



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월22일

(11) 등록번호 10-1562499

(24) 등록일자 2015년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/02 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2008-0107559

(22) 출원일자 2008년10월31일

심사청구일자 2013년10월02일

(65) 공개번호 10-2009-0045113

(43) 공개일자 2009년05월07일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-283080 2007년10월31일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004265609 A*

JP2006269374 A

JP평성11097000 A

WO2006030632 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

소니 주식회사

일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1

(72) 발명자

히로세 타카카즈

일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 가부시
끼 가이샤 나이

나카이 히데키

일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 가부시
끼 가이샤 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이화익

전체 청구항 수 : 총 15 항

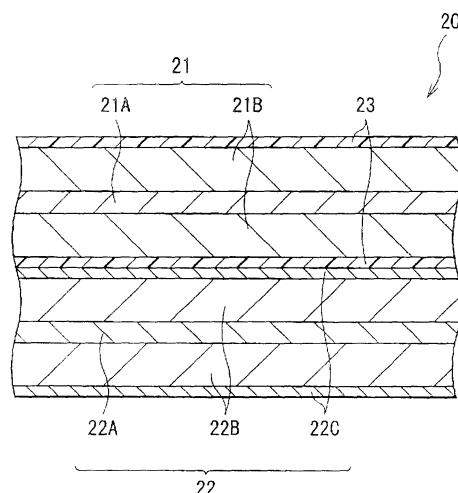
심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 이차 전지 및 리튬 이온 이차 전지용 부극

(57) 요약

본 발명은, 사이클 특성을 향상시키는 것이 가능한 전지를 제공한다. 이러한 본 발명은, 정극(21) 및 부극(22)과 함께 전해액을 구비하고, 정극(21)과 부극(22)과의 사이에 설치된 세퍼레이터(23)에 전해액이 함침되어 있다. 부극(22)은, 부극 집전체 22A에 설치된 부극 활물질층22B 위에 피막 22C를 갖고 있다. 피막 22C는, 불소수지를 함유하고 있고, 그 불소수지의 말단은, 부극 활물질층22B(부극 활물질)의 표면에 정착(흡착 혹은 결합등)하는 것이 가능한 수산기 등이다. 부극(22)의 화학적 안정성이 향상하기 때문에, 충방전을 반복해도 전해액의 분해반응이 억제된다.

대표도 - 도6



(72) 발명자

카와세 켄이치

일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 가부시끼
가이샤 나이

야마구치 히로유키

일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 가부시끼
가이샤 나이

쿠보타 타다히코

일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 가부시끼
가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

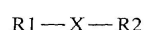
세퍼레이터를 통해 대향된 정극 및 부극과, 전해액을 구비하고,

상기 부극은, 부극 집전체에 설치된 부극 활물질층 위에 피막을 갖고,

상기 부극 활물질층은, 규소(Si) 및 주석(Sn) 중 적어도 한쪽을 구성원소로서 갖는 부극 활물질을 포함하며,

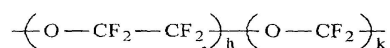
상기 피막은, 화 7로 나타내는 구조를 갖는 불소수지 중 적어도 1종을 함유하는, 리튬 이온 이차 전지.

[화 7]



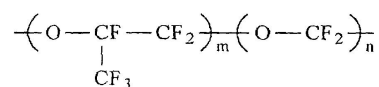
(X는 화 5 혹은 화 6에 나타낸 구조이며, R1 및 R2 중 적어도 한쪽은 화 22의 (1) ~ (4), 화 23의 (1) ~ (7) 및 화 24의 (1) ~ (5) 중 어느 하나이다.)

[화 5]



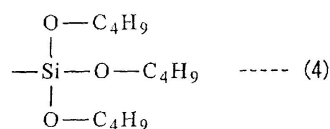
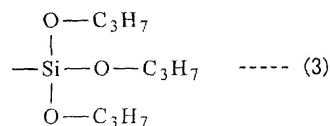
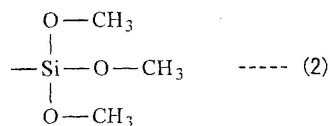
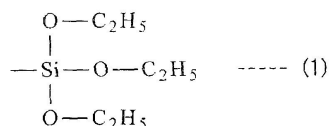
(h 및 k은 비율을 나타내고, h+k=1이다.)

[화 6]

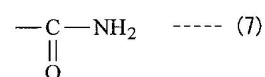
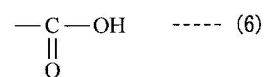
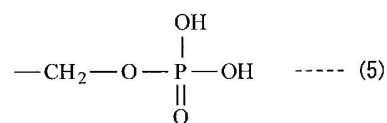
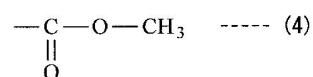
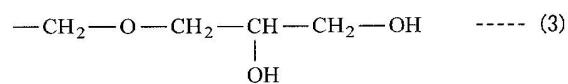
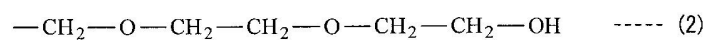


(m 및 n은 비율을 나타내고, m+n=1이다.)

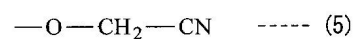
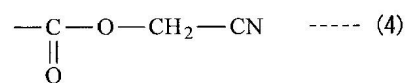
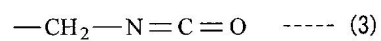
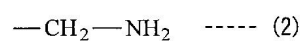
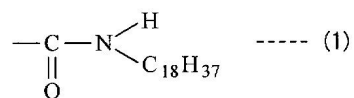
[화 22]



[화 23]



[화 24]



청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 피막의 표면에, 전극반응 물질의 불화물을 갖는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 부극 활물질은, 규소(Si)의 단체, 합금 및 화합물, 및 주석(Sn)의 단체, 합금 및 화합물 중 적어도 1종을 함유하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 부극 활물질은, 산소(O)를 함유하고, 상기 부극 활물질중에 있어서의 산소의 함유량은, 3원자수%이상 40원자수%이하인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 부극 활물질은, 그 두께 방향에 있어서, 고산소함유 영역 및 저산소함유 영역을 갖는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 부극 활물질은, 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 티타늄(Ti) 및 몰리브덴(Mo) 중 적어도 1종의 금속 원소를 갖는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 부극 활물질은, 복수의 입자형인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 입자형의 부극 활물질은, 다층구조를 갖는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 부극 활물질은, 기상법에 의해 형성되고, 상기 부극 집전체에 연결되어 있는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 부극 활물질층은, 상기 부극 활물질의 입자간의 틈, 상기 부극 활물질의 입자의 노출면 및 상기 부극 활물질의 입자내의 틈에, 전극반응 물질과 합금화하지 않는 금속재료를 갖는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 금속재료는, 철, 코발트, 니켈, 아연(Zn) 및 동(Cu) 중 적어도 1종의 금속 원소를 갖는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 금속재료는, 액상법에 의해 형성되어 있는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 부극 활물질의 단위면적당의 몰수M1과 상기 금속재료의 단위면적당의 몰수M2와의 몰비M2/M1은, 1/15이상 7/1이하인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 부극 집전체의 표면의 10점 평균 거칠기 R_z 는, $1.5\mu\text{m}$ 이상 $6.5\mu\text{m}$ 이하인, 리튬 이온 이차 전지.

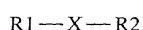
청구항 15

부극 집전체에 설치된 부극 활물질층 위에 피막을 갖고,

상기 부극 활물질층은, 규소(Si) 및 주석(Sn) 중 적어도 한쪽을 구성원소로서 갖는 부극 활물질을 포함하며,

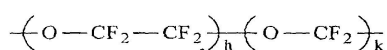
상기 피막은, 화 7로 나타내는 구조를 갖는 불소수지 중 적어도 1종을 함유하는, 리튬 이온 이차 전지용 부극.

[화 7]



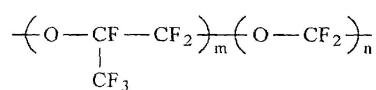
(X는 화 5 혹은 화 6에 나타낸 구조이며, R1 및 R2 중 적어도 한쪽은 화 22의 (1) ~ (4), 화 23의 (1) ~ (7) 및 화 24의 (1) ~ (5) 중 어느 하나이다.)

[화 5]



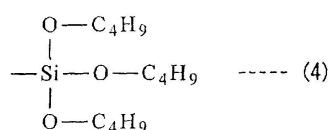
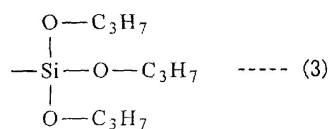
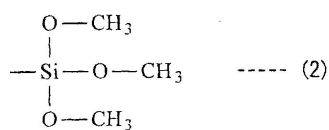
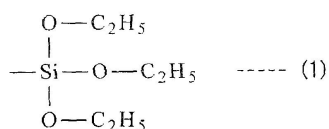
(h 및 k은 비율을 나타내고, $h+k=1$ 이다.)

[화 6]

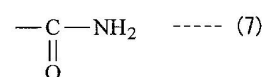
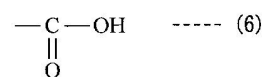
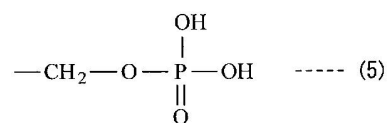
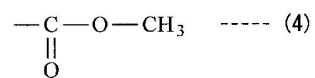
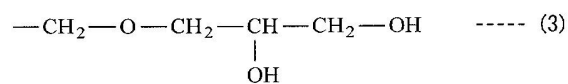
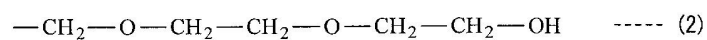


(m 및 n은 비율을 나타내고, $m+n=1$ 이다.)

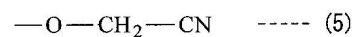
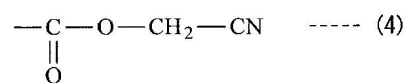
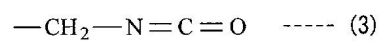
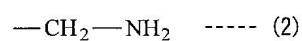
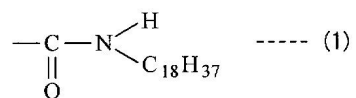
[화 22]



[화 23]



[화 24]



청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

발명의 설명

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 부극 집전체 위에 부극 활물질층을 갖는 리튬 이온 이차 전지 및 리튬 이온 이차 전지용 부극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 카메라 일체형 VTR(video tape recorder), 휴대전화 혹은 노트북등의 포터블 전자기기가 널리 보급되어 있고, 그 소형화, 경량화 및 장기 수명화가 강하게 요구되고 있다. 이것에 따라, 전원으로서는, 전지, 특히 경량으로 고에너지 밀도를 얻는 것이 가능한 이차전지의 개발이 진척되고 있다.

[0003] 이 중에서도, 충방전반응에 리튬의 흡장 및 방출을 이용하는 이차전지(소위 리튬 이온 이차전지)는, 납 전지나 니켈 카드뮴 전지보다도 높은 에너지밀도를 얻을 수 있기 때문에, 대단히 기대되고 있다. 이 리튬 이온 이차전지는, 정극 및 부극과 함께 전해액을 구비하고 있고, 그 부극은, 부극 집전체 위에 부극 활물질층을 갖고 있다.

[0004] 부극 활물질층에 포함되는 부극 활물질로서는, 흑연 등의 탄소재료가 널리 이용되고 있다. 또한, 최근에는, 포터블 전자기기의 고성능화 및 다기능화에 따라 전지용량의 새로운 향상이 요구되고 있으므로, 탄소재료 대신에 규소나 주석 등을 사용하는 것이 검토되고 있다. 규소의 이론용량(4199mAh/g)이나 주석의 이론용량(994mAh/g)은 흑연의 이론용량(372mAh/g)보다도 각별히 크기 때문에, 전지용량의 대폭적인 향상을 기대할 수 있기 때문이다.

[0005] 그렇지만, 부극 활물질로서 규소 등을 사용했을 경우에는, 충전시에 있어서 리튬을 흡장한 부극 활물질이 고활성이 되기 때문에, 전해액이 분해되기 쉬움과 동시에 리튬이 불활성화하기 쉽다고 하는 문제가 있다. 이에 따라 충방전을 반복하면 방전 용량이 저하하기 때문에, 충분한 사이클 특성을 얻는 것이 곤란하다.

[0006] 거기에서, 부극 활물질로서 규소 등을 사용했을 경우에도 사이클 특성을 향상시키기 위해서, 여러가지의 연구를 이루어지고 있다. 구체적으로는, 전해액에 퍼플루오로폴리에틸렌을 함유시키는 기술(예를 들면, 특허문헌 1,2참조.)이나, 부극의 표면에 퍼플루오로폴리에틸렌을 포함하는 피막을 설치하는 기술(예를 들면, 특허문헌 3참조.)이 제안되어 있다. 이밖에, 불화 비닐리덴의 호모폴리머나 코폴리머 등의 고분자 재료로 부극을 피복하는 기술(예를 들면, 특허문헌 4참조.)도 제안되어 있다.

[0007] [특허문헌1] 일본국 공개특허공보 특개 2002-305023호

[0008] [특허문헌2] 일본국 공개특허공보 특개 2006-269374호

[0009] [특허문헌3] 일본국 공개특허공보 특개 2004-265609호

[0010] [특허문헌4] 특표 2006-517719호

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

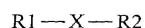
[0011] 최근, 포터블 전자기기는 점점 고성능화 및 다기능화하고 있고, 그 소비 전력도 증대하는 경향에 있다. 이것에 따라, 이차전지의 충방전이 빈번히 반복되어, 그 사이클 특성이 저하하기 쉬운 상황에 있다. 이 때문에, 이차전지의 사이클 특성에 관해서, 더한층의 향상이 기대되고 있다.

[0012] 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것으로서, 그 목적은, 사이클 특성을 향상시키는 것이 가능한 리튬 이온 이차 전지 및 리튬 이온 이차 전지용 부극을 제공하는 데에 있다.

과제 해결수단

[0013] 본 발명의 리튬 이온 이차 전지는, 세퍼레이터를 통해 대향된 정극 및 부극과, 전해액을 구비하고, 상기 부극은, 부극 집전체에 설치된 부극 활물질층 위에 피막을 갖고, 상기 부극 활물질층은, 규소(Si) 및 주석(Sn) 중 적어도 한쪽을 구성원소로서 갖는 부극 활물질을 포함하며, 상기 피막은, 화 7로 나타내는 구조를 갖는 불소수지 중 적어도 1종을 함유하는 것이다.

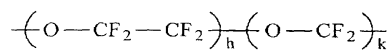
[화 7]



(X는 화 5 혹은 화 6에 나타난 구조이며, R1 및 R2 중 적어도 한쪽은 화 22의 (1) ~ (4), 화 23의 (1) ~ (7) 및 화 24의 (1) ~ (5) 중 어느 하나이다.)

[0014]

[화 5]



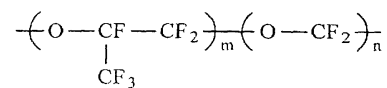
[0015]

[0016]

(h 및 k는 비율을 나타내고, h+k=1이다.)

[0017]

[화 6]

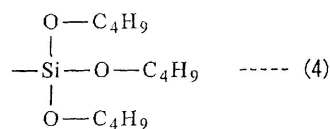
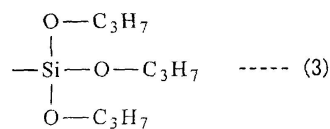
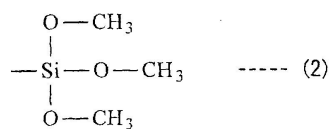
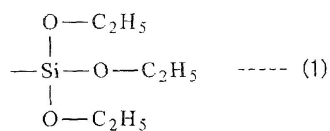


[0018]

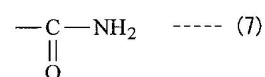
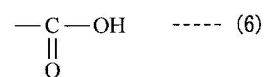
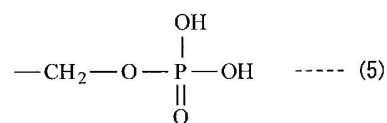
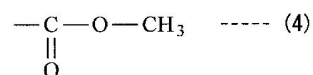
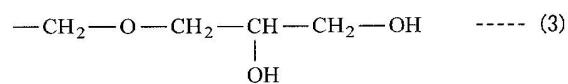
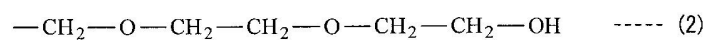
[0019]

(m 및 n은 비율을 나타내고, m+n=1이다.)

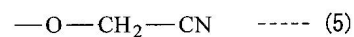
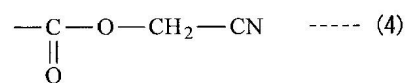
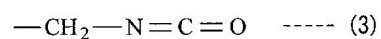
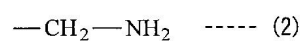
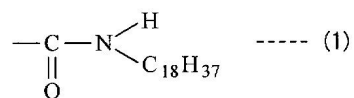
[화 22]



[화 23]



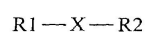
[화 24]



[0020]

본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 부극은, 부극 집전체에 설치된 부극 활물질층 위에 피막을 갖고, 상기 부극 활물질층은, 규소(Si) 및 주석(Sn) 중 적어도 한쪽을 구성원소로서 갖는 부극 활물질을 포함하며, 상기 피막은, 화 7로 나타내는 구조를 갖는 불소수지 중 적어도 1종을 함유하는 것이다.

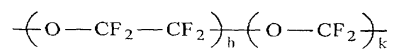
[화 7]



(X는 화 5 혹은 화 6에 나타난 구조이며, R1 및 R2 중 적어도 한쪽은 화 22의 (1) ~ (4), 화 23의 (1) ~ (7) 및 화 24의 (1) ~ (5) 중 어느 하나이다.)

[0021]

[화 5]



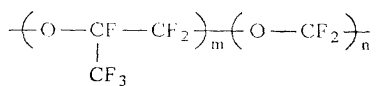
[0022]

[0023]

(h 및 k는 비율을 나타내고, h+k=1이다.)

[0024]

[화 6]

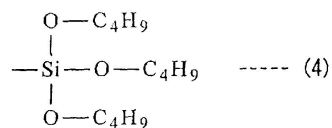
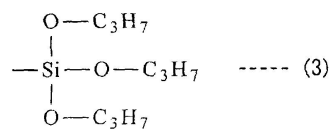
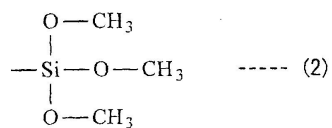
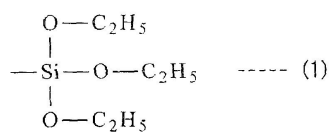


[0025]

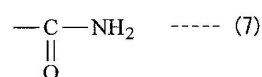
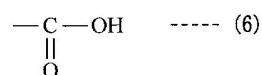
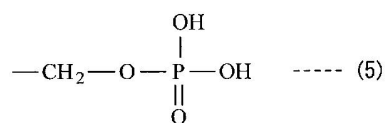
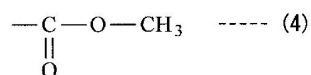
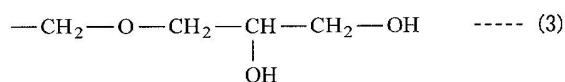
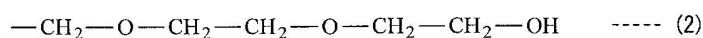
[0026]

(m 및 n은 비율을 나타내고, m+n=1이다.)

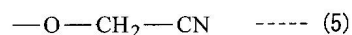
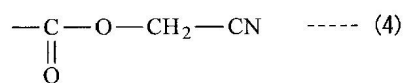
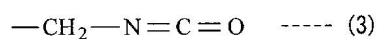
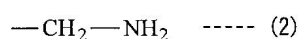
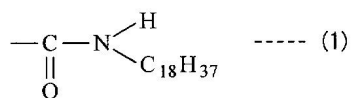
[화 22]



[화 23]



[화 24]



효 과

[0027]

본 발명의 리튬 이온 이차 전지에 의하면, 부극 집전체에 설치된 부극 활물질층 위에 피막을 갖고, 상기 부극 활물질층은, 규소(Si) 및 주석(Sn) 중 적어도 한쪽을 구성원소로서 갖는 부극 활물질을 포함하며, 상기 피막은, 화 7로 나타내는 구조를 갖는 불소수지 중 적어도 1종을 함유하고 있으므로, 전기화학적 안정성이 향상한다. 이것은, 본 발명의 전지에 있어서, 정극, 부극, 세퍼레이터 및 전해액 중 적어도 1개가 화 5 혹은 화 6에 나타난 구조를 갖는 불소수지로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 함유할 경우에도, 같다. 이에 따라 본 발명의 리튬 이온 이차 전지에 의하면, 충방전을 반복해도 전해액의 분해반응이 억제되기 때문에, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0028]

이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서, 도면을 참조해서 상세하게 설명한다.

- [0029] 도 1은, 본 발명의 일 실시 형태에 관련되는 부극의 단면구성을 나타내고 있다. 이 부극은, 예를 들면 전지 등의 전기화학 디바이스에 사용할 수 있는 것이며, 한 쌍의 면을 갖는 부극 집전체(1)와, 그 부극 집전체(1)에 설치된 부극 활물질층(2)과, 그 부극 활물질층(2)에 설치된 피막(3)을 갖고 있다.
- [0030] 부극 집전체(1)는, 양호한 전기화학적 안정성, 전기전도성 및 기계적강도를 갖는 금속재료로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 금속재료로서는, 예를 들면 동(Cu), 니켈(Ni) 혹은 스테인레스 등을 들 수 있고, 이중에서도 동이 바람직하다. 높은 전기전도성을 얻을 수 있기 때문이다.
- [0031] 특히, 상기한 금속재료는, 전극반응 물질과 금속간화합물을 형성하지 않는 금속 원소의 어느 1종 혹은 2종 이상을 갖고 있는 것이 바람직하다. 전극반응 물질과 금속간화합물을 형성하면, 전기화학 디바이스의 동작시(예를 들면 전지의 충방전시)에 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축에 의한 응력의 영향을 받기 쉽기 때문에, 집전성이 저하할 가능성이 있음과 아울러, 부극 활물질층(2)이 부극 집전체(1)로부터 박리할 가능성도 있기 때문이다. 이러한 금속 원소로서는, 예를 들면 동, 니켈, 티타늄(Ti), 철(Fe) 혹은 크롬(Cr) 등을 들 수 있다.
- [0032] 또한, 상기한 금속재료는, 부극 활물질층(2)과 합금화하는 금속 원소의 어느 1종 혹은 2종 이상을 갖고 있는 것이 바람직하다. 부극 집전체(1)와 부극 활물질층(2)과의 사이의 밀착성이 향상하기 때문에, 그 부극 활물질층(2)이 부극 집전체(1)로부터 박리하기 어려워지기 때문이다.
- [0033] 전극반응 물질과 금속간화합물을 형성하지 않고, 게다가 부극 활물질층(2)과 합금화하는 금속 원소로서는, 예를 들면 부극 활물질층(2)이 부극 활물질로서 규소를 포함하는 경우에는, 동, 니켈 혹은 철등을 들 수 있다. 이것들의 금속 원소는, 강도 및 도전성의 관점에서도 바람직하다.
- [0034] 또한, 부극 집전체(1)는, 단층 구조를 갖고 있어도 되고, 다층구조를 갖고 있어도 된다. 부극 집전체(1)가 다층구조를 가질 경우에는, 부극 활물질층(2)과 인접하는 층이 그것과 합금화하는 금속재료로 구성되고, 인접하지 않는 층이 다른 금속재료로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0035] 부극 집전체(1)의 표면은, 조면화되어 있는 것이 바람직하다. 소위 앵커 효과에 의해 부극 집전체(1)와 부극 활물질층(2)과의 사이의 밀착성이 향상하기 때문이다. 이 경우에는, 적어도 부극 활물질층(2)과 대향하는 영역에 있어서, 부극 집전체(1)의 표면이 조면화되어 있으면 좋다. 조면화의 방법으로서, 예를 들면 전해 처리에 의해 미립자를 형성하는 방법 등을 들 수 있다. 이 전해 처리란, 전해조중에 있어서 전해법에 의해 부극 집전체(1)의 표면에 미립자를 형성해서 요철을 설치하는 방법이다. 이 전해 처리가 실행된 동박은, 일반적으로 「전해 동박」이라고 부르고 있다.
- [0036] 이 부극 집전체(1)의 표면의 10점 평균 거칠기 R_z 는, 특별하게 한정되지 않지만, 이중에서도 $1.5\mu\text{m}$ 이상 $6.5\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 부극 집전체(1)와 부극 활물질층(2)과의 사이의 밀착성이 보다 높게 되기 때문이다. 상세하게는, 10점 평균 거칠기 R_z 가 $1.5\mu\text{m}$ 에서도 작다면, 충분한 밀착성을 얻을 수 없을 가능성이 있고, $6.5\mu\text{m}$ 보다도 크다면, 부극 활물질층(2)중에 빈 구멍이 많이 포함되어서 표면적이 증대할 가능성이 있다.
- [0037] 부극 활물질층(2)은, 부극 활물질로서, 전극반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극재료 중 어느 1종 혹은 2종 이상을 포함하고 있고, 필요에 따라서 도전제 혹은 결합제 등의 다른 재료를 포함하고 있어도 된다. 이 부극 활물질층(2)은, 부극 집전체(1)의 양면에 설치되어도 좋고, 한 면에만 설치되어서 있어도 된다.
- [0038] 전극반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극재료로서는, 예를 들면 전극반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능함과 동시에 금속 원소 및 반금속원소 중 적어도 1종을 구성 원소로서 갖는 재료를 들 수 있다. 이러한 부극재료를 사용하면, 높은 에너지밀도를 얻을 수 있으므로 바람직하다. 이 부극재료는, 금속 원소 혹은 반금속원소의 단체이어도 합금이어도 화합물이어도 좋고, 그것들의 1종 혹은 2종 이상의 상을 적어도 일부에 갖는 것이어도 좋다. 또한, 본 발명에 있어서의 「합금」에는, 2종 이상의 금속 원소로 이루어진 것에 더하여, 1종 이상의 금속 원소와 1종 이상의 반금속원소를 포함하는 것도 포함된다. 또한, 「합금」은, 비금속 원소를 포함하고 있어도 된다. 이 조직에는, 고용체, 공정(공용혼합물), 금속간화합물, 또는 그것들 중 2종 이상이 공존하는 것이 있다.
- [0039] 상기한 금속 원소 혹은 반금속원소로서는, 예를 들면 전극반응 물질과 합금을 형성하는 것이 가능한 금속 원소 혹은 반금속원소를 들 수 있다. 구체적으로는, 마그네슘(Mg), 붕소(B), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 규소, 게르마늄(Ge), 주석, 납(Pb), 비스무스(Bi), 카드뮴(Cd), 은(Ag), 아연, 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr), 이트륨(Y), 팔라듐(Pd) 혹은 백금(Pt)등이다. 이중에서도, 규소 및 주석 중 적어

도 1종이 바람직하고, 규소가 보다 바람직하다. 전극반응 물질을 흡장 및 방출하는 능력이 크기 때문에, 높은 에너지밀도를 얻을 수 있기 때문이다.

