



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월28일
(11) 등록번호 10-1731237
(24) 등록일자 2017년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/02 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0035930(분할)
(22) 출원일자 2016년03월25일
심사청구일자 2016년04월22일
(65) 공개번호 10-2016-0040160
(43) 공개일자 2016년04월12일
(62) 원출원 특허 10-2008-0115536
원출원일자 2008년11월20일
심사청구일자 2013년11월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-307436 2007년11월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2004095445 A*
JP2004171874 A*
JP07065863 A
JP2008308421 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
소니 주식회사
일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1
(72) 발명자
야마구치 히로유키
일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 가부시
끼 가이샤 나이
이하라 마사유키
일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 가부시
끼 가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이화익, 김홍두

전체 청구항 수 : 총 10 항

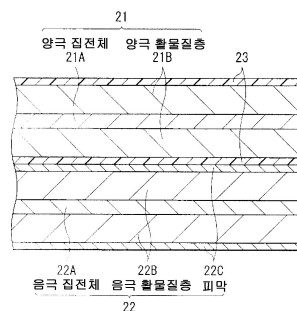
심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 음극, 전지 및 그것들의 제조 방법

(57) 요약

사이클 특성 및 팽창 특성을 향상시키는 것이 가능한 전지를 제공한다. 양극(21) 및 음극(22)과 함께 전해액을 구비하고, 양극(21)과 음극(22) 사이에 설치된 세퍼레이터(23)에 전해액이 함침되어 있다. 음극(22)은, 음극 집전체(22A)에 설치된 음극 활물질층(22B) 위에 피막(22C)을 가지고 있다. 이 피막(22C)은, 금속염을 함유하고 있고, 그 금속염은, 수산기와, 술폰산기 및 카르본산기 중 적어도 한쪽을 가지고 있다. 음극(22)에 있어서 리튬 이온이 흡장 및 방출되기 쉬워지는 동시에, 전해액의 분해가 억제된다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/58 (2013.01)

H01M 4/626 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

Y02P 70/54 (2015.11)

(72) 발명자

나카이 히데키

일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 가부시끼
가이샤 나이

카와시마 아츠미치

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

양극 및 음극과 함께 전해액을 구비하고,

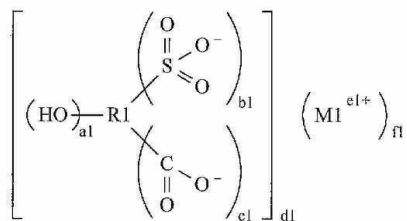
상기 음극은, 음극 집전체에 설치된 음극 활물질층 위에 피막을 갖고,

상기 피막은, 화학식 5 내지 8의 각각으로 나타내는 금속염 중 적어도 1종을 함유하고,

상기 화학식 5 내지 8의 각각으로 나타내는 금속염은, 화학식 9(4), 9(8), 13(3), 14(5), 14(8), 15(1)에 각각 나타낸 금속염 중 적어도 1종이고,

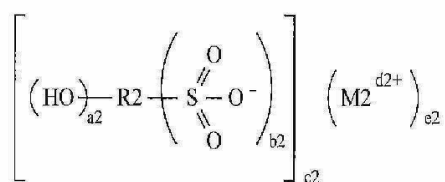
상기 음극 활물질층은, 규소의 단체, 합금 및 화합물 및 주석의 단체, 합금 및 화합물 중 적어도 1종을 함유하는 음극 활물질을 포함하는, 리튬 2차전지.

[화학식 5]



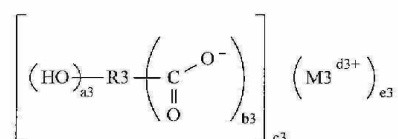
(R1은 (a1 + b1 + c1)가의 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리모양의 포화 탄화 수소기, 고리 모양의 불포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로젠화한 기이다. M1은 금속 원소이다. a1, b1, c1, d1, e1 및 f1은 1이상의 정수이다.

[화학식 6]



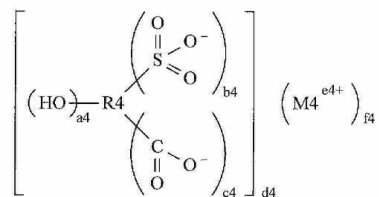
(R2는 (a2 + b2)가의 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리 모양의 포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로젠화한 기이다. M2는 금속 원소이다. a2, b2, c2, d2 및 e2는 1이상의 정수이다.

[화학식 7]



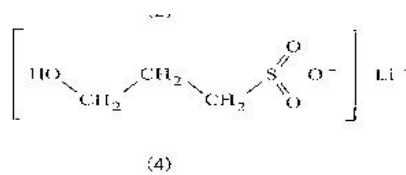
(R3는 (a3 + b3)가의 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리 모양의 포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로젠화한 기이다. M3는 금속 원소이다. a3, b3, c3, d3 및 e3는 1이상의 정수이다.

[화학식 8]

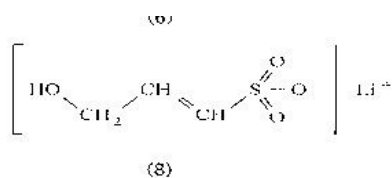


(R4은 (a4 + b4 + c4)가의 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리모양의 포화 탄화 수소기, 고리 모양의 불포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로젠화한 기이다. M4은 금속 원소이다. a4, b4, c4, d4, e4 및 f4은 1이상의 정수이다.

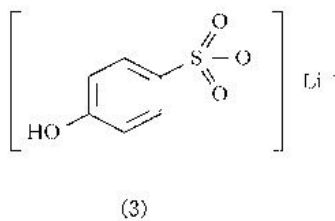
[화학식 9(4)]



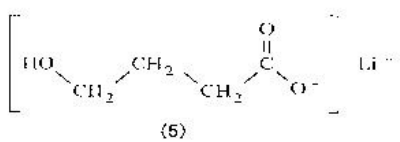
[화학식 9(8)]



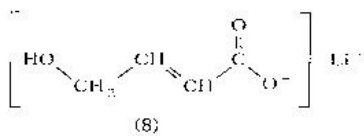
[화학식 13(3)]



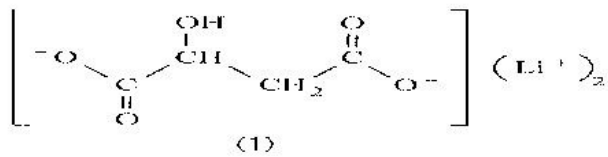
[화학식 14(5)]



[화학식 14(8)]



[화학식 15(1)]



청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 M1, M2, M3 및 M4는 알칼리 금속 원소 또는 알칼리토류 금속 원소인, 리튬 2차전지.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 피막은, 상기 화학식 5 내지 8의 각각으로 나타낸 금속염에 해당하는 것을 제외하고, 알칼리 금속염 및 알칼리토류 금속 원소 중 적어도 1종을 함유하는, 리튬 2차전지.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 음극 활물질층은, 복수의 음극 활물질 입자를 갖는 동시에, 상기 음극 활물질 입자의 표면을 피복하는 산화물 함유막을 갖는, 리튬 2차전지.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 산화물 함유막은, 규소, 게르마늄 및 주석 중 적어도 1종의 산화물을 함유하는, 리튬 2차전지.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 음극 활물질층은, 복수의 음극 활물질 입자를 갖는 동시에, 상기 음극 활물질 입자 간의 간극에 전극반응 물질과 합금화하지 않는 금속재료를 갖는, 리튬 2차전지.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 음극 활물질 입자는, 그 입자내에 다층 구조를 갖고, 상기 음극 활물질층은, 상기 음극 활물질 입자 내의 간극에 상기 금속재료를 갖는, 리튬 2차전지.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 금속재료는, 철, 코발트, 니켈, 아연 및 구리 중 적어도 1종인, 리튬 2차전지.

