



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월09일
(11) 등록번호 10-1471193
(24) 등록일자 2014년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/60 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2005-0106862
(22) 출원일자 2005년11월09일
심사청구일자 2010년11월04일
(65) 공개번호 10-2006-0052546
(43) 공개일자 2006년05월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00327006 2004년11월10일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020040026207 A*
KR100146568 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
소니 주식회사
일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1
(72) 발명자
나카이, 히데끼
일본 도쿄도 시나가와구 기타시나가와 6초메 7반
35고 소니가부시키 가이샤 내
기따, 아끼노리
일본 도쿄도 시나가와구 기타시나가와 6초메 7반
35고 소니가부시키 가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 장수길, 구영창

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 박진

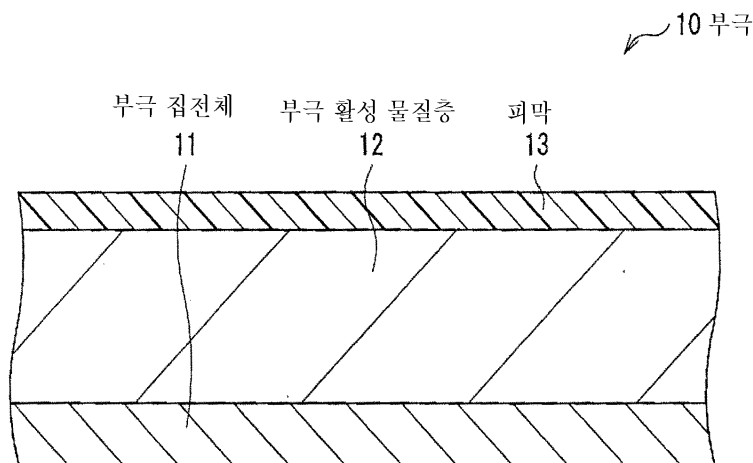
(54) 발명의 명칭 부극 및 전지

(57) 요약

본 발명은 사이클 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있는 부극 및 전지를 제공한다.

또한, 본 발명은 부극 활성 물질층 (12)의 표면에 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체로 이루어지는 군 중 1종 이상을 포함하는 피막 (13)이 설치되어 있다. 부극 활성 물질층 (12)는 부극 활성 물질로서, Si 또는 Sn을 구성 원소로서 포함하는 물질을 함유하고 있다. 피막 (13)에 의해 부극 활성 물질층 (12)의 산화가 억제됨과 동시에, 전해액의 분해 반응이 억제된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

가와시마, 아즈미찌

일본 도쿄도 시나가와구 기타시나가와 6쵸메 7반
35고 소니가부시끼 가이샤 내

구보따, 다다히코

일본 도쿄도 시나가와구 기타시나가와 6쵸메 7반
35고 소니가부시끼 가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

구성 원소로서 규소(Si)의 단체 및 CoSnC 함유 재료 중 하나 이상을 포함하는 부극 활성 물질층과
폴리엔 구조를 갖는 올리고머 및 그의 유도체로 이루어지는 군 중 1종 이상을 포함하는 피막을 갖고,
상기 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 및 그의 유도체는 폴리염화비닐, 폴리비닐알코올, 1,3,5,7-시클로옥타테트라엔, 및 폴리[비스(벤질티오)아세틸렌] 중 하나 이상이 열 처리에 의해 반응하여 이루어지며, 비행 시간형 이차이온 질량 분석 장치(TOF-SIMS; Time Of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry)에 의한 양이온 분석에 있어서 적어도 $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$, $C_4H_7^+$, $C_4H_9^+$, $C_5H_9^+$, $C_5H_{11}^+$, $C_6H_5^+$, $C_6H_{11}^+$, $C_7H_7^+$, $C_7H_{11}^+$, $C_8H_9^+$, $C_8H_{13}^+$ 가 검출되는 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

정극 및 부극과 함께 전해질을 구비하며,

상기 부극은 구성 원소로서 규소(Si)의 단체 및 CoSnC 함유 재료 중 하나 이상을 포함하는 부극 활성 물질층과
폴리엔 구조를 갖는 올리고머 및 그의 유도체로 이루어지는 군 중 1종 이상을 포함하는 피막을 갖고,

상기 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 및 그의 유도체는 폴리염화비닐, 폴리비닐알코올, 1,3,5,7-시클로옥타테트라엔, 및 폴리[비스(벤질티오)아세틸렌] 중 하나 이상이 열 처리에 의해 반응하여 이루어지며, 비행 시간형 이차이온 질량 분석 장치에 의한 양이온 분석에 있어서 적어도 $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$, $C_4H_7^+$, $C_4H_9^+$, $C_5H_9^+$, $C_5H_{11}^+$, $C_6H_5^+$, $C_6H_{11}^+$, $C_7H_7^+$, $C_7H_{11}^+$, $C_8H_9^+$, $C_8H_{13}^+$ 가 검출되는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 정극이 리튬 함유 복합 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

[특허 문헌 1] 일본 특허 공개 제2000-311681호 공보

[0022]

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0023] 본 발명은 부극(負極) 및 그것을 이용한 전지에 관한 것이며, 특히 전극 반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능하고, 구성 원소로서 금속 원소 또는 반금속 원소를 포함하는 부극 활성 물질층을 갖는 경우에 유효한 부극 및 전지에 관한 것이다.
- [0024] 최근의 전자 기술의 진보에 따라 카메라 일체형 비디오 테이프 레코더, 휴대 전화 또는 랩탑 퍼스널 컴퓨터 등의 포터블 전자 기기가 개발되고 있다. 이에 따라, 이들 전자 기기의 전원으로서 소형, 경량이면서 고에너지 밀도를 갖는 이차 전지의 개발이 강하게 요구되고 있다.
- [0025] 이러한 요청에 대응하는 이차 전지로서는 리튬(Li), 나트륨(Na) 또는 알루미늄(Al) 등의 경금속을 부극 활성 물질로서 사용하는 것이 기대되고 있다. 상기 이차 전지에 따르면 이론상 고전압을 발생시킬 수 있고, 동시에 고에너지 밀도를 얻을 수 있다. 그 중에서도 리튬 금속을 부극 활성 물질로서 사용한 이차 전지는, 보다 높은 출력 및 에너지 밀도가 얻어지기 때문에 활발하게 연구 개발이 행해지고 있다.
- [0026] 그러나, 리튬 금속 등의 경금속을 그대로 부극 활성 물질로서 사용한 경우, 충방전 과정에 있어서 부극에 경금속의 덴드라이트(dendrite) 결정이 석출되기 쉽다. 덴드라이트 결정이 석출되면, 그 선단의 전류 밀도가 매우 높아지기 때문에 전해액이 분해되기 쉬워져 사이클 특성이 저하되어 버린다. 또한, 덴드라이트 결정이 정극(正極)까지 도달하면 내부 단락이 발생하게 된다.
- [0027] 따라서, 이러한 덴드라이트 결정의 석출을 방지하기 위해, 리튬 금속을 그대로 부극 활성 물질에 사용하는 것이 아니라, 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료를 이용한 이차 전지가 개발되고 있다.
- [0028] 이러한 부극 재료로서는 종래부터 탄소 재료가 널리 이용되어 왔지만, 최근에는 한층 더 고용량화를 도모하기 위해 규소(Si) 또는 주석(Sn) 또는 이들의 합금등을 이용하는 것이 검토되고 있다(예를 들면, 일본 특허 공개 제2000-311681호 공보 참조).