[0040] 규소 및 주석 중 적어도 1종을 갖는 부극재료로서는, 예를 들면 규소의 단체, 합금 혹은 화합물이나, 주석의 단체, 합금 혹은 화합물이나, 그것들의 1종 혹은 2종이상의 상을 적어도 일부에 갖는 재료를 들 수 있다. 이것들은 단독이어도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다.

[0041] 규소의 합금으로서, 예를 들면 규소이외의 제2 구성 원소로서, 주석, 니켈, 동, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티타늄, 게르마늄, 비스무스, 안티몬(Sb) 및 크롬으로 이루어진 군 중 적어도 1종을 갖는 것을 들 수 있다. 규소의 화합물로서는, 예를 들면 산소 혹은 탄소(C)를 갖는 것을 들 수 있고, 규소에 더해서, 상기한 제2 구성 원소를 갖고 있어도 된다. 규소의 합금 혹은 화합물의 일례로서는, SiB_4 , SiB_6 , Mg_2Si , Ni_2Si , TiSi_2 , MoSi_2 , CoSi_2 , NiSi_2 , CaSi_2 , CrSi_2 , Cu_5Si , FeSi_2 , MnSi_2 , NbSi_2 , TaSi_2 , VSi_2 , WSi_2 , ZnSi_2 , SiC , Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiO_v ($0 < v \leq 2$), SnO_w ($0 < w \leq 2$) 혹은 LiSiO 등을 들 수 있다.

[0042] 주석의 합금으로서, 예를 들면 주석이외의 제2 구성 원소로서, 규소, 니켈, 동, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티타늄, 게르마늄, 비스무스, 안티몬 및 크롬으로 이루어진 군 중 적어도 1종을 갖는 것을 들 수 있다. 주석의 화합물로서는, 예를 들면 산소 혹은 탄소를 갖는 것을 들 수 있고, 주석에 더해서, 상기한 제2 구성 원소를 갖고 있어도 된다. 주석의 합금 또는 화합물의 일례로서는, SnSiO_3 , LiSnO , Mg_2Sn 등을 들 수 있다.

[0043] 특히, 규소 및 주석 중 적어도 1종을 갖는 부극재료로서는, 예를 들면 주석을 제1 구성 원소로 하고 게다가 제2 및 제3 구성 원소를 갖는 것이 바람직하다. 제2 구성 원소는, 코발트, 철, 마그네슘, 티타늄, 바나듐(V), 크롬, 망간, 니켈, 동, 아연, 갈륨, 지르코늄, 니오븀(Nb), 몰리브덴, 은, 인듐, 세륨(Ce), 하프늄, 탄타르(Ta), 텅스텐(W), 비스무스 및 규소로 이루어진 군 중 적어도 1종이다. 제3 구성 원소는, 붕소, 탄소, 알루미늄 및 인(P)으로 이루어지는 군 중 적어도 1종이다. 제2 및 제3 구성 원소를 가짐으로써, 사이클 특성이 향상하기 때문이다.

[0044] 이 중에서도, 주석, 코발트 및 탄소를 구성 원소로서 갖고, 탄소의 함유량이 9.9질량% 이상 29.7질량% 이하, 주석 및 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율($\text{Co}/(\text{Sn} + \text{Co})$)이 30질량% 이상 70질량% 이하인 SnCoC 함유 재료가 바람직하다. 이러한 조성 범위에서, 높은 에너지밀도를 얻을 수 있기 때문이다.

[0045] 이 SnCoC 함유 재료는, 필요에 따라, 또 다른 구성 원소를 갖고 있어도 된다. 다른 구성 원소로서는, 예를 들면 규소, 철, 니켈, 크롬, 인듐, 니오븀, 게르마늄, 티타늄, 몰리브덴, 알루미늄, 인, 갈륨 혹은 비스무스 등이 바람직하고, 그것들의 2종이상을 갖고 있어도 된다. 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

[0046] 또한, SnCoC 함유 재료는, 주석, 코발트 및 탄소를 포함하는 상을 갖고 있고, 그 상은, 저결정성 혹은 비정질의 구조를 갖고 있는 것이 바람직하다. 또한, SnCoC 함유 재료에서는, 구성 원소인 탄소의 적어도 일부가, 다른 구성 원소인 금속 원소 혹은 반금속원소와 결합하고 있는 것이 바람직하다. 주석 등의 응집 혹은 결정화가 억제되기 때문이다.

[0047] SnCoC 함유 재료는, 예를 들면 각 구성 원소의 원료를 혼합한 혼합물을 전기로, 고주파 유도로 혹은 아크 용해로 등에서 용해시킨 뒤, 응고시킴으로써 형성가능하다. 또한, 가스 애트마이즈 혹은 물 애트마이즈 등의 각종 애트마이즈법이나, 각종 롤법이나, 기계적인 합금법 혹은 기계적 밀링법 등의 메카노케미컬 반응을 이용한 방법 등을 사용해도 된다. 이 중에서도, 메카노케미컬 반응을 이용한 방법이 바람직하다. 부극 활물질이 저결정성 혹은 비정질의 구조가 되기 때문이다. 메카노케미컬 반응을 이용한 방법에서는, 예를 들면 유성 볼밀 장치나 아토 라이터등의 제조 장치를 사용할 수 있다.

[0048] 또한, 원소의 결합 상태를 조사하는 측정 방법으로서, 예를 들면 X선 광전자분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)을 들 수 있다. 이 XPS에서는, 금원자의 4f 궤도($\text{Au}4f$)의 피크가 84.0 eV로 얻을 수 있도록 에너지 교정된 장치에 있어서, 그래파이트이면, 탄소의 1s 궤도($\text{C}1s$)의 피크는 284.5 eV로 나타난다. 또한, 표면오염 탄소이면, 284.8 eV로 나타난다. 이에 대하여, 탄소원소의 전하밀도가 높게 될 경우, 예를 들면 탄소가 금속 원소 혹은 반금속원소와 결합하고 있을 경우에는, $\text{C}1s$ 의 피크는 284.5 eV보다도 낮은 영역에 나타난다. 즉, SnCoC 함유 재료에 대해서 얻을 수 있는 $\text{C}1s$ 의 합성파의 피크가 284.5 eV보다도 낮은 영역에 나타날 경우에는, SnCoC 함유 재료에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 구성 원소인

금속 원소 혹은 반금속원소와 결합하고 있다.

[0049] 또한, XPS에서는, 예를 들면 스펙트럼의 에너지 축의 보정에, C1s의 피크를 사용한다. 보통, 표면에는 표면오염 탄소가 존재하고 있으므로, 표면오염 탄소의 C1s의 피크를 284.8 eV로 하고 이것을 에너지 기준으로 한다. XPS에 있어서, C1s의 피크의 파형은, 표면오염 탄소의 피크와 SnCoC 함유 재료중의 탄소의 피크를 포함한 형태로서 얻을 수 있으므로, 예를 들면 시판의 소프트웨어를 사용해서 해석 함에 의해, 표면오염 탄소의 피크와, SnCoC 함유 재료중의 탄소의 피크를 분리한다. 파형의 해석에서는, 최저속박 에너지축에 존재하는 주 피크의 위치를 에너지 기준(284.8 eV)으로 한다.

[0050] 부극재료로서 규소의 단체, 합금 혹은 화합물이나, 주석의 단체, 합금 혹은 화합물이나, 그것들의 1종 혹은 2종이상의 상을 적어도 일부에 갖는 재료를 사용한 부극 활물질층(2)은, 예를 들면 기상법, 액상법, 용사법, 도포법 혹은 소성법, 또는 그것들의 2종이상의 방법을 사용해서 형성된다. 이 경우에는, 부극 집전체(1)와 부극 활물질층(2)이 계면의 적어도 일부에 있어서 합금화하고 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 계면에 있어서 부극 집전체(1)의 구성 원소가 부극 활물질층(2)에 확산하고 있어도 좋고, 부극 활물질층(2)의 구성 원소가 부극 집전체(1)에 확산하고 있어도 좋고, 그것들의 구성 원소가 서로 서로 확산하여 있어도 된다. 충방전시에 있어서의 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축에 기인하는 파괴가 억제 됨과 동시에, 부극 집전체(1)와 부극 활물질층(2)과의 사이의 전자전도성이 향상하기 때문이다.

[0051] 또한, 기상법으로서는, 예를 들면 물리퇴적법 혹은 화학퇴적법, 구체적으로는 진공증착법, 스퍼터링법, 이온도금법, 레이저 아브레이션법, 열화학기상성장(Chemical Vapor Deposition: CVD)법 혹은 플라즈마 화학 기상성장법 등을 들 수 있다. 액상법으로서는, 전기 도금 혹은 무전해 도금 등의 공지의 수법을 사용할 수 있다. 도포법이란, 예를 들면 입자형의 부극 활물질을 결합제 등과 혼합한 뒤, 용제에 분산되게 해서 도포하는 방법이다. 소성법이란, 예를 들면 도포법에 의해 도포한 뒤, 결합제 등의 용점보다도 높은 온도로 열처리하는 방법이다. 소성법에 관해서도 공지의 수법이 이용가능해서, 예를 들면 분위기 소성법, 반응 소성법 혹은 핫 프레스 소성법을 들 수 있다.

[0052] 상기한 것 외, 전극반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극재료로서는, 예를 들면 탄소재료를 들 수 있다. 이 탄소재료란, 예를 들면 역 흑연화성 탄소나, (002)면의 면간격이 0.37 nm이상의 어려움 흑연화성 탄소나, (002)면의 면간격이 0.34 nm이하의 흑연 등이다. 더 구체적으로는, 열분해탄소류, 코크스류, 유리형 탄소섬유, 유기 고분자 화합물 소성체, 활성탄 혹은 카본 블랙류 등이 있다. 이 중, 코크스류에는, 피치 코크스, 니들 코크스 혹은 석유 코크스 등이 포함된다. 유기 고분자 화합물 소성체란, 페놀수지나 프랑수지 등을 적당한 온도로 소성해서 탄소화한 것을 말한다. 탄소재료는, 전극반응 물질의 흡장 및 방출에 따르는 결정구조의 변화가 대단히 적기 때문에, 높은 에너지밀도를 얻을 수 있음과 동시에 뛰어난 사이클 특성을 얻을 수 있고, 한층 더 도전체로서도 기능하므로 바람직하다. 또한, 탄소재료의 형상은, 섬유형, 구상, 입상 혹은 비늘 조각형의 어느 것이어도 좋다.

[0053] 또한, 전극반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극재료로서는, 예를 들면 전극반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 금속산화물 혹은 고분자화합물 등도 들 수 있다. 금속산화물이란, 예를 들면 산화철, 산화루테튬 혹은 산화몰리브덴 등이며, 고분자화합물과는, 예를 들면 폴리아세틸렌, 폴리아닐린 혹은 폴리피롤 등이다.

[0054] 물론, 전극반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극재료는, 상기 이외의 것이라도 좋다. 또한, 상기한 일련의 전극반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극재료를 임의의 조합으로 2종이상 혼합해도 좋다.

[0055] 이 부극 활물질은, 산소를 구성 원소로서 갖고 있는 것이 바람직하다. 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축이 억제되기 때문이다. 또한, 부극 활물질이 규소를 가질 경우에는, 적어도 일부의 산소가 일부의 규소와 결합하고 있는 것이 바람직하다. 이 결합의 상태는, 일산화 규소나 이산화규소이여도 좋고, 다른 준안정상태 이여도 된다.

[0056] 부극 활물질중에 있어서의 산소의 함유량은, 3원자수% 이상 40원자수% 이하인 것이 바람직하다. 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 상세하게는, 산소의 함유량이 3원자수%보다도 적다면, 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축이 충분하게 억제되지 않을 가능성이 있고, 40원자수%보다도 많다면, 저항이 지나치게 증대할 가능성이 있다. 또한, 전기화학 디바이스에 있어서 부극이 전해액과 함께 사용할 수 있을 경우에는, 그 전해액의 분해반응에 의해 형성되는 피막 등은 부극 활물질에 포함시키지 않는 것으로 한다. 즉, 부극 활물질중에 있어서의

산소의 함유량을 산출할 경우에는, 상기한 피막층의 산소는 포함시키지 않는다.

[0057] 부극 활물질층에 산소를 함유시키기 위해서는, 예를 들면 기상법에 의해 부극 활물질을 퇴적시킬 때에, 챔버내에 연속적으로 산소 가스를 도입하면 좋다. 특히, 산소 가스를 도입한 것만으로는 원하는 산소함유량이 얻어지지 않는 경우에는, 챔버내에 산소의 공급원으로서 액체(예를 들면, 수증기 등)를 도입해도 좋다.

[0058] 또한, 부극 활물질은, 철, 코발트, 니켈, 크롬, 티타늄 및 몰리브덴으로 이루어진 군 중 적어도 1종의 금속 원소를 구성 원소로서 갖고 있는 것이 바람직하다. 부극 활물질의 결합성이 향상하고, 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축이 억제되어, 부극 활물질의 저항이 저하하기 때문이다. 부극 활물질층에 있어서의 금속 원소의 함유량은, 임의로 설정가능하다. 다만, 부극이 전지에 사용할 수 있을 경우에는, 금속 원소의 함유량이 지나치게 많아지면, 원하는 전지용량을 얻기 위해서 부극 활물질층(2)을 두껍게 해야만 하기 때문에, 부극 활물질층(2)이 부극 집전체(1)로부터 벗어지기 쉬워질 가능성이 있고, 깨지기 쉬워질 가능성도 있다.

[0059] 부극 활물질층에 상기한 금속 원소를 함유시키기 위해서는, 예를 들면 기상법으로서 증착법에 의해 부극 활물질을 퇴적시킬 때에, 금속 원소를 혼합시킨 증착원을 사용하거나, 다원계의 증착원을 사용하면 좋다.

[0060] 또한, 부극 활물질은, 그 두께 방향에 있어서, 산소를 갖는 산소함유 영역을 갖고, 그 산소함유 영역에 있어서의 산소의 함유량은, 그 이외의 영역에 있어서의 산소의 함유량보다도 높게 되어 있는 것이 바람직하다. 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축이 억제되기 때문이다. 이 산소함유 영역이외의 영역은, 산소를 갖고 있어도 되고, 갖지 않고 있어도 된다. 물론, 산소함유 영역이외의 영역도 산소를 갖고 있는 경우에, 그 산소의 함유량이 산소함유 영역에 있어서의 산소의 함유량보다도 낮아져 있는 것은 말할 필요도 없다.

[0061] 이 경우에는, 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축을 보다 억제하기 때문에, 산소함유 영역이외의 영역도 산소를 갖고 있고, 부극 활물질이, 제1 산소함유 영역(보다 낮은 산소함유량을 갖는 영역)과, 그것보다도 높은 산소함유량을 갖는 제2 산소함유 영역(보다 높은 산소함유량을 갖는 영역)을 갖고 있는 것이 바람직하다. 이 경우에는, 제1 산소함유 영역에 의해 제2 산소함유 영역이 끼워져 있는 것이 바람직하고, 제1 산소함유 영역과 제2 산소함유 영역이 교대로 반복해서 적층되어 있는 것이 보다 바람직하다. 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 제1 산소함유 영역에 있어서의 산소의 함유량은, 가능한 한 적은 것이 바람직하고, 제2 산소함유 영역에 있어서의 산소의 함유량은, 예를 들면 상기한 부극 활물질이 산소를 함유할 경우의 함유량과 같다.

[0062] 부극 활물질이 제1 및 제2 산소함유 영역을 가지도록 하기 위해서는, 예를 들면 기상법에 의해 부극 활물질을 퇴적시킬 때에, 챔버내에 단속적으로 산소 가스를 도입하거나, 챔버내에 도입하는 산소 가스의 양을 변화시키면 좋다. 물론, 산소 가스를 도입한 것만으로는 원하는 산소함유량을 얻을 수 없는 경우에는, 챔버내에 액체(예를 들면, 수증기 등)를 도입해도 좋다.

[0063] 또한, 제1 및 제2 산소함유 영역의 사이에서는, 산소의 함유량이 명확하게 달라도 좋고, 명확하게 다르지 않아도 좋다. 특히, 상기한 산소 가스의 도입량을 연속적으로 변화시켰을 경우에는, 산소의 함유량이 연속적으로 변화되어 있어도 된다. 제1 및 제2 산소함유 영역은, 산소 가스의 도입량을 단속적으로 변화시켰을 경우에는, 소위 「층」이 되고, 한편, 산소 가스의 도입량을 연속적으로 변화시켰을 경우에는, 「층」이라기 보다도 오히려 「층형」이 된다. 후자의 경우에는, 부극 활물질층에 있어서 산소의 함유량이 고저를 반복하면서 분포된다. 이 경우에는, 제1 및 제2 산소함유 영역의 사이에 있어서, 산소의 함유량이 단계적 혹은 연속적으로 변화되고 있는 것이 바람직하다. 산소의 함유량이 급격하게 변화되면, 이온의 확산성이 저하할 가능성이 있고, 저항이 증대할 가능성도 있기 때문이다.

[0064] 특히, 부극 활물질은, 복수의 입자형을 하고 있어도 된다. 이 부극 활물질이 기상법 등의 퇴적법에 의해 형성될 경우에는, 1회의 퇴적 공정에 의해 형성된 단층 구조를 갖고 있어도 되고, 여러번의 퇴적 공정에 의해 형성된 다층구조를 갖고 있어도 된다. 다만, 퇴적시에 고열을 수반하는 증착법 등에 의해 부극 활물질을 퇴적시킬 경우에, 부극 집전체(1)이 열적ダメージ를 받는 것을 억제하기 위해서는, 부극 활물질이 다층구조를 갖고 있는 것이 바람직하다. 부극 활물질의 퇴적 공정을 여러번으로 분할해서 행하는(부극 활물질을 순차 형성해서 퇴적시킨다) 것에 의해, 그 퇴적 공정을 1회로 행하는 경우와 비교하여, 부극 집전체(1)가 고열에 드러내지는 시간이 짧아지기 때문이다.

[0065] 또한, 부극 활물질은, 부극 집전체(1)에 연결되어 있는 것이 바람직하다. 부극 집전체(1)에 대한 부극 활물질층(2)의 밀착 강도가 높게 되기 때문이다. 부극 활물질을 부극 집전체(1)에 연결시키기 위해서는, 예를 들면 기상법 등에 의해 부극 집전체(1) 위에 부극 활물질을 퇴적하고, 그 부극 활물질을 부극 집전체(1)의 표면으로부터 부극 활물질층(2)의 두께 방향으로 성장시키면 좋다.

- [0066] 이 경우에는, 부극 활물질이 기상법에 의해 퇴적되어, 상기한 바와 같이, 부극 집전체(1)와 부극 활물질층(2)이 계면의 적어도 일부에 있어서 합금화하는 것이 바람직하다.
- [0067] 부극 활물질이 복수의 입자형을 하고 있는 경우에는, 부극 활물질층(2)은, 부극 활물질과 함께, 전극반응 물질과 합금화하지 않는 금속재료를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이 금속재료를 거쳐서 부극 활물질이 결착되기 때문에, 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축이 억제되기 때문이다. 이 경우에는, 특히, 기상법 등에 의해 부극 활물질을 퇴적시켰을 경우에도, 높은 결착성을 얻을 수 있다. 이 금속재료는, 전극반응 물질과 합금화하지 않는 금속 원소를 갖고 있고, 그 금속 원소로서는, 예를 들면 철, 코발트, 니켈, 아연 및 동으로 이루어진 군 중 적어도 1종을 들 수 있다. 물론, 상기 이외의 다른 금속 원소를 갖고 있어도 된다. 본 발명에 있어서의 「금속재료」란, 광의의 의미이며, 전극반응 물질과 합금화하지 않는 금속 원소를 갖고 있으면, 단체, 합금 혹은 화합물의 어느 것이어도 된다.
- [0068] 부극 활물질의 단위면적당의 몰수M1과 금속재료의 단위면적당의 몰수M2과의 몰비M2/M1은, 특별하게 한정되지 않지만, 이중에서도 1/15이상 7/1이하인 것이 바람직하다. 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축이 보다 억제되기 때문이다.
- [0069] 여기에서, 부극 활물질이 복수의 입자형을 함과 동시에 그 입자내에 다층구조를 가질 경우를 예로 들어, 부극의 상세한 구성을 설명한다.
- [0070] 도 2는 도 1에 나타난 부극 집전체(1) 및 부극 활물질층(2)의 단면구조의 일부를 확대해서 나타내고 있고, (a)는 주사형 전자현미경(scanning electron microscope: SEM)사진(2차 전자상), (b)는 (a)에 나타난 SEM상의 모식도이다.
- [0071] 부극 활물질이 복수의 입자형(부극 활물질 입자(201))을 하고 있는 경우에는, 부극 활물질층(2) 중에 복수의 틈이나 공극이 생기고 있다. 상세하게는, 조면화된 부극 집전체(1)의 표면에는, 복수의 돌기부(예를 들면, 전해 처리에 의해 형성된 미립자)가 존재하고 있다. 이 경우에는, 기상법 등의 퇴적법에 의해 부극 집전체(1)의 표면에 여러번에 걸쳐서 부극 활물질이 퇴적되고, 그 부극 활물질이 적층 됨으로써, 부극 활물질 입자(201)가 상기한 돌기부마다 두께 방향으로 단계적으로 성장한다. 이 복수의 부극 활물질 입자(201)의 밀집구조, 다층구조 및 표면구조에 기인하여, 복수의 틈(202,203) 및 공극(204)이 생기고 있다.
- [0072] 틈(202)은, 상기한 돌기부마다 부극 활물질 입자(201)가 성장하는 것에 따라, 인접하는 부극 활물질 입자(201) 사이에 생기고 있다. 틈(203)은, 부극 활물질 입자(201)가 다층구조를 갖는 것에 따라, 각 계층간에 생기고 있다. 공극(204)은, 부극 활물질 입자(201)의 표면에 수렴형의 미세한 돌기부(도시 생략)가 보이는 것에 따라, 그 돌기부간에 생기고 있다. 이 공극(204)은, 부극 활물질 입자(201)의 표면의 전체에 걸쳐서 생길 경우도 있으며 일부에만 생길 경우도 있다. 또한, 상기한 수렴형의 미세한 돌기부는, 부극 활물질 입자(201)의 형성시마다 그 표면에 생기기 때문에, 공극(204)은, 부극 활물질 입자(201)의 최표면(노출면)뿐만아니라, 각 계층간에도 생기고 있다.
- [0073] 도 3은 부극 집전체(1) 및 부극 활물질층(2)의 다른 단면구조를 나타내고 있고, 도 2에 대응하는 SEM사진 및 모식도를 보이고 있다.
- [0074] 부극 활물질층(2)은, 틈(202,203)이나 공극(204)에, 상기한 전극반응 물질과 합금화하지 않는 금속재료(205)를 갖고 있다. 이 금속재료(205)에 의해 복수의 부극 활물질 입자(201)가 결착되기 때문에, 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축이 억제되기 때문이다. 이 경우에는, 틈(202,203) 및 공극(204) 중 적어도 1개에 금속재료(205)를 갖고 있어도 되고, 이중에서도 모두에 금속재료(205)를 갖고 있는 것이 바람직하다. 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.
- [0075] 이 금속재료(205)는, 인접하는 부극 활물질 입자(201)사이의 틈(202)에 억지로 들어가고 있다. 상세하게는, 기상법 등에 의해 부극 활물질 입자(201)가 형성될 경우에는, 상기한 바와 같이, 부극 집전체(1)의 표면에 존재하는 돌기부마다 부극 활물질 입자(201)가 성장하기 때문에, 부극 활물질 입자(201)사이에 틈(202)이 생긴다. 이 틈(202)은, 부극 활물질층(2)의 결착성을 저하시키는 원인이 되기 때문에, 그 결착성을 향상시키기 위해서, 상기한 틈(202)에 금속재료(205)이 충전되어 있다. 이 경우에는, 틈(202)의 일부라도 충전되어 있으면 괜찮지만, 그 충전량이 많을수록 바람직하다. 부극 활물질층(2)의 결착성이 보다 향상하기 때문이다. 금속재료(205)의 충전량은, 20%이상이 바람직하고, 40%이상이 보다 바람직하고, 80%이상이 더욱 바람직하다.
- [0076] 또한, 금속재료(205)는, 부극 활물질 입자(201)내의 틈(203)에 억지로 들어가고 있다. 상세하게는, 부

극 활물질 입자(201)가 다층구조를 가질 경우에는, 각 계층간에 틈(203)이 생긴다. 이 틈(203)은, 상기한 틈(202)과 마찬가지로, 부극 활물질층(2)의 결착성을 저하시키는 원인이 되기 때문에, 그 결착성을 향상시키기 위해서, 상기한 틈(203)에 금속재료(205)가 충전되어 있다. 이 경우에는, 틈의 일부라도 충전되어 있으면 괜찮지만, 그 충전량이 많을수록 바람직하다. 부극 활물질층(2)의 결착성이 보다 향상하기 때문이다.