청구항 10

삭제

청구항 11

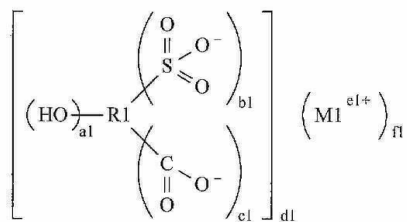
리튬 2차전지에 사용함과 동시에, 음극 집전체에 설치된 음극 활물질층 위에 피막을 갖고,

상기 피막은, 화학식 5 내지 8의 각각으로 나타내는 금속염 중 적어도 1종을 함유하고,

상기 화학식 5 내지 8의 각각으로 나타내는 금속염은, 화학식 9(4), 9(8), 13(3), 14(5), 14(8), 15(1)에 각각 나타낸 금속염 중 적어도 1종이고,

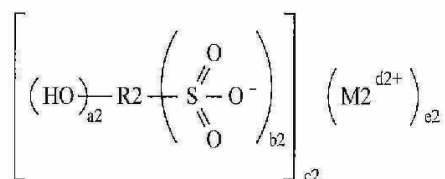
상기 음극 활물질층은, 규소의 단체, 합금 및 화합물 및 주석의 단체, 합금 및 화합물 중 적어도 1종을 함유하는 음극 활물질을 포함하는, 음극.

[화학식 5]



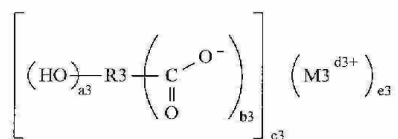
R1은 (a1 + b1 + c1)가의 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리모양의 포화 탄화 수소기, 고리 모양의 불포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로젠화한 기이다. M1은 금속 원소이다. a1, b1, c1, d1, e1 및 f1은 1이상의 정수이다.

[화학식 6]



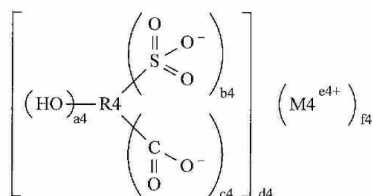
(R2는 (a2 + b2)가의 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리 모양의 포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로젠화한 기이다. M2는 금속 원소이다. a2, b2, c2, d2 및 e2는 1이상의 정수이다.

[화학식 7]



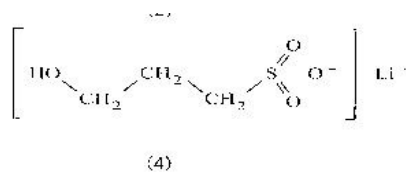
(R3는 (a3 + b3)개의 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리 모양의 포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로젠화한 기이다. M3는 금속 원소이다. a3, b3, c3, d3 및 e3는 1이상의 정수이다.

[화학식 8]

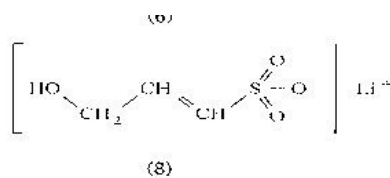


(R4은 (a4 + b4 + c4)개의 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리모양의 포화 탄화 수소기, 고리 모양의 불포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로젠화한 기이다. M4은 금속 원소이다. a4, b4, c4, d4, e4 및 f4은 1이상의 정수이다.

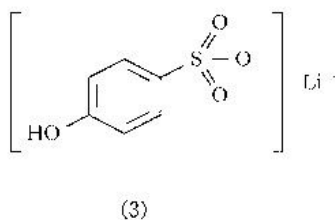
[화학식 9(4)]



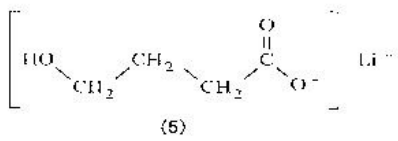
[화학식 9(8)]



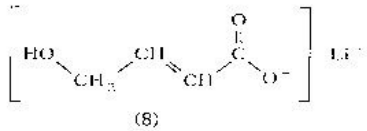
[화학식 13(3)]



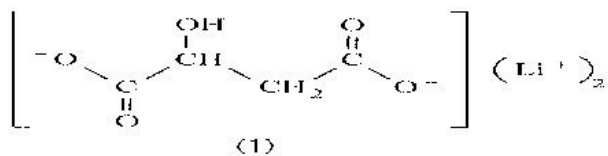
[화학식 14(5)]



[화학식 14(8)]



[화학식 15(1)]



청구항 12

삭제

청구항 13

양극 및 음극과 함께 전해액을 함유하는 리튬 2차전지를 구비하고,

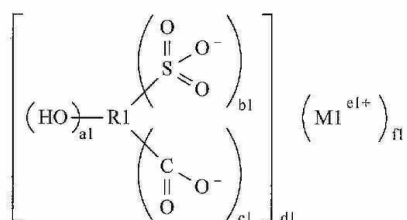
상기 음극은, 음극 집전체에 설치된 음극 활물질층 위에 피막을 갖고,

상기 피막은, 화학식 5 내지 8의 각각으로 나타내는 금속염 중 적어도 1종을 함유하고,

상기 화학식 5 내지 8의 각각으로 나타내는 금속염은, 화학식 9(4), 9(8), 13(3), 14(5), 14(8), 15(1)에 각각 나타낸 금속염 중 적어도 1종이고,

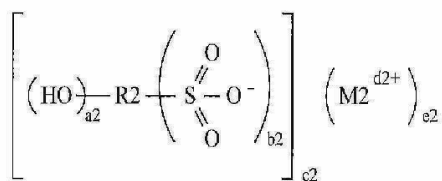
상기 음극 활물질층은, 규소의 단체, 합금 및 화합물 및 주석의 단체, 합금 및 화합물 중 적어도 1종을 함유하는 음극 활물질을 포함하는, 전자기기.

[화학식 5]



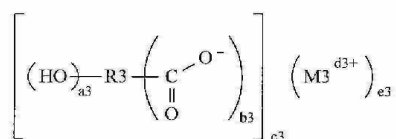
R1은 (a1 + b1 + c1)가의 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리모양의 포화 탄화 수소기, 고리 모양의 불포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로젠화한 기이다. M1은 금속 원소이다. a1, b1, c1, d1, e1 및 f1은 1이상의 정수이다.