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0029] 그러나, 이와 같이 규소 또는 주석을 이용한 부극 재료는 탄소 재료에 비하여 사이클 특성이 낮고, 고용량이라는 특징을 살리기가 어렵다는 문제가 있었다.
- [0030] 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은 사이클 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있는 전지를 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

- [0031] 본 발명에 의한 부극은 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 및 그의 유도체로 이루어지는 군 중 1종 이상을 포함하는 피막을 갖는 것이다.
- [0032] 본 발명에 의한 전지는 정극 및 부극과 함께 전해질을 구비한 것이며, 부극은 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 및 그의 유도체로 이루어지는 군 중 1종 이상을 포함하는 피막을 갖는 것이다.
- [0033] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여, 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.
- [0034] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 부극 (10)의 개략적인 구성을 나타내는 것이다.
- [0035] 부극 (10)은, 예를 들면 대향하는 한쌍의 면을 갖는 부극 집전체 (11)에 부극 활성 물질층 (12)가 설치된 구조를 갖고 있다. 또한, 도 1에서는 부극 집전체 (11)의 한쪽면에 부극 활성 물질층을 설치하는 경우에 대하여 나타냈지만, 양면에 설치할 수도 있다. 부극 집전체 (11)은, 예를 들면 구리(Cu)박, 니켈(Ni)박 또는 스테인레스 박 등의 금속박에 의해 구성되어 있다.
- [0036] 부극 활성 물질층 (12)는, 예를 들어 부극 활성 물질로서 전극 반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 임의의 부극 재료 중 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있다. 이러한 부극 재료로서는, 예를 들어 전극 반응 물질이 리튬인 경우에는 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속 원소 및 반금속 원소 중 1종 이상을 구성 원소로서 포함하는 물질을 들 수 있다. 이 물질은 금속 원소 또는 반금속 원소의 단체일 수도 있고, 합금일 수도 있고, 화합물일 수도 있으며, 또한 이들 중 1종 또는 2종 이상의 상을 적어도 일부에 갖는 것일 수도 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 합금에는 2종 이상의 금속 원소를 포함하는 것에 추가하여, 1종 이상의 금속 원소와 1종 이상의 반금속 원소를 포함하는 것도 포함시킨다. 또한, 비금속 원소를 포함할 수도 있다. 그 조직에는 고용체, 공정

(공용 혼합물), 금속간 화합물 또는 이들 중 2종 이상이 공존하는 것이 있다.

- [0037] 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속 원소 또는 반금속 원소로서는, 예를 들면 마그네슘(Mg), 붕소(B), 알루미늄, 갈륨(Ga), 인듐(In), 규소, 게르마늄(Ge), 주석, 납(Pb), 비스무스(Bi), 카드뮴(Cd), 은(Ag), 아연(Zn), 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr), 이트륨(Y), 팔라듐(Pd) 또는 백금(Pt)을 들 수 있다.
- [0038] 그 중에서도, 이러한 부극 재료로서는 장주기형 주기표에서의 14족의 금속 원소 또는 반금속 원소를 구성 원소로서 포함하는 것이 바람직하며, 특히 바람직한 것은 규소 및 주석 중 하나 이상을 구성 원소로서 포함하는 것이다. 규소 및 주석은 리튬을 흡장 및 방출하는 능력이 크고, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문이다. 구체적으로는, 예를 들면 규소의 단체, 합금 또는 화합물, 또는 주석의 단체, 합금 또는 화합물, 또는 이들 중 1종 또는 2종 이상의 상을 적어도 일부에 갖는 재료를 들 수 있다.
- [0039] 규소의 합금으로서, 예를 들면 규소 이외의 제2의 구성 원소로서 주석, 니켈, 구리, 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn), 아연, 인듐, 은, 티탄(Ti), 게르마늄, 비스무스, 안티몬(Sb) 및 크롬(Cr)으로 이루어지는 군 중 1종 이상을 포함하는 것을 들 수 있다. 주석의 합금으로서, 예를 들면 주석 이외의 제2의 구성 원소로서 규소, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티탄, 게르마늄, 비스무스, 안티몬 및 크롬으로 이루어지는 군 중 1종 이상을 포함하는 것을 들 수 있다.
- [0040] 주석의 화합물 또는 규소의 화합물로서는, 예를 들면 산소(O) 또는 탄소(C)를 포함하는 것을 들 수 있으며, 주석 또는 규소에 추가하여 상술한 제2의 구성 원소를 포함할 수도 있다.
- [0041] 그 중에서도, 상기 부극 재료로서는 주석, 코발트 및 탄소를 구성 원소로서 포함하고, 탄소의 함유량이 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하이며, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율이 30 질량% 이상 70 질량% 이하인 CoSnC 함유 재료가 바람직하다. 이러한 조성 범위에 있어서 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있음과 동시에, 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있기 때문이다.
- [0042] 상기 CoSnC 함유 재료는, 필요에 따라 다른 구성 원소를 더 포함할 수도 있다. 다른 구성 원소로서는, 예를 들면 규소, 철, 니켈, 크롬, 인듐, 니오븀(Nb), 게르마늄, 티탄, 몰리브덴(Mo), 알루미늄, 인(P), 갈륨(Ga) 또는 비스무스가 바람직하며, 2종 이상을 포함할 수도 있다. 용량 또는 사이클 특성을 더 향상시킬 수 있기 때문이다.
- [0043] 또한, 상기 CoSnC 함유 재료는 주석, 코발트 및 탄소를 포함하는 상을 갖고 있으며, 이 상은 결정성이 낮거나 또는 비정질의 구조를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 상기 CoSnC 함유 재료에서는 구성 원소인 탄소의 적어도 일부가 다른 구성 원소인 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합되어 있는 것이 바람직하다. 사이클 특성의 저하는 주석 등이 응집 또는 결정화됨에 따른 것이라고 여겨지는데, 탄소가 다른 원소와 결합함으로써 이러한 응집 또는 결정화를 억제할 수 있기 때문이다.
- [0044] 원소의 결합 상태를 조사하는 측정 방법으로서, 예를 들면 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)을 들 수 있다. XPS에서는 탄소의 1s 궤도(C1s)의 피크는, 흑연이라면 금 원자의 4f 궤도(Au4f)의 피크가 84.0 eV에서 얻어지도록 에너지 교정된 장치에 있어서 284.5 eV에서 나타난다. 또한, 표면 오염 탄소라면 284.8 eV에서 나타난다. 이에 대하여, 탄소 원소의 전하 밀도가 높아지는 경우, 예를 들면 탄소가 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합되어 있는 경우에는 C1s의 피크는 284.5 eV보다 낮은 영역에서 나타난다. 즉, CoSnC 함유 재료에 대하여 얻어지는 C1s의 합성파의 피크가 284.5 eV보다 낮은 영역에서 나타나는 경우에는, CoSnC 함유 재료에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 구성 원소인 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합되어 있다.
- [0045] 또한, XPS 측정에서는 스펙트럼의 에너지축의 보정에, 예를 들면 C1s의 피크를 사용한다. 통상, 표면에는 표면 오염 탄소가 존재하기 때문에, 표면 오염 탄소의 C1s의 피크를 284.8 eV로 하고, 이것을 에너지 기준으로 한다. XPS 측정에서는 C1s의 피크의 파형은 표면 오염 탄소의 피크와 CoSnC 함유 재료 중의 탄소의 피크를 포함한 형태로 얻어지기 때문에, 예를 들면 시판 중인 소프트웨어를 이용하여 해석함으로써 표면 오염 탄소의 피크와, CoSnC 함유 재료 중의 탄소의 피크를 분리한다. 파형의 해석에서는 최저 속박 에너지축에 존재하는 주피크의 위치를 에너지 기준(284.8 eV)으로 한다.
- [0046] 또한, 전극 반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료로서는, 예를 들면 흑연, 난흑연화성 탄소 또는 이(易)흑연화성 탄소 등의 탄소 재료를 사용할 수도 있으며, 이들 탄소 재료와 상술한 부극 재료를 함께 사용할 수도 있다. 탄소 재료는 리튬의 흡장 및 방출에 따른 결정 구조의 변화가 매우 적고, 예를 들어 상술한 부극 재료와 함께 사용하면 고에너지 밀도를 얻을 수 있음과 동시에, 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있고, 또한

도전체로서도 기능하기 때문에 바람직하다.