[0077]

또한, 금속재료(205)는, 최상층의 부극 활물질 입자(201)의 노출면에 생기는 수염형의 미세한 돌기부(도시 생략)가 전기화학 디바이스의 성능에 악영향을 끼치는 것을 억제하기 때문에, 그 돌기부를 피복하고 있다. 상세하게는, 기상법 등에 의해 부극 활물질 입자(201)가 형성될 경우, 그 표면에 수염형의 미세한 돌기부가 생기기 때문에, 그 돌기부간에 공극(204)이 생긴다. 이 공극(204)은, 부극 활물질의 표면적의 증가를 초래하고, 그 표면에 형성되는 불가역성의 피막도 증가시키기 때문에, 전극반응의 진행도를 저하시키는 원인이 될 가능성이 있다. 따라서, 전극반응의 진행도의 저하를 피하기 위해서, 상기한 공극(204)이 금속재료(205)에 의해 매립되어 있다. 이 경우에는, 공극(204)의 일부라도 매립되어 있으면 괜찮지만, 그 매립하는 양이 많을수록 바람직하다. 전극반응의 진행도의 저하가 보다 억제되기 때문이다. 부극 활물질 입자(201)의 노출면(최표면)에 금속재료(205)가 점재하고 있는 것은, 그 점재 장소에 상기한 미세한 돌기부가 존재하고 있는 것 나타내고 있다. 물론, 금속재료(205)은, 반드시 부극 활물질 입자(201)의 표면에 점재하지 않고 있으면 안되는 것은 아니고, 그 표면 전체를 피복하여도 된다.

[0078]

또한, 틈(203)에 억지로 들어간 금속재료(205)는, 각 계층에 있어서의 공극(204)을 매립하는 기능도 하고 있다. 상세하게는, 부극 활물질이 여러번에 걸쳐서 퇴적될 경우에는, 그 표면에 퇴적시마다 상기한 미세한 돌기부가 생긴다. 이것으로부터, 금속재료(205)는, 각 계층에 있어서의 틈(203)에 충전되어 있을뿐만아니라, 각 계층에 있어서의 공극(204)도 매립하고 있다.

[0079]

이 금속재료(205)는, 예를 들면 기상법 및 액상법 중 적어도 1종의 방법에 의해 형성되어 있고, 이중에서도 액상법이 바람직하다. 틈(202,203)이나 공극(204)에 금속재료(205)가 억지로 들어가기 쉽기 때문이다. 기상법으로서는, 예를 들면 부극 활물질의 형성 방법과 같은 방법을 들 수 있다. 또한, 액상법으로서는, 예를 들면 전해 도금법 혹은 무전해 도금법 등의 도금법을 들 수 있고, 이중에서도 전해 도금법이 바람직하다. 틈(202,203)이나 공극(204)에 금속재료(205)가 보다 억지로 들어가기 쉽기 때문이다.

[0080]

특히, 금속재료(205)는, 결정성을 갖고 있는 것이 바람직하다. 결정성을 가지지 않고 있는(비정질인) 경우와 비교하여, 부극 전체의 저항이 저하함과 동시에, 부극에 있어서 전극반응 물질이 흡장 및 방출하기 쉬워지기 때문이다. 또한, 전기화학 디바이스의 초기 동작시(예를 들면, 전지의 초기 충전시)에 있어서 전극반응 물질이 균일하게 흡장 및 방출되어, 부극에 국소적인 응력이 발생하기 어려워지기 때문에, 주름의 발생이 억제되기 때문이다.

[0081]

또한, 도 2 및 도 3에서는, 부극 활물질이 다층구조를 갖고 있고, 부극 활물질층(2)중에 틈(202,203)의 쌍방이 존재하고 있는 경우에 관하여 설명했기 때문에, 부극 활물질층(2)이 틈(202,203)에 금속재료(205)를 갖고 있다. 이에 대하여 부극 활물질이 단층 구조를 갖고 있고, 부극 활물질층(2)중에 틈(202)만이 존재할 경우에는, 부극 활물질층(2)이 틈(202)에만 금속재료(205)를 갖게 된다. 물론, 어느쪽의 경우에도, 부극 활물질층(2)중에 공극(204)은 존재하기 때문에, 그 공극(204)에 금속재료(205)를 가질 수 있다.

[0082]

도전체로서는, 예를 들면 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙 혹은 케첸 블랙 등의 탄소재료를 들 수 있다. 이것들은 단독이어도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다. 또한, 도전체는, 도전성을 갖는 재료이면, 금속재료 혹은 도전성 고분자 등이어도 된다.

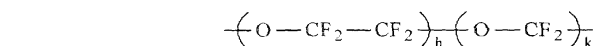
[0083]

결착제로서는, 예를 들면 스티렌 부타디엔계 고무, 불소계 고무 혹은 에틸렌프로필렌디엔 등의 합성 고무나, 폴리 불화 비닐리덴 등의 고분자재료를 들 수 있다. 이것들은 단독이어도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다.

[0084]

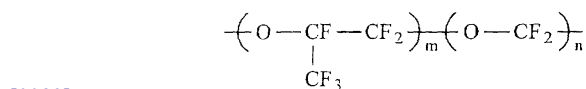
피막(3)은, 화 5 혹은 화 6로 나타내는 구조를 갖는 불소수지(이하, 간단히 「불소수지」라고도 한다.)로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 함유하고 있다. 화 5 혹은 화 6에 나타낸 구조를 갖는 불소수지는, 피막으로서 부극 활물질층(2) 위에 설치되는 것에 의해, 부극의 화학적 안정성을 향상시키기 때문이다. 이 피막(3)은, 부극 집전체(1)의 양면에 설치되어도 좋고, 한 면에만 설치되어 있어도 된다. 또한, 불소수지의 구조는, 예를 들면 X P S에 의해 피막(3)중에 있어서의 원소의 결합 상태를 조사함으로써 특정 가능하다.

[0085] [화 5]



[0087] (h 및 k는 비율을 나타내고, h+k=1이다.)

[0088] [화 6]



[0090] (m 및 n은 비율을 나타내고, m+n=1이다.)

[0091] 화 5에 나타낸 h 및 k의 비율(h:k)은 임의로 설치가능하지만, 이중에서도 h>k인 것이 바람직하다. 피막(3)의 화학적 안정성이 보다 높게 되기 때문이다. 이 것은, 화 6에 나타낸 m 및 n의 비율에 관해서도 마찬가지이다.

[0092] 이 불소수지는, 화 5 혹은 화 6에 나타낸 구조를 갖고 있으면, 전체적으로 어떤 구조를 갖고 있어도 된다. 즉, 불소수지의 말단은, 퍼플루오로알킬기 등의 퍼플루오로기이어도 좋고, 다른 각종 기이어도 된다. 불소수지의 말단이 퍼플루오로알킬기일 경우, 그 불소수지는 소위 퍼플루오로폴리에틸이다. 이 퍼플루오로알킬기로서는, 예를 들면 트리 플루오로 메틸기(-CF₃)등을 들 수 있다. 다만, 트리 플루오로 메틸기이외의 다른 퍼플루오로알킬기이어도 된다.

[0093] 특히, 불소수지는, 전체적으로, 화 7로 나타내는 구조를 갖고 있는 것이 바람직하다. 불소수지가 말단의 R1, R2를 통해 부극 활물질층(2)(부극 활물질)의 표면에 정착하기 때문에, 말단이 퍼플루오로기일 경우와 비교하여, 부극 활물질층(2)에 대한 피막(3)의 밀착 강도가 높게 되기 때문이다. 이 경우에는, 부극 활물질이 규소의 단체, 합금 및 화합물, 및 주식의 단체, 합금 및 화합물로 이루어진 군 중 적어도 1종을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 불소수지가 부극 활물질의 표면에 견고하게 정착하기 때문에, 피막(3)의 밀착 강도가 보다 높게 되기 때문이다.

[0094] [화 7]



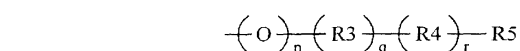
[0096] (X는 화 5 혹은 화 6에 나타낸 구조이며, R1 및 R2 중 적어도 한쪽은 부극 활물질층의 표면에 정착하는 것이 가능한 기이다.)

[0097] 화 7에 나타낸 R1, R2 중 적어도 한쪽은, 부극 활물질의 표면에 정착하는 것이 가능하면, 어떤 기라도 된다. 이 「정착」이란, 말단이 퍼플루오로알킬기일 경우와 비교하여, 부극 활물질과 피막(3)과의 사이의 상호작용(밀착력)이 강해지는 것 같은 상태이며, 그 상태로서는, 예를 들면 흡착, 결합 혹은 부착 등을 들 수 있다.

[0098] R1 및 R2 중 적어도 한쪽으로서, 예를 들면 수산기(-OH), 에스테르기(-COOR), 실란기(-SiR₃), 알콕시실란기(-Si(OR)₃), 인산기(-H₂PO₄), 아미노기(-NR₂), 아미드기(-CONR₂), 시아노기(-C≡N) 혹은 이소시아네이트기(-N=C=O)등을 들 수 있다. 피막(3)의 밀착 강도가 높게 되기 때문이다. 또한, 상기한 각 기중의 R은, 1가의 기이면 어떤 기라도 좋고, 예를 들면 수소기나 알킬기 등이다.

[0099] 보다 구체적으로는, R1 및 R2 중 적어도 한쪽은, 예를 들면, 화 8로 나타내는 구조를 갖고 있다. 화 8 중의 p이 0 혹은 1인 것은, 옥소기(-O-)를 가질 경우도 있고, 갖지 않을 경우도 있다고 하는 의미이다. 이것은, R3(q) 및 R4(r)에 관해서도 같다. 또한, 화 15중의 R7 및 R8은, 서로 동일하여도 좋고, 달라도 좋다. 이것은, 화 16~화 18 및 화 20에 나타낸 R9~R18에 대해서도 같다.

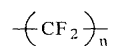
[0100] [화 8]



[0102] (p, q 및 r은 0 혹은 1이다. R3은 화 9로 나타내는 2가의 연결기이며, R4는 화 10 혹은 화 11로 나타내는

2가의 연결기이며, R5는 화 12~화 21로 나타내는 1가의 기이다.)

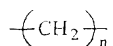
[0103] [화 9]



[0104]

[0105] (n은 1이상의 정수다.)

[0106] [화 10]



[0107]

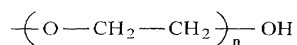
[0108] (n은 1이상의 정수다.)

[0109] [화 11]



[0110]

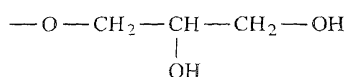
[0111] [화 12]



[0112]

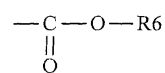
[0113] (n은 0이상 10이하의 정수다.)

[0114] [화 13]



[0115]

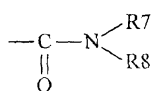
[0116] [화 14]



[0117]

[0118] (R6은 수소기, 탄소수 10이하의 알킬기 혹은 $\text{—CH}_2\text{—CN}$ 이다)

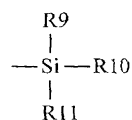
[0119] [화 15]



[0120]

[0121] (R7 및 R8은 수소기 혹은 탄소수 20이하의 알킬기이다.)

[0122] [화 16]

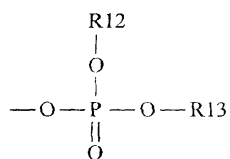


[0123]

[0124] (R9~R11은 수소기, 할로젠기, 탄소수 10이하의 알킬기, 탄소수 10이하의 알킬렌기 혹은 탄소수 10이하의 알콕실기이다.)

[0125]

[화 17]

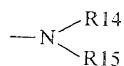


[0126]

(R12 및 R13은 수소기, 수산기, 할로젠기 혹은 탄소수 10이하의 알킬기이다.)

[0127]

[화 18]

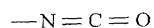


[0129]

(R14 및 R15는 수소기 혹은 탄소수 10이하의 알킬기이다.)

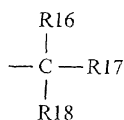
[0130]

[화 19]



[0131]

[화 20]

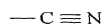


[0134]

(R16~R18은 수소기 혹은 할로젠기이다.)

[0135]

[화 21]



[0137]

[0138]

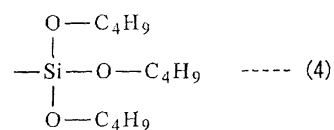
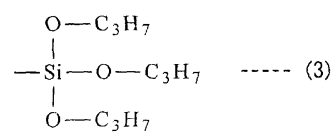
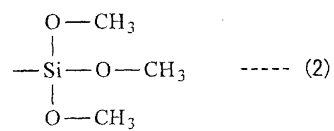
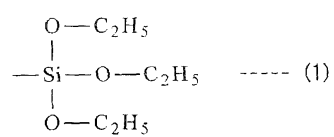
이 중에서도, 화 12 혹은 화 13에 나타낸 구조나 화 16에 나타낸 구조(R9~R11이 알콕실기일 경우)가 바람직하고, 그 화 16에 나타낸 구조가 보다 바람직하다. 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 또한, 화 12 및 화 14~화 18에 있어서 탄소수를 한정하고 있는 것은, 탄소수가 지나치게 많아지면 용제 등에 용해하기 어려워지기 때문에, 침적법 등의 액상법에 의해 피막(3)을 형성할 경우에, 그 형성량 (코트량)을 재현성 좋게 제어하는 것이 곤란해지기 때문이다.

[0139]

화 7 및 화 8에 나타낸 R1 및 R2의 구체적인 예로서는, 예를 들면 화 22~화 24로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0140]

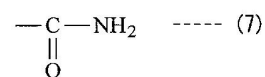
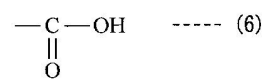
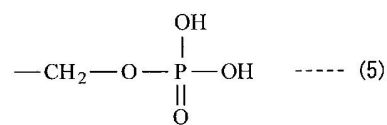
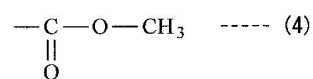
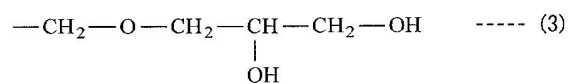
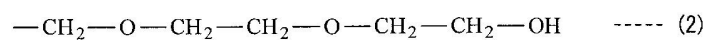
[화 22]



[0141]

[0142]

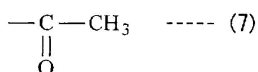
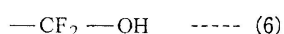
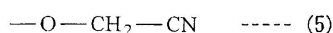
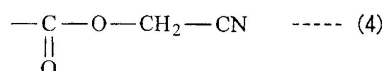
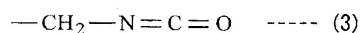
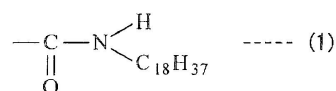
[화 23]



[0143]

[0144]

[화 24]



[0145]

[0146]

화 8에 나타난 구조(화 9~화 21에 나타난 구조)와 화 22~화 24에 나타난 일련의 기와의 사이의 관계는, 이하에서 설명한 것과 같다.

[0147]

화 22의 (1)~(4)에 나타난 기는, p, q, r=0로 하고, R5=화 16(R9~R11=알콕실기)로 한 기이다.

[0148]

화 23(1)에 나타난 기는, p, q=0, r=1로 하고 R4=화 10(n=1), R5=화 12(n=0)로 한 기이다. 화 23(2)에 나타난 기는, p, q=0, r=1로 하고 R4=화 10(n=1), R5=화 12(n=2)로 한 기이다. 화 23(3)에 나타난 기는, p, q=0, r=1로 하고 R4=화 10(n=1), R5=화 13로 한 기이다. 화 23(4)에 나타난 기는, p, q, r=0로 하고 R5=화 14(R6=메틸기)로 한 기이다. 화 23(5)에 나타난 기는, p, q=0, r=1로 하고 R4=화 10(n=1), R5=화 17(R12, R13=수소기)로 한 기이다. 화 23(6)에 나타난 기는, p, q=0, r=1로 하고 R4=화 11, R5=화 12(n=0)로 한 기이다. 화 23(7)에 나타난 기는, p, q, r=0로 하고 R5=화 15(R7, R8=수소기)로 한 기이다.

[0149]

화 24(1)에 나타난 기는, p, q, r=0으로 하고 R5=화 15(R7=수소기, R8=옥타디실기)로 한 기이다. 화 24(2)에 나타난 기는, p, q=0, r=1로 하고 R4=화 10(n=1), R5=화 18(R14, R15=수소기)로 한 기이다. 화 24(3)에 나타난 기는, p, q=0, r=1로 하고 R4=화 10(n=1), R5=화 19로 한 기이다. 화 24(4)에 나타난 기는, p, q, r=0로 하고 R5=화 14(R6=--C H₂-C N)로 한 기이다. 화 24(5)에 나타난 기는, p, r=1, q=0로 하고 R4=화 10(n=1), R5=화 21로 한 기이다. 화 24(6)에 나타난 기는, p, r=0, q=1로 하고 R3=화 9(n=1), R5=화 12(n=0)로 한 기이다. 화 24(7)에 나타난 기는, p, q=0, r=1로 하고 R4=화 10(n=1), R5=화 20(R16~R18=수소기)로 한 기이다.

[0150]

이 중에서도, 화 22(1)~(4) 혹은 화 23(1)~(3)에 나타난 구조를 갖는 불소수지가 바람직하고, 화 22(1)~(4)에 나타난 구조를 갖는 불소수지가 보다 바람직하다. 전극반응시에 피막(3)의 존재에 기인해서 전극 반응 물질을 소비하기 어렵기 때문에, 전극반응 효율이 높게 되기 때문이다.

[0151]

이 피막(3)은, 예를 들면, 침적법, 도포법 혹은 스프레이법등에 의해 형성가능하다. 이 중에서도, 침적법으로 대표되는 액상법이 바람직하다. 충분한 막두께를 갖는 피막(3)을 용이하게 형성가능하기 때문이다. 다만, 다른 각종 방법을 사용해도 된다.

[0152]

특히, 불소수지를 함유하는 피막(3)이 부극 활물질층(2)에 설치될 경우에는, 그 피막(3)의 표면에 전극 반응 물질의 불화물(이하, 간단히 「불화물」이라고도 한다.)를 갖는 것이 바람직하다. 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축이 억제됨과 동시에 부극 활물질의 표면적이 작게 억제할 수 있기 때문에, 부극의 화학적 안정성이 보다 향상하기 때문이다. 이 불화물은, 전극반응시(예를 들면, 전지에 있어서의 충방전시)에 있어서, 전극반응 물질과 불소수지층의 불소가 반응해서 형성된 것이다. 일례를 들면, 전극반응 물질로서 리튬을 포함하는 전지에 부극을 사용할 수 있을 경우에는, 불화물은 불화 리튬을 포함하게 된다. 또한, 불화물은, 피막(3)의 표면에 피막모양으로 형성되어도 좋고, 입자모양으로 형성되어도 좋다.

- [0153] 또한, 피막(3)의 표면에 불화물이 형성될 경우에는, 일단의 전극반응(최초의 전극반응)에 있어서 불화물의 형성이 거의 완료하고, 그 후에 전극반응(2회째 이후의 전극반응)을 경과해도 불화물이 대부분 형성되지 않는 경향에 있다. 이것으로부터, 피막(3)의 표면에 불화물이 발생하고만 있다면, 부극의 이력(그때까지 부극에서 전극반응이 몇번 반복되었는가)에 관계없이, 그 부극에 있어서 전극반응이 행해졌는가 아닌가를 확인가능하다. 반대로 말하면, 피막(3)의 표면에 불화물이 발생하고 있다고 하는 것은, 부극에 있어서 과거에 전극반응이 행해진다고 하는 의미다. 또한, 상기한 「한번의 전극반응」이란, 부극이 전지에 사용된 경우에 있어서의 충방전을 예로 들면, 그 전지가 통상의 (실용적인) 조건에서 충방전되는 경우를 나타내고, 과충전 등의 특별한 조건에서 충방전되는 경우를 의미하는 것은 아니다.
- [0154] 이 부극은, 예를 들면, 이하의 순서에 의해 제조된다.
- [0155] 우선, 전해 동박 등으로 이루어지는 부극 집전체(1)를 준비한 뒤, 그 부극 집전체(1)의 표면에 기상법에 의해 부극 활물질을 퇴적시켜서 부극 활물질층(2)을 형성한다. 기상법에 의해 부극 활물질을 퇴적시킬 경우에는, 1회의 퇴적 공정에 의해 단층 구조가 되도록 하여도 좋고, 여러번의 퇴적 공정에 의해 다층구조가 되도록 하여도 좋다. 특히, 부극 활물질을 다층구조가 되도록 할 경우에는, 증착원에 대하여 부극 집전체(1)를 상대적으로 왕복 이동시키면서 여러번에 걸쳐서 부극 활물질을 퇴적시키도록 하여도 좋고, 증착원에 대하여 부극 집전체(1)를 고정시킨 채로 서터의 개폐를 반복하면서 여러번에 걸쳐서 부극 활물질을 퇴적시켜도 좋다. 최후에, 불소수지를 용제 등에 용해시킨 용액을 준비한 뒤, 부극 활물질층(2)이 형성된 부극 집전체(1)을 용액에 침적시키고 나서 끌어 올려, 건조시켜서 피막(3)을 형성한다. 이에 따라 부극이 완성된다.
- [0156] 이 부극에 의하면, 부극 활물질층(2)에 설치된 피막(3)이, 화 5 혹은 화 6에 나타난 구조를 갖는 불소수지로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 함유하고 있으므로, 그 피막(3)이 설치되지 않을 경우와 비교하여, 부극의 화학적 안정성이 향상한다. 이 작용은, 특히, 부극 활물질이 고활성 규소나 주석을 함유할 경우에 현저해진다. 따라서, 부극을 사용한 전기화학 디바이스에 대해서, 사이클 특성의 향상에 기여할 수 있다.
- [0157] 특히, 불소수지가 화 7에 나타난 구조를 갖고, 더 구체적으로는 불소수지의 말단(R1,R2)이 수산기 등이거나, 혹은 화 8에 나타난 구조를 갖고 있으면, 말단이 퍼플루오로알킬기일 경우와 비교하여, 부극 활물질층(2)에 대한 피막(3)의 밀착 강도가 높게 되기 때문에, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0158] 또한, 피막(3)의 표면에 전극반응 물질의 불화물을 갖고 있으면, 부극의 화학적 안정성이 보다 높게 되기 때문에, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0159] 또한, 부극 활물질이 산소를 갖고, 부극 활물질중에 있어서의 산소의 함유량이 3원자수%이상 40원자수% 이하이며, 혹은 부극 활물질이 철, 코발트, 니켈, 티타늄, 크롬 및 폴리브덴으로 이루어진 군 중 적어도 1종의 금속 원소를 갖고, 혹은 부극 활물질이 그 두께 방향에 있어서 산소함유 영역(산소를 갖고, 산소의 함유량이 그 이외의 영역보다도 높은 영역)을 가지면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0160] 또한, 부극 집전체(1)의 표면의 10점 평균 거칠기 R_z 가 $1.5\mu\text{m}$ 이상 $6.5\mu\text{m}$ 이하이면, 부극 집전체(1)와 부극 활물질층(2)과의 사이의 밀착성이 향상되기 때문에, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0161] 아울러, 부극 활물질층(2)이 부극 활물질과 함께 전극반응 물질과 합금화하지 않는 금속재료를 갖고 있으면, 부극 활물질의 결합성이 높아짐과 동시에 부극 활물질층(2)의 팽창 및 수축을 누를 수 있기 때문에, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다. 이 경우에는, 금속재료가 액상법에 의해 형성되어 있으면, 한층 더 높은 효과를 얻을 수 있다. 또한, 부극 활물질과 금속재료와의 몰비M2/M1이 1/15이상 7/1이하이면, 한층 더 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0162] 다음에, 상기한 부극의 사용예에 관하여 설명한다. 여기에서, 전기화학 디바이스의 일례로서 전지를, 예로 들면, 부극은 아래와 같이 하여 전지에 사용할 수 있다.
- [0163] 여기에서 설명하는 전지는, 예를 들면 세퍼레이터를 거쳐서 대향된 정극 및 부극과, 전해액을 구비하고, 그 부극의 용량이 전극반응 물질인 리튬의 흡장 및 방출에 근거해서 나타내는 리튬 이온 이차전지다. 정극은, 정극 집전체 위에 정극 활물질층을 갖고 있고, 전해액은, 용매 및 전해질을 포함하고 있다.
- [0164] 이 이차전지에서는, 정극, 부극, 세퍼레이터 및 전해액 중 적어도 1개의 구성요소가, 화 5 혹은 화 6에 나타난 구조를 갖는 불소수지로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 함유하고 있다. 불소수지를 함유하는 구성요소의 화학적 안정성이 향상하기 때문에, 전해액의 분해반응이 억제되기 때문이다. 정극 및 부극이 불소수지를 함유할 경우에는, 상기한 부극에 대해서 이미 설명한 바와 같이, 정극 활물질층 혹은 부극 활물질층 위에 불소수

지를 함유하는 피막이 설치된다. 전해액이 불소수지를 함유할 경우에는, 용매중에 불소수지가 분산되어진다. 이 경우에는, 불소수지의 전부가 용해하고 있어도 좋고, 그 일부만이 용해하고 있어도 된다. 세퍼레이터가 불소수지를 함유할 경우에는, 그 일면 혹은 양면에 불소수지를 함유하는 피막이 설치된다.