[화학식 6]



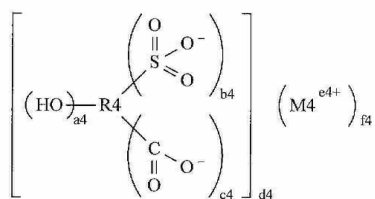
(R2는 (a2 + b2)가의 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리 모양의 포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로젠화한 기이다. M2는 금속 원소이다. a2, b2, c2, d2 및 e2는 1이상의 정수이다.

[화학식 7]



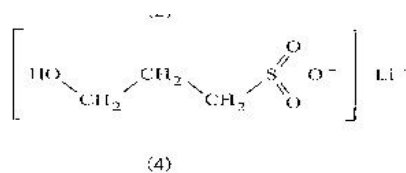
(R3는 (a3 + b3)가의 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리 모양의 포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로젠화한 기이다. M3는 금속 원소이다. a3, b3, c3, d3 및 e3는 1이상의 정수이다.

[화학식 8]

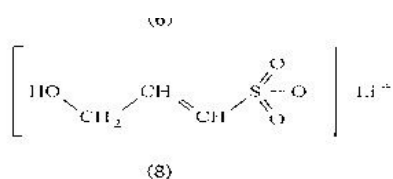


(R4은 (a4 + b4 + c4)가의 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리모양의 포화 탄화 수소기, 고리 모양의 불포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로젠화한 기이다. M4은 금속 원소이다. a4, b4, c4, d4, e4 및 f4은 1이상의 정수이다.

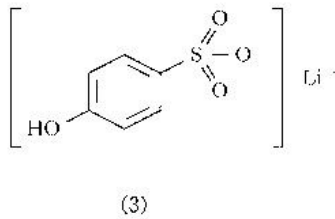
[화학식 9(4)]



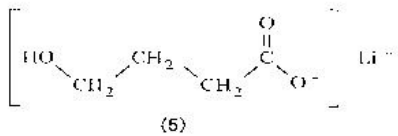
[화학식 9(8)]



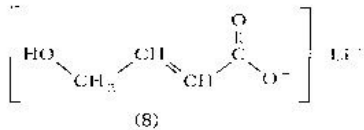
[화학식 13(3)]



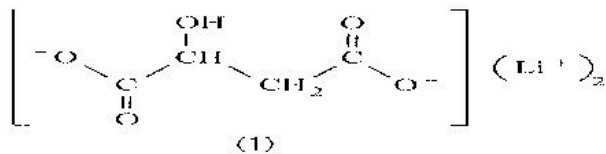
[화학식 14(5)]



[화학식 14(8)]



[화학식 15(1)]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 음극 집전체 위에 음극 활물질층을 갖는 음극, 그 음극을 구비한 전지 및 그것들의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 카메라 일체형 VTR(Video Tape Recorder), 휴대전화 혹은 노트북 등의 포터블 전자기기가 널리 보급되고 있으며, 그 소형화, 경량화 및 장기 수명화가 강하게 요구되고 있다. 이에 따라, 전원으로서, 전지, 특히 경량으로 고에너지 밀도를 얻는 것이 가능한 2차 전지의 개발이 진행되고 있다.

[0003] 그 중에서도, 충방전 반응에 리튬(Li)의 흡장 및 방출을 이용하는 2차 전지(소위 리튬 이온 2차 전지)는, 납전지나 니켈 카드뮴 전지보다도 높은 에너지밀도가 얻어지므로, 크게 기대되고 있다. 이 리튬 이온 2차 전지는, 양극 및 음극과 함께 전해액을 구비하고 있고, 그 음극은, 음극 집전체 위에 음극 활물질층을 가지고 있다.

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

- [0005] 그러나, 리튬 이온 2차 전지에서는, 충방전시에 리튬을 흡장한 음극 활물질이 고활성으로 되어, 전해액이 분해되기 쉬워지는 동시에 리튬이 불활성화되기 쉬워지므로, 충분한 사이클 특성을 얻는 것이 곤란하다. 또한, 전해액의 분해시에 발생하는 가스의 영향을 받아 2차 전지가 쉽게 팽창하므로, 팽창 특성이 저하될 가능성도 있다. 전자의 문제는, 음극 활물질로서 고이론 용량의 규소 등을 사용했을 경우에 현저하게 되고 후자의 문제는, 전지 구조가 필름 모양의 외장 부재를 사용한 라미네이트 필름형일 경우에 현저하게 된다.
- [0006] 그래서, 리튬 이온 2차 전지의 모든 문제를 해결하기 위해, 다양한 검토가 행해지고 있다. 구체적으로는, 부하 특성 및 저온특성을 향상시키기 위해, 전해액에 페닐 술폰산 금속염을 함유시키는 기술이 제안되어 있다(예를 들면 특허문헌 1 참조.). 또한 전지특성을 향상시키기 위해, 전해액에 유기 알칼리 금속염을 함유시키는 기술이 제안되어 있다(예를 들면 특허문헌 2 참조.). 또한, 보존 특성이나 사이클 특성을 향상시키기 위해, 전해액에 히드록시 카르보산을 함유시키는 기술이 제안되어 있다(예를 들면 특허문헌 3 참조.). 이 밖에, 전지용량의 저하를 억제하기 위해, 음극 활물질인 탄소재료를 리튬 알콕시드 화합물로 피복하는 기술이 제안되어 있다(예를 들면 특허문헌 4 참조.).
- [0007] [특허문헌 1] 일본국 공개특허공보 특개 2002-056891호
- [0008] [특허문헌 2] 일본국 공개특허공보 특개 2000-268863호
- [0009] [특허문헌 3] 일본국 공개특허공보 특개 2003-092137호
- [0010] [특허문헌 4] 일본국 공개특허공보 특개평 08-138745호

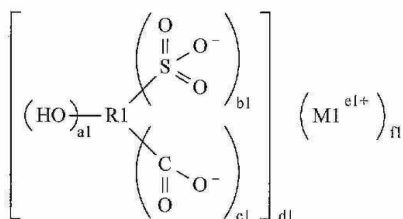
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 최근, 포터블 전자기기는 점점 고성능화 및 다기능화되고 있으며, 그 소비 전력도 증대하는 경향에 있기 때문에, 2차 전지의 충방전이 빈번히 반복되고, 그 사이클 특성이 저하되기 쉬운 상황에 있다. 또한 포터블 전자기기는 다양한 분야에서 널리 보급되고 있으며, 수송시, 사용시 혹은 휴대시 등에 있어서 2차 전지가 고온 분위기 중에 노출될 가능성이 있기 때문에, 그 2차 전지가 팽창되기 쉬운 상황에 있다. 이상의 것으로부터, 2차 전지의 사이클 특성 및 팽창 특성에 관해서, 한층 향상이 기대되고 있다.
- [0012] 본 발명은 이러한 문제점에 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은, 사이클 특성 및 팽창 특성을 향상시키는 것이 가능한 음극, 전지 및 그것들의 제조 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

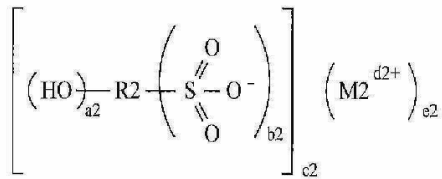
- [0013] 본 발명의 2차전지는, 양극 및 음극과 함께 전해액을 구비하고, 상기 음극은 음극 집전체에 설치된 음극 활물질층 위에 피막을 갖고, 상기 피막은 화학식 5 내지 8로 각각 나타내는 금속염 중 적어도 1종을 함유하고, 상기 음극 활물질층은 규소의 단체, 합금 및 화합물 및 주석의 단체, 합금 및 화합물 중 적어도 1종을 함유하는 음극 활물질을 포함하는 것이다.
- [0014] [화학식 5]



- [0015]
- [0016] (R1은 (a1 + b1 + c1)가의 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리모양의 포화 탄화 수소기, 고리 모양의 불포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로젠화한 기이다. M1은 금속 원소이다. a1,

b1, c1, d1, e1 및 f1은 1이상의 정수이다.

