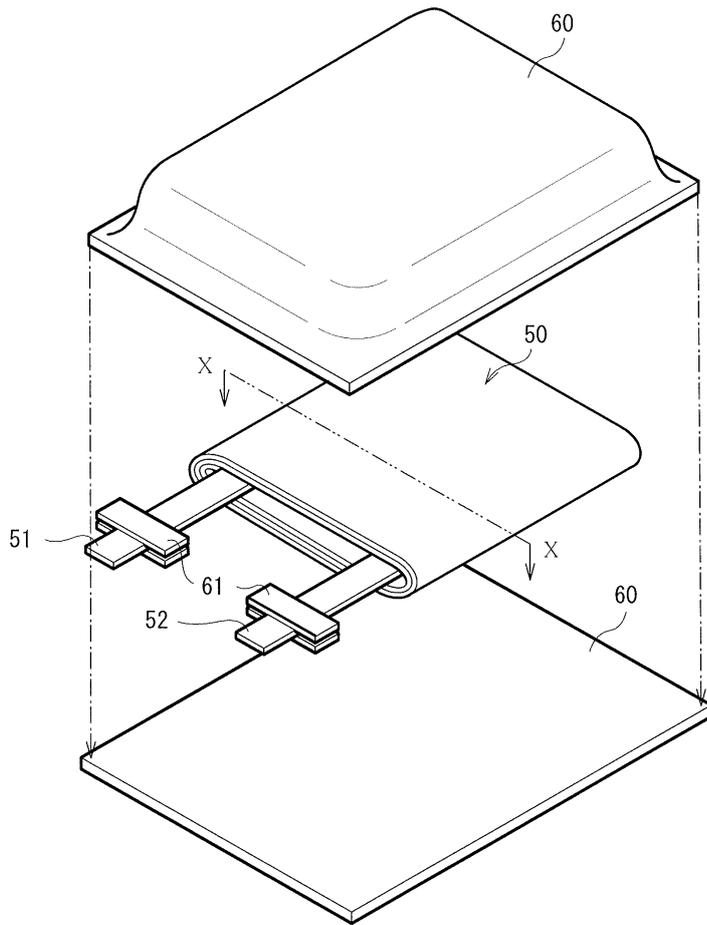
도면7



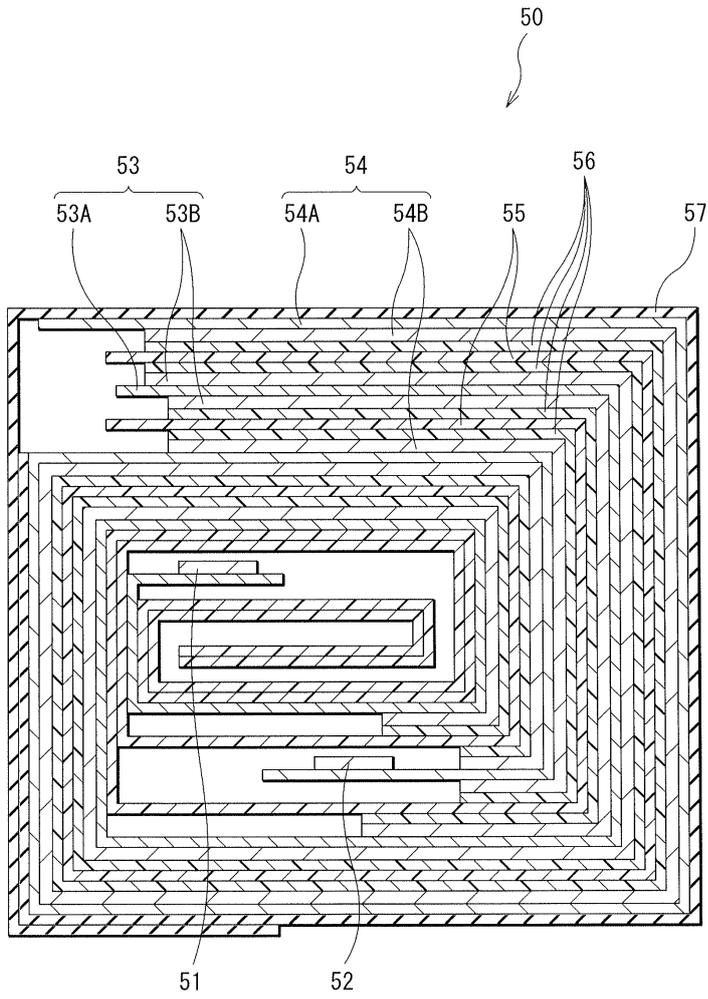
도면8



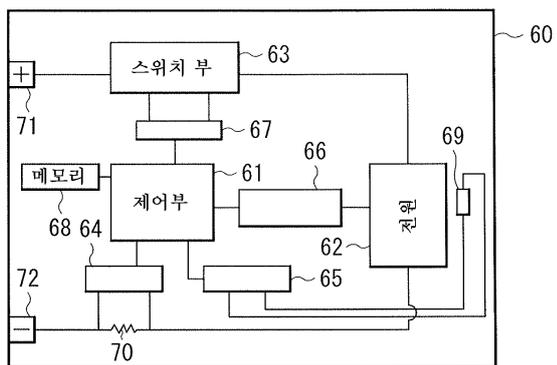
도면9



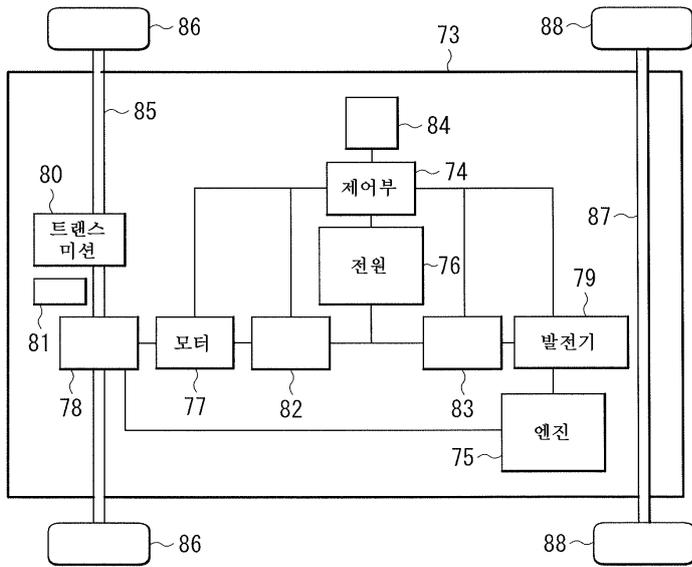
도면10



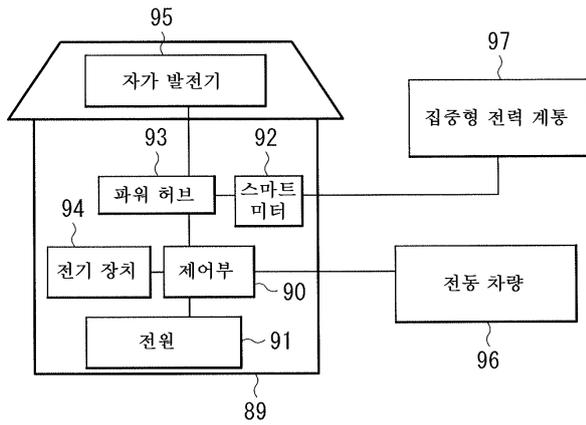
도면11



도면12



도면13



도면14