[0165] 불소수지를 함유하는 구성요소는, 정극, 부극, 세퍼레이터 및 전해액 중 어느 1개만이라도 좋지만, 2개 이상이 함유하는 것이 바람직하고, 전부가 함유하는 것이 보다 바람직하다. 전해액의 분해반응이 보다 억제되기 때문이다. 이중에서도, 불소수지를 함유하는 구성요소를 어느 2개의 조합으로만 좁히면, 부극 및 세퍼레이터의 조합이 바람직하다. 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

[0166] 또한, 정극, 부극, 세퍼레이터 혹은 전해액 중 어느 1개만이 불소수지를 함유할 경우에는, 정극, 부극 혹은 세퍼레이터가 바람직하고, 부극이 보다 바람직하다. 전해액의 분해반응이 보다 억제되기 때문이다.

[0167] 이 이차전지의 종류(전지구조)는, 특별하게 한정되지 않는다. 이하에서는, 전지구조로서 각형, 원통형 및 라미네이트 필름형을 예로 들고, 부극이 불소수지를 함유할 경우에 대해서 이차전지의 상세한 구성을 설명한다.

[0168] (제1 전지)

[0169] 도 4 및 도 5는 제1 전지의 단면구성을 나타내고 있고, 도 5에서는 도 4에 나타난 V-V선에 따른 단면을 보이고 있다.

[0170] 이 전지는, 상기한 바와 같이, 부극(22)의 용량이 전극반응 물질인 리튬의 흡장 및 방출에 근거해서 나타내는 리튬 이온 이차전지이며, 주로, 전지통(11)의 내부에, 편평한 권회 구조를 갖는 전지소자(20)가 수납된 것이다. 전지통(11)은, 예를 들면 각형의 외장부재다. 이 각형의 외장부재란, 도 5에 나타나 있는 바와 같이, 길이 방향에 있어서의 단면이 사각형형 혹은 대략 사각형형(일부에 곡선을 포함한다)의 형상을 갖는 것이며, 사각형형의 각형 전지뿐만 아니라 타원형상의 각형 전지도 구성하는 것이다. 즉, 각형의 외장부재란, 사각형형 혹은 원호를 직선으로 뺀 대략 사각형형(타원형상)의 개구부를 갖는 밀면을 갖는 사각형형 혹은 밀면을 갖는 타원형상형의 그릇형 부재다. 또한, 도 5에서는, 전지통(11)이 사각형형의 단면형상을 가질 경우를 보이고 있다. 이 전지통(11)을 포함하는 전지구조는, 각형이라고 부르고 있다.

[0171] 이 전지통(11)은, 예를 들면 철, 알루미늄(A1) 혹은 그것들의 합금을 함유하는 금속재료로 구성되어 있고, 전극단자로서의 기능을 갖고 있어도 된다. 이 경우에는, 충방전시에 전지통(11)의 단단함(변형하기 어려움)을 이용해서 이차전지의 부풀기를 억제하기 때문에, 알루미늄보다도 단단한 철이 바람직하다. 전지통(11)이 철로 구성될 경우에는, 예를 들면 니켈(Ni)등의 도금이 실행되어 있어도 된다.

[0172] 또한, 전지통(11)은, 일단부가 폐쇄 됨과 동시에 타단부가 개방된 중공구조를 갖고 있고, 그 개방 단부에 절연판(12) 및 전지뚜껑(13)이 장착되고 밀폐되어 있다. 절연판(12)은, 전지소자(20)와 전지뚜껑(13)과의 사이에, 그 전지소자(20)의 권회 둘레면에 대하여 수직으로 배치되어 있고, 예를 들면 폴리프로필렌 등으로 구성되어 있다. 전지뚜껑(13)은, 예를 들면 전지통(11)과 같은 재료로 구성되어 있고, 그것과 마찬가지로 전극단자로서의 기능을 갖고 있어도 된다.

[0173] 전지뚜껑(13)의 외측에는, 정극단자가 되는 단자판(14)이 설치되어 있고, 그 단자판(14)은, 절연 케이스(16)를 통해 전지뚜껑(13)으로부터 전기적으로 절연되어 있다. 이 절연 케이스(16)는, 예를 들면 폴리부틸렌 테레프탈레이트 등으로 구성되어 있다. 또한, 전지뚜껑(13)의 거의 중앙에는 관통공이 설치되어 있고, 그 관통공에는, 단자판(14)과 전기적으로 접속됨과 동시에 개스킷(17)을 통해 전지뚜껑(13)으로부터 전기적으로 절연되도록 정극 핀(15)이 삽입되어 있다. 이 개스킷(17)은, 예를 들면 절연재료로 구성되어 있고, 그 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.

[0174] 전지뚜껑(13)의 가장자리부근에는, 개열 밸브(18) 및 주입 구멍(19)이 설치된다. 개열 밸브(18)는, 전지뚜껑(13)과 전기적으로 접속되어 있고, 내부단락 혹은 외부에서의 가열 등에 기인해서 전지의 내압이 일정 이상이 되었을 경우에, 전지뚜껑(13)로부터 떼어버려져서 내압을 해방하게 되고 있다. 주입 구멍(19)은, 예를 들면 스테인레스강공으로 이루어진 봉지부재 19A에 의해 막아져 있다.

[0175] 전지소자(20)는, 세퍼레이터(23)를 통해 정극(21)과 부극(22)이 적층된 뒤에 권회된 것이며, 전지통(11)의 형상에 따라 편평 모양으로 되어 있다. 정극(21)의 단부(예를 들면, 내종단부)에는 알루미늄 등으로 구성된 정극 리드(24)가 부착되어 있고, 부극(22)의 단부(예를 들면, 외종단부)에는 니켈 등으로 구성된 부극 리드(25)가 부착되어 있다. 정극 리드(24)는, 정극 핀(15)의 일단에 용접되어서 단자판(14)과 전기적으로 접속되

어 있고, 부극 리드(25)는, 전지통(11)에 용접되어서 전기적으로 접속되어 있다.

[0176] 도 6은 도 5에 나타난 전지소자(20)의 일부를 확대해서 나타내고 있다. 정극(21)은, 예를 들면 한 쌍의 면을 갖는 띠형의 정극 집전체 21A의 양면에 정극 활물질층 21B가 설치된 것이다. 이 정극 활물질층 21B는, 정극 집전체 21A의 양면에 설치되어도 좋고, 한 면에만 설치되어 있어도 된다. 정극 집전체 21A는, 예를 들면 알루미늄, 니켈 혹은 스테인레스 등의 금속재료로 구성되어 있다. 정극 활물질층 21B는, 정극 활물질로서, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극재료의 어느 1종 혹은 2종 이상을 포함하고 있고, 필요에 따라서 결합제나 도전제 등의 다른 재료를 포함하고 있어도 된다. 이것들의 결합제나 도전제에 관한 상세한 것은, 상기한 부극에 관하여 설명했을 경우와 같다.

[0177] 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극재료로서는, 예를 들면 리튬 함유 화합물이 바람직하다. 높은 에너지밀도를 얻을 수 있기 때문이다. 이 리튬 함유 화합물로서는, 예를 들면 리튬과 천이금속원소와를 포함하는 복합 산화물, 혹은 리튬과 천이금속원소를 포함하는 인산화합물을 들 수 있고, 특히, 천이금속원소로서 코발트, 니켈, 망간 및 철로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다. 보다 높은 전압을 얻을 수 있기 때문이다. 그 화학식은, 예를 들면 Li_xM1O_2 혹은 Li_yM2PO_4 로 나타낸다. 식중, M1 및 M2는, 1종류 이상의 천이금속원소를 나타낸다. x 및 y의 값은, 전지의 충방전 상태에 따라서 다르고, 통상, $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.05 \leq y \leq 1.10$ 이다.

[0178] 리튬과 천이금속원소를 포함하는 복합 산화물로서는, 예를 들면 리튬 코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬 니켈 복합 산화물(Li_xNiO_2), 리튬 니켈 코발트 복합 산화물($Li_xNi_{1-z}Co_zO_2(z < 1)$), 리튬 니켈 코발트 망간 복합 산화물($Li_xNi_{(1-v-w)}Co_vMn_wO_2(v+w < 1)$), 혹은 스피넬형 구조를 갖는 리튬 망간 복합 산화물($LiMn_2O_4$)등을 들 수 있다. 이중에서도, 코발트를 포함하는 복합 산화물이 바람직하다. 높은 용량을 얻을 수 있음과 동시에, 뛰어난 사이클 특성도 얻을 수 있기 때문이다. 또한, 리튬과 천이금속원소를 포함하는 인산화합물로서는, 예를 들면 리튬 철 인산화합물($LiFePO_4$) 혹은 리튬 철 망간 인산화합물($LiFe_{1-u}Mn_uPO_4(u < 1)$)등을 들 수 있다.

[0179] 이 밖에, 상기한 정극재료로서는, 예를 들면 산화티탄, 산화바나듐 혹은 이산화망간 등의 산화물이나, 이유화 티타늄 혹은 유화몰리브덴등의 이유화물이나, 셀렌화니오브 등의 카르코겐화물이나, 유황, 폴리아닐린 혹은 폴리티오펜 등의 도전성고분자도 들 수 있다.

[0180] 부극(22)은, 상기한 부극과 동일한 구성을 갖고 있고, 예를 들면 한 쌍의 면을 갖는 띠형의 부극 집전체 22A의 양면에 부극 활물질층 22B 및 피막 22C가 설치된 것이다. 부극 집전체 22A, 부극 활물질층 22B 및 피막 22C의 구성은, 각각 상기한 부극에 있어서의 부극 집전체(1), 부극 활물질층(2) 및 피막(3)의 구성과 같다. 이 부극(22)에서는, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 활물질의 충전 용량이 정극(21)의 충전 용량보다도 커지고 있는 것이 바람직하다.

[0181] 세퍼레이터(23)는, 정극(21)과 부극(22)을 격리하고, 양극의 접촉에 기인하는 전류의 단락을 방지하면서 전극반응 물질의 이온을 통과시키는 것이다. 이 세퍼레이터(23)는, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 혹은 폴리에틸렌 등의 합성 수지로 이루어지는 다공질막이나, 세라믹으로 이루어진 다공질막 등으로 구성되어 있고, 이것들의 2종이상의 다공질막이 적층된 것이라도 좋다.

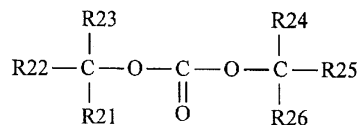
[0182] 이 세퍼레이터(23)에는, 액상의 전해질인 전해액이 함침되어 있다. 이 전해액은, 용매와, 거기에 용해된 전해질염을 포함하고 있다.

[0183] 용매는, 예를 들면 유기용제 등의 비수 용매의 어느 1종 혹은 2종 이상을 함유하고 있다. 이 비수 용매로서는, 예를 들면 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 탄산 부틸렌, 탄산 디메틸, 탄산 디에틸, 탄산 에틸 메틸 혹은 탄산 메틸 프로필 등의 탄산 에스테르계 용매 등을 들 수 있다. 뛰어난 용량특성, 사이클 특성 및 보존 특성을 얻을 수 있기 때문이다. 이중에서도, 탄산 에틸렌 혹은 탄산 프로필렌등의 고점도용매와, 탄산 디메틸, 탄산 에틸 메틸 혹은 탄산 디에틸 등의 저점도 용매를 혼합한 것이 바람직하다. 전해질염의 해리성 및 이온의 이동도가 향상하기 때문에, 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

[0184] 이 용매는, 화 25로 나타내는 할로젠을 구성 원소로서 갖는 쇠형 탄산 에스테르 및 화 26로 나타내는 할로젠을 구성 원소로서 갖는 고리 형상 탄산 에스테르 중 적어도 1종을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 부극(22)의 표면에 안정한 보호막(피막)이 형성되어서 전해액의 분해반응이 억제되기 때문에, 사이클 특성이 향상하

기 때문이다.

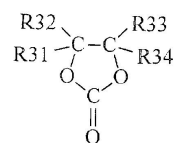
[0185] [화 25]



[0186]

[0187] (R21~R26은 수소기, 할로젠기, 알킬기 혹은 할로젠화 알킬기이며, 그것들 중 적어도 1개는 할로젠기 혹은 할로젠화 알킬기이다.)

[0188] [화 26]



[0189]

[0190] (R31~R34은 수소기, 할로젠기, 알킬기 혹은 할로젠화 알킬기이며, 그것들 중 적어도 1개는 할로젠기 혹은 할로젠화 알킬기이다.)

[0191] 또한, 화 25중의 R21~R26은, 서로 동일하여도 좋고, 달라도 좋다. 이것은, 화 26중의 R31~R34에 대해서도 같다. 또한, R21~R24 및 R31~R34에 관하여 설명한 「할로젠화 알킬기」란, 알킬기 중 적어도 일부의 수소가 할로젠에 의해 치환된 기이다. 이 할로젠의 종류는, 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면 불소, 염소 및 취소로 이루어진 군 중 적어도 1종을 들 수 있고, 이중에서도 불소가 바람직하다. 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 물론, 다른 할로젠이어도 된다.

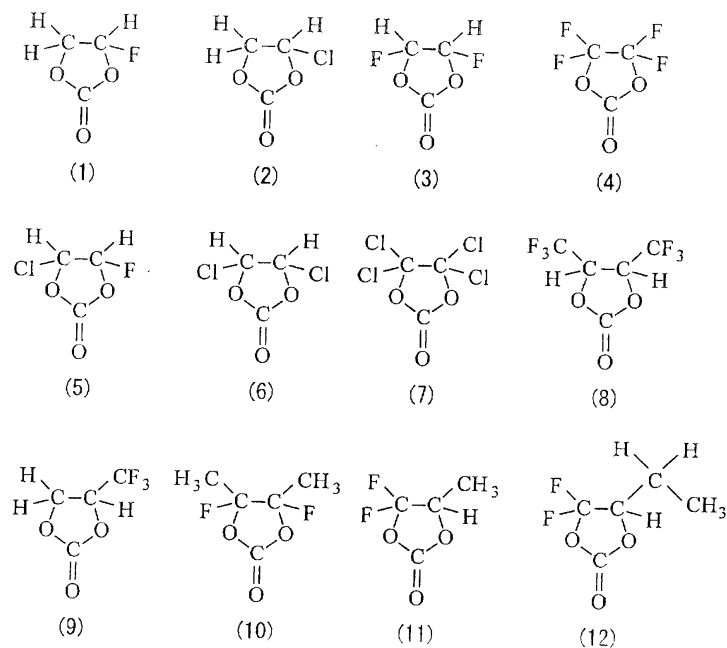
[0192] 할로젠의 수는, 1개보다도 2개가 바람직하고, 한층 더 3개이상이어도 된다. 보호막을 형성하는 능력이 높게 되고, 보다 강고해서 안정한 보호막이 형성되기 때문에, 전해액의 분해반응이 보다 억제되기 때문이다.

[0193] 화 25에 나타낸 할로젠을 갖는 쇠형 탄산 에스테르로서는, 예를 들면 탄산플루오로메틸메틸, 탄산 비스(플루오로메틸) 혹은 탄산디플루오로메틸메틸 등을 들 수 있다. 이것들은 단독이어도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다.

[0194] 화 26에 나타낸 할로젠을 갖는 고리 형상 탄산 에스테르로서는, 예를 들면 화 27 및 화 28로 나타내는 일련의 화합물을 들 수 있다. 즉, 화 27에 나타낸 (1)의 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-온, (2)의 4-클로로-1,3-디옥소란-2-온, (3)의 4,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-온, (4)의 테트라 플루오로-1,3-디옥소란-2-온, (5)의 4-플루오로-5-클로로-1,3-디옥소란-2-온, (6)의 4,5-디클로로-1,3-디옥소란-2-온, (7)의 테트라 클로로-1,3-디옥소란-2-온, (8)의 4,5-비스트리플루오로메틸-1,3-디옥소란-2-온, (9)의 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥소란-2-온, (10)의 4,5-디플루오로-4,5-디메틸-1,3-디옥소란-2-온, (11)의 4-메틸-5,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-온, (12)의 4-에틸-5,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-온 등이다. 또한, 화 28에 나타낸 (1)의 4-트리플루오로메틸-5-플루오로-1,3-디옥소란-2-온, (2)의 4-트리플루오로메틸-5-메틸-1,3-디옥소란-2-온, (3)의 4-플루오로-4,5-디메틸-1,3-디옥소란-2-온, (4)의 4,4-디플루오로-5-(1,1-디플루오로 에틸)-1,3-디옥소란-2-온, (5)의 4,5-디클로로-4,5-디메틸-1,3-디옥소란-2-온, (6)의 4-에틸-5-플루오로-1,3-디옥소란-2-온, (7)의 4-에틸-4,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-온, (8)의 4-에틸-4,5,5-트리 플루오로-1,3-디옥소란-2-온, (9)의 4-플루오로-4-메틸-1,3-디옥소란-2-온 등이다. 이것들은 단독이어도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다.

[0195]

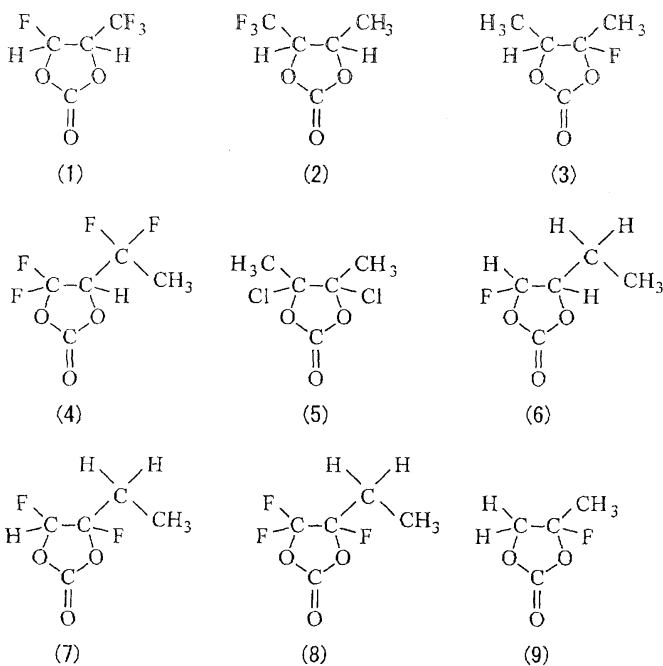
[화 27]



[0196]

[0197]

[화 28]



[0198]

[0199]

이 중에서도, 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-온 혹은 4,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-온이 바람직하고, 4,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-온이 보다 바람직하다. 특히, 4,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-온으로서, 시스 이성체보다도 트랜스 이성체가 바람직하다. 용이하게 입수가 가능함과 동시에, 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

[0200]

또한, 용매는, 불포화결합을 갖는 고리 형상 탄산 에스테르를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 사이클 특성이 향상하기 때문이다. 이 불포화결합을 갖는 고리 형상 탄산 에스테르로서는, 예를 들면 탄산 비닐렌 혹은 탄산 비닐 에틸렌 등을 들 수 있고, 이것들은 혼합되어도 좋다.

[0201]

또한, 용매는, 설통(고리 형상 설통산 에스테르)을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 사이클 특성이 향

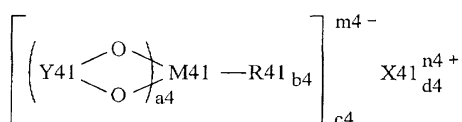
상함과 동시에, 이차전지의 부풀기가 억제되기 때문이다. 이 설론으로서는, 예를 들면 프로판 설론 혹은 프로펜 설론 등을 들 수 있고, 이것들은 혼합되어도 좋다.

[0202] 아울러, 용매는, 산무수물을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 사이클 특성이 향상하기 때문이다. 이 산 무수물로서는, 예를 들면 호박산무수물, 글루타르산무수물, 말레인산무수물, 술포안식향산무수물, 술포 프로피 온산무수물, 술포낙산무수물, 에탄디선포산무수물, 프로판디선포산 무수물 혹은 벤젠디선포산무수물 등을 들 수 있고, 이것들은 혼합되어도 좋다. 이중에서도, 술포 안식향산무수물 혹은 술포프로피온산무수물이 바람직하다. 충분한 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 용매중에 있어서의 산무수물의 함유량은, 예를 들면 0.5중량% 이상 3중 량% 이하다.

[0203] 전해질염은, 예를 들면 리튬 염 등의 경금속염의 어느 1종 혹은 2종 이상을 포함하고 있다. 이 리튬 염 으로서는, 예를 들면 육불화 인산 리튬, 사불화 붕산 리튬, 과염소산리튬 혹은 육불화 비소산 리튬 등을 들 수 있다. 뛰어난 용량특성, 사이클 특성 및 보존 특성을 얻을 수 있기 때문이다. 이중에서도, 육불화 인산 리튬이 바람직하다. 내부저항이 저하하기 때문에, 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

[0204] 이 전해질염은, 화 29~화 31로 나타내는 화합물로 이루어진 군 중 적어도 1종을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 상기한 육불화 인산 리튬 등과 함께 사용된 경우에, 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 또 한, 화 29종의 R41 및 R43은, 서로 동일하여도 좋고, 달라도 좋다. 이것은, 화 30종의 R51~R53 및 화 31종의 R61 및 R62에 대해서도 같다.

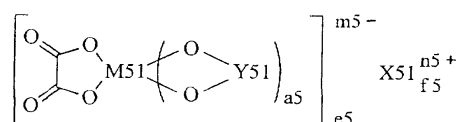
[0205] [화 29]



[0206]

[0207] (X41은 단주기형 주기표에 있어서의 1A족 원소 혹은 2A족 원소, 또는 알루미늄이다. M41은 천이금속, 또는 단주기형 주기표에 있어서의 3B족 원소, 4B족 원소 혹은 5B족 원소다. R41은 할로젠기이다. Y41은 -O-C-R42-C-O-, -O-C-C R43- 또는 -O-C-C-O-이다. 다만, R42는 알킬렌기, 할로젠화 알킬렌기, 아릴렌기 혹은 할로젠화아릴렌기이다. R43은 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기 혹은 할로젠화 아릴기이다. 또한, a4는 1~4의 정수이며, b4는 0, 2 혹은 4의 정수이며, c4, d4, m4 및 n4는 1~3의 정수다.)

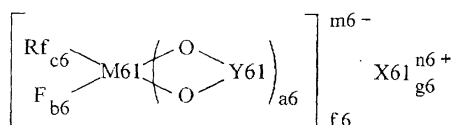
[0208] [화 30]



[0209]

[0210] (X51은 단주기형 주기표에 있어서의 1A족 원소 혹은 2A족 원소다. M51은 천이금속, 또는 단주기형 주기 표에 있어서의 3B족 원소, 4B족 원소 혹은 5B족 원소다. Y51은 -O-C-(C R51₂)_{b5}-C-O-, -R53₂C-(C R52₂)_{c5}-C-O-, -R53₂C-(C R52₂)_{c5}-C R53₂-, -R53₂C-(C R52₂)_{c5}-S O₂-, -O₂S-(C R52₂)_{d5}-S O₂- 또는 -O-C-(C R52₂)_{d5}-S O₂-이다. 다만, R51 및 R53은 수소기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이며, 각각 중의 적어도 1개는 할로젠기 혹은 할로젠화 알킬기이다. R52는 수소기, 알킬기, 할로젠기 혹은 할로젠화 알킬기이다. 또한, a5, e5 및 n5은 1 혹은 2의 정수이며, b5 및 d5는 1~4의 정수이며, c5는 0~4의 정수이며, f5 및 m5은 1~3의 정수 다.)

[0211] [화 31]



[0212]

[0213]

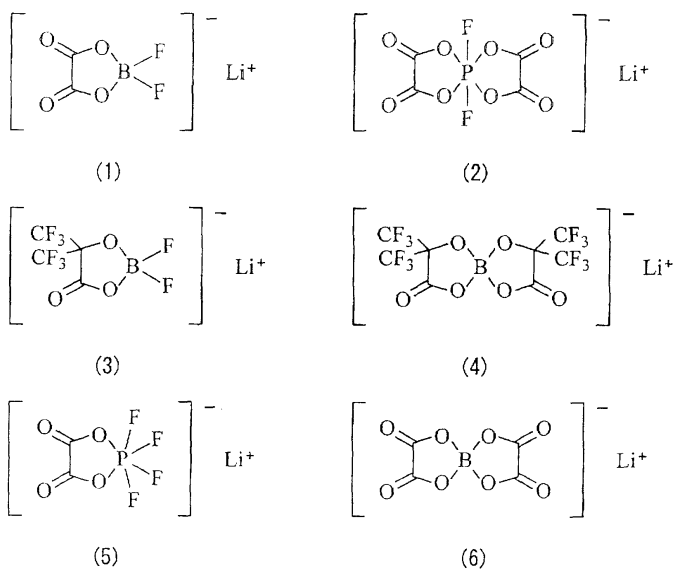
(X61은 단주기형 주기표에 있어서의 1A족 원소 혹은 2A족 원소다. M61은 천이금속, 또는 단주기형 주기표에 있어서의 3B족 원소, 4B족 원소 혹은 5B족 원소다. R f는 불소화 알킬기 혹은 불소화 아릴기이며, 어느쪽의 탄소수도 1~10이다. Y61은 $-OC-(CR_{61_2})_{d6}-CO-$, $-R_{62_2}C-(CR_{61_2})_{d6}-CO-$, $-R_{62_2}C-(CR_{61_2})_{d6}-CR_{62_2}-$, $-R_{62_2}C-(CR_{61_2})_{d6}-SO_2-$, $-O_2S-(CR_{61_2})_{e6}-SO_2-$ 또는 $-OC-(CR_{61_2})_{e6}-SO_2-$ 이다. 다만, R61은 수소기, 알킬기, 할로젠기 혹은 할로젠화 알킬기이다. R62는 수소기, 알킬기, 할로젠기 혹은 할로젠화 알킬기이며, 그 중의 적어도 1개는 할로젠기 혹은 할로젠화 알킬기이다. 또한, a6, f6 및 n6은 1 혹은 2의 정수이며, b6, c6 및 e6은 1~4의 정수이며, d6은 0~4의 정수이며, g6 및 m6은 1~3의 정수다.)