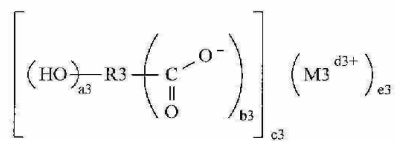
[0017] [화학식 6]



[0018]

[0019] (R2는 (a2 + b2)가의 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리 모양의 포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로젠화한 기이다. M2는 금속 원소이다. a2, b2, c2, d2 및 e2는 1이상의 정수이다.

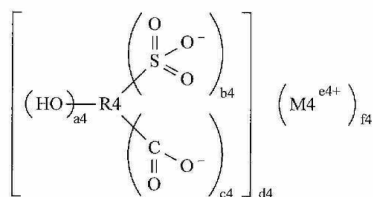
[0020] [화학식 7]



[0021]

[0022] (R3는 (a3 + b3)가의 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리 모양의 포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로젠화한 기이다. M3는 금속 원소이다. a3, b3, c3, d3 및 e3는 1이상의 정수이다.

[0023] [화학식 8]



[0024]

[0025] (R4는 (a4 + b4 + c4)가의 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리모양의 포화 탄화 수소기, 고리 모양의 불포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로젠화한 기이다. M4는 금속 원소이다. a4, b4, c4, d4, e4 및 f4는 1이상의 정수이다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 음극 및 그 제조 방법에 의하면, 화학식 5 내지 8에 나타난 금속염을 함유하는 피막을 음극 활물질층에 형성하고 있기 때문에, 그 피막을 형성하지 않는 경우와 비교하여, 음극의 화학적 안정성이 향상된다. 이 때문에, 음극이 전지 등의 전기화학 디바이스에 이용된 경우에, 음극에 있어서 전극 반응물질이 효율적으로 흡장 및 방출되는 동시에, 음극이 전해액 등의 다른 물질과 반응하기 어려워진다. 이에 따라, 본 발명의 음극 및 그 제조 방법을 사용한 전지 및 그 제조 방법에 의하면, 사이클 특성 및 팽창 특성을 향상시킬 수 있다. 이 경우에는, 화학식 5 내지 8에 나타내는 금속염을 함유하는 용액을 사용하여 피막을 형성하고 있기 때문에, 감압 환경 등의 특수한 환경 조건을 요하는 방법을 사용하는 경우와 비교하여 양호한 피막을 간단히 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 관련되는 음극의 구성을 나타내는 단면도다.

도 2는 도 1에 나타난 음극의 일부를 확대하여 나타내는 단면도다.

도 3은 도 2에 나타난 음극에 대한 참고예의 음극을 나타내는 단면도다.

도 4는 도 1에 나타난 음극의 단면구조를 나타내는 SEM사진 및 그 모식도다.

도 5는 도 1에 나타난 음극의 다른 단면구조를 나타내는 SEM사진 및 그 모식도다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 관련되는 음극을 구비한 제1 전지의 구성을 나타내는 단면도다.

도 7은 도 6에 나타난 나선으로 감긴 전극체의 일부를 확대하여 나타내는 단면도다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 관련되는 음극을 구비한 제2 전지의 구성을 나타내는 단면도다.

도 9는 도 8에 나타난 나선으로 감긴 전극체의 IX-IX선에 따른 단면도다.

도 10은 도 9에 나타난 나선으로 감긴 전극체의 일부를 확대하여 나타내는 단면도다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명의 실시예에 대해, 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0029] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 관련되는 음극의 단면구조를 나타내고 있다. 이 음극은, 예를 들면 전지 등의 전기화학 디바이스에 이용되는 것으로, 한 쌍의 면을 갖는 음극 집전체(1)와, 그 음극 집전체(1)에 설치된 음극 활물질층(2)과, 그 음극 활물질층(2)에 설치된 피막(3)을 가지고 있다. 이 음극 활물질층(2)은, 음극 집전체(1)의 양면에 설치되어도 되고, 한 면에만 설치되어도 된다. 피막(3)도 마찬가지로이다.

[0030] 음극 집전체(1)는, 양호한 전기화학적 안정성, 전기 전도성 및 기계적 강도를 가지는 금속재료로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 금속재료로서는, 예를 들면 구리, 니켈 혹은 스테인레스 등을 들 수 있으며, 그중에서도 구리가 바람직하다. 이는 높은 전기 전도성을 얻을 수 있기 때문이다.

[0031] 특히, 상기한 금속재료는, 전극반응 물질과 금속간 화합물을 형성하지 않는 금속 원소 중 어느 1종 혹은 2종 이상을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 전극반응 물질과 금속간 화합물을 형성하면, 전기화학 디바이스의 동작시 (예를 들면 전지의 충방전시)에 음극 활물질층(2)의 팽창 및 수축에 의한 응력의 영향을 받기 쉬워지므로, 집전성이 저하될 가능성이 있음과 동시에, 음극 활물질층(2)이 음극 집전체(1)로부터 박리할 가능성도 있기 때문이다. 이러한 금속 원소로서는, 예를 들면 구리, 니켈, 티타늄, 철 혹은 크롬(Cr) 등을 들 수 있다.

[0032] 또한 상기한 금속재료는, 음극 활물질층(2)과 합금화하는 금속 원소 중 어느 1종 혹은 2종 이상을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 음극 집전체(1)와 음극 활물질층(2) 사이의 밀착성이 향상되므로, 그 음극 활물질층(2)이 음극 집전체(1)로부터 쉽게 박리되지 않게 된다. 전극반응 물질과 금속간 화합물을 형성하지 않고, 또한 음극 활물질층(2)과 합금화하는 금속 원소로서는, 예를 들면 음극 활물질층(2)이 음극 활물질로서 규소를 포함할 경우에는, 구리, 니켈 혹은 철 등을 들 수 있다. 이것들의 금속 원소는, 강도 및 도전성의 관점에서도 바람직하다.

[0033] 또한, 음극 집전체(1)는, 단층 구조를 갖고있어도 되고, 다층 구조를 갖고있어도 된다. 음극 집전체(1)가 다층 구조를 가질 경우에는, 예를 들면 음극 활물질층(2)과 인접하는 층이 그것과 합금화하는 금속재료로 구성되고, 인접하지 않는 층이 다른 금속재료로 구성되는 것이 바람직하다.