- [0047] 또한, 부극 활성 물질층 (12)는 다른 부극 활성 물질을 포함할 수도 있으며, 결합제 또는 증점제 등의 다른 재료를 포함할 수도 있다.
- [0048] 또한, 부극 (10)은 부극 활성 물질층 (12)의 표면에 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체를 포함하는 피막 (13)을 갖는다. 피막 (13)은 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체 중 임의의 1종을 포함할 수도 있지만, 2종 이상을 포함할 수도 있고, 올리고머와 유도체를 함께 포함할 수도 있다. 이에 따라 부극 (10)은 부극 활성 물질층 (12)의 산화를 억제할 수 있음과 동시에, 부극 (10)에서의 부반응을 억제할 수 있게 되어 있다. 피막 (13)의 두께는, 예를 들면 100 nm 이하인 것이 바람직하다. 막 두께가 지나치게 두꺼워지면 전극 저항이 커져 버리기 때문이다.
- [0049] 상기 부극 (10)은, 예를 들면 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.
- [0050] 우선, 예를 들면 부극 집전체 (11)에 부극 활성 물질층 (12)를 형성한다. 부극 활성 물질층 (12)는, 예를 들면 기상법, 액상법, 용사법(溶射法), 소성법 또는 도포 중 어느 하나에 의해 형성할 수도 있고, 이들 중 둘 이상을 조합할 수도 있다.
- [0051] 또한, 기상법으로서는, 예를 들면 물리적 퇴적법 또는 화학적 퇴적법을 이용할 수 있고, 구체적으로는 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 레이저 기화 증착법, 열 CVD(Chemical Vapor Deposition; 화학 기상 성장)법 또는 플라즈마 CVD법 등을 이용할 수 있다. 액상법으로서는 전해 도금 또는 무전해 도금 등의 공지된 방법을 이용할 수 있다. 용사법으로서는 플라즈마 용사법, 고속 가스 프레임 용사법 또는 아크 용사법 등 중 어느 하나를 이용할 수 있다.
- [0052] 또한, 소성법이라는 것은, 예를 들면 입자상의 부극 활성 물질을 결합제 등과 혼합하여 용제에 분산시켜 도포한 후, 결합제 등의 용점보다 높은 온도에서 열 처리하는 방법이다. 소성법에 대해서도 공지된 방법을 이용할 수 있으며, 예를 들면 분위기 소성법, 반응 소성법 또는 고온 가압 소성법을 이용할 수 있다. 도포의 경우에는, 예를 들면 입자상의 부극 활성 물질을 결합제 등과 혼합하여 용제에 분산시켜 도포한 후, 건조시켜 압축 성형함으로써 형성한다.
- [0053] 이어서, 부극 활성 물질층 (12) 상에 피막 (13)을 형성한다. 예를 들면, 부극 활성 물질층 (12) 상에 스핀 코팅법 또는 기상 성장법 등에 의해 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체를 포함하는 피막 (13)을 직접 형성할 수도 있고, 또한 스핀 코팅법 또는 기상 성장법 등에 의해 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체를 생성하는 전구체를 포함하는 막을 형성한 후, 열 처리 등에 의해 전구체를 반응시켜 형성할 수도 있다.
- [0054] 또한, 부극 활성 물질층 (12) 상에 전기 화학적으로 피막 (13)을 형성할 수도 있다. 예를 들면, 용매에 전해질을 용해시킨 전해액 중에 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체를 용해시켜 통전(通電)시킴으로써, 부극 활성 물질층 (12) 상에 피막 (13)을 석출시킬 수도 있고, 전해액 중에 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체를 생성하는 전구체를 용해시켜 통전시킴으로써 전구체를 반응시켜 피막 (13)을 석출시킬 수도 있다.
- [0055] 부극 (10)은, 예를 들면 다음과 같이 하여 이차 전지에 사용된다. 단, 이하에 나타내는 이차 전지에서는 전극 반응 물질로서 리튬을 사용하는 경우에 대하여 설명한다.
- [0056] (제1의 이차 전지)
- [0057] 도 2는 본 실시 형태에 관한 부극 (10)을 이용한 제1의 이차 전지의 단면 구성을 나타내는 것이다. 이 이차 전지는, 이른바 원통형이라고 일컬어지는 것이며, 거의 중공 원주상의 전지관 (21)의 내부에 띠상의 부극 (10)과 정극 (31)이 세퍼레이터 (32)를 통해 권취된 권취 전극체 (30)을 갖는다. 전지관 (21)은, 예를 들면 니켈 도금된 철에 의해 구성되어 있으며, 일단부가 폐쇄되어 있고, 다른 단부가 개방되어 있다. 전지관 (21)의 내부에는 권취 전극체 (30)을 끼우도록 권취 둘레면에 대하여 수직으로 한쌍의 절연판 (22, 23)이 각각 배치되어 있다.
- [0058] 전지관 (21)의 개방 단부에는 전지 뚜껑 (24)와, 이 전지 뚜껑 (24)의 내측에 설치된 안전 밸브 기구 (25) 및 열감 저항 소자(Positive Temperature Coefficient; PTC 소자) (26)이 가스켓 (27)을 통해 코킹됨으로써 부착되어 있고, 전지관 (21)의 내부는 밀폐되어 있다. 전지 뚜껑 (24)는, 예를 들면 전지관 (21)과 동일한 재료에 의해 구성되어 있다. 안전 밸브 기구 (25)는 열감 저항 소자 (26)을 통해 전지 뚜껑 (24)와 전기적으로 접속되어 있고, 내부 단락 또는 외부로부터의 가열 등에 의해 전지의 내압이 일정 이상이 된 경우에 디스크 판 (25A)가 반전하여 전지 뚜껑 (24)와 권취 전극체 (30)과의 전기적 접속을 절단하도록 되어 있다. 열감 저항 소자

(26)은, 온도가 상승하면 저항치의 증대에 의해 전류를 제한하고, 대전류에 의한 이상 발열을 방지하는 것이다. 가스켓 (27)은, 예를 들어 절연 재료에 의해 구성되어 있으며, 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.