[0214]

화 29에 나타낸 화합물로서는, 예를 들면, 화 32의 (1)~(6)로 나타내는 화합물 등을 들 수 있다. 화 30에 나타낸 화합물로서는, 예를 들면, 화 33의 (1)~(8)로 나타내는 화합물 등을 들 수 있다. 화 31에 나타낸 화합물로서는, 예를 들면, 화 34로 나타내는 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 화 29~화 31에 나타낸 구조를 갖는 화합물이면, 화 32~화 34에 나타낸 화합물에 한정되지 않는 것은 말할 필요도 없다.

[0215]

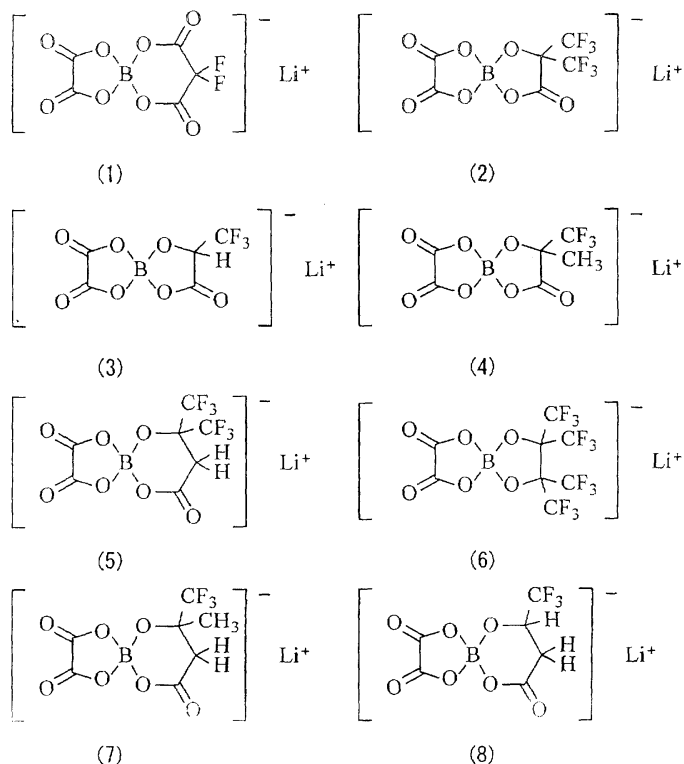
[화 32]



[0216]

[0217]

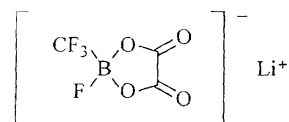
[화 33]



[0218]

[0219]

[화 34]



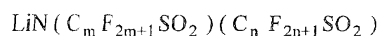
[0220]

[0221]

또한, 전해질염은, 화 35~화 37로 나타내는 화합물로 이루어진 군 중 적어도 1종을 함유하고 있어도 된다. 상기한 육불화 인산 리튬 등과 함께 사용된 경우에, 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 또한, 화 35중의 m 및 n은, 서로 동일하여도 좋고, 달라도 좋다. 이것은, 화 37중의 p, q 및 r에 관해서도 같다.

[0222]

[화 35]



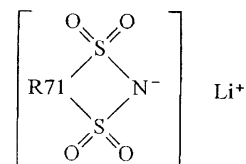
[0223]

[0224]

(m 및 n은 1이상의 정수다.)

[0225]

[화 36]



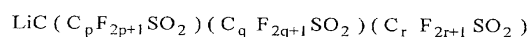
[0226]

[0227]

(R71은 탄소수가 2이상 4이하의 직쇄형 혹은 분기형의 퍼플루오로알킬렌기이다.)

[0228]

[화 37]



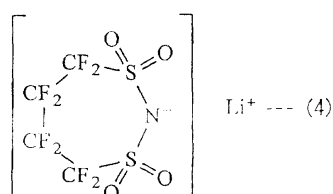
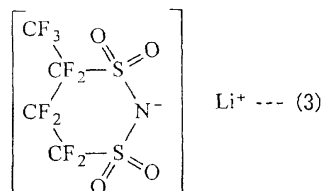
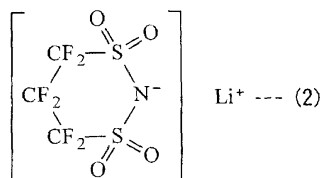
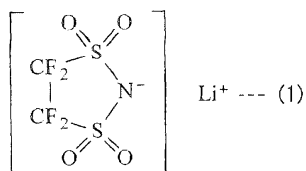
[0229]

[0230] (p, q 및 r은 1이상의 정수다.)

[0231] 화 35에 나타낸 쇄형의 화합물로서는, 예를 들면 비스(트리플루오로메탄술폰닐)이미드 리튬($\text{Li N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), 비스(헵타플루오로에탄술폰닐)이미드 리튬($\text{Li N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$), (트리플루오로메탄술폰닐)(헵타플루오로에탄술폰닐)이미드 리튬($\text{Li N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$), (트리플루오로메탄술폰닐)(헵타플루오로프로판술폰닐)이미드 리튬($\text{Li N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$), 혹은 (트리플루오로메탄술폰닐)(노나플루오로부탄술폰닐)이미드 리튬($\text{Li N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$) 등을 들 수 있다. 이것들은 단독이어도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다.

[0232] 화 36에 나타낸 고리 형상의 화합물로서는, 예를 들면, 화 38로 나타내는 일련의 화합물을 들 수 있다. 즉, 화 38에 나타낸 (1)의 1,2-퍼플루오로에탄디술폰닐이미드리튬, (2)의 1,3-퍼플루오로프로판디술폰닐이미드리튬, (3)의 1,3-퍼플루오로부탄디술폰닐이미드리튬, (4)의 1,4-퍼플루오로부탄디술폰닐이미드리튬 등이다. 이것들은 단독이어도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다. 이중에서도, 1,2-퍼플루오로에탄디술폰닐이미드리튬이 바람직하다. 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

[0233] [화 38]



[0234]

[0235] 화 37에 나타낸 쇄형의 화합물로서는, 예를 들면 리튬 트리스(tris)(트리플루오로메탄술폰닐)메티드($\text{Li C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)등을 들 수 있다.

[0236] 전해질염의 함유량은, 용매에 대하여 0.3mol/kg 이상 3.0mol/kg 이하인 것이 바람직하다. 이 범위의외에서는, 이온전도성이 극단적으로 저하할 가능성이 있기 때문이다.

[0237] 이 이차전지는, 예를 들면, 이하의 순서에 의해 제조된다.

[0238] 우선, 정극(21)을 제작한다. 최초에, 정극 활물질과, 결합제와, 도전제를 혼합해서 정극합제로 한 뒤, 유기용제에 분산되게 해서 페이스트형의 정극합제 슬러리로 한다. 계속해서, 닥터 블레이드 혹은 바코터 등에 의해 정극 집전체 21A의 양면에 정극합제 슬러리를 균일하게 도포해서 건조시킨다. 최후에, 필요에 따라서 가열하면서 롤 프레스기 등에 의해 도막을 압축 성형해서 정극 활물질층 21B를 형성한다. 이 경우에는, 압축 성형을 여러번에 걸쳐서 반복해도 좋다.

- [0239] 또한, 상기한 부극의 제작 순서와 같은 순서에 의해, 부극 집전체 22A의 양면에 부극 활물질층 22B 및 피막 22C를 형성해서 부극(22)을 제작한다.
- [0240] 다음에, 정극(21) 및 부극(22)을 사용해서 전지소자(20)를 제작한다. 최초에, 정극 집전체 21A에 정극 리드(24)를 용접 등을 해서 부착함과 동시에, 부극 집전체 22A에 부극 리드(25)를 용접 등을 해서 부착한다. 계속해서, 세퍼레이터(23)를 통해 정극(21)과 부극(22)을 적층시킨 후, 길이 방향에 있어서 권회시킨다. 최후에, 편평한 형상이 되도록 권회체를 성형한다.
- [0241] 이차전지의 조립은, 아래와 같이 해서 행한다. 최초에, 전지통(11)의 내부에 전지소자(20)를 수납한 뒤, 그 전지소자(20) 위에 절연판(12)을 배치한다. 계속해서, 정극 리드(24)를 정극 핀(15)에 용접 등을 해서 접속시킴과 동시에, 부극 리드(25)를 전지통(11)에 용접 등을 해서 접속시킨 뒤, 레이저용접 등에 의해 전지통(11)의 개방 단부에 전지뚜껑(13)을 고정한다. 최후에, 주입 구멍(19)으로부터 전지통(11)의 내부에 전해액을 주입해서 세퍼레이터(23)에 함침시킨 뒤, 그 주입 구멍(19)을 봉지부재 19A로 가로막는다. 이에 따라 도 4~도 6에 나타낸 이차전지가 완성된다.
- [0242] 이 이차전지에서는, 충전을 행하면, 예를 들면 정극(21)으로부터 리튬 이온이 방출되어, 세퍼레이터(23)에 함침된 전해액을 거쳐서 부극(22)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들면 부극(22)으로부터 리튬 이온이 방출되어, 세퍼레이터(23)에 함침된 전해액을 거쳐서 정극(21)에 흡장된다.
- [0243] 이 각형의 이차전지에 의하면, 부극(22)이 상기한 부극과 동일한 구성을 갖고 있으므로, 충방전을 반복해도 전해액의 분해반응이 억제된다. 따라서, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 이 경우에는, 부극(22)이 고용량화에 유리한 구조를 포함하는 경우에 사이클 특성이 향상하기 때문에, 탄소재료 등의 다른 부극재료를 포함하는 경우보다도 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0244] 특히, 전지통(11)이 단단한 금속제이면, 연한 필름제일 경우와 비교하여, 부극 활물질층 22B가 팽창 및 수축했을 때에 부극(22)이 파손하기 어려워진다. 따라서, 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 이 경우에는, 전지통(11)이 알루미늄보다도 단단한 철제이면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0245] 이 이차전지에 관한 상기 이외의 효과는, 상기한 부극과 같다.
- [0246] (제2 전지)
- [0247] 도 7 및 도 8은 제2 전지의 단면구성을 나타내고 있고, 도 8에서는 도 7에 나타낸 권회 전극체(40)의 일부를 확대해서 보이고 있다. 이 전지는, 상기한 바와 같이, 부극(42)의 용량이 전극반응 물질인 리튬의 흡장 및 방출에 근거해서 나타내는 리튬 이온 이차전지이며, 주로, 거의 중공 원기둥 모양의 전지통(31)의 내부에, 세퍼레이터(43)를 통해 정극(41)과 부극(42)이 권회된 권회 전극체(40)와, 한 쌍의 절연판(32,33)이 수납된 것이다. 이 전지통(31)을 포함하는 전지구조는, 원통형이라고 부르고 있다.
- [0248] 전지통(31)은, 예를 들면, 상기한 제1 전지에 있어서의 전지통(11)과 같은 금속재료로 구성되어 있고, 그 일단부는 폐쇄됨과 동시에 타단부는 개방되어 있다. 한 쌍의 절연판(32,33)은, 권회 전극체(40)를 끼워서, 그 권회 둘레면에 대하여 수직으로 연장하도록 배치되어 있다.
- [0249] 전지통(31)의 개방 단부에는, 전지뚜껑(34)과, 그 내측에 설치된 안전밸브기구(35) 및 열감저항소자(Positive Temperature Coefficient: PTC소자)(36)가 개스킷(37)을 통해서 코킹되어 부착되어 있다. 이에 따라, 전지통(31)의 내부는, 밀폐되어 있다. 전지뚜껑(34)은, 예를 들면 전지통(31)과 같은 재료로 구성되어 있다. 안전밸브기구(35)는, 열감저항소자(36)를 통해 전지뚜껑(34)과 전기적으로 접속되어 있다. 이 안전밸브기구(35)에서는, 내부단락 혹은 외부에서의 가열 등에 기인해서 내압이 일정 이상이 되었을 경우에, 디스크판 35A가 반전해서 전지뚜껑(34)과 권회 전극체(40)와의 사이의 전기적 접속이 절단되게 되어 있다. 열감저항소자(36)는, 온도의 상승에 따라 저항이 증대함으로써 전류를 제한하고, 대전류에 기인하는 이상한 발열을 방지하는 것이다. 개스킷(37)은, 예를 들면 절연재료로 구성되어 있고, 그 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.
- [0250] 권회 전극체(40)의 중심에는, 센터 핀(44)이 삽입되어 있어도 된다. 이 권회 전극체(40)에서는, 알루미늄 등으로 구성된 정극 리드(45)가 정극(41)에 접속되어 있고, 니켈 등으로 구성된 부극 리드(46)가 부극(42)에 접속되어 있다. 정극 리드(45)는, 안전밸브기구(35)에 용접되어서 전지뚜껑(34)과 전기적으로 접속되어 있고, 부극 리드(46)는, 전지통(31)에 용접되어서 전기적으로 접속되어 있다.
- [0251] 정극(41)은, 예를 들면 띠형의 정극 집전체 41A의 양면에 정극 활물질층 41B가 설치된 것이다. 부극(42)은, 상기한 부극과 동일한 구성을 갖고 있고, 예를 들면 띠형의 부극 집전체 42A의 양면에 부극 활물질층

42B 및 피막 42C이 설치된 것이다.

[0252] 정극 집전체 41A, 정극 활물질층 41B, 부극 집전체 42A, 부극 활물질층 42B, 피막 42C 및 세퍼레이터 (43)의 구성, 및 전해액의 조성은, 각각 상기한 제1 전지에 있어서의 정극 집전체 21A, 정극 활물질층 21B, 부극 집전체 22A, 부극 활물질층 22B, 피막 22C 및 세퍼레이터(23)의 구성, 및 전해액의 조성과 같다.

[0253] 이 이차전지는, 예를 들면 아래와 같이 해서 제조된다.

[0254] 우선, 예를 들면, 상기한 제1 전지에 있어서의 정극(21) 및 부극(22)의 제작 순서와 같은 순서에 의해, 정극 집전체 41A의 양면에 정극 활물질층 41B를 형성해서 정극(41)을 제작함과 동시에, 부극 집전체 42A의 양면에 부극 활물질층 42B 및 피막 42C를 형성해서 부극(42)을 제작한다. 계속해서, 정극(41)에 정극 리드(45)를 부착함과 동시에, 부극(42)에 부극 리드(46)를 부착한다. 계속해서, 세퍼레이터(43)를 통해 정극(41)과 부극(42)을 권회시켜서 권회 전극체(40)를 제작하고, 정극 리드(45)의 선단부를 안전벨트기구(35)에 접속시킴과 동시에 부극 리드(46)의 선단부를 전지통(31)에 접속시킨 뒤, 권회 전극체(40)를 한 쌍의 절연판(32,33)으로 끼우면서 전지통(31)의 내부에 수납한다. 계속해서, 전지통(31)의 내부에 전해액을 주입해서 세퍼레이터(43)에 함침시킨다. 최후에, 전지통(31)의 통로 단부에 전지뚜껑(34), 안전벨트기구(35) 및 열감저항소자(36)를 개스킷(37)을 통해서 코킹해서 고정한다. 이에 따라, 도 7 및 도 8에 나타난 이차전지가 완성된다.

[0255] 이 이차전지에서는, 충전을 행하면, 예를 들면 정극(41)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 세퍼레이터(43)에 함침된 전해액을 거쳐서 부극(42)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들면 부극(42)으로부터 리튬 이온이 방출되어, 세퍼레이터(43)에 함침된 전해액을 거쳐서 정극(41)에 흡장된다.

[0256] 이 원통형의 이차전지에 의하면, 부극(42)이 상기한 부극과 동일한 구성을 갖고 있으므로, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 이 이차전지에 관한 상기 이외의 효과는, 제1 전지와 같다.

[0257] (제3 전지)

[0258] 도 9는 제3 전지의 분해 사시 구성을 나타내고 있고, 도 10은 도 9에 나타난 X-X선에 따른 단면을 확대해서 보이고 있다. 이 전지는, 상기한 바와 같이, 부극(54)의 용량이 전극반응 물질인 리튬의 흡장 및 방출에 근거해서 나타내는 리튬 이온 이차전지이며, 주로, 정극 리드(51) 및 부극 리드(52)가 부착된 권회 전극체(50)가 필름형의 외장부재(60)의 내부에 수납된 것이다. 이 외장부재(60)를 포함하는 전지구조는, 라미네이트 필름형이라고 부르고 있다.

[0259] 정극 리드(51) 및 부극 리드(52)는, 예를 들면 모두 외장부재(60)의 내부로부터 외부를 향해서 동일한 방향으로 도출되어 있다. 정극 리드(51)는, 예를 들면 알루미늄 등의 금속재료로 구성되어 있고, 부극 리드(52)는, 예를 들면 동, 니켈 혹은 스테인레스 등의 금속재료로 구성되어 있다. 이것들의 금속재료는, 예를 들면, 얇은 판자 모양 혹은 그물코 모양(network-like)으로 되어 있다.

[0260] 외장부재(60)는, 예를 들면 나일론 필름, 알루미늄 박 및 폴리에틸렌 필름이 이 순서로 접합된 알미라미네이트 필름으로 구성되어 있다. 이 외장부재(60)는, 예를 들면 폴리에틸렌 필름이 권회 전극체(50)와 대향하도록, 2매의 사각형형의 알미라미네이트 필름의 가장자리부끼리가 융착 혹은 접착제에 의해 서로 접착된 구조를 갖고 있다.

[0261] 외장부재(60)와 정극 리드(51) 및 부극 리드(52)와의 사이에는, 외기의 침입을 방지하기 위해서 밀착 필름(61)이 삽입되어 있다. 이 밀착 필름(61)은, 정극 리드(51) 및 부극 리드(52)에 대하여 밀착성을 갖는 재료로 구성되어 있다. 이 종류의 재료로서는, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 혹은 변성 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 들 수 있다.

[0262] 또한, 외장부재(60)는, 상기한 알미라미네이트 필름 대신에, 다른 적층구조를 갖는 라미네이트 필름으로 구성되어 있어도 되고, 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 혹은 금속 필름으로 구성되어 있어도 된다.

[0263] 도 11은 도 10에 나타난 권회 전극(50)의 일부를 확대해서 나타내고 있다. 권회 전극체(50)는, 세퍼레이터(55) 및 전해질(56)을 통해 정극(53)과 부극(54)이 적층된 뒤에 권회된 것이며, 그 가장 바깥둘레부는 보호 테이프(57)에 의해 보호되어 있다.

[0264] 정극(53)은, 예를 들면 한 쌍의 면을 갖는 정극 집전체 53A의 양면에 정극 활물질층 53B가 설치된 것이다. 부극(54)은, 상기한 부극과 동일한 구성을 갖고 있고, 예를 들면 띠형의 부극 집전체 54A의 양면에 부극 활물질층 54B 및 피막 54C이 설치된 것이다. 정극 집전체 53A, 정극 활물질층 53B, 부극 집전체 54A, 부극 활물질

층 54B, 피막 54C 및 세퍼레이터(55)의 구성은, 각각 상기한 제1 전지에 있어서의 정극 집전체 21A, 정극 활물질층 21B, 부극 집전체 22A, 부극 활물질층 22B, 피막 22C 및 세퍼레이터(23)의 구성과 같다.

[0265] 전해질(56)은, 전해액과, 그것을 유지하는 고분자화합물을 포함하고 있고, 소위 겔(gel)형의 전해질이다. 겔형의 전해질은, 높은 이온전도율(예를 들면, 실온에서 1mS/cm 이상)을 얻을 수 있음과 동시에 누액이 방지되므로 바람직하다.

[0266] 고분자화합물로서는, 예를 들면 폴리아크릴로니트릴, 폴리 불화 비닐리덴, 폴리 불화 비닐리덴과 폴리헥사플루오로피렌과의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리포스파젠, 폴리실록산, 폴리초산비닐, 폴리비닐알코올, 폴리메타크릴산 메틸, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 폴리스틸렌 혹은 폴리카보네이트 등을 들 수 있다. 이것들은 단독이어도 좋고, 복수종이 혼합되어도 좋다. 이중에서도, 고분자화합물로서는, 폴리아크릴로니트릴, 폴리 불화 비닐리덴, 폴리헥사플루오로프로필렌 혹은 폴리에틸렌옥사이드가 바람직하다. 전기화학적으로 안정하기 때문이다.

[0267] 전해액의 조성은, 제1 전지에 있어서의 전해액의 조성과 같다. 다만, 이 경우의 용매란, 액상의 용매뿐만 아니라, 전해질염을 분해시키는 것이 가능한 이온전도성을 갖는 것까지 포함하는 넓은 개념이다. 따라서, 이온전도성을 갖는 고분자화합물을 사용할 경우에는, 그 고분자화합물도 용매에 포함된다.

[0268] 또한, 전해액을 고분자화합물에 유지시킨 겔형의 전해질(56) 대신에, 전해액을 그대로 사용해도 된다. 이 경우에는, 전해액이 세퍼레이터(55)에 함침된다.

[0269] 겔형의 전해질(56)을 구비한 이차전지는, 예를 들면 이하의 3종류의 제조 방법에 의해 제조된다.

[0270] 제1 제조 방법에서는, 최초에, 예를 들면 제1 전지의 제조 방법과 같은 순서에 의해, 정극 집전체 53A의 양면에 정극 활물질층 53B를 형성해서 정극(53)을 제작함과 동시에, 부극 집전체 54A의 양면에 부극 활물질층 54B 및 피막 54C를 형성해서 부극(54)을 제작한다. 계속해서, 전해액과, 고분자화합물과, 용제를 포함하는 전구용액을 조제해서 정극(53) 및 부극(54)에 도포한 뒤, 용제를 휘발시켜서 겔형의 전해질(56)을 형성한다. 계속해서, 정극 집전체 53A에 정극 리드(51)를 용접함과 동시에, 부극 집전체 54A에 부극 리드(52)를 용접한다. 계속해서, 전해질(56)이 형성된 정극(53)과 부극(54)을 세퍼레이터(55)를 통해 적층시키고나서 길이 방향으로 권회하고, 그 가장 바깥둘레부에 보호 테이프(57)를 접착시켜서 권회 전극체(50)를 형성한다. 최후에, 예를 들면 2매의 필름형의 외장부재(60)의 사이에 권회 전극체(50)를 끼운 뒤, 그 외장부재(60)의 가장자리부끼리를 열융착 등으로 접착시켜서 권회 전극체(50)를 봉입한다. 그 때, 정극 리드(51) 및 부극 리드(52)와 외장부재(60)와의 사이에, 밀착 필름(61)을 삽입한다. 이에 따라 도 9~도 11에 나타난 이차전지가 완성된다.

[0271] 제2 제조 방법에서는, 최초에, 정극(53)에 정극 리드(51)를 용접함과 동시에 부극(54)에 부극 리드(52)를 용접한 뒤, 세퍼레이터(55)를 통해 정극(53)과 부극(54)을 적층해서 권회시킴과 동시에 가장 바깥둘레부에 보호 테이프(57)를 접착시켜서, 권회 전극체(50)의 전구체인 권회체를 형성한다. 계속해서, 2매의 필름형의 외장부재(60)의 사이에 권회체를 끼운 뒤, 한변의 외주 가장자리부를 제외한 나머지의 외주 가장자리부를 열융착 등으로 접착시켜서, 봉투형의 외장부재(60)의 내부에 권회체를 수납한다. 계속해서, 전해액과, 고분자화합물의 원료인 모노머와, 중합개시제와, 필요에 따라서 중합금지제 등의 다른 재료를, 포함하는 전해질용 조성물을 조제해서 봉투형의 외장부재(60)의 내부에 주입한 뒤, 외장부재(60)의 개구부를 열융착 등으로 밀봉한다. 최후에, 모노머를 열중합시켜서 고분자화합물로 함으로써, 겔형의 전해질(56)을 형성한다. 이에 따라 이차전지가 완성된다.

[0272] 제3 제조 방법에서는, 최초에, 고분자화합물이 양면에 도포된 세퍼레이터(55)를 사용하는 것을 제외하고, 상기한 제2 제조 방법과 마찬가지로, 권회체를 형성해서 봉투형의 외장부재(60)의 내부에 수납한다. 이 세퍼레이터(55)에 도포하는 고분자화합물로서는, 예를 들면 불화 비닐리덴을 성분으로 하는 집합체, 즉 단독집합체, 공중합체 혹은 다원공중합체 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 폴리 불화 비닐리덴이나, 불화 비닐리덴 및 헥사플루오로프로필렌을 성분으로 하는 2원계 공중합체나, 불화 비닐리덴, 헥사플루오로프로필렌 및 클로로트리플루오로에틸렌을 성분으로 하는 3원계 공중합체 등이다. 또한, 고분자화합물은, 상기한 불화 비닐리덴을 성분으로 하는 집합체와 함께, 다른 1종 혹은 2종이상의 고분자화합물을 포함하고 있어도 된다. 계속해서, 외장부재(60)의 내부에 전해액을 주입한 뒤, 그 외장부재(60)의 개구부를 열융착 등으로 밀봉한다. 최후에, 외장부재(60)에 가중을 곱하면서 가열하고, 고분자화합물을 거쳐서 세퍼레이터(55)를 정극(53) 및 부극(54)에 밀착시킨다. 이에 따라 전해액이 고분자화합물에 함침하고, 그 고분자화합물이 겔화해서 전해질(56)이 형성되기 때문에,

이차전지가 완성된다.

[0273] 이 제3 제조 방법에서는, 제1 제조 방법과 비교하여, 이차전지의 부풀기가 억제된다. 또한, 제3 제조 방법에서는, 제2 제조 방법과 비교하여, 고분자화합물의 원료인 모노머나 용매등이 전해질(56)중에 거의 남지지 않고, 게다가 고분자화합물의 형성 공정이 양호하게 제어되기 때문에, 정극(53), 부극(54) 및 세퍼레이터(55)와 전해질(56)과의 사이에 있어서 충분한 밀착성을 얻을 수 있다.

[0274] 이 라미네이트 필름형의 이차전지에 의하면, 부극(54)이 상기한 부극과 동일한 구성을 갖고 있으므로, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 이 이차전지에 관한 상기 이외의 효과는, 제1 전지와 같다.