[0034] 음극 집전체(1)의 표면은, 조면화되어 있는 것이 바람직하다. 소위 앵커 효과에 의해 음극 집전체(1)와 음극 활물질층(2) 사이의 밀착성이 향상되기 때문이다. 이 경우에는, 적어도 음극 활물질층(2)과 대향하는 영역에 있어서, 음극 집전체(1)의 표면이 조면화되어 있으면 된다. 이 조면화의 방법으로서, 예를 들면 전해 처리에 의해 미립자를 형성하는 방법 등을 들 수 있다. 이 전해 처리는, 전해조 안에서 전해법에 의해 음극 집전체(1)의 표면에 미립자를 형성하여 요철을 설치하는 방법이다. 이 전해 처리가 실시된 동박은, 일반적으로 「전해 동박」이라고 부르고 있다. 음극 활물질층(2)은, 음극 활물질로서, 전극반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 음극재료의 어느 1종 혹은 2종 이상을 포함하고 있다. 이 음극 활물질층(2)은, 필요에 따라, 도전제 혹은 결합제 등의 다른 재료를 포함하고 있어도 된다.

[0035] 전극반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 음극재료로서는, 예를 들면 전극반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능함과 동시에 금속 원소 및 반금속 원소 중 적어도 1종을 구성 원소로서 가지는 재료를 들 수 있다. 높은 에너지밀도가 얻어지기 때문이다. 이러한 음극재료는, 금속 원소 혹은 반금속 원소의 단체나 합금이나 화합

물이어도 되고, 그것들의 1종 혹은 2종 이상의 상을 적어도 일부에 갖는 것이어도 된다.

- [0036] 또한, 본 발명에 있어서의 「합금」에는, 2종 이상의 금속 원소로 이루어지는 것에 더하여, 1종 이상의 금속 원소와 1종 이상의 반금속 원소를 포함하는 것도 포함된다. 또한 「합금」은, 비금속 원소를 포함하고 있어도 된다. 이 조직에는, 고용체, 공정(eutectic crystal)(공용 혼합물), 금속간 화합물, 또는 그것들 중 2종 이상이 공존하는 것이 있다.
- [0037] 상기한 금속 원소 혹은 반금속 원소로서는, 예를 들면 전극반응 물질과 합금을 형성하는 것이 가능한 금속 원소 혹은 반금속 원소를 들 수 있다. 구체적으로는, 마그네슘(Mg), 붕소(B), 알루미늄, 갈륨(Ga), 인듐(In), 규소, 게르마늄(Ge), 주석, 납(Pb), 비스무트(Bi), 카드뮴(Cd), 은(Ag), 아연, 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr), 이트륨(Y), 팔라듐(Pd) 혹은 백금(Pt) 등이다. 이 중에서도, 규소 및 주석 중 적어도 1종이 바람직하고, 규소가 보다 바람직하다. 전극반응 물질을 흡장 및 방출하는 능력이 크기 때문에, 높은 에너지밀도가 얻어질 수 있게 된다.
- [0038] 규소 및 주석 중 적어도 1종을 갖는 음극재료로서는, 예를 들면 규소의 단체, 합금 혹은 화합물이나, 주석의 단체, 합금 혹은 화합물이나, 그것들의 1종 혹은 2종 이상의 상을 적어도 일부에 가지는 재료를 들 수 있다. 이것들은 단독이어도 되고, 복수종이 혼합되어도 된다.
- [0039] 규소의 합금으로서, 예를 들면 규소 이외의 제2 구성 원소로서, 주석, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티타늄, 게르마늄, 비스무트, 안티몬 및 크롬으로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 갖는 것을 들 수 있다. 규소의 화합물로서는, 예를 들면 산소 혹은 탄소(C)를 가지는 것을 들 수 있고, 규소에 더하여, 상기한 제2 구성 원소를 갖고있어도 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.
- [0040] 주석의 합금으로서, 예를 들면 주석 이외의 제2 구성 원소로서, 규소, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티타늄, 게르마늄, 비스무트, 안티몬 및 크롬으로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 갖는 것을 들 수 있다. 주석의 화합물로서는, 예를 들면 산소 혹은 탄소를 가지는 것을 들 수 있고, 주석에 더하여, 상기한 제2 구성 원소를 갖고 있어도 된다. 주석의 합금 혹은 화합물의 일례로서는, SnSiO_3 , LiSnO , Mg_2Sn 등을 들 수 있다.
- [0041] 특히, 규소 및 주석 중 적어도 1종을 갖는 음극재료로서는, 예를 들면 주석을 제1 구성 원소로 하고, 거기에 더하여 제2 및 제3 구성 원소를 가지는 것이 바람직하다. 제2 구성 원소는, 코발트, 철, 마그네슘, 티타늄, 바나듐(V), 크롬, 망간, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 지르코늄, 니오브(Nb), 폴리브덴, 은, 인듐, 세륨(Ce), 하프늄, 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 비스무트 및 규소로 이루어지는 군 중 적어도 1종이다. 제3 구성 원소는, 붕소, 탄소, 알루미늄 및 인(P)으로 이루어지는 군 중 적어도 1종이다. 제2 및 제3 구성 원소를 갖는 것에 의해, 음극이 전지 등의 전기화학 디바이스에 이용된 경우에 사이클 특성이 향상되기 때문이다.
- [0042] 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 범위에 있어서, 높은 에너지밀도가 얻어지기 때문이다.
- [0043] 이 SnCoC 함유 재료는, 필요에 따라, 또 다른 구성 원소를 갖고있어도 된다. 이밖의 구성 원소로서는, 예를 들면 규소, 철, 니켈, 크롬, 인듐, 니오브, 게르마늄, 티타늄, 폴리브덴, 알루미늄, 인, 갈륨 혹은 비스무트 등이 바람직하고, 그것들의 2종 이상을 갖고 있어도 된다. 이는 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.
- [0044] 또한, SnCoC 함유 재료는, 주석, 코발트 및 탄소를 포함하는 상(相)을 가지고 있으며, 그 상은, 저결정성 혹은 비정질의 구조를 가지고 있는 것이 바람직하다. 또한 SnCoC 함유 재료로는, 구성 원소인 탄소의 적어도 일부가, 다른 구성 원소인 금속 원소 혹은 반금속 원소와 결합하고 있는 것이 바람직하다. 주석 등의 응집 혹은 결정화가 억제되기 때문이다.
- [0045] SnCoC 함유 재료는, 예를 들면 각 구성 원소의 원료를 혼합한 혼합물을 전기로, 고주파 유도로 혹은 아크 용해로 등으로 용해시키고 나서 응고시키는 방법에 의해 형성가능하다. 또한 가스 애토마이즈(gas atomizing) 혹은 물 애토마이즈 등의 각종 애토마이즈법이나, 각종 롤 법(roll methods)이나, 기계적인 합금화법 혹은 기계적 밀링법 등의 메카노케미컬 반응을 이용한 방법 등을 사용해도 된다. 이 중에서도, 메카노케미컬 반응을 이용한 방법이 바람직하다. 음극 활물질이 저결정성 혹은 비정질의 구조가 되기 때문이다. 메카노케미컬 반응을 이용한 방

법에서는, 예를 들면 유성 볼밀(planetary ball mill)이나 어트리터 등의 제조 장치를 사용할 수 있다.