- [0059] 권취 전극체 (30)의 중심에는, 예를 들면 센터 핀 (33)이 삽입되어 있다. 권취 전극체 (30)의 정극 (31)에는 알루미늄 등으로 형성된 정극 리드 (34)가 접속되어 있고, 부극 (10)에는 니켈 등으로 형성된 부극 리드 (35)가 접속되어 있다. 정극 리드 (34)는 안전 밸브 기구 (25)에 용접됨으로써 전지 뚜껑 (24)와 전기적으로 접속되어 있고, 부극 리드 (35)는 전지판 (21)에 용접되어 전기적으로 접속되어 있다.
- [0060] 도 3은 도 2에 나타난 권취 전극체 (30)의 일부를 확대하여 나타난 것이다. 정극 (31)은, 예를 들면 대향하는 한쌍의 면을 갖는 정극 집전체 (31A)의 양면 또는 한쪽면에 정극 활성 물질층 (31B)가 설치된 구조를 갖는다. 정극 집전체 (31A)는, 예를 들면 알루미늄박, 니켈박 또는 스테인레스박 등의 금속박에 의해 구성되어 있다.
- [0061] 정극 활성 물질층 (31B)는, 예를 들면 정극 활성 물질로서 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료 중 임의의 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있으며, 필요에 따라 탄소 재료 등의 도전재 및 폴리불화비닐리덴 등의 결합제를 포함할 수도 있다. 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료로서는, 예를 들면 리튬과 전이 금속을 포함하는 리튬 복합 산화물 또는 리튬 인산 화합물이 바람직하다. 이들은 고전압을 발생할 수 있음과 동시에, 고용량화를 도모할 수 있기 때문이다.
- [0062] 리튬 복합 산화물 또는 리튬 인산 화합물로서는, 전이 금속으로서 코발트, 니켈, 망간, 철, 알루미늄, 바나듐 (V), 티탄, 크롬 및 구리로 이루어지는 군 중 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하며, 특히 코발트, 니켈 및 망간으로 이루어지는 군 중 1종 이상을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 그 화학식은, 예를 들면 Li_xMIO_2 또는 Li_yMIPO_4 로 표시된다. 식 중, MI 및 MII는 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타낸다. x 및 y의 값은 전지의 충전 상태에 따라 상이하며, 통상 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.05 \leq y \leq 1.10$ 이다.
- [0063] 리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 복합 산화물의 구체예로서는, 리튬 코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬 니켈 복합 산화물(Li_xNiO_2), 리튬 니켈 코발트 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y < 1$)), 또는 스피넬형 구조를 갖는 리튬 망간 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$) 등을 들 수 있다. 리튬 인산 화합물로서는, 예를 들면 리튬 철 인산 화합물(LiFePO_4) 또는 리튬 철 망간 인산 화합물($\text{LiFe}_{1-z}\text{Mn}_z\text{PO}_4$ ($z < 1$))을 들 수 있다.
- [0064] 세퍼레이터 (32)는 부극 (10)과 정극 (31)을 격리하고, 두 극의 접촉에 의한 전류의 단락을 방지하면서 리튬 이온을 통과시키는 것이다. 상기 세퍼레이터 (32)는, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등을 포함하는 합성 수지제의 다공질막, 또는 세라믹제의 다경질막에 의해 구성되어 있으며, 이들 2종 이상의 다공질막을 적층한 구조로 되어 있을 수도 있다.
- [0065] 세퍼레이터 (32)에는 액상의 전해질인 전해액이 함침되어 있다. 이 전해액은, 예를 들면 용매와, 이 용매에 용해된 전해질염을 포함하고 있으며, 필요에 따라 각종 첨가제를 포함할 수도 있다.
- [0066] 용매로서는, 예를 들면 탄산프로필렌, 탄산에틸렌, 탄산디에틸, 탄산디메틸, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, γ -부티로락톤, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 디에틸에테르, 술포란, 메틸술포란, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 탄산비닐렌, 할로젠화 쇠상 탄산에스테르, 또는 할로젠화 환상 탄산에스테르 등의 비수용매를 들 수 있다. 용매는 어느 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0067] 전해질염으로서, 예를 들면 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiCl , LiBr , LiCH_3SO_3 또는 LiCF_3SO_3 등의 리튬염을 들 수 있다. 전해질염은 어느 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0068] 또한, 전해액은 상술한 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체, 또는 반응에 의해 이들을 생성하는 전구체 중 임의의 1종 또는 2종 이상을 포함할 수도 있다.
- [0069] 상기 이차 전지는, 예를 들면 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.
- [0070] 우선, 상술한 바와 같이 하여 부극 (10)을 제조함과 동시에, 예를 들면 정극 집전체 (31A)에 정극 활성 물질층 (31B)를 형성하여 정극 (31)을 제조한다. 정극 활성 물질층 (31B)는, 예를 들면 입자상의 정극 활성 물질, 도전제 및 결합제를 혼합하여 정극 합제를 제조하여 용제에 분산시킨 후, 정극 집전체 (31A)에 도포하여 건조시키고 압축 성형함으로써 형성한다.

- [0071] 이어서, 부극 집전체 (11)에 부극 리드 (35)를 용접 등에 의해 부착함과 동시에, 정극 집전체 (31A)에 정극 리드 (34)를 용접 등에 의해 부착한다. 이어서, 부극 (10)과 정극 (31)을 세퍼레이터 (32)를 통해 권취하고, 부극 리드 (35)의 선단부를 전지관 (21)에 용접함과 동시에, 정극 리드 (34)의 선단부를 안전 밸브 기구 (25)에 용접하여, 권취한 부극 (10) 및 정극 (31)을 한쌍의 절연판 (12, 13) 사이에 끼워 전지관 (21)의 내부에 수납한다. 부극 (10) 및 정극 (31)을 전지관 (21)의 내부에 수납한 후, 전해액을 전지관 (21)의 내부에 주입하고, 세퍼레이터 (32)에 함침시킨다. 그 후, 전지관 (21)의 개구 단부에 전지 뚜껑 (24), 안전 밸브 기구 (25) 및 열감 저항 소자 (26)을 가스켓 (27)을 통해 코킹함으로써 고정한다. 이에 따라, 도 2에 나타난 이차 전지가 완성된다.
- [0072] 상기 이차 전지에서는 충전을 행하면, 예를 들어 정극 (31)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 통해 부극 (10)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들어 부극 (10)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 통해 정극 (31)에 흡장된다. 이 때, 부극 (10)의 표면에는 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체를 포함하는 피막 (13)이 형성되어 있기 때문에, 부극 활성 물질층 (12)의 산화가 억제됨과 동시에, 부극 (10)에서의 전해액의 분해 반응이 억제된다.
- [0073] 특히, 부극 활성 물질로서 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속 원소 및 반금속 원소 중 1종 이상을 구성 원소로서 포함하는 물질을 사용하는 경우에는 부극 (10)의 활성이 높지만, 부극 (10)에 상기 피막 (13)을 설치함으로써 분해 반응이 효과적으로 억제된다.
- [0074] (제2의 이차 전지)
- [0075] 도 4는 제2의 이차 전지의 구성을 나타내는 것이다. 이 이차 전지는, 이른바 적층 필름형이라고 일컬어지는 것이며, 정극 리드 (41) 및 부극 리드 (42)가 부착된 권취 전극체 (40)을 필름상의 외장 부재 (50)의 내부에 수용한 것이다.
- [0076] 정극 리드 (41) 및 부극 리드 (42)는, 각각 외장 부재 (50)의 내부로부터 외부로 향하여 예를 들면 동일한 방향으로 도출되어 있다. 정극 리드 (41) 및 부극 리드 (42)는, 예를 들면 알루미늄, 구리, 니켈 또는 스테인레스 등의 금속 재료에 의해 각각 구성되어 있고, 각각 박판상 또는 메쉬상으로 되어 있다.
- [0077] 외장 부재 (50)은, 예를 들면 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리에틸렌 필름을 이 순서대로 접합시킨 직사각형의 알루미늄 적층 필름에 의해 구성되어 있다. 외장 부재 (50)은, 예를 들면 폴리에틸렌 필름층과 권취 전극체 (40)이 대향하도록 배치되어 있고, 각 외연부가 융착 또는 접착제에 의해 서로 밀착되어 있다. 외장 부재 (50)과 정극 리드 (41) 및 부극 리드 (42) 사이에는 외기의 침입을 방지하기 위한 밀착 필름 (43)이 삽입되어 있다. 밀착 필름 (43)은 정극 리드 (41) 및 부극 리드 (42)에 대하여 밀착성을 갖는 재료, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 또는 변성 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지에 의해 구성되어 있다.
- [0078] 또한, 외장 부재 (50)은, 상술한 알루미늄 적층 필름 대신에 다른 구조를 갖는 적층 필름, 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 또는 금속 필름에 의해 구성할 수도 있다.
- [0079] 도 5는 도 4에 나타난 권취 전극체 (40)의 I-I선에 따른 단면 구조를 나타낸 것이다. 권취 전극체 (40)은 부극 (10)과 정극 (44)를 세퍼레이터 (45) 및 전해질층 (46)을 통해 적층하여 권취한 것이며, 최외주부는 보호 테이프 (47)에 의해 보호되어 있다.
- [0080] 정극 (44)는 정극 집전체 (44A)의 한쪽면 또는 양면에 정극 활성 물질층 (44B)가 설치된 구조를 갖는다. 부극 (10)도 부극 집전체 (11)의 한쪽면 또는 양면에 부극 활성 물질층 (12)가 설치된 구조를 갖고 있으며, 부극 활성 물질층 (12)와 정극 활성 물질층 (44B)가 대향하도록 배치되어 있다. 정극 집전체 (44A), 정극 활성 물질층 (44B) 및 세퍼레이터 (45)의 구성은, 상술한 제1의 이차 전지에서의 정극 집전체 (31A), 정극 활성 물질층 (31B) 및 세퍼레이터 (32)와 동일하다.
- [0081] 전해질층 (46)은 전해액과, 이 전해액을 유지하는 유지체가 되는 고분자 화합물을 포함하며, 이른바 겔상으로 되어 있다. 겔상의 전해질은 높은 이온 전도율을 얻을 수 있음과 동시에, 전지의 누설액을 방지할 수 있기 때문에 바람직하다. 전해액(즉, 용매 및 전해질염 등)의 구성은, 상술한 제1의 이차 전지와 동일하다. 고분자 재료로서는, 예를 들면 폴리에틸렌옥사이드 또는 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 가교체 등의 에테르계 고분자 화합물, 폴리메타크릴레이트 등의 에스테르계 고분자 화합물 또는 아크릴레이트계 고분자 화합물, 또는 폴리불화비닐리덴 또는 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체 등의 불화비닐리덴의 중합체를 들 수 있으며, 이들 중 임의의 1종 또는 2종 이상이 혼합되어 사용된다. 특히, 산화 환원 안정성의 관점에서는 불화비닐리덴의