실시예

[0275] 본 발명의 실시예에 대해서 상세하게 설명한다.

[0276] (실시예1-1)

[0277] 이하의 순서에 의해, 도 9~도 11에 나타난 라미네이트 필름형의 이차전지를 제조했다. 이때, 부극(54)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 근거해서 나타내는 리튬 이온 이차전지가 되도록 했다.

[0278] 우선, 정극(53)을 제작했다. 최초에, 탄산리튬(Li_2CO_3)과 탄산 코발트(CoCO_3)를 0.5:1의 몰비로 혼합한 뒤, 공기중에 있어서 $900^\circ\text{C} \times 5$ 시간의 조건으로 소성해서 리튬 코발트 복합 산화물(LiCoO_2)을 얻었다. 계속해서, 정극 활물질로서 리튬 코발트 복합 산화물 91질량부와, 도전체로서 그래파이트 6질량부와, 결합제로서 폴리 불화 비닐리덴 3질량부를 혼합해서 정극합제로 한 뒤, N-메틸-2-피롤리돈에 분산되게 해서 페이스트형의 정극합제 슬러리로 했다. 최후에, 락형의 알루미늄 박(두께= $12\mu\text{m}$)으로 이루어지는 정극 집전체 53A의 양면에 정극합제 슬러리를 균일하게 도포해서 건조시킨 뒤, 롤 프레스기로 도막을 압축 성형해서 정극 활물질층 53B를 형성했다.

[0279] 다음에, 부극(54)을 제작했다. 최초에, 전해 동박으로 이루어지는 부극 집전체 54A(두께= $18\mu\text{m}$, 표면의 10점 평균 거칠기 $R_z=3.5\mu\text{m}$)를 준비했다. 계속해서, 편향식 전자빔증착원을 사용한 전자빔증착법에 의해 부극 집전체 54A의 양면에 부극 활물질로서 규소를 퇴적시킴으로써, 복수의 입자형의 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층 54B를 형성했다. 이 부극 활물질층 54B를 형성할 경우에는, 증착원으로서 순도 99%의 규소를 사용하고, 퇴적속도를 $10\text{nm}/\text{초}$ 로 하고 부극 활물질이 단층 구조(두께= $7.5\mu\text{m}$)가 되도록 했다. 또한, 챔버내에 연속적으로 산소 가스 및 필요에 따라 수증기를 도입하고, 부극 활물질층에 있어서의 산소함유량을 3원자수%로 했다. 최후에, 화 5에 나타난 구조를 갖는 불소수지를 갈텐 용매에 분산되게 해서 2중량%용액을 조제하고, 그 용액중에 부극 활물질층 54B가 형성된 부극 집전체 54A를 30초간에 걸쳐서 침적시키고나서 끌어 올린 뒤, 건조시켜서 피막 54C를 형성했다. 이 피막 54C를 형성할 경우에는, 화 7 및 화 8에 나타난 구조를 갖는 불소수지(X=화5)로서, 탈탄(R1,R2)이 화 22(1)에 나타난 구조를 갖는 것을 사용했다.

[0280] 다음에, 용매로서 탄산 에틸렌(EC)과 탄산 디에틸(DEC)을 혼합한 뒤, 전해질염으로서 육불화 인산 리튬(LiPF_6)을 용해시켜서 전해액을 조제했다. 이때, 용매의 조성(EC:DEC)을 중량비에서 50:50로 하고, 전해액중에 있어서의 전해질염의 농도를 1mol/kg 로 했다.

[0281] 다음에, 정극(53) 및 부극(54)과 함께 전해액을 사용해서 이차전지를 조립했다. 최초에, 정극 집전체 53A의 일단에 알루미늄제의 정극 리드(51)를 용접함과 동시에, 부극 집전체 54A의 일단에 니켈제의 부극 리드(52)를 용접했다. 계속해서, 정극(53)과, 다공성 폴리프로필렌을 주성분으로 하는 필름에 의해 다공성 폴리에틸렌을 주성분으로 하는 필름이 끼워진 3층 구조의 세퍼레이터(55)(두께= $23\mu\text{m}$)와, 부극(54)과, 상기한 세퍼레이터(55)를 이 순서로 적층하고나서 길이 방향으로 권회시킨 뒤, 점착테이프를 이루어진 보호 테이프(57)로 끝부분을 고정하고, 권회 전극체(50)의 전극체인 권회체를 형성했다. 계속해서, 외측으로부터, 나일론 필름(두께= $30\mu\text{m}$)과, 알루미늄 박(두께= $40\mu\text{m}$)과, 무연신 폴리프로필렌 필름(두께= $30\mu\text{m}$)이 적층된 3층 구조의 라미네이트 필름(총 두께= $100\mu\text{m}$)으로 이루어지는 외장부재(60)의 사이에 권회체를 끼운 뒤, 한번을 제외하는 가장자리부끼리를 열융착하고, 봉투형의 외장부재(60)의 내부에 권회체를 수납했다. 계속해서, 외장부재(60)의 개구부로부터 전해액을 주입해서 세퍼레이터(55)에 함침시켜서 권회 전극체(50)를 제작했다. 최후에, 진공분위기중에 있어서 외장부재(60)의 개구부를 열융착해서 밀봉 함에 의해, 라미네이트 필름형의 이차전지가 완성되었다.

[0282] (실시예 1-2~1-4)

[0283] R1,R2이 화 22(1)에 나타난 구조 대신에, 화 22(2)(실시예1-2), 화 22(3)(실시예1-3), 혹은 화 22(4)

(실시예1-4)에 나타난 구조를 갖는 불소수지를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 경과했다.

[0284] (실시예 1-5~1-11)

[0285] R1,R2이 화 22(1)에 나타난 구조 대신에, 화 23(1)(실시예1-5), 화 23(2)(실시예1-6), 화 23(3)(실시예1-7), 화 23(4)(실시예1-8), 화 23(5)(실시예1-9), 화 23(6)(실시예1-10), 혹은 화 23(7)(실시예1-11)에 나타난 구조를 갖는 불소수지를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 경과했다.

[0286] (실시예 1-12~1-16)

[0287] R1,R2이 화 22(1)에 나타난 구조 대신에, 화 24(1)(실시예1-12), 화 24(2)(실시예1-13), 화 24(3)(실시예1-14), 화 24(4)(실시예1-14), 혹은 화 24(5)(실시예1-15)에 나타난 구조를 갖는 불소수지를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 경과했다.

[0288] (실시예 1-17)

[0289] R1,R2이 화 22(1)에 나타난 구조 대신에 트리 플루오로 메틸기인 불소수지를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 경과했다.

[0290] (비교 예1)

[0291] 피막 54C를 형성하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 경과했다.

[0292] 이들의 실시예 1-1~1-17 및 비교 예 1의 이차전지에 대해서 사이클 특성을 조사한 바, 표 1에 나타난 결과가 얻어졌다.

[0293] 사이클 특성을 조사할 때는, 전지상태를 안정화시키기 위해서 23℃의 분위기중에서 1사이클 충방전시키거나, 동 분위기중에서 충방전시켜서 2사이클째의 방전 용량을 측정하고, 계속해서 동 분위기중에서 99사이클 충방전시켜서 101사이클째의 방전 용량을 측정한 뒤, 방전 용량유지율(%) = (101사이클째의 방전 용량/2사이클째의 방전 용량)×100을 산출했다. 이때, 충전시에는, 3mA / c m²의 정전류밀도에서 전지전압이 4.2V에 도달할 때까지 충전한 뒤, 한층 더 4.2V의 정전압에서 전류밀도가 0.3mA / c m²에 도달할 때까지 충전했다. 또한, 방전시에는, 3mA / c m²의 정전류밀도에서 전지전압이 2.5V에 도달할 때까지 방전했다.

[0294] 또한, 사이클 특성을 조사할 때의 순서 및 조건은, 이후의 일련의 실시예 및 비교 예에 관해서도 같다.

[0295] [표 1]

부극 활물질: 규소(전자빔 증착법)
10점 평균 거칠기 Rz=3.5 μ m, 부극 활물질층의 산소함유량=3원자수%

	부극 활물질층	피막		방전 용량 유지율 (%)
	부극활물질의 층수(층)	X	R1,R2	
실시예 1-1	1	화 5	화 22(1)	88
실시예 1-2			화 22(2)	87
실시예 1-3			화 22(3)	87
실시예 1-4			화 22(4)	86
실시예 1-5			화 23(1)	85
실시예 1-6			화 23(2)	85
실시예 1-7			화 23(3)	84
실시예 1-8			화 23(4)	84
실시예 1-9			화 23(5)	84
실시예 1-10			화 23(6)	83
실시예 1-11			화 23(7)	83
실시예 1-12			화 24(1)	82
실시예 1-13			화 24(2)	82
실시예 1-14			화 24(3)	82
실시예 1-15			화 24(4)	81
실시예 1-16			화 24(5)	81
실시예 1-17			트리플루오로메틸기	75
비교예 1	1	—	—	45

[0296]

[0297]

표 1에 나타나 있는 바와 같이, 화 5에 나타난 구조를 갖는 불소수지를 사용함과 동시에 부극 활물질을 단층 구조로 했을 경우에는, 불소수지를 함유하는 피막 54C를 형성한 실시예 1-1~1-17에 있어서, 그것을 형성하지 않은 비교 예 1보다도 방전 용량유지율이 현저하게 높게 되었다. 이 경우에는, 말단이 화 22(1) 등에 나타난 구조를 갖는 실시예 1-1~1-16에 있어서, 트리 플루오로 메틸기인 실시예 1-17보다도 방전 용량유지율이 높게 되어, 80%를 초과하는 경향을 나타냈다. 이것들의 내용으로부터, 본 발명의 이차전지에서는, 화 5에 나타난 구조를 갖는 불소수지를 함유하는 피막 54C를 부극 활물질층 54B 위에 설치함으로써, 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 불소수지가 화 7 및 화 8에 나타난 구조를 가지면, 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.

[0298]

(실시예2-1~2-6)

[0299]

부극 활물질을 6층 구조로 한 것을 제외하고, 실시예 1-1,1-5~1-9와 같은 순서를 경과했다. 이때, 증착원에 대하여 부극 집전체 54A를 100 nm/초의 퇴적속도에서 왕복 이동시키면서, 규소를 순차 퇴적시켜서 적층했다.

[0300]

(실시예3-1~3-6)

[0301]

실시예 2-1~2-6과 같은 공정에 의해 부극 활물질을 12층 구조로 한 것을 제외하고, 실시예 1-1,1-5~1-9와 같은 순서를 경과했다.

[0302]

(실시예4-1~4-6)

[0303]

실시예 2-1~2-6과 같은 공정에 의해 부극 활물질을 24층 구조로 한 것을 제외하고, 실시예 1-1,1-5~1-9와 같은 순서를 경과했다.

[0304]

(비교 예2)

[0305]

실시예 2-1~2-6과 마찬가지로 부극 활물질을 6층 구조로 한 것을 제외하고, 비교 예 1과 같은 순서를 경과했다.

[0306]

(비교 예3)

[0307]

실시에 3-1~3-6과 마찬가지로 부극 활물질을 12층 구조로 한 것을 제외하고, 비교 예 1과 같은 순서를 경과했다.

[0308]

(비교 예4)

[0309]

실시에 4-1~4-6과 마찬가지로 부극 활물질을 24층 구조로 한 것을 제외하고, 비교 예 1과 같은 순서를 경과했다.

[0310]

이들의 실시에 2-1~2-6, 3-1~3-6, 4-1~4-6 및 비교 예 2~4의 이차전지에 대해서 사이클 특성을 조사한 바, 표 2~표 4에 나타난 결과가 얻어졌다.

[0311]

[표 2]

부극 활물질: 규소(전자빔 증착법)

10점 평균 거칠기 $R_z=3.5 \mu m$, 부극 활물질층의 산소함유량=3원자수%

	부극 활물질층	피막		방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질의 층수(층)	X	R1,R2	
실시에 2-1	6	화5	화 22(1)	89
실시에 2-2			화 23(1)	87
실시에 2-3			화 23(2)	86
실시에 2-4			화 23(3)	86
실시에 2-5			화 23(4)	85
실시에 2-6			화 23(5)	85
비교예 2	6	—	—	46

[0312]

[0313]

[표 3]

부극 활물질: 규소(전자빔 증착법)

10점 평균 거칠기 $R_z=3.5 \mu m$, 부극 활물질층의 산소함유량=3원자수%

	부극 활물질층	피막		방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질의 층수(층)	X	R1,R2	
실시에 3-1	12	화5	화 22(1)	90
실시에 3-2			화 23(1)	89
실시에 3-3			화 23(2)	88
실시에 3-4			화 23(3)	87
실시에 3-5			화 23(4)	87
실시에 3-6			화 23(5)	86
비교예 3	12	—	—	47

[0314]

[0315] [표 4]

부극 활물질: 규소(전자빔 증착법)
10점 평균 거칠기 Rz=3.5 μ m, 부극 활물질중의 산소함유량=3원자수%

	부극 활물질층	피막		방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질의 층수(층)	X	R1,R2	
실시예 4-1	24	화 5	화 22(1)	90.5
실시예 4-2			화 23(1)	90
실시예 4-3			화 23(2)	89
실시예 4-4			화 23(3)	89
실시예 4-5			화 23(4)	88
실시예 4-6			화 23(5)	88
비교예 4	24	—	—	48

[0316]

[0317]

표 2~표 4에 나타나 있는 바와 같이, 부극 활물질을 다층구조로 했을 경우에 있어서도, 표 1의 결과와 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 불소수지를 함유하는 피막 54를 형성한 일 실시예 2-1~2-6, 3-1~3-6, 4-1~4-6에서는, 그것을 형성하지 않은 비교 예 2~4보다도 방전 용량유지율이 현저하게 높게 되었다. 이 경우에는, 부극 활물질의 층수를 제외해서 동일한 구성을 갖는 실시예 1-1, 2-1, 3-1, 4-1을 비교하면, 부극 활물질을 단층 구조로 했을 경우보다도 다층구조로 했을 경우에 있어서 방전 용량유지율이 높게 되고, 그 층수가 증가함에 따라서 방전 용량유지율이 높게 되는 경향을 나타냈다. 이것들의 내용으로부터, 본 발명의 이차전지에서는, 부극 활물질을 다층구조로 했을 경우에 있어서도 사이클 특성이 향상함과 동시에, 그 층수를 늘리면 특성이 보다 향상하는 것이 확인되었다.

[0318]

(실시예5-1~5-7)

[0319]

화 5에 나타난 구조 대신에, 화 6에 나타난 구조를 갖는 불소수지(X=화 6)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1-1, 1-5~1-9, 1-17과 같은 순서를 경과했다.

[0320]

(비교 예5)

[0321]

실시예 5-1~5-7과 마찬가지로 화 6에 나타난 구조를 갖는 불소수지를 사용한 것을 제외하고, 비교 예 1과 같은 순서를 경과했다.

[0322]

이들의 실시예 5-1~5-7 및 비교 예 5의 이차전지에 대해서 사이클 특성을 조사한 바, 표 5에 나타난 결과가 얻어졌다.

[0323]

[표 5]

부극 활물질: 규소(전자빔 증착법)
10점 평균 거칠기 Rz=3.5 μ m, 부극 활물질중의 산소함유량=3원자수%

	부극 활물질층	피막		방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질의 층수(층)	X	R1,R2	
실시예 5-1	1	화 6	화 22(1)	87
실시예 5-2			화 23(1)	85
실시예 5-3			화 23(2)	84
실시예 5-4			화 23(3)	84
실시예 5-5			화 23(4)	83
실시예 5-6			화 23(5)	83
실시예 5-7			트리플루오로메틸기	75
비교예 5	1	—	—	44

[0324]

[0325]

표 5에 나타나 있는 바와 같이, 화 6에 나타난 구조를 갖는 불소수지를 사용했을 경우에 있어서도, 표

1의 결과와 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 불소수지를 함유하는 피막 54C를 형성한 실시예 5-1~5-7에서는, 그것을 형성하지 않은 비교 예 5보다도 방전 용량유지율이 현저하게 높게 되었다. 이 경우에는, 말단(R1,R2)이 화 22(1)등에 나타낸 구조를 가질 경우에 있어서, 트리 플루오로 메틸기일 경우보다도 방전 용량유지율이 높게 되고, 80%를 초과하는 경향을 나타냈다. 이것들의 내용으로부터, 본 발명의 이차전지에서는, 화 6에 나타낸 구조를 갖는 불소수지를 함유하는 피막 54C를 부극 활물질층 54B 위에 설치함으로써, 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 불소수지가 화 7 및 화 8에 나타낸 구조를 가지면, 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.

[0326]

여기에서, 상기한 일련의 실시예 및 비교 예를 대표하고, 실시예 1-1,1-5의 이차전지에 대해서 부극(54)의 표면을 관찰한 바, 도 12 및 도 13에 나타낸 결과가 얻어졌다. 도 12 및 도 13은, 각각 실시예 1-1,1-5의 부극(54)의 표면구조를 나타내는 SEM사진이다. 부극(54)의 표면을 관찰할 경우에는, 사이클 특성을 조사하기 위한 이차전지와는 별도로, 전극반응 물질의 불화물의 발생 상황을 조사하기 위한 이차전지를 제조해 두고, 그 이차전지를 30사이클 충방전시키고나서 분해해서 부극(54)을 추출하고, 그 표면을 SEM으로 관찰했다.

[0327]

도 12 및 도 13에 나타나 있는 바와 같이, 실시예 1-1,1-5의 어느 것에서도, 복수의 입자형의 부극 활물질이 관찰되고, 그 표면에 전극반응 물질인 리튬의 불화물(불화 리튬)이 관찰되었다. 이 경우에는, 실시예 1-1(도 12)에서는, 불화 리튬이 복수로 분할된 피막형을 하고 있었지만, 실시예 1-5(도 13)에서는, 불화 리튬이 복수의 입자형을 하고 있었다. 이것들의 불화 리튬의 상태의 차이는, 불소수지의 종류(말단에 갖는 기의 차이)에 기인하는 것이라고 생각된다. 이것들의 내용으로부터, 본 발명의 이차전지에서는, 불소수지를 함유하는 피막 54C를 형성하고나서 충방전하면, 그 피막 54C의 표면에 피막형 혹은 입자형의 불화 리튬이 생기는 것이 확인되었다.

[0328]

(실시예6-1~6-4)

[0329]

전자빔증착법 대신에, 소결법에 의해 부극 활물질층 54B를 형성한 것을 제외하고, 실시예 1-1,1-5,1-6,1-8과 같은 순서를 경과했다. 이 부극 활물질층 54B의 형성 순서는, 아래와 같다. 최초에, 부극 활물질로서 규소분말(평균 입경=6 μ m) 90질량부와, 결합제로서 폴리 불화 비닐리덴 10질량부를 혼합해서 부극합제로 한 뒤, N-메틸-2-피롤리돈에 분산되게 해서 페이스트형의 부극합제 슬러리로 했다. 계속해서, 부극 집전체 54A의 양면에 부극합제 슬러리를 균일하게 도포한 뒤, 롤 프레스기로 도막을 압축 성형했다. 최후에, 진공분위기중에 있어서 220℃×12시간의 조건으로 도막을 가열했다. 또한, 상기한 평균 입경이란, 소위 메디안 지름이며, 이후에서도 같다.

[0330]

(비교 예6)

[0331]

실시예 6-1~6-4와 마찬가지로 소결법에 의해 부극 활물질층 54B를 형성한 것을 제외하고, 비교 예 1과 같은 순서를 경과했다.

[0332]

이들의 실시예 6-1~6-4 및 비교 예 6의 이차전지에 대해서 사이클 특성을 조사한 바, 표 6에 나타낸 결과가 얻어졌다.

[0333]

[표 6]

부극 활물질: 규소(소결법)
10점 평균 거칠기 Rz=3.5 μ m

	피막		방전 용량 유지율 (%)
	X	R1,R2	
실시예 6-1	화 5	화 22(1)	84
실시예 6-2		화 23(1)	84
실시예 6-3		화 23(2)	83
실시예 6-4		화 23(4)	83
비교예 6	—	—	72

[0334]

[0335]

표 6에 나타나 있는 바와 같이, 소결법에 의해 부극 활물질층 54B를 형성했을 경우에 있어서도, 표 1의 결과와 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 불소수지를 함유하는 피막 54C를 형성한 실시예 6-1~6-4에서는, 그것을 형

성하지 않은 비교 예 6보다도 방전 용량유지율이 높게 되었다. 이것으로부터, 본 발명의 이차전지에서는, 부극 활물질층 54B의 형성 방법으로서 소결법을 사용했을 경우에 있어서도, 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.

[0336] (실시예 7-1~7-4)

[0337] 부극 활물질로서 규소 대신에, 주석을 포함하는 합금을 사용해서 부극 활물질층 54B를 형성한 것을 제외하고, 실시예 1-1, 1-5, 1-6, 1-8과 같은 순서를 경과했다. 이 부극 활물질층 54B의 형성 순서는, 아래와 같다. 최초에, 가스 에토마이즈법에 의해 분말형의 주석 코발트합금(원자수비는 $Sn:Co=80:20$)을 제작한 뒤, 평균 입경이 $15\mu m$ 이 될 때까지 분쇄 분급했다. 계속해서, 부극 활물질로서 주석 코발트합금분말 75질량부와, 도전제로서 비늘 조각형 흑연 20질량부와, 증점제로서 카복시메틸셀룰로오스 5질량부를 혼합해서 부극합제로 한 뒤, 순수에 분산되게 해서 페이스트형의 부극합제 슬러리로 했다. 최후에, 부극 집전체 54A의 양면에 부극합제 슬러리를 균일하게 도포한 뒤, 롤 프레스기로 도막을 압축 성형했다. 또한, 완성된 부극(54)을 오제 전자분광법(Auger Electron Spectroscopy: AES)으로 분석한 바, 부극 집전체 54A와 부극 활물질층 54B가 계면 중 적어도 일부에 있어서 합금화하고 있는 것이 확인되었다.

[0338] (비교 예 7)

[0339] 실시예 7-1~7-4와 마찬가지로, 부극 활물질로서 주석 코발트합금을 사용해서 부극 활물질층 54B를 형성한 것을 제외하고, 비교 예 1과 같은 순서를 경과했다.

[0340] 이들의 실시예 7-1~7-4 및 비교 예 7의 이차전지에 대해서 사이클 특성을 조사한 바, 표 7에 나타난 결과가 얻어졌다.

[0341] [표 7]

부극 활물질: 주석코발트 합금(도포법)

10점 평균 거칠기 $Rz=3.5\mu m$

	피막		방전 용량 유지율 (%)
	X	R1, R2	
실시예 7-1	화 5	화 22(1)	83
실시예 7-2		화 23(1)	82
실시예 7-3		화 23(2)	81
실시예 7-4		화 23(4)	80
비교예 7	—	—	75

[0342]

[0343] 표 7에 나타나 있는 바와 같이, 주석 코발트합금을 사용해서 부극 활물질층 54B를 형성했을 경우에 있어서도, 표 1의 결과와 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 불소수지를 함유하는 피막 54C를 형성한 실시예 7-1~7-4에서는, 그것을 형성하지 않은 비교 예 7보다도 방전 용량유지율이 높게 되었다. 이것으로부터, 본 발명의 이차전지에서는, 부극 활물질로서 주석을 포함하는 합금을 사용했을 경우에 있어서도, 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.

[0344] (실시예 8-1~8-3)

[0345] 부극 활물질로서 규소 대신에, 탄소재료를 사용해서 부극 활물질층 54B를 형성한 것을 제외하고, 실시예 1-1, 1-5, 1-6과 같은 순서를 경과했다. 이 부극 활물질층 54B를 형성할 경우에는, 부극 활물질로서 MCMB(메소 페이즈 탄소 마이크로 비즈:평균 입경= $25\mu m$) 87질량부 및 흑연 3질량부와, 결합제로서 폴리 불화 비닐리덴 10질량부를 혼합해서 정극합제로 하고, N-메틸-2-피롤리돈에 분산되게 해서 페이스트형의 정극합제 슬러리로 한 뒤, 부극 집전체 54A의 양면에 정극합제 슬러리를 균일하게 도포해서 건조시키고나서 롤 프레스기로 도막을 압축 성형했다.

[0346] (비교 예 8)

[0347] 실시예 8-1~8-3과 마찬가지로, 부극 활물질로서 탄소재료를 사용해서 부극 활물질층 54B를 형성한 것을 제외하고, 비교 예 1과 같은 순서를 경과했다.

[0348] 이들의 실시예 8-1~8-3 및 비교 예 8의 이차전지에 대해서 사이클 특성을 조사한 바, 표 8에 나타난

결과가 얻어졌다.

[0349] [표 8]

부극 활물질: MCMB(도포법)
10점 평균 거칠기 Rz=3.5 μ m

	피막		방전 용량 유지율 (%)
	X	R1,R2	
실시예 8-1	화 5	화 22(1)	90
실시예 8-2		화 23(1)	90
실시예 8-3		화 23(2)	90
비교예 8	—	—	87

[0350]

[0351] 표 8에 나타나 있는 바와 같이, 탄소재료를 사용해서 부극 활물질층 54B를 형성했을 경우에 있어서도, 표 1의 결과와 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 불소수지를 함유하는 피막 54C를 형성한 실시예 8-1~8-3에서는, 그것을 형성하지 않은 비교예 7보다도 방전 용량유지율이 높게 되었다. 이것으로부터, 본 발명의 이차전지에서는, 부극 활물질로서 탄소재료를 사용했을 경우에 있어서도, 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.

[0352] (실시예9-1~9-6)

[0353] 부극 활물질층에 있어서의 산소의 함유량을 3원자수% 대신에, 2원자수%(실시예9-1), 10원자수%(실시예 9-2), 20원자수%(실시예9-3), 30원자수%(실시예9-4), 40원자수%(실시예9-5), 혹은 45원자수%(실시예9-6)로 한 것을 제외하고, 실시예 4-1과 같은 순서를 경과했다.