- [0046] 또한 원소의 결합 상태를 조사하는 측정 방법으로서, 예를 들면 X선광 전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy:XPS)을 들 수 있다. 이 XPS에서는, 금원자의 4f레도(Au4f)의 피크가 84.0eV로 얻어지도록 에너지 교정된 장치에 있어서, 그래파이트이면, 탄소의 1s레도(C1s)의 피크는 284.5eV에서 나타난다. 또한 표면오염 탄소이면, 284.8eV에서 나타난다. 이에 대하여 탄소원소의 전하밀도가 높아질 경우, 예를 들면 탄소가 금속 원소 혹은 반금속 원소와 결합하고 있는 경우에는, C1s의 피크는 284.5eV보다도 낮은 영역에서 나타난다. 즉, SnCoC 함유 재료에 대해서 얻어지는 C1s의 합성파의 피크가 284.5eV보다도 낮은 영역에서 나타날 경우에는, SnCoC함유 재료에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 구성 원소인 금속 원소 혹은 반금속 원소와 결합하고 있다.
- [0047] 또한, XPS에서는, 예를 들면 스펙트럼의 에너지 축의 보정에, C1s의 피크를 사용한다. 보통, 표면에는 표면오염 탄소가 존재하고 있으므로, 표면오염 탄소의 C1s의 피크를 284.8eV로 하고, 이것을 에너지 기준으로 한다. XPS에 있어서, C1s의 피크의 과형은, 표면오염 탄소의 피크와 SnCoC함유 재료 중 탄소의 피크를 포함한 형태로서 얻어지므로, 예를 들면 시판의 소프트웨어를 사용하여 해석함으로써, 표면오염 탄소의 피크와, SnCoC함유 재료 중 탄소의 피크를 분리한다. 과형의 해석에서는, 최저 속박 에너지측에 존재하는 주 피크의 위치를 에너지 기준(284.8eV)으로 한다.
- [0048] 음극재료로서 규소의 단체, 합금 혹은 화합물이나, 주석의 단체, 합금 혹은 화합물이나, 그것들의 1종 혹은 2종 이상의 상을 적어도 일부에 가지는 재료를 사용한 음극 활물질층(2)은, 예를 들면 기상법, 액상법, 용사법, 도포법 혹은 소성법, 또는 그것들의 2종 이상의 방법을 사용하여 형성된다. 이 경우에는, 음극 집전체(1)와 음극 활물질층(2)이 계면의 적어도 일부에 있어서 합금화하고 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 계면에 있어서 음극 집전체(1)의 구성 원소가 음극 활물질층(2)에 확산하고 있어도 되고, 음극 활물질층(2)의 구성 원소가 음극 집전체(1)에 확산하고 있어도 되고, 그것들의 구성 원소가 서로 서로 확산하고 있어도 된다. 충방전시에 있어서의 음극 활물질층(2)의 팽창 및 수축에 기인하는 파괴가 억제됨과 동시에, 음극 집전체(1)와 음극 활물질층(2) 사이의 전자 전도성이 향상되기 때문이다.
- [0049] 또한, 기상법으로서, 예를 들면 물리 퇴적법 혹은 화학 퇴적법, 구체적으로는 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 도금법, 레이저 아브레이션법, 열화학기상성장(Chemical Vapor Deposition:CVD)법 혹은 플라즈마 화학기상성장법 등을 들 수 있다. 액상법으로서, 전해 도금 혹은 무전해 도금 등의 공지한 방법을 사용할 수 있다. 도포법은, 예를 들면 입자형의 음극 활물질을 결합제 등과 혼합한 뒤, 용제에 분산시켜 도포하는 방법이다. 소성법은, 예를 들면 도포법에 의해 도포한 뒤, 결합제 등의 용점보다도 높은 온도로 열처리하는 방법이다. 소성법에 관해서도 공지한 방법이 이용가능하며, 예를 들면 분위기 소성법, 반응 소성법 혹은 핫 프레스 소성법을 들 수 있다.
- [0050] 상기한 외에, 전극반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 음극재료로서, 예를 들면 탄소재료를 들 수 있다. 이 탄소재료로서는, 예를 들면 이흑연화성 탄소나, (002)면의 면 간격이 0.37nm이상의 난흑연화성 탄소나, (002)면의 면간격이 0.34nm이하의 흑연 등을 들 수 있다. 더 구체적으로는, 열분해 탄소류, 코크스류, 유리 모양 탄소섬유, 유기 고분자 화합물 소성체, 활성탄 혹은 카본 블랙류 등이 있다. 이 코크스류에는, 피치 코크스, 니들 코크스 혹은 석유 코크스 등이 포함된다. 유기 고분자 화합물 소성체는, 페놀수지나 푸란 수지 등을 적당한 온도로 소성하여 탄소화한 것이다. 탄소재료는 전극반응 물질의 흡장 및 방출에 수반하는 결정구조의 변화가 매우 적기 때문에, 예를 들면 다른 음극재료와 함께 사용함으로써, 높은 에너지밀도가 얻어지는 동시에, 음극이 전지 등의 전기화학 디바이스에 이용되었을 경우에 뛰어난 사이클 특성도 얻을 수 있으며, 또한 도전체로서도 기능하므로 바람직하다. 또한, 탄소재료의 형상은, 섬유 모양, 등근 모양, 판 모양 혹은 비늘 모양의 어느 것이어도 된다.
- [0051] 또한 전극반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 음극재료로서, 예를 들면 전극반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 금속 산화물 혹은 고분자 화합물도 들 수 있다. 금속 산화물로서는, 예를 들면 산화철, 산화 루테튬, 혹은 산화몰리브덴 등을 들 수 있고, 고분자 화합물로서는, 예를 들면 폴리아세틸렌, 폴리아닐린형 혹은 폴리피롤 등을 들 수 있다.
- [0052] 물론, 음극재료는, 상기 이외의 것이어도 된다. 또한 상기한 일련의 음극재료를 임의의 조합으로 2종류 이상 혼합해도 된다.
- [0053] 음극 활물질은, 복수의 입자 모양을 이루고 있다. 즉, 음극 활물질층(2)은, 복수의 음극 활물질 입자를 가지고 있다. 이 음극 활물질 입자는, 예를 들면 상기한 기상법 등에 의해 형성되어 있다. 단, 음극 활물질 입자는, 기

상법 이외의 방법에 의해 형성되어도 된다.