중합체 등의 불소계 고분자 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0082] 상기 이차 전지는, 예를 들면 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

[0083] 우선, 상술한 바와 같이 하여 부극 (10) 및 정극 (44)를 제조한 후, 부극 (10) 및 정극 (44)의 각각에 전해액, 고분자 화합물 및 혼합 용제를 포함하는 전구 용액을 도포하고, 혼합 용제를 휘발시켜 전해질층 (46)을 형성한다. 이어서, 부극 집전체 (11)의 단부에 부극 리드 (42)를 용접에 의해 부착함과 동시에, 정극 집전체 (44A)의 단부에 정극 리드 (41)을 용접에 의해 부착한다. 이어서, 전해질층 (46)이 형성된 부극 (10)과 정극 (44)를 세퍼레이터 (45)를 통해 적층하여 적층체로 한 후, 이 적층체를 그 길이 방향으로 권취하고, 최외주부에 보호 테이프 (47)을 접착하여 권취 전극체 (40)을 형성한다. 마지막으로, 예를 들면 외장 부재 (50)의 사이에 권취 전극체 (40)을 끼우고, 외장 부재 (50)의 외연부끼리를 열 용착 등에 의해 밀착시켜 밀봉한다. 이 때, 정극 리드 (41) 및 부극 리드 (42)와 외장 부재 (50)의 사이에는 밀착 필름 (43)을 삽입한다. 이에 따라, 도 4 및 도 5에 나타난 이차 전지가 완성된다.

[0084] 또한, 상기 이차 전지는 다음과 같이 하여 제조할 수도 있다. 우선, 부극 (10) 및 정극 (44)를 제조하고, 부극 (10) 및 정극 (44)에 정극 리드 (41) 및 부극 리드 (42)를 부착한 후, 부극 (10)과 정극 (44)를 세퍼레이터 (45)를 통해 적층하여 권취하고, 최외주부에 보호 테이프 (47)을 접착하여 권취 전극체 (40)의 전구체인 권취체를 형성한다. 이어서, 이 권취체를 외장 부재 (50)에 끼우고, 한변을 제외한 외주 연부를 열 용착하여 주머니상으로 하여 외장 부재 (50)의 내부에 수납한다. 이어서, 전해액, 고분자 화합물의 원료인 단량체, 중합 개시제, 및 필요에 따라 중합 금지제 등의 다른 재료를 포함하는 전해질용 조성물을 준비하고, 외장 부재 (50)의 내부에 주입한다.

[0085] 전해질용 조성물을 주입한 후, 외장 부재 (50)의 개구부를 진공 분위기하에서 열 용착하여 밀봉한다. 이어서, 열을 가하여 단량체를 중합시켜 고분자 화합물로 함으로써 겔상의 전해질층 (46)을 형성하고, 도 4 및 도 5에 나타난 이차 전지를 조립한다.

[0086] 상기 이차 전지의 작용은 상술한 제1의 이차 전지와 동일하다.

[0087] 이와 같이 본 실시 형태에 따르면, 부극 (10)에 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체로 이루어지는 군 중 1종 이상을 포함하는 피막 (13)을 설치했기 때문에, 부극 활성 물질층 (12)의 산화를 억제할 수 있음과 동시에, 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있다. 따라서, 사이클 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

[0088] 또한, 부극 활성 물질로서 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속 원소 및 반금속 원소 중 1종 이상을 구성 원소로서 포함하는 물질을 사용하는 경우, 특히 주석 및 규소 중 하나 이상을 구성 원소로서 포함하는 물질을 사용하는 경우에 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

[0089] <실시예>

[0090] 또한, 본 발명의 구체적인 실시예에 대하여 상세하게 설명한다.

[0091] <실시예 1-1, 1-2>

[0092] 도 6에 나타난 코인형의 이차 전지를 제조하였다. 이 이차 전지는 부극 (10)과 정극 (61)을 세퍼레이터 (62)를 통해 적층하고, 외장관 (63)과 외장캡 (64) 사이에 밀봉한 것이다.

[0093] 우선, 부극 활성 물질로서 규소를 사용하고, 동박으로 형성된 부극 집전체 (11) 상에 진공 증착법에 의해 규소로 형성된 부극 활성 물질층 (12)를 형성하여 진공 분위기 중에서 200 ℃로 12 시간 열 처리하였다. 이어서, 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체를 생성하는 전구체로서, 실시예 1-1에서는 폴리염화비닐을, 실시예 1-2에서는 폴리비닐알코올을 각각 준비하고, 이들을 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켰다. 이어서, 이들 용액을 부극 활성 물질층 (12) 상에 도포한 후, 열 처리에 의해 폴리염화비닐 또는 폴리비닐알코올을 반응시켜 피막 (13)을 형성하고, 부극 (10)을 제조하였다.

[0094] 또한, 정극 활성 물질로서 리튬 코발트 복합 산화물(LiCoO₂)을 준비하고, 이 리튬 코발트 복합 산화물 분말 91 질량부, 도전제인 흑연 6 질량부, 및 결합제인 폴리불화비닐리덴 3 질량부를 혼합하여 용제인 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켰다. 이어서, 이것을 알루미늄박으로 형성된 정극 집전체 (61A)에 도포하여 건조시킨 후, 롤 가압기로 압축 성형하여 정극 활성 물질층 (61B)를 형성하여 정극 (61)을 제조하였다.

[0095] 이어서, 제조한 부극 (10)과 정극 (61)을 미다공성 폴리프로필렌 필름으로 형성된 세퍼레이터 (62)를 통해 외장관 (63)에 엮고, 그 위로부터 전해액을 주입하고, 외장캡 (64)를 씌워 가스켓 (65)를 통해 코킹함으로써 밀폐하

였다. 전해액으로는 탄산에틸렌과 탄산디에틸을 1:1의 부피비로 혼합한 용매에 전해질염으로서 LiClO_4 를 1 mol/l의 농도로 용해시킨 것을 사용하였다.

[0096] 또한, 실시예 1-1, 1-2에 대한 비교예 1로서 부극에 피막을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 나머지는 실시예 1-1, 1-2와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다.

[0097] 제조한 실시예 1-1, 1-2 및 비교예 1의 이차 전지에 대하여, 23 °C에서 충방전 시험을 행하여 30 사이클째의 방전 용량, 30 사이클째의 충방전 효율 및 30 사이클째의 용량 유지율을 구하였다. 이 때, 충전은 1 mA/cm²의 정전류 밀도로 전지 전압이 4.2 V에 도달할 때까지 행한 후, 4.2 V의 정전압으로 전류 밀도가 0.02 mA/cm²에 도달할 때까지 행하고, 방전은 1 mA/cm²의 정전류 밀도로 전지 전압이 2.5 V에 도달할 때까지 행하였다. 30 사이클째의 충방전 효율은 30 사이클째의 충전 용량에 대한 30 사이클째의 방전 용량의 비율이며, 30 사이클째의 용량 유지율은 1 사이클째의 방전 용량에 대한 30 사이클째의 방전 용량의 비율이다. 얻어진 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	부극 활성 물질층		피막		방전 용량 (mAh)	충방전 효율 (%)	용량 유지율 (%)
	부극 활성 물질	형성 방법	전구체	형성 방법			
실시예 1-1	Si	증착	폴리염화비닐	도포+열처리	4.88	99.3	83
실시예 1-2	Si	증착	폴리비닐알코올	도포+열처리	4.73	99.1	82
비교예 1	Si	증착	—	—	3.99	97.5	76

[0098]

[0099] 또한, 실시예 1-1, 1-2의 이차 전지에 대하여, 충방전을 30 사이클 행한 후에 해체하여 부극 (10)을 꺼내고, 탄산디메틸로 세정하고, 진공 건조시켜 비행 시간형 이차 이온 질량 분석 장치(TOF-SIMS; Time Of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry)에 의해 양이온 분석을 행하였다. 분석에는 올백파이사 제조의 TFS-2000을 사용하고, 조건은 일차 이온 $^{197}\text{Au}^+$, 이온 전류 2 nA(연속 빔에 의한 측정치), 질량 범위 1 내지 1850 amu, 주사 범위 300×300 μm²로 하였다. 실시예 1-1의 결과를 대표적으로 도 7에 나타내었다. 또한, 도시하지 않았지만, 실시예 1-2에 대해서도 도 7과 동일한 결과가 얻어졌다.