[0354] 이들의 실시예 9-1~9-6의 이차전지에 대해서 사이클 특성을 조사한 바, 표 9 및 도 14에 나타난 결과가 얻어졌다.

[0355] [표 9]

부극 활물질: 규소(전자빔 증착법)
10점 평균 거칠기 Rz=3.5 μ m

	부극 활물질층		피막		방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질의 층수(층)	산소함유량 (원자수%)	X	R1,R2	
실시예 9-1	24	2	화 5	화 22(1)	88.5
실시예 4-1		3			90.5
실시예 9-2		10			90.8
실시예 9-3		20			90.8
실시예 9-4		30			90.9
실시예 9-5		40			91
실시예 9-6		45			91
비교예 4	24	3	—	—	48

[0356]

[0357] 표 9에 나타나 있는 바와 같이, 부극 활물질층에 있어서의 산소의 함유량이 다른 실시예 9-1~9-6에 있어서도, 실시예 4-1과 마찬가지로, 비교예 4보다도 방전 용량유지율이 현저하게 높게 되었다. 이 경우에는, 표 9 및 도 14에 나타나 있는 바와 같이, 산소의 함유량이 많아짐에 따라서 방전 용량유지율이 증가한 뒤에 거의 일정해지는 경향을 나타내고, 그 함유량이 3원자수%보다도 적어지면 방전 용량유지율이 대폭 감소하는 경향을 나타냈다. 다만, 함유량이 40원자수%보다도 많아지면, 방전 용량유지율은 높게 되지만, 전지용량이 저하하는 경향을 나타냈다. 이것들의 내용으로부터, 본 발명의 이차전지에서는, 부극 활물질층에 있어서의 산소의 함유량을 변경했을 경우에 있어서도, 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 또한, 산소의 함유량을 3원자수%이상으로 하면 특성이 보다 향상하고, 3원자수%이상 40원자수%이하로 하면 전지용량이 확보되는 것도 확인되었다.

[0358] (실시예10-1~10-6)

[0359] 순도 99%의 규소와 함께 순도 99.9%의 금속 원소를 증착원으로서 사용하고, 쌍방의 원소를 함유하도록 부극 활물질을 퇴적시킨 것을 제외하고, 실시예 4-1와 같은 순서를 경과했다. 이때, 금속 원소로서, 철(실시예 10-1), 코발트(실시예10-2), 니켈(실시예10-3), 크롬(실시예10-4), 티타늄(실시예10-5), 혹은 몰리브덴(실시예 10-6)을 사용했다. 또한, 금속 원소의 증착량을 조정하고, 부극 활물질중에 있어서의 금속 원소의 함유량을 5원자수%로 했다.

[0360] 이들의 실시예 10-1~10-6의 이차전지에 대해서 사이클 특성을 조사한 바, 표 10에 나타난 결과가 얻어졌다.

[0361] [표 10]

부극 활물질: 규소(전자빔 증착법)
10점 평균 거칠기Rz=3.5 μ m, 부극 활물질중의 산소함유량=3원자수%

	부극 활물질층		피막		방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질의 층수(층)	금속 원소	X	R1,R2	
실시예 4-1	24	—	화5	화 22(1)	90.5
실시예 10-1		Fe			91.1
실시예 10-2		Co			92.1
실시예 10-3		Ni			91
실시예 10-4		Cr			91.1
실시예 10-5		Ti			91.2
실시예 10-6		Mo			91.5

[0362]

[0363] 표 10에 나타나 있는 바와 같이, 부극 활물질이 규소와 함께 금속 원소를 함유하는 실시예 10-1~10-6에서는, 그 금속 원소를 함유하지 않는 실시예 4-1보다도 방전 용량유지율이 높게 되었다. 이것으로부터, 본 발명의 이차전지에서는, 부극 활물질에 금속 원소를 함유시키면, 사이클 특성이 보다 향상하는 것이 확인되었다.

[0364] (실시예11-1~11-3)

[0365] 챔버내에 연속적으로 산소 가스 등을 도입하면서 규소를 퇴적시켜서 부극 활물질에 산소를 함유시키는 대신에, 챔버내에 단속적으로 산소 가스 등을 도입하면서 규소를 퇴적시킴으로써, 제1 산소함유 영역과 그것보다도 산소함유량이 높은 제2 산소함유 영역이 교대로 적층되도록 부극 활물질을 퇴적시킨 것을 제외하고, 실시예 4-1과 같은 순서를 경과했다. 이때, 제2 산소함유 영역중에 있어서의 산소의 함유량을 3원자수%로 하고, 그 수를 6(실시예11-1), 12(실시예11-2), 혹은 24(실시예11-3)로 했다.

[0366] 이들의 실시예 11-1~11-3의 이차전지에 대해서 사이클 특성을 조사한 바, 표 11 및 도 15에 나타난 결과가 얻어졌다.

[0367] [표 11]

부극 활물질: 규소(전자빔 증착법)
10점 평균 거칠기Rz=3.5 μ m, 부극 활물질중의 산소함유량=3원자수%

	부극 활물질층		피막		방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질의 층수(층)	제2 산소함유 영역의 수(개)	X	R1,R2	
실시예 4-1	24	—	화5	화 22(1)	90.5
실시예 11-1		6			90.8
실시예 11-2		12			91.2
실시예 11-3		24			91.4

[0368]

[0369] 표 11 및 도 15에 나타나 있는 바와 같이, 부극 활물질이 제1 및 제2 산소함유 영역을 갖는 실시예 11-1~11-3에서는, 그 제1 및 제2 산소함유 영역을 갖지 않는 실시예 4-1보다도 방전 용량유지율이 높게 되었다. 이 경우에는, 제2 산소함유 영역의 수가 많아짐에 따라서 방전 용량유지율이 높게 되는 경향을 나타냈다. 이것

들의 내용으로부터, 본 발명의 이차전지에서는, 제1 및 제2 산소함유 영역을 갖도록 부극 활물질을 구성하면 사이클 특성이 향상함과 동시에, 그 제2 산소함유 영역의 수를 늘리면 특성이 보다 향상하는 것이 확인되었다.

(실시예12-1)

전자빔증착법 대신에, RF마그네트론 스퍼터링법에 의해 부극 활물질층 54B(두께=6.2 μ m)를 형성한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 경과했다. 이때, 순도 99.99%의 규소를 타겟으로서 사용하고, 퇴적속도를 0.5nm/초로 했다.

(실시예12-2)

전자빔증착법 대신에, CVD법에 의해 부극 활물질층 54B(두께=6.3 μ m)를 형성한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 경과했다. 이때, 원재료 및 여기 가스로서 각각 실란 및 아르곤을 사용하고, 퇴적속도 및 기판온도를 각각 1.5nm/초 및 200℃로 했다.

이들의 실시예 12-1,12-2의 이차전지에 대해서 사이클 특성을 조사한 바, 표 12에 나타낸 결과가 얻어졌다.

[표 12]

부극 활물질: 규소(전자빔 증착법)
10점 평균 거칠기 Rz=3.5 μ m, 부극 활물질층의 산소함유량=3원자수%

	부극 활물질층		피막		방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질의 층수(층)	형성방법	X	R1,R2	
실시예 1-1	1	전자빔 증착법	화 5	화 22(1)	88
실시예 12-1		스퍼터법			85
실시예 12-2		CVD법			86
비교예 1	1	전자빔 증착법	—	—	45

표 12에 나타나 있는 바와 같이, 부극 활물질층 54B의 형성 방법이 다른 실시예 12-1,12-2에 있어서도, 실시예 1-1과 마찬가지로, 비교예 1보다도 방전 용량유지율이 높게 되었다. 이 경우에는, 스퍼터링법 및 CVD법을 사용했을 경우보다도 전자빔증착법을 사용했을 경우에 있어서, 방전 용량유지율이 높게 되는 경향을 나타냈다. 이것들의 내용으로부터, 본 발명의 이차전지에서는, 부극 활물질층 54B의 형성 방법을 변경했을 경우에 있어서도 사이클 특성이 향상함과 동시에, 증착법을 사용하면 특성이 보다 높게 되는 것이 확인되었다.

(실시예13-1~13-7)

부극 집전체 54A의 표면의 10점 평균 거칠기 Rz를 3.5 μ m대신에, 1 μ m(실시예13-1), 1.5 μ m(실시예13-2), 2.5 μ m(실시예13-3), 4.5 μ m(실시예 13-4), 5.5 μ m(실시예13-5), 6.5 μ m(실시예13-6), 혹은 7 μ m(실시예 13-7)로 한 것을 제외하고, 실시예 4-1과 같은 순서를 경과했다.

이들의 실시예 13-1~13-7의 이차전지에 대해서 사이클 특성을 조사한 바, 표 13 및 도 16에 나타낸 결과가 얻어졌다.

[0381] [표 13]

부극 활물질: 규소(전자빔 증착법)

10점 평균 거칠기 $R_z=3.5\mu\text{m}$, 부극 활물질중의 산소함유량=3원자수%

	10점 평균 거칠기 R_z (μm)	부극 활물질층의 층수(층)	피막		방전 용량 유지율 (%)
			X	R1,R2	
실시예 13-1	1	24	화 5	화 22(1)	80.2
실시예 13-2	1.5				85.5
실시예 13-3	2.5				87.3
실시예 4-1	3.5				90.5
실시예 13-4	4.5				90.6
실시예 13-5	5.5				90.5
실시예 13-6	6.5				90.2
실시예 13-7	7				81.3
비교예 4	3.5	24	—	—	48

[0382]

[0383]

표 13에 나타나 있는 바와 같이, 10점 평균 거칠기 R_z 가 다른 실시예 13-1~13-7에 있어서도, 실시예 4-1과 마찬가지로, 비교예 4보다도 방전 용량유지율이 대폭 높게 되었다. 이 경우에는, 표 13 및 도 16에 나타나 있는 바와 같이, 10점 평균 거칠기 R_z 가 커짐에 따라서 방전 용량유지율이 증가한 뒤에 감소하고, $1.5\mu\text{m}$ 보다도 작아지거나 $6.5\mu\text{m}$ 보다도 커지면 방전 용량유지율이 대폭 감소하는 경향을 나타냈다. 이것들의 내용으로부터, 본 발명의 이차전지에서는, 부극 집전체 54A의 표면의 10점 평균 거칠기 R_z 를 변경했을 경우에 있어서도 사이클 특성이 향상함과 동시에, 그 10점 평균 거칠기 R_z 를 $1.5\mu\text{m}$ 이상 $6.5\mu\text{m}$ 이하로 하면 특성이 보다 향상하는 것이 확인되었다.

[0384]

(실시예14-1)

[0385]

이하의 순서에 의해, 라미네이트 필름형의 이차전지 대신에, 도 4~도 6에 나타난 각형의 이차전지를 제조한 것을 제외하고, 실시예 4-1과 같은 순서를 경과했다.

[0386]

우선, 정극(21) 및 부극(22)을 제작한 뒤, 정극 집전체 21A에 알루미늄제의 정극 리드(24)를 용접함과 동시에, 부극 집전체 22A에 니켈제의 부극 리드(25)를 용접했다. 계속해서, 정극(21)과, 세퍼레이터(23)와, 부극(22)을 이 순서로 적층한 뒤, 길이 방향으로 권회시키고나서 편평 모양으로 형성해서 전지소자(20)를 제작했다. 계속해서, 알루미늄제의 전지통(11)의 내부에 전지소자(20)를 수납한 뒤, 그 전지소자(20) 위에 절연판(12)을 배치했다. 계속해서, 정극 리드(24) 및 부극 리드(25)를 각각 정극 핀(15) 및 전지통(11)에 용접한 뒤, 전지통(11)의 개방 단부에 전지뚜껑(13)을 레이저 용접해서 고정했다. 최후에, 주입 구멍(19)을 통해서 전지통(11)의 내부에 전해액을 주입하고, 그 주입 구멍(19)을 봉지부재 19A로 가로막는 것에 의해, 각형 전지가 완성되었다.

[0387]

(실시예14-2)

[0388]

알루미늄제의 전지통(11) 대신에, 철로 만든 전지통(11)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 14-1과 같은 순서를 경과했다.

[0389]

이들의 실시예 14-1,14-2의 이차전지에 대해서 사이클 특성을 조사한 바, 표 14에 나타난 결과가 얻어졌다.

[0390] [표 14]

부극 활물질: 규소(전자빔 증착법)
10점 평균 거칠기 $R_z=3.5\mu m$, 부극 활물질중의 산소함유량=3원자수%

	전지구조	부극 활물질층	피막		방전 용량 유지율 (%)
		부극 활물질의 층수(층)	X	R1,R2	
실시예 4-1	라미네이트 필름형	24	화 5	화 22(1)	90.5
실시예 14-1	각형(알루미늄)				91.2
실시예 14-2	각형(철)				92.3
비교예 4	라미네이트 필름형	24	--	—	48

[0391]

[0392] 표 14에 나타나 있는 바와 같이, 전지구조가 다른 실시예 14-1, 14-2에 있어서도, 실시예 4-1과 마찬가지로, 비교예 4보다도 방전 용량유지율이 높게 되었다. 이 경우에는, 실시예 4-1보다도 방전 용량유지율이 높게 됨과 동시에, 전지통(11)이 알루미늄제보다도 철제일 경우에 방전 용량유지율이 보다 높게 되는 경향을 나타냈다. 이것들의 내용으로부터, 본 발명의 이차전지에서는, 전지구조를 변경했을 경우에도 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 또한, 전지구조를 라미네이트 필름형보다도 각형으로 하면 특성이 보다 향상하고, 철로 만든 전지통(11)을 사용하면 특성이 한층 더 향상하는 것도 확인되었다. 또한, 여기에서는 구체적인 실시예를 제시해서 설명하지 않지만, 외장부재가 금속재료가 되는 각형의 이차전지에 있어서 라미네이트 필름형의 이차전지보다도 사이클 특성 및 부풀기 특성이 향상하므로, 외장부재가 금속재료가 되는 원통형의 이차전지에 있어서도 같은 결과를 얻을 수 있는 것은 명확하다.

[0393] (실시예15-1)

[0394] 용매로서 EC 대신에, 화 26에 나타낸 할로젠을 갖는 고리 형상 탄산 에스테르인 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-온(FEC)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 4-1과 같은 순서를 경과했다.

[0395] (실시예15-2)

[0396] 전해질염으로서 사불화 붕산 리튬(LiBF₄)을 더함과 동시에, 산무수물로서 술포 안식향산무수물(SBAH)을 더한 것을 제외하고, 실시예 15-1과 같은 순서를 경과했다. 이때, 전해액중에 있어서의 육불화 붕산 리튬의 농도를 1mol/kg으로 한 채, 전해액중에 있어서의 사불화 붕산 리튬의 농도를 0.05mol/kg로 했다. 또한, 용매중에 있어서의 SBAH의 함유량을 1중량%로 했다. 이 「중량%」란, 용매 전체를 100중량%로 한 경우의 단위이며, 이후에도 마찬가지다.

[0397] (실시예15-3)

[0398] 용매로서 탄산 프로필렌(PC)을 더한 것을 제외하고, 실시예 15-2와 같은 순서를 경과했다. 이때, 용매의 조성(PC:FEC:DEC)을 중량비로 20:30:50로 했다.

[0399] (실시예15-4)

[0400] 용매로서, 화 26에 나타낸 할로젠을 갖는 고리 형상 탄산 에스테르인 4,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-온(DFEC)을 더한 것을 제외하고, 실시예 15-3과 같은 순서를 경과했다. 이때, 용매의 조성(PC:DFEC:DEC)을 중량비로 30:10:10:50로 했다.

[0401] (실시예15-5)

[0402] 용매로서 FEC 대신에 DFEC를 사용한 것을 제외하고, 실시예 15-3과 같은 순서를 경과했다. 이때, 용매의 조성(PC:DFEC:DEC)을 중량비로 40:10:50로 했다.

[0403] 이들의 실시예 15-1~15-5의 이차전지에 대해서 사이클 특성을 조사한 바, 표 15에 나타낸 결과가 얻어졌다.

[0404]

[표 15]

부극 활물질: 규소(전자별 증착법)

10점 평균 기질기 Rz=3.5 μm, 부극 활물질중의 산소함유량=3원자수%

실시에 4-1	부극 활물질의 증수(증)	N	R1,R2	전해액						방전 용량 유지율 (%)	
				용매(중량%)					전해질염		그 외
				EC	PC	FEC	DPEC	DEC			
실시에 15-1	24	화 5	화 22(1)	50	—	—	—	50	LiPF ₆	—	90.5
실시에 15-2				—	—	50	—	50	LiPF ₆	—	91.5
실시에 15-3				—	—	50	—	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	91.6
실시에 15-4				—	20	30	—	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	91.8
실시에 15-5				—	30	10	10	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	92.2
실시에 15-5				—	40	—	10	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	92.6

[0405]

[0406]

표 15에 나타나 있는 바와 같이, 전해액이 다른 용매(FEC 등), 다른 전해질염(사불화 붕산 리튬), 혹은 산무수물(SBAH)을 함유하는 실시예 15-1~15-5에서는, 그것들을 함유하지 않는 실시예 4-1보다도 방전 용량유지율이 높게 되었다. 이 경우에는, 용매가 DFEC를 함유할 경우에 있어서 FEC를 함유할 경우보다도 방전용량유지율이 높게 되는 경향을 나타냈다. 이것들의 내용으로부터, 본 발명의 이차전지에서는, 용매의 조성이나 전해질염의 종류를 변경했을 경우에도 사이클 특성이 향상함과 동시에, 전해액에 다른 용매 및 전해질염이나 산무수물을 더하면 특성이 보다 향상하는 것이 확인되었다. 또한, 용매에 화 26에 나타난 할로젠을 갖는 고리형상 탄산 에스테르를 함유시키면 특성이 향상함과 동시에, 할로젠의 수가 많을수록 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.

[0407]

또한, 여기에서는 용매가 화 25에 나타난 할로젠을 갖는 쇠형 탄산 에스테르를 함유할 경우의 결과를 보이고 있지 않지만, 그것은 화 26에 나타난 할로젠을 갖는 고리형상 탄산 에스테르로 같은 기능을 가지므로, 화 25에 나타난 할로젠을 갖는 쇠형 탄산 에스테르를 함유할 경우에 있어서도 같은 결과를 얻을 수 있는 것은 명확하다. 이것은, 양자의 탄산 에스테르를 동종류간 혹은 이종류간에 2종이상 혼합시켰을 경우에 관해서도 같다.

[0408]

(실시예16-1)

[0409]

부극 활물질과 함께 금속재료를 포함하도록 부극 활물질층 54B를 형성한 것을 제외하고, 실시예 4-1과 같은 순서를 경과했다. 이 금속재료를 형성할 경우에는, 부극 집전체 54A의 양면에 부극 활물질을 퇴적시킨 뒤, 그 양면에 전해 도금법에 의해 코발트의 도금막을 성장시켰다. 이때, 도금액으로서 일본 고순도화학주식회사 제 품의 코발트 도금액을 사용하고, 전류밀도를 2A/dm²~5A/dm², 도금속도를 10nm/초로 했다. 또한, 부극 활 물질의 단위면적당의 몰수M1과 금속재료의 단위면적당의 몰수M2와의 몰비 M2/M1을 1/20로 했다.

[0410] (실시예16-2~16-11)

[0411] 몰비M2/M1을 1/20 대신에, 1/15(실시예16-2), 1/10(실시예16-3), 1/5(실시예16-4), 1/2(실시예16-5), 1/1(실시예16-6), 2/1(실시예16-7), 3/1(실시예16-8), 5/1(실시예16-9), 7/1(실시예16-10), 혹은 8/1(실시예16-11)로 한 것을 제외하고, 실시예 16-1과 같은 순서를 경과했다.

[0412] (실시예16-12~16-15)

[0413] 도금액으로서 코발트 도금액 대신에, 철도금액(실시예16-12), 니켈 도금액(실시예16-13), 아연도금액(실시예16-14), 혹은 동도금액(실시예16-15)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 16-5와 같은 순서를 경과했다. 이때, 전류밀도로서, 철도금액을 사용할 경우에는 $2A/dm^2 \sim 5A/dm^2$ 로 하고, 니켈 도금액을 사용할 경우에는 $2A/dm^2 \sim 10A/dm^2$ 로 하고, 아연도금액을 사용할 경우에는 $1A/dm^2 \sim 3A/dm^2$ 로 하고, 동도금액을 사용할 경우에는 $2A/dm^2 \sim 8A/dm^2$ 로 했다. 상기한 일련의 도금액은, 모두 일본 고순도화학주식회사 제품이다.

[0414] 이들의 실시예 16-1~16-15의 이차전지에 대해서 사이클 특성을 조사한 바, 표 16 및 도 17에 나타낸 결과가 얻어졌다.

[0415] [표 16]

부극 활물질: 규소(전자빔 증착법)
10점 평균 거칠기 $Rz=3.5\mu m$, 부극 활물질층의 산소함유량=3원자수%

	부극 활물질층		피막		몰비 M2/M1	방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질의 층수(층)	금속 재료	X	R1,R2		
실시예 4-1	24	—	화 5	화 22(1)	—	90.5
실시예 16-1		Co			1/20	90.6
실시예 16-2					1/15	91.2
실시예 16-3					1/10	91.3
실시예 16-4					1/5	91.8
실시예 16-5					1/2	92.1
실시예 16-6					1/1	92.4
실시예 16-7					2/1	92.6
실시예 16-8					3/1	92.6
실시예 16-9					5/1	92.4
실시예 16-10					7/1	91.8
실시예 16-11					8/1	90.7
실시예 16-12		Fe			1/2	92
실시예 16-13		Ni				91.9
실시예 16-14		Zn				91.8
실시예 16-15	Cu	91.8				

[0416]

[0417] 표 16에 나타나 있는 바와 같이, 금속재료를 형성한 실시예 16-1~16-15에서는, 그것을 형성하지 않은 실시예 4-1보다도 방전 용량유지율이 높게 되었다. 이 경우에는, 표 16 및 도 17에 나타나 있는 바와 같이, 몰비M2/M1이 커짐에 따라서 방전 용량유지율이 증가한 뒤에 감소하고, 몰비M2/M1이 1/15보다도 작아지거나 7/1보다도 커지면 방전 용량유지율이 대폭 저하하는 경향을 나타냈다. 또한, 금속재료의 종류가 다른 실시예 16-5, 16-12~20-15을 비교하면, 철, 니켈, 아연 혹은 동을 사용했을 경우보다도 코발트를 사용했을 경우에 있어서 방전 용량유지율이 높게 되는 경향을 나타냈다. 이것들의 내용으로부터, 본 발명의 이차전지에서는, 전극반응 물질과 반응하지 않는 금속재료를 형성 함에 의해, 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 몰비를 1/15이상 7/1이하로 하고 혹은 금속재료로서 코발트를 사용하면, 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.

[0418] (실시예17-1)

[0419] 부극(54) 대신에, 정극(53)에 불소수지를 함유시킨 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 경과했다. 이 정극(53)에 불소수지를 함유시킬 경우에는, 피막 54B와 같은 형성 순서에 의해, 정극 활물질층 53B 위에 불소수지를 함유하는 피막을 형성했다.

[0420]

(실시예17-2)

[0421]

부극(54) 대신에, 세퍼레이터(55)에 불소수지를 함유시킨 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 경과했다. 이 세퍼레이터(55)에 불소수지를 함유시킬 경우에는, 피막 54B와 같은 형성 순서에 의해, 세퍼레이터(55)의 양면에 불소수지를 함유하는 피막을 형성했다.

[0422]

(실시예17-3)

[0423]

부극(54) 대신에, 전해액에 불소수지를 함유시킨 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 경과했다. 이 전해액에 불소수지를 함유시킬 경우에는, 상기한 피막중에 있어서의 함유량과 마찬가지로 되도록 분산량을 조정하면서, 전해액중에 불소수지를 분산되게 했다.

[0424]

(실시예17-4)

[0425]

실시예 1-1 및 17-2와 같은 순서에 의해, 부극(54) 및 세퍼레이터(55)의 쌍방에 불소수지를 함유시킨 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 경과했다.

[0426]

이들의 실시예 17-1~17-14의 이차전지에 대해서 사이클 특성을 조사한 바, 표 17에 나타난 결과가 얻어졌다.

[0427]

[표 17]

부극 활물질: 규소(전자빔 증착법)

10점 평균 거칠기 $Rz=3.5 \mu m$, 부극 활물질중의 산소함유량=3원자수%

	부극 활물질층	불소수지		불소수지의 함유개소 (함유 형태)	방전 용량 유지율 (%)
	부극 활물질의 층수(층)	X	R1,R2		
실시예 1-1	1	화 5	화 22(1)	부극(피막)	88
실시예 17-1				정극(피막)	80
실시예 17-2				세퍼레이터 (피막)	81
실시예 17-3				전해액(분산)	74
실시예 17-4				부극 (세퍼레이터)	91
비교예 1	1	—	—	—	45

[0428]

[0429]

표 17에 나타나 있는 바와 같이, 정극(53), 세퍼레이터(55) 혹은 전해액에 불소수지를 함유시키거나, 혹은 부극(54) 및 세퍼레이터(55)의 쌍방에 불소수지를 함유시킨 실시예 17-1~17-4에 있어서도, 부극(54)에 불소수지를 함유시킨 실시예 1-1과 마찬가지로, 비교예 1보다도 방전 용량유지율이 현저하게 높게 되었다. 이 경우에는, 불소수지의 함유 장소가 다른 실시예 1-1, 17-1~17-3과 비교하면, 전해액보다도 정극(53) 혹은 세퍼레이터(55)에 함유시켰을 경우에 있어서 방전 용량유지율이 높게 되고, 그것들보다도 부극(54)에 함유시켰을 경우에 있어서 방전 용량유지율이 한층 더 높게 되는 경향을 나타냈다. 또한, 불소수지의 함유 개소수가 다른 실시예 1-1, 17-2, 17-4와 비교하면, 부극(54) 혹은 세퍼레이터(55)의 어느 한쪽에 함유시키는 경우보다도 쌍방에 함유시킬 경우에 있어서, 방전 용량유지율이 높게 되는 경향을 나타냈다.