- [0054] 음극 활물질 입자가 기상법에 의해 형성되어 있는 경우에는, 그 음극 활물질 입자가 단일의 퇴적 공정을 거쳐 형성된 단층 구조를 갖고있어도 되고, 여러 번의 퇴적 공정을 거쳐 형성된 다층 구조를 갖고있어도 된다. 다만, 퇴적 시에 고열을 수반하는 증착법 등에 의해 음극 활물질 입자를 형성할 경우에는, 그 음극 활물질 입자가 다층 구조를 가지고 있는 것이 바람직하다. 음극재료의 퇴적 공정을 여러번으로 분할하여 행하는(음극재료를 순차얇게 형성하여 퇴적시킨다)것에 의해, 그 퇴적 공정을 1회로 행하는 경우와 비교하여, 음극 집전체(1)가 고열에 노출되는 시간이 짧아져, 열적 데미지를 받기 어려워지기 때문이다.
- [0055] 이 음극 활물질 입자는, 예를 들면 음극 집전체(1)의 표면에서 음극 활물질층(2)의 두께 방향으로 성장하고 있으며, 그 근본에 있어서 음극 집전체(1)에 연결되어 있다. 이 경우에는, 음극 활물질 입자가 기상법에 의해 형성되어 있고, 음극 집전체(1)와의 계면의 적어도 일부에 있어서 합금화하고 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 양자의 계면에 있어서, 음극 집전체(1)의 구성 원소가 음극 활물질 입자에 확산하고 있어도 되고, 음극 활물질 입자의 구성 원소가 음극 집전체(1)에 확산하고 있어도 되고, 양자의 구성 원소가 서로 서로 확산하고 있어도 된다. 상기한 바와 같이, 충방전시에 있어서의 음극 활물질층(2)의 팽창 및 수축에 기인하는 파괴가 억제되는 동시에, 음극 집전체(1)와 음극 활물질층(2) 사이의 전자 전도성이 향상하기 때문이다.
- [0056] 특히, 음극 활물질층(2)은, 필요에 따라, 음극 활물질 입자의 표면(전해액과 접하는 영역)을 피복하는 산화물 함유막을 가지고 있는 것이 바람직하다. 전해액을 구비한 전지 등의 전기화학 디바이스에 음극이 이용된 경우에, 산화물 함유막이 전해액에 대한 보호막으로서 기능하므로, 충방전을 반복해도 전해액의 분해반응이 억제되기 때문이다. 이 산화물 함유막은, 음극 활물질 입자의 표면 중 일부를 피복하고 있어도 되고, 전부를 피복하고 있어도 된다.
- [0057] 이 산화물 함유막은, 예를 들면 규소, 게르마늄 및 주석으로 이루어지는 군중 적어도 1종의 산화물을 함유하고 있으며, 이 중에서도 규소의 산화물을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 음극 활물질 입자의 표면을 전체에 걸쳐 용이하게 피복하기 쉬우며 동시에, 뛰어난 보호 기능이 얻어지기 때문이다. 물론, 산화물 함유막은, 상기 이외의 다른 산화물을 함유하고 있어도 된다. 이 산화물 함유막은, 예를 들면 기상법 혹은 액상법에 의해 형성되어 있고, 이 중에서도 액상 석출법, 졸겔법, 도포법 혹은 딥 코팅법 등의 액상법이 바람직하고, 액상 석출법이 보다 바람직하다. 음극 활물질 입자의 표면을 넓은 범위에 걸쳐 용이하게 피복하기 쉽기 때문이다.
- [0058] 또한 음극 활물질층(2)은, 필요에 따라, 음극 활물질 입자의 입자간의 간극 및 입자 내의 간극에, 전극반응 물질과 합금화하지 않는 금속재료를 가지고 있는 것이 바람직하다. 금속재료를 통해 복수의 음극 활물질 입자가 결합되는 동시에, 상기한 간극에 금속재료가 존재하는 것으로 음극 활물질층(2)의 팽창 및 수축이 억제되므로, 음극이 전지 등의 전기화학 디바이스에 이용된 경우에 사이클 특성이 향상된다.
- [0059] 이 금속재료는, 예를 들면 전극반응 물질과 합금화하지 않는 금속 원소를 가지고 있다. 이러한 금속 원소로서는, 예를 들면 철, 코발트, 니켈, 아연 및 구리로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 들 수 있고, 이 중에서도 코발트가 바람직하다. 상기한 간극으로 금속재료가 용이하게 침입하기 쉬워지는 동시에, 뛰어난 결합 기능이 얻어지기 때문이다. 물론, 금속재료는, 상기 이외의 다른 금속 원소를 갖고 있어도 된다. 다만, 여기에서 말하는 「금속재료」란, 단체에 한정되지 않고, 합금이나 금속화합물까지 포함하는 넓은 개념이다. 이 금속재료는, 예를 들면 기상법 혹은 액상법에 의해 형성되고 있으며, 이 중에서도 전해 도금법 혹은 무전해 도금법 등의 액상법이 바람직하고, 전해 도금법이 더욱 바람직하다. 상기한 간극에 금속재료가 침입하기 쉬워지는 동시에, 그 형성 시간이 짧아지기 때문이다.
- [0060] 또한, 음극 활물질층(2)은, 상기한 산화물 함유막 혹은 금속재료의 어느 하나만을 갖고 있어도 되고, 쌍방을 갖고 있어도 된다. 다만, 전지 등의 전기화학 디바이스의 사이클 특성을 보다 향상시키기 위해서는, 쌍방을 포함하고 있는 것이 바람직하다.
- [0061] 여기에서, 도 2~도 5를 참조하여, 음극의 상세한 구성에 관하여 설명한다.
- [0062] 우선, 음극 활물질층(2)이 복수의 음극 활물질 입자와 함께 산화물 함유막을 가질 경우에 관하여 설명한다. 도 2는 본 발명의 음극의 단면구조를 모식적으로 나타내고 있으며, 도 3은 참고예의 음극의 단면구조를 모식적으로 나타내고 있다. 도 2 및 도 3에서는, 음극 활물질 입자가 단층 구조를 가지고 있는 경우를 나타내고 있다.
- [0063] 본 발명의 음극에서는, 도 2에 나타나 있는 바와 같이, 예를 들면 증착법 등의 기상법에 의해 음극 집전체(1) 위에 음극재료가 퇴적되면, 그 음극 집전체(1) 위에 복수의 음극 활물질 입자(201)가 형성된다. 이 경우에는, 음극 집전체(1)의 표면이 조면화되어, 그 표면에 복수의 돌기부(예를 들면 전해 처리에 의해 형성된 미립자)가

존재하면, 음극 활물질 입자(201)가 상기한 돌기부마다 두께 방향으로 성장하므로, 복수의 음극 활물질 입자(201)가 음극 집전체(1) 위에 배열됨과 동시에 근본에 있어서 음극 집전체(1)에 연결된다. 이 후, 예를 들면 액상 석출법 등의 액상법에 의해 음극 활물질 입자(201)의 표면에 산화물 함유막(202)이 형성되면, 그 산화물 함유막(202)은 음극 활물질 입자(201)의 표면을 거의 전체에 걸쳐 피복하고, 특히, 음극 활물질 입자(201)의 꼭대기부에서 근본에 이르는 넓은 범위를 피복한다. 이 산화물 함유막(202)에 의한 광범위한 피복 상태는, 그 산화물 함유막(202)이 액상법에 의해 형성되었을 경우에 얻어지는 특징이다. 즉, 액상법에 의해 산화물 함유막(202)을 형성하면, 그 피복 작용이 음극 활물질 입자(201)의 꼭대기부 뿐만 아니라 근본까지 널리 미치기 때문에, 그 근본까지 산화물 함유막(202)에 의해 피복된다.