[0100] 도 7에 나타난 바와 같이, 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체를 분석했을 때 얻어지는 대표적인 탄화수소 이온의 피크, 예를 들면 C_3H_5^+ , C_3H_7^+ , C_4H_7^+ , C_4H_9^+ , C_5H_9^+ , $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$, C_6H_5^+ , $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$, C_7H_7^+ , $\text{C}_7\text{H}_{11}^+$, C_8H_9^+ , $\text{C}_8\text{H}_{13}^+$ 가 검출되었다. 또한, 부극 활성 물질층 (12)를 구성하는 규소 이온 Si^+ 의 피크는 검출되지 않았다. 즉, 부극 활성 물질층 (12) 상에 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체를 포함하는 피막 (13)이 형성되어 있는 것이 확인되었다.

[0101] 또한, 표 1에 나타난 바와 같이, 피막 (13)을 형성한 실시예 1-1, 1-2에 따르면, 피막을 형성하지 않은 비교예 1에 비하여 방전 용량, 충방전 효율 및 용량 유지율 모두에 대해 높은 값이 얻어졌다. 즉, 부극 (10)에 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 및 그의 유도체로 이루어지는 군 중 1종 이상을 포함하는 피막 (13)을 갖도록 하면, 방전 용량, 충방전 효율 및 용량 유지율을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0102] <실시예 1-3, 1-4>

[0103] 피막 (13)의 구성을 실시예 1-1, 1-2와는 다르게 하여 이차 전지를 제조하였다. 우선, 실시예 1-1, 1-2와 동일하게 하여 부극 집전체 (11) 상에 부극 활성 물질층 (12)를 형성하였다. 또한, 실시예 1-1, 1-2와 동일하게 하여 정극 (61)을 제조하고, 부극 활성 물질층 (12)를 형성한 부극 집전체 (11)과 정극 (61)을 미다공성 폴리프로필렌 필름으로 형성된 세퍼레이터 (62)를 통해 적층하고, 실시예 1-1, 1-2와 동일하게 하여 전지를 조립하였다. 이 때, 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체를 생성하는 전구체로서, 실시예 1-3에서는 1,3,5,7-시클로옥타테트라엔을, 실시예 1-4에서는 폴리[비스(벤질티오)아세틸렌]을 각각 준비하여 전해액에 첨가하였다.

[0104] 실시예 1-3, 1-4의 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1, 1-2와 동일하게 하여 충방전을 행하여 30 사이클째의 방전 용량, 30 사이클째의 충방전 효율 및 30 사이클째의 용량 유지율을 구하였다. 이들의 결과를 비교예 1의 결과와 함께 하기 표 2에 나타내었다. 또한, 실시예 1-3, 1-4의 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1, 1-2와 동일하게 하여 부극 (10)을 꺼내고, 비행 시간형 이차 이온 질량 분석 장치에 의해 양이온 분석을 행하였다. 그 결과, 실시예 1-1, 1-2와 동일한 피크가 검출되었다. 즉, 부극 활성 물질층 (12) 상에 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체를 포함하는 피막 (13)이 형성되어 있는 것이 확인되었다.

표 2

	부극 활성 물질층		피막		방전 용량 (mAh)	충방전 효율 (%)	용량 유지율 (%)
	부극 활성 물질	형성 방법	전구체	형성 방법			
실시예 1-3	Si	증착	시클로옥타 테트라엔	충방전	5.23	99.5	85
실시예 1-4	Si	증착	폴리[비스(벤질티오)아세틸렌]	충방전	4.92	99.4	83
비교예 1	Si	증착	—		3.99	97.5	76

[0105]

[0106] 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1-3, 1-4에 따르면 실시예 1-1, 1-2와 동일하게 비교예 1에 비하여 방전 용량, 충방전 효율 및 용량 유지율 모두에 대해 높은 값이 얻어졌다. 즉, 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 및 그의 유도체로 이루어지는 군 중 1종 이상을 포함하는 피막 (13)을 갖도록 하면, 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0107] <실시예 2-1 내지 2-4>

[0108] 부극 활성 물질층 (12)의 구성을 변경한 것을 제외하고는, 나머지는 실시예 1-1, 1-2 또는 실시예 1-3, 1-4와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 구체적으로는 부극 활성 물질로서 규소 대신에 CoSnC 함유 재료를 사용하고, 이 CoSnC 함유 재료 분말 90 질량부, 및 결합제인 폴리불화비닐리덴 10 질량부를 혼합하여 용제인 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시키고, 이것을 부극 집전체 (11)에 도포하여 건조시킨 후, 롤 가압기로 압축 성형함으로써 부극 활성 물질층 (12)를 형성하였다.

[0109] 또한, CoSnC 함유 재료는 코발트·주석 합금 분말에 탄소 분말을 첨가하고, 유성 볼밀을 이용하여 기계 화학적 반응을 이용해서 합성하였다. 얻어진 CoSnC 함유 재료에 대하여 조성 분석을 행했더니, 코발트의 함유량은 31.7 질량%, 주석의 함유량은 47.5 질량%, 탄소의 함유량은 19.8 질량%였다. 또한, 탄소의 함유량은 탄소·황 분석 장치에 의해 측정하고, 코발트 및 주석의 함유량은 ICP(Inductively Coupled Plasma: 유도 결합 플라즈마) 발광 분석에 의해 측정하였다. 또한, 얻어진 CoSnC 함유 재료에 대하여 X선 회절을 행했더니, 회절각 $2\theta = 20^\circ$ 내지 50° 의 사이에서 회절각 2θ 가 1.0° 이상의 넓은 반값폭을 갖는 회절 피크가 관찰되었다. 또한, 상기 CoSnC 함유 재료에 대하여 XPS를 행했더니, CoSnC 함유 재료 중의 Cls의 피크는 284.5 eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, CoSnC 함유 재료 중의 탄소가 다른 원소와 결합되어 있는 것이 확인되었다.

[0110] 또한, 실시예 2-1은, 실시예 1-1과 마찬가지로 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체를 생성하는 전구체로서 폴리염화비닐을 사용하고, 부극 활성 물질층 (12) 상에 도포하여 열 처리함으로써 피막 (13)을 형성하였다. 실시예 2-2는, 실시예 1-2와 마찬가지로 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체를 생성하는 전구체로서 폴리비닐알코올을 사용하고, 부극 활성 물질층 (12) 상에 도포하여 열 처리함으로써 피막 (13)을 형성하였다. 실시예 2-3은, 실시예 1-3과 마찬가지로 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체를 생성하는 전구체로서 1,3,5,7-시클로옥타테트라엔을 사용하고, 전해액에 첨가하여 충방전을 행함으로써 피막 (13)을 형성하였다. 실시예 2-4는, 실시예 1-4와 마찬가지로 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체를 생성하는 전구체로서 폴리[비스(벤질티오)아세틸렌]을 사용하고, 전해액에 첨가하여 충방전을 행함으로써 피막 (13)을 형성하였다.

[0111] 실시예 2-1 내지 2-4에 대한 비교예 2로서 피막 (13)을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 나머지는 실시예 2-1 내지 2-4와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다.

[0112] 제조한 실시예 2-1 내지 2-4 및 비교예 2의 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-4와 동일하게 하여 충방전 시험을 행하여 30 사이클째의 방전 용량, 30 사이클째의 충방전 효율 및 30 사이클째의 용량 유지율을 구하

였다. 이들의 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 또한, 실시예 2-1 내지 2-4의 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-4와 동일하게 하여 부극 (10)을 꺼내고, 비행 시간형 이차 이온 질량 분석 장치에 의해 양이온 분석을 행하였다. 그 결과, 실시예 1-1 내지 1-4와 동일한 피크가 검출되었다. 즉, 부극 활성 물질층 (12) 상에 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 또는 그의 유도체를 포함하는 피막 (13)이 형성되어 있는 것이 확인되었다.