[0430]

또한, 여기에서는 구체적으로 실시예를 개시하고 있지 않지만, 부극(54) 및 세퍼레이터(55)의 쌍방에 불소수지를 함유시켰을 경우에 방전 용량유지율이 현저하게 높게 된 것으로부터, 정극(53), 부극(54), 세퍼레이터(55) 및 전해액 중 2개이상에 불소수지를 함유시키면, 마찬가지로 방전 용량유지율이 현저하게 높게 되는 것은 명확하다.

[0431]

이것들의 내용으로부터, 본 발명의 이차전지에서는, 정극(53), 부극(54), 세퍼레이터(55) 및 전해액 중 적어도 1개에 불소수지를 함유시킴으로써, 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 부극(54)에 불소수지를 함유시키면 특성이 보다 향상함과 동시에, 정극(53), 부극(54), 세퍼레이터(55) 및 전해액 중 2개에

상에 불소수지를 함유시키면 특성이 한층 더 향상하는 것도 확인되었다.

[0432] 상기한 표 1~표 17 및 도 14~도 17의 결과로부터 분명하게 나타나 있는 바와같이, 본원발명의 이차 전지에서는, 정극, 부극, 세퍼레이터 및 전해액 중 적어도 1개에, 화 5 혹은 화 6에 나타난 구조를 갖는 불소수지로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 함유시킴으로써, 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 이중에서도, 상기한 불소수지를 부극에 함유시키면, 부극 집전체 및 부극 활물질층의 구성이나, 전해액의 조성이나, 전지구조의 종류등의 조건에 의존하지 않고, 뛰어난 사이클 특성을 얻을 수 있는 것도 확인되었다.

[0433] 이 경우에는, 부극 활물질로서, MCMB 등의 탄소재료를 사용했을 경우보다도, 규소나 주석 코발트합금 등의 재료(리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능함과 동시에 금속 원소 및 반금속원소 중 적어도 1종을 갖는 재료)를 사용했을 경우에 방전 용량유지율이 크게 증가한 것으로부터, 후자의 경우에 있어서 보다 높은 효과를 얻을 수 있는 것도 확인되었다. 이 결과는, 부극 활물질로서 고용량화에 유리한 규소 등을 사용하면, 탄소재료를 사용할 경우보다도 전해액이 분해하기 쉬워지기 때문에, 전해액의 분해 억제 효과가 뛰어나게 발휘된 것이라고 생각된다.

[0434] 이상, 실시 형태 및 실시예를 제시해서 본 발명을 설명했지만, 본 발명은 상기한 실시 형태 및 실시예에 있어서 설명한 태양에 한정되지 않고, 가지가지의 변형이 가능하다. 예를 들면, 상기한 실시 형태 및 실시 형태에서는, 전지의 종류로서, 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 근거해서 나타내는 리튬 이온 이차전지에 관하여 설명했지만, 반드시 이것에 한정되는 것이 아니다. 본 발명의 전지는, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극재료의 충전 용량을 정극의 충전 용량보다도 작아짐으로써, 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 따르는 용량과 리튬의 석출 및 용해에 따르는 용량을 포함하고, 또한, 그것들의 용량의 합에 의해 나타내는 이차전지에 관해서도 마찬가지로 적용가능하다.

[0435] 또한, 상기한 실시 형태 및 실시예에서는, 전지구조가 각형, 원통형 및 라미네이트 필름형일 경우, 및 전지소자가 권회 구조를 가질 경우를 예로 들어서 설명했지만, 본 발명의 전지는, 코인형 혹은 버튼형 등의 다른 전지구조를 가질 경우나, 전지소자가 적층구조 등의 다른 구조를 가질 경우에 관해서도 마찬가지로 적용가능하다.

[0436] 또한, 상기한 실시 형태 및 실시예에서는, 전극반응 물질로서 리튬을 사용할 경우에 관하여 설명했지만, 나트륨(Na) 혹은 칼륨(K) 등의 다른 1A족 원소나, 마그네슘(Mg) 혹은 칼슘(Ca) 등의 2A족 원소나, 알루미늄 등의 다른 경금속을 사용해도 된다. 이것들의 경우에 있어서도, 부극 활물질로서, 상기한 실시 형태에서 설명한 부극재료를 사용하는 것이 가능하다.

[0437] 또한, 상기한 실시 형태 및 실시예에서는, 본 발명의 부극 혹은 전지에 관한 것으로서, 부극 활물질층에 있어서의 산소함유량에 대해서 실시예의 결과로부터 도출된 수치범위를 적정 범위로 하여서 설명하고 있지만, 그 설명은, 산소함유량이 상기한 범위 밖이 될 가능성을 완전하게 부정할만한 것이 아니다. 즉, 상기한 적정 범위는, 어디까지나 본 발명의 효과를 얻는데 특히 바람직한 범위이며, 본 발명의 효과를 얻을 수 있는 것이라면, 산소함유량이 상기한 범위로부터 다소 벗어나도 좋다. 이것은, 상기한 산소함유량에 한하지 않고, 몰비 M2/M1 등에 관해서도 같다.

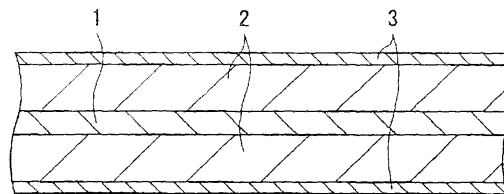
도면의 간단한 설명

- [0438] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 부극의 구성을 나타내는 단면도다.
- [0439] 도 2는 도 1에 나타난 부극의 단면구조를 나타내는 SEM사진 및 그 모식도다.
- [0440] 도 3은 도 1에 나타난 부극의 다른 단면구조를 나타내는 SEM사진 및 그 모식도다.
- [0441] 도 4는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 부극을 구비한 제1 전지의 구성을 나타내는 단면도다.
- [0442] 도 5는 도 4에 나타난 제1 전지의 V-V선에 따른 단면도다.
- [0443] 도 6은 도 5에 나타난 전지소자의 일부를 확대해서 나타내는 단면도다.
- [0444] 도 7은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 부극을 구비한 제2 전지의 구성을 나타내는 단면도다.
- [0445] 도 8은 도 7에 나타난 권회 전극체의 일부를 확대해서 나타내는 단면도다.
- [0446] 도 9는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 부극을 구비한 제3 전지의 구성을 나타내는 단면도다.

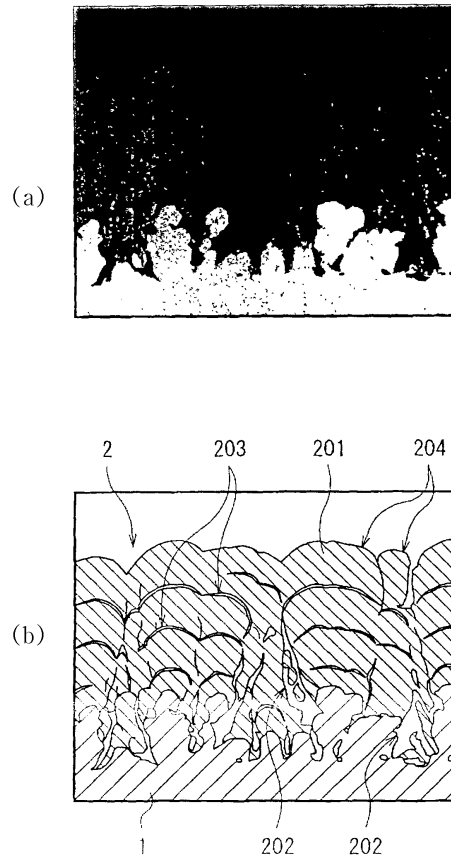
- [0447] 도 10은 도 9에 나타난 권회 전극체의 X-X선에 따른 단면도다.
- [0448] 도 11은 도 10에 나타난 권회 전극체의 일부를 확대해서 나타내는 단면도다.
- [0449] 도 12는 실시예 1-1에 있어서의 부극의 표면구조를 나타내는 SEM사진이다.
- [0450] 도 13은 실시예 1-5에 있어서의 부극의 표면구조를 나타내는 SEM사진이다.
- [0451] 도 14는 부극 활물질층의 산소함유량과 방전 용량유지율과의 사이의 상관을 나타내는 도면이다.
- [0452] 도 15는 제2 산소함유 영역의 수와 방전 용량유지율과의 사이의 상관을 나타내는 도면이다.
- [0453] 도 16은 부극 집전체의 표면의 10점 평균 거칠기와 방전 용량유지율과의 사이의 상관을 나타내는 도면이다.
- [0454] 도 17은 몰비와 방전 용량유지율과의 사이의 상관을 나타내는 도면이다.
- [0455] [부호의 설명]
- [0456] 1, 22A, 42A, 54A...부극 집전체, 2, 22B, 42B, 54B...부극 활물질층, 3, 22C, 42C, 54C...피막, 11, 31...전지통, 12, 32, 33...절연판, 13, 34...전지뚜껑, 14...단자판, 15...정극 핀, 16...절연 케이스, 17, 37...개스킷, 18...개열 밸브, 19...주입 구멍, 19A...봉지부재, 20...전지소자, 21, 41, 53...정극, 21A, 41A, 53A...정극 집전체, 21B, 41B, 53B...정극 활물질층, 22, 42, 54...부극, 23, 43, 55...세퍼레이터, 24, 45, 51...정극 리드, 25, 46, 52...부극 리드, 35...안전 밸브기구, 35A...디스크판, 36...열감지항소자, 40, 50...권회 전극체, 44...센터 핀, 56...전해질, 57...보호 테이프, 61...밀착 필름, 60...외장부재, 201...부극 활물질 입자, 202, 203...틈, 204...공극, 205...금속재료.

도면

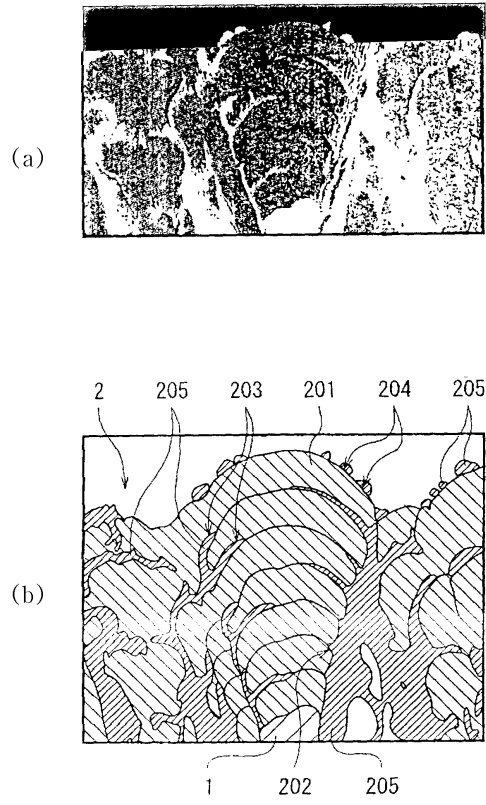
도면1



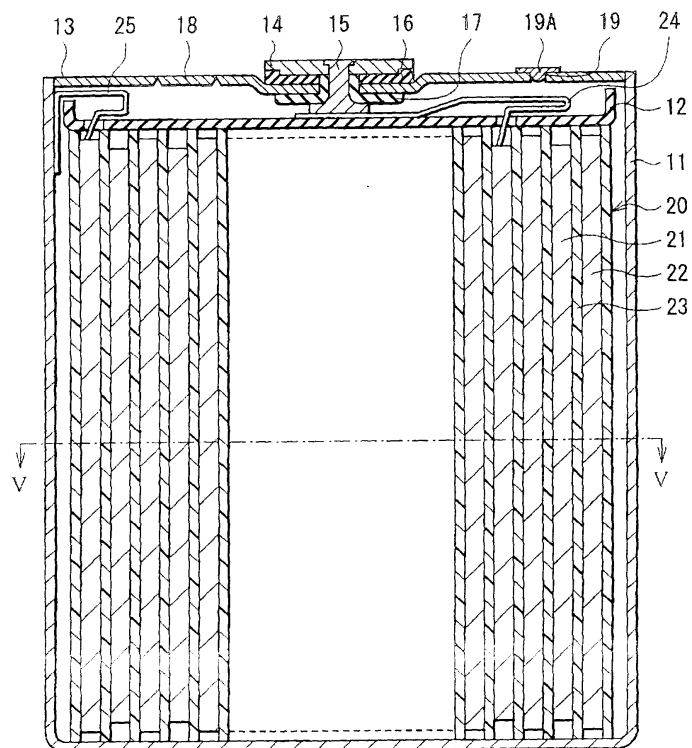
도면2



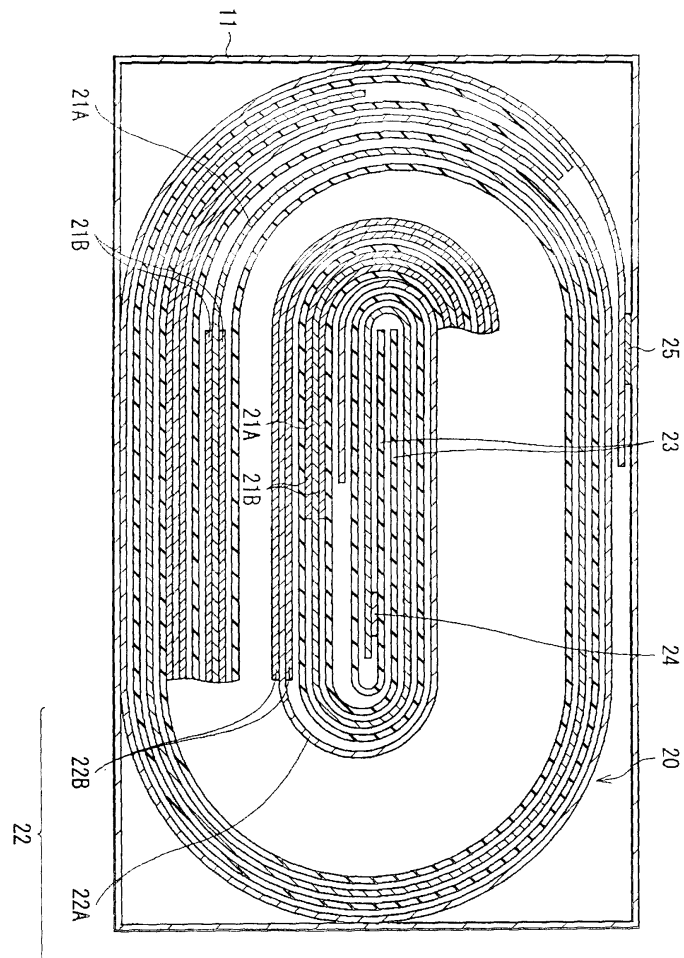
도면3



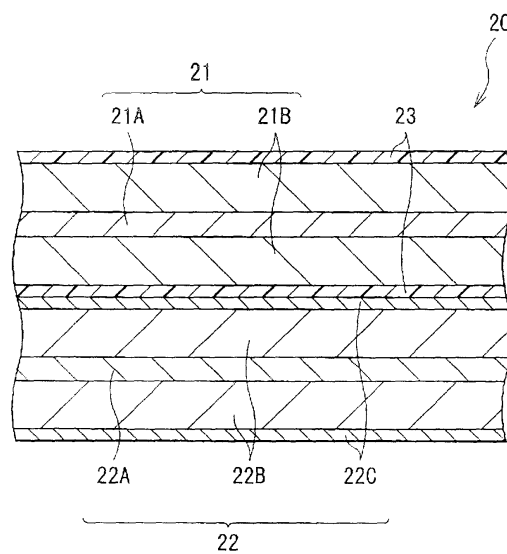
도면4



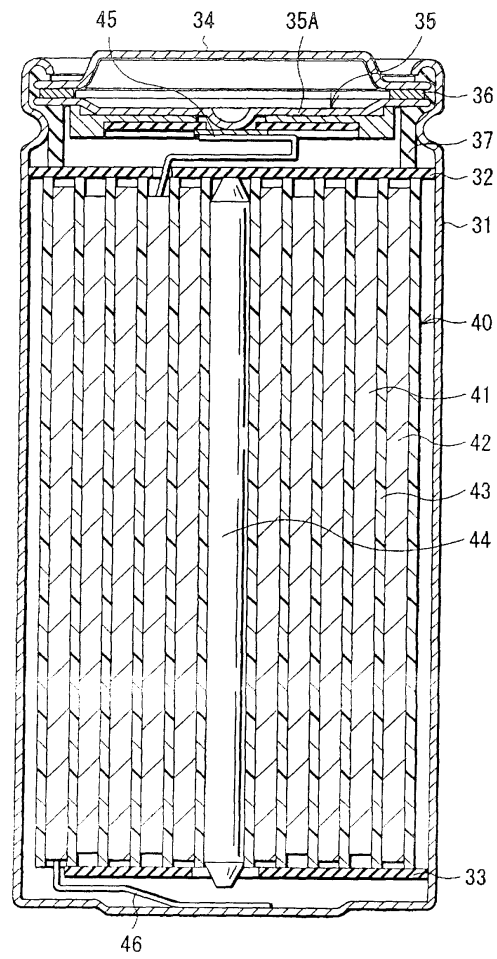
도면5



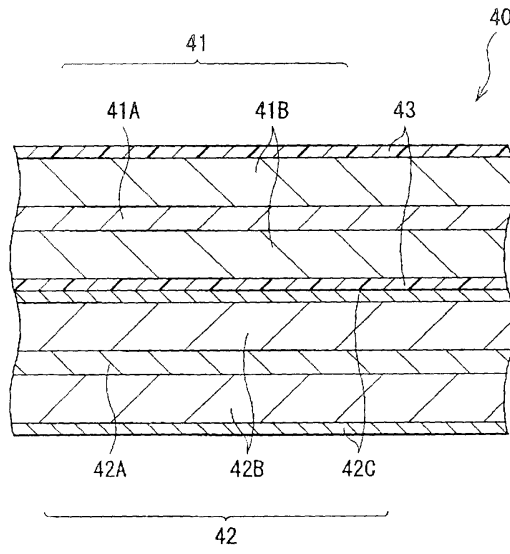
도면6



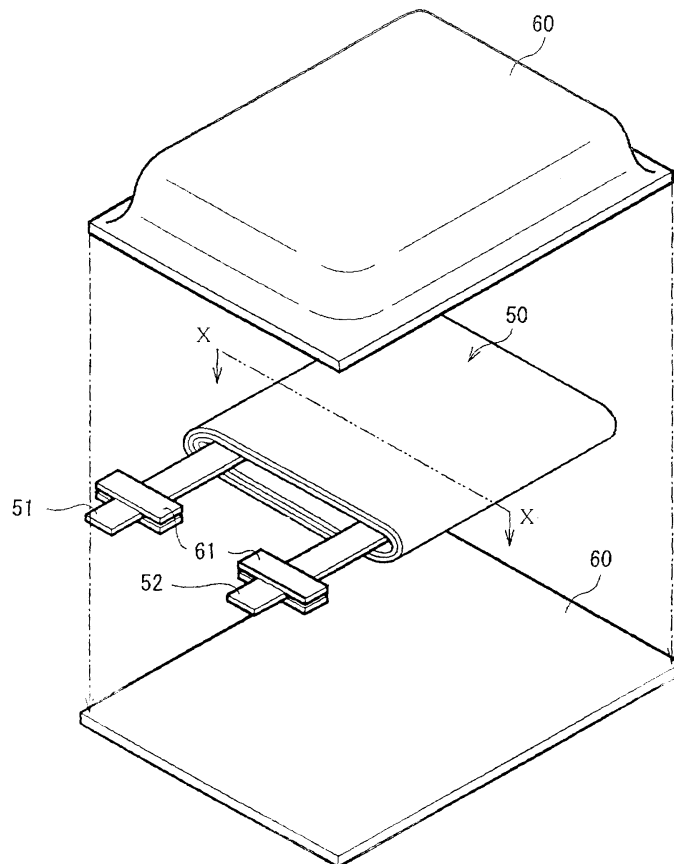
도면7



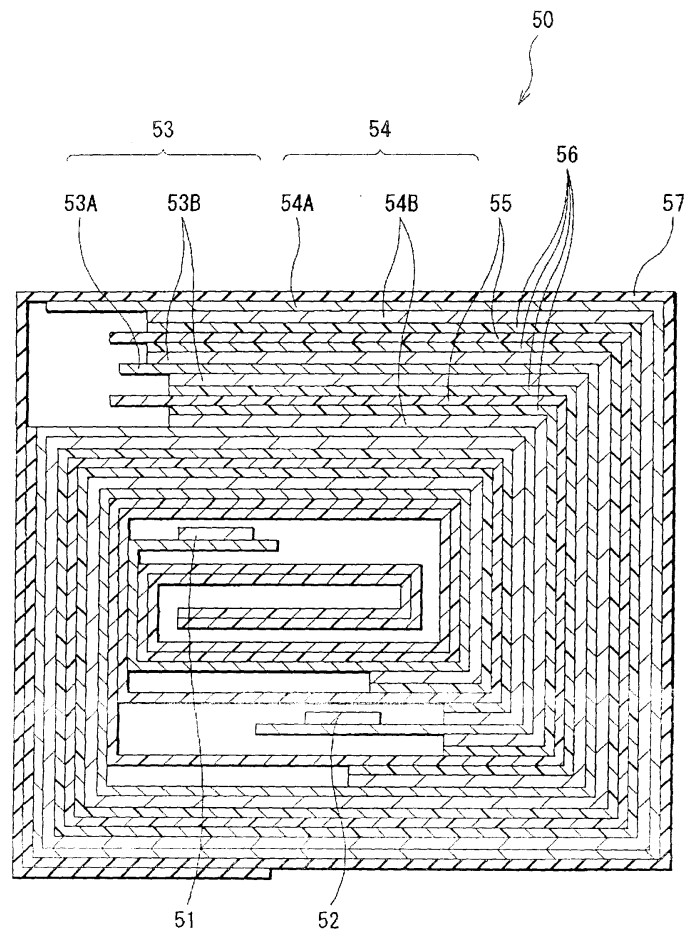
도면8



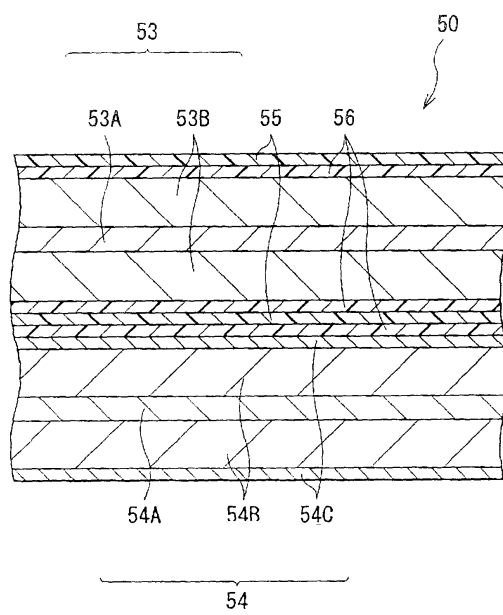
도면9



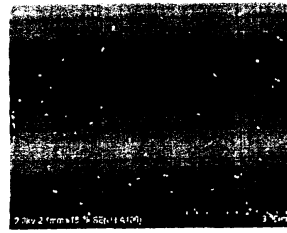
도면10



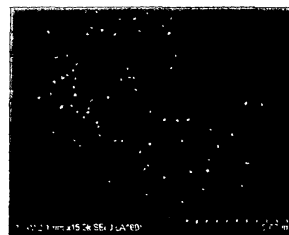
도면11



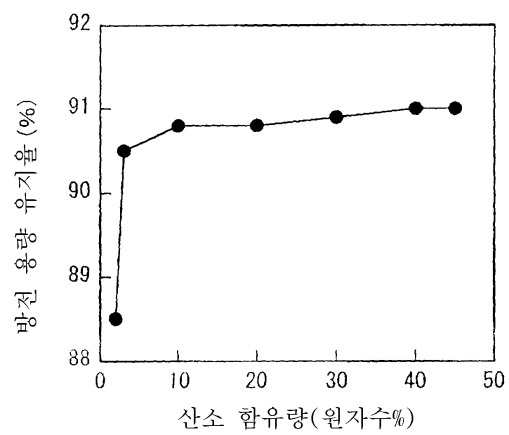
도면12



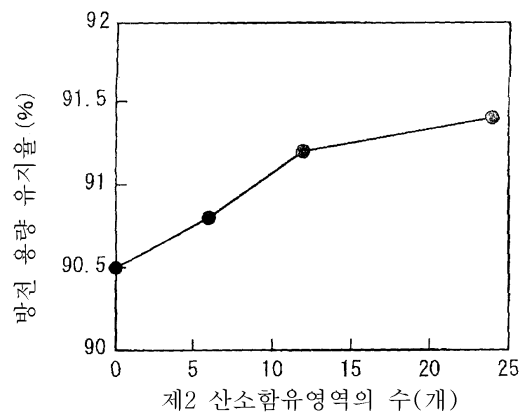
도면13



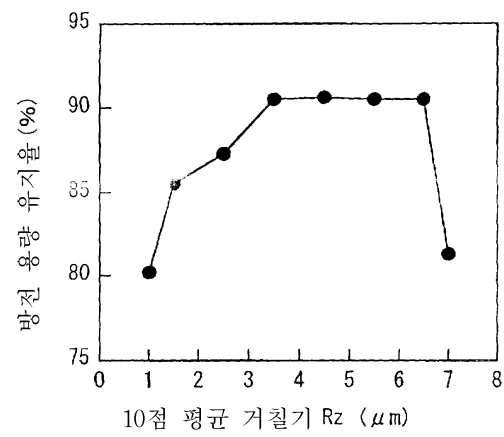
도면14



도면15



도면16



도면17