표 3

	부극 활성 물질층		피막		방전 용량 (mAh)	충방전 효율 (%)	용량 유지율 (%)
	부극 활성 물질	형성 방법	전구체	형성 방법			
실시예 2-1	CoSnC 함유재료	도포	폴리염화비닐	도포+열처리	7.99	99.2	82.8
실시예 2-2	CoSnC 함유재료	도포	폴리비닐알코올	도포+열처리	7.83	99.1	82.4
실시예 2-3	CoSnC 함유재료	도포	시클로옥타테트라엔	충방전	8.54	99.3	84.8
실시예 2-4	CoSnC 함유재료	도포	폴리[비스(벤질티오)아세틸렌]	충방전	8.25	99.2	83.9
비교예 2	CoSnC 함유재료	도포	—		4.59	98.1	58.1

[0113]

[0114]

표 3에 나타낸 바와 같이, 실시예 2-1 내지 2-4에 따르면 실시예 1-1 내지 1-4와 마찬가지로 피막을 형성하지 않은 비교예 2에 비하여 방전 용량, 충방전 효율 및 용량 유지율 모두에 대해 높은 값이 얻어졌다. 즉, 다른 부극 활성 물질을 사용해도 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 및 그의 유도체로 이루어지는 군 중 1종 이상을 포함하는 피막 (13)을 갖도록 하면, 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0115]

이상, 실시 형태 및 실시예를 들어 본 발명을 설명했지만, 본 발명은 실시 형태 및 실시예로 한정되지 않고, 여러가지 변형이 가능하다. 예를 들면, 상기 실시 형태 및 실시예에서는 전해질로서 전해액을 사용하는 경우에 대하여 설명하고, 또한 상기 실시 형태에서는 전해액을 고분자 화합물에 유지시킨 겔상 전해질을 사용하는 경우에 대하여 설명했지만, 다른 전해질을 사용할 수도 있다. 다른 전해질로서는, 예를 들면 이온 전도성 세라믹, 이온 전도성 유리 또는 이온성 결정 등의 이온 전도성 무기 화합물을 사용한 무기 고체 전해질, 무기 고체 전해질과 전해액을 혼합한 것, 무기 고체 전해질과 겔상의 전해질을 혼합한 것, 또는 이온 전도성 유기 고분자 화합물에 전해질염을 분산시킨 유기 고체 전해질을 들 수 있다.

[0116]

또한, 상기 실시 형태 및 실시예에서는 전극 반응 물질로서 리튬을 사용하는 전지에 대하여 설명했지만, 나트륨 또는 칼륨(K) 등의 다른 알칼리 금속, 또는 마그네슘 또는 칼슘(Ca) 등의 알칼리 토금속, 또는 알루미늄 등의 다른 경금속을 사용하는 경우에 대해서도 본 발명을 적용할 수 있다. 이 때, 부극에는, 예를 들면 상기 실시 형태에서 설명한 부극 활성 물질을 사용할 수 있다.

[0117]

또한, 상기 실시 형태에서는 원통형 또는 적층 필름 등의 외장 부재를 사용한 이차 전지, 또한 실시예에서는 코인형의 이차 전지를 구체적으로 예를 들어 설명했지만, 본 발명은 버튼형 또는 각형 또는 적층 구조 등의 다른 구조를 갖는 이차 전지에 대해서도 마찬가지로 적용할 수 있다. 또한, 본 발명은 이차 전지로 한정되지 않고, 일차 전지 등의 다른 전지에 대해서도 마찬가지로 적용할 수 있다.

발명의 효과

[0118]

본 발명의 부극에 따르면, 폴리엔 구조를 갖는 올리고머 및 그의 유도체로 이루어지는 군 중 1종 이상을 포함하는 피막을 갖도록 했기 때문에, 예를 들어 전지에 사용했을 경우에는 전해질의 분해 반응을 억제할 수 있고, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0119]

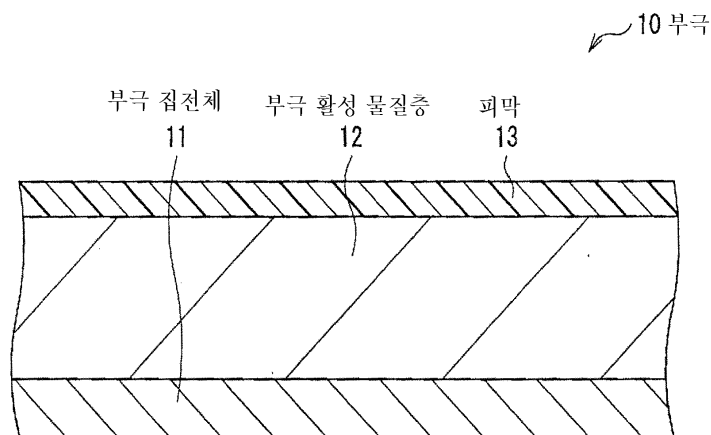
특히, 전극 반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능하고, 구성 원소로서 금속 원소 및 반금속 원소 중 1종 이상을 포함하는 부극 활성 물질층을 갖는 경우, 또는 구성 원소로서 규소 및 주석 중 하나 이상을 포함하는 부극 활성 물질층을 갖는 경우에 있어서 높은 효과를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

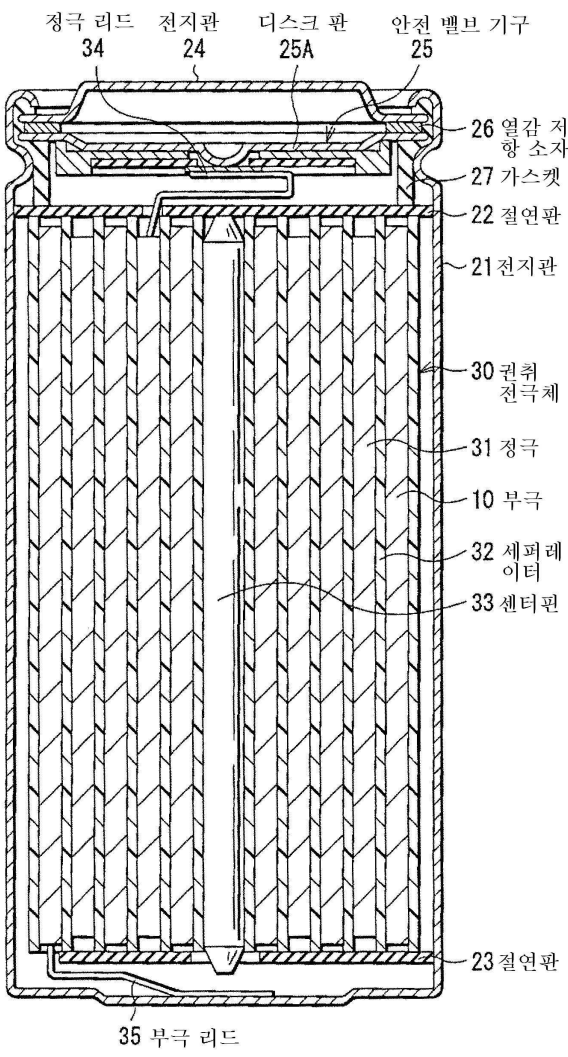
- [0001] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 부극의 구성을 나타내는 단면도이다.
- [0002] 도 2는 본 발명의 일 실시 형태에 관한 부극을 이용한 제1의 이차 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.
- [0003] 도 3은 도 2에 나타난 이차 전지에서의 권취 전극체의 일부를 확대하여 나타낸 단면도이다.
- [0004] 도 4는 본 발명의 일 실시 형태에 관한 부극을 이용한 제2의 이차 전지의 구성을 나타내는 분해 사시도이다.
- [0005] 도 5는 도 4에 나타난 권취 전극체의 I-I선에 따른 구성을 나타내는 단면도이다.
- [0006] 도 6은 본 발명의 실시예에서 제조한 이차 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.
- [0007] 도 7은 실시예 1-1에 관한 부극의 양이온 분석의 결과를 나타내는 특성도이다.
- [0008] <부호의 설명>
- [0009] 10: 부극, 11: 부극 집전체,
- [0010] 12: 부극 활성 물질층, 13: 피막,
- [0011] 21: 전지판, 22, 23: 절연판,
- [0012] 24: 전지 뚜껑, 25: 안전 밸브 기구,
- [0013] 25A: 디스크 판, 26: 열감 저항 소자,
- [0014] 27, 65: 가스켓, 30, 40: 권취 전극체,
- [0015] 31, 44, 61: 정극, 31A, 44A, 61A: 정극 집전체,
- [0016] 31B, 44B, 61B: 정극 활성 물질층, 32, 45, 62: 세퍼레이터,
- [0017] 33: 센터 핀, 34, 41: 정극 리드,
- [0018] 35, 42: 부극 리드, 46: 전해질층,
- [0019] 47: 보호 테이프, 50: 외장 부재,
- [0020] 43: 밀착 필름, 63: 외장관,
- [0021] 64: 외장캡

도면

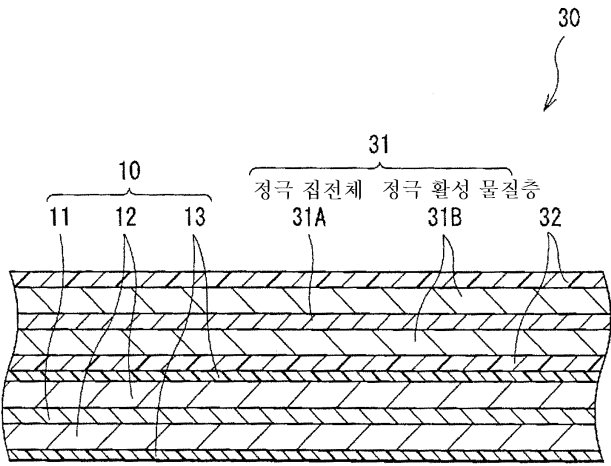
도면1



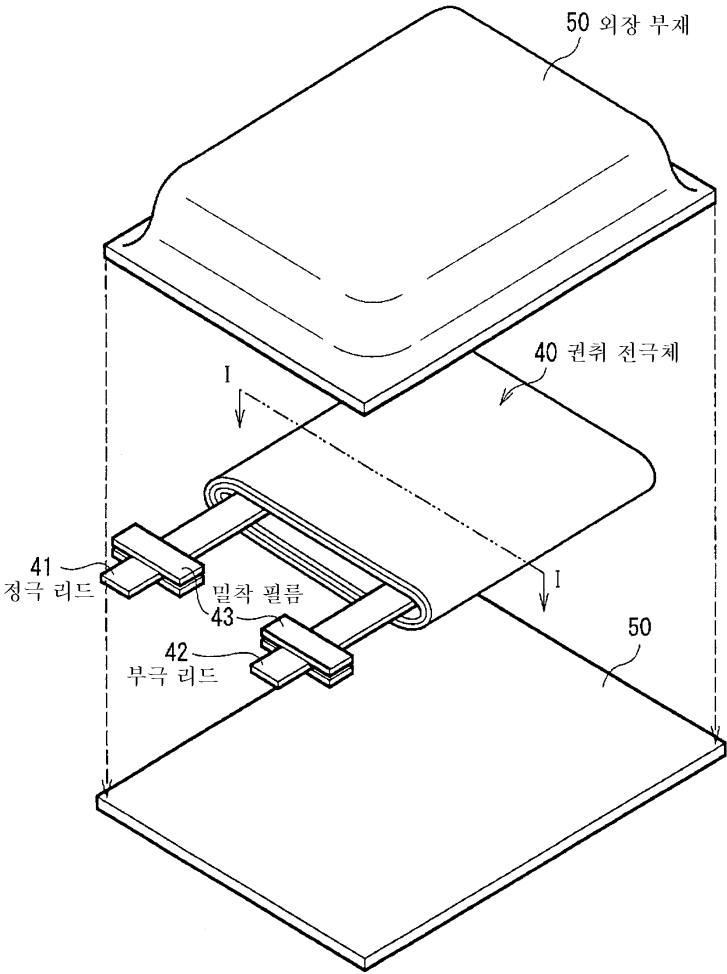
도면2



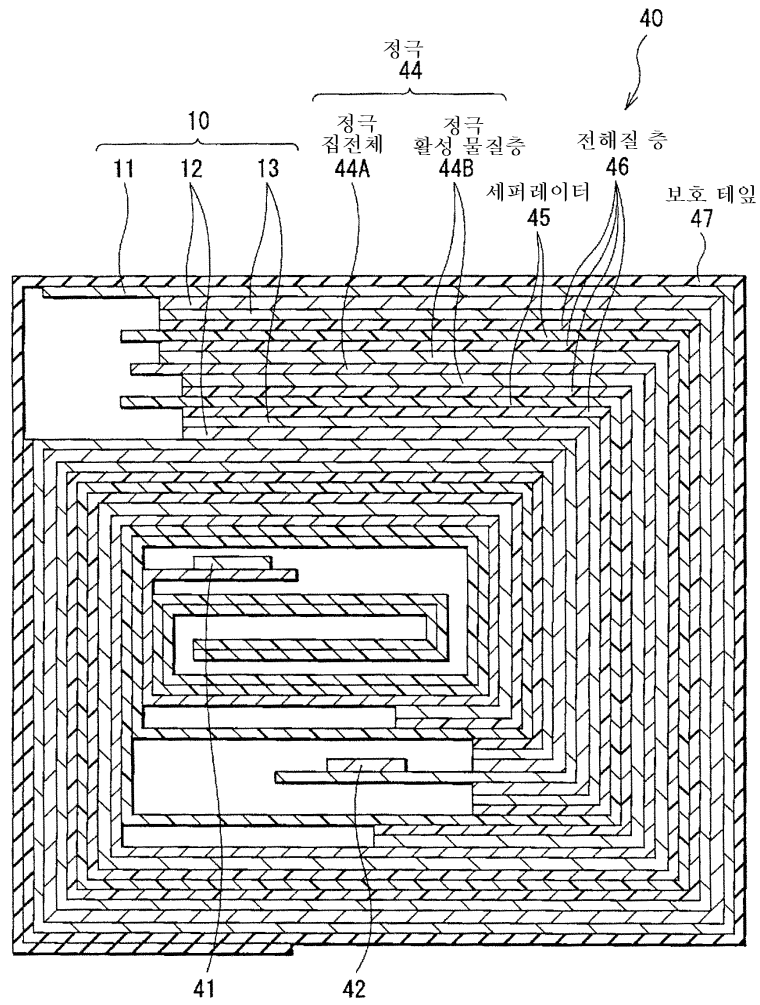
도면3



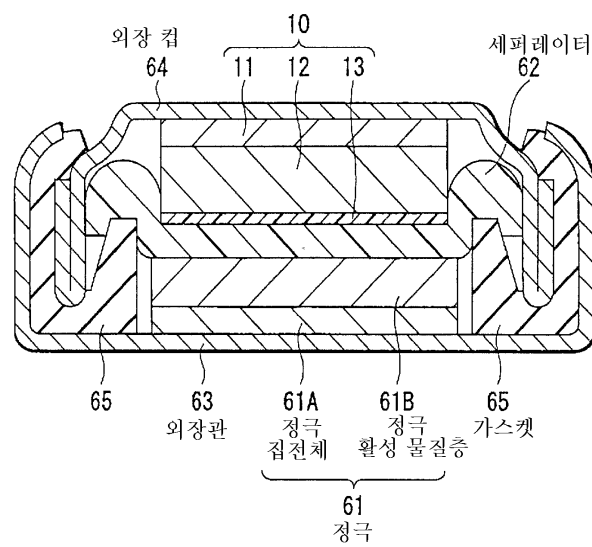
도면4



도면5



도면6



도면7