[0064] 이에 대하여 참고예의 음극에서는, 도 3에 나타나 있는 바와 같이, 예를 들면 기상법에 의해 복수의 음극 활물질 입자(201)가 형성된 뒤, 마찬가지로 증착법 등의 기상법에 의해 산화물 함유막(203)이 형성되면, 그 산화물 함유막(203)은 음극 활물질 입자(201)의 꼭대기부만을 피복한다. 이 산화물 함유막(203)에 의한 좁은 범위의 피복 상태는, 그 산화물 함유막(203)이 기상법에 의해 형성되었을 경우에 얻어질 수 있는 특징이다. 즉, 기상법에 의해 산화물 함유막(203)을 형성하면, 그 피복 작용이 음극 활물질 입자(201)의 꼭대기부에 미치지만 근본까지 미치지 못하기 때문에, 그 근본까지는 산화물 함유막(203)에 의해 피복되지 않는다.

[0065] 또한, 도 2에서는, 기상법에 의해 음극 활물질층(2)이 형성될 경우에 대하여 설명했지만, 소결법 등에 의해 음극 활물질층(2)이 형성되는 경우에 있어서도 마찬가지로, 복수의 음극 활물질 입자의 표면을 거의 전체에 걸쳐 피복하도록 산화물 함유막이 형성된다.

[0066] 다음에 음극 활물질층(2)이 복수의 음극 활물질 입자와 함께 전극반응 물질과 합금화하지 않은 금속재료를 가진 경우에 대하여 설명한다. 도 4는 음극의 단면구조를 확대하여 나타내고 있으며, (a)는 주사형 전자현미경(scanning electron microscope: SEM)사진(2차 전자상), (b)는 (a)에 나타난 SEM상의 모식도이다. 도 4에서는, 복수의 음극 활물질 입자가 입자 내에 다층 구조를 가지고 있는 경우를 나타내고 있다.

[0067] 음극 활물질 입자(201)가 다층 구조를 가진 경우에는, 그 복수의 음극 활물질 입자(201)의 밀집 구조, 다층 구조 및 표면 구조에 기인하여, 음극 활물질층(2)안에 복수의 간극(204)이 생기고 있다. 이 간극(204)은, 주로, 발생 원인에 따라 분류된 2종류의 간극 204A, 204B를 포함하고 있다. 간극 204A는, 인접하는 음극 활물질 입자(201) 사이에 생기는 것이고, 간극 204B는, 음극 활물질 입자(201)안의 각 계층 사이에 생기는 것이다.

[0068] 또한, 음극 활물질 입자(201)의 노출면(최표면)에는, 공극(205)이 생길 경우가 있다. 이 공극(205)은, 음극 활물질 입자(201)의 표면에 수염 모양의 미세한 돌기부(도시 생략)가 생기는 것에 수반하여, 그 돌기부 간에 생긴 공극이다. 이 공극(205)은, 음극 활물질 입자(201)의 노출면에 있어서, 전체에 걸쳐 생기는 경우도 있고, 일부에만 생기는 경우도 있다. 단, 상기한 수염 모양의 돌기부는, 음극 활물질 입자(201)의 형성시마다 그 표면에 생기므로, 공극(205)은, 음극 활물질 입자(201)의 노출면 뿐만 아니라, 각 계층간에도 생기는 경우가 있다.

[0069] 도 5는 음극의 다른 단면구조를 나타내고 있으며, 도 4에 대응하고 있다. 음극 활물질층(2)은, 간극 204A, 204B에, 전극반응 물질과 합금화하지 않은 금속재료(206)를 가지고 있다. 이 경우에는, 간극 204A, 204B 중 어느 한 쪽에만 금속재료(206)를 갖고 있어도 되지만, 쌍방에 금속재료(206)를 가지고 있는 것이 바람직하다. 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

[0070] 이 금속재료(206)는, 인접하는 음극 활물질 입자(201)사이의 간극 204A에 침입하고 있다. 상세하게는, 기상법 등에 의해 음극 활물질 입자(201)가 형성되는 경우에는, 상기한 바와 같이, 음극 집전체(1)의 표면에 존재하는 돌기부마다 음극 활물질 입자(201)가 성장하므로, 인접하는 음극 활물질 입자(201) 사이에 간극 204A가 생긴다. 이 간극 204A는, 음극 활물질층(2)의 결착성을 저하시키는 원인이 되므로, 그 결착성을 향상시키기 위해, 상기한 간극 204A에 금속재료(206)가 충전되어 있다. 이 경우에는, 간극 204A의 일부라도 충전되어 있으면 되지만, 그 충전량이 많을 수록 바람직하다. 음극 활물질층(2)의 결착성이 보다 향상하기 때문이다. 금속재료(206)의 충전량은, 20%이상이 바람직하고, 40%이상이 보다 바람직하고, 80%이상이 더욱 바람직하다.

[0071] 또한 금속재료(206)는, 음극 활물질 입자(201) 안의 간극 204B에 침입하고 있다. 상세하게는, 음극 활물질 입자(201)가 다층 구조를 가진 경우에는, 각 계층간에 간극 204B가 생긴다. 이 간극 204B는, 상기한 간극 204A와 마찬가지로, 음극 활물질층(2)의 결착성을 저하시키는 원인이 되므로, 그 결착성을 향상시키기 위해, 상기한 간극 204B에 금속재료(206)가 충전되어 있다. 이 경우에는, 간극 204B의 일부라도 충전되어 있으면 되지만, 그 충전량이 많을수록 바람직하다. 음극 활물질층(2)의 결착성이 보다 향상되기 때문이다.

[0072] 또한, 음극 활물질층(2)은, 최상층의 음극 활물질 입자(201)의 노출면에 생기는 수염 모양의 미세한 돌기부(도

시 생략)가 전기화학 디바이스의 성능에 악영향을 미치는 것을 억제하기 위해, 공극(205)에 금속재료(206)를 갖고 있어도 된다. 상세하게는, 기상법 등에 의해 음극 활물질 입자(201)가 형성될 경우에는, 그 표면에 수염 모양의 미세한 돌기부가 생기므로, 그 돌기부 간에 공극(205)이 생긴다. 이 공극(205)은, 음극 활물질 입자(201)의 표면적의 증가를 초래하고, 그 표면에 형성되는 불가역성의 피막의 양도 증가시키므로, 전극반응의 진행도를 저하시키는 원인이 될 가능성이 있다. 따라서, 전극반응의 진행도의 저하를 억제하기 위해, 상기한 공극(205)에 금속재료(206)가 매립되고 있다. 이 경우에는, 공극(205)의 일부라도 매립되어 있으면 되지만, 그 매립하는 양이 많을수록 바람직하다. 전극반응의 진행도의 저하가 보다 억제되기 때문이다. 도 5에 있어서, 최상층의 음극 활물질 입자(201)의 표면에 금속재료(206)가 점재(點在)하고 있는 것은, 그 점재 장소에 상기한 미세 돌기부가 존재하고 있음을 나타내고 있다. 물론, 금속재료(206)는, 반드시 음극 활물질 입자(201)의 표면에 점재해야 하는 것은 아니며, 그 표면 전체를 피복하고 있어도 된다.

[0073] 특히, 간극 204B로 침입한 금속재료(206)는, 각 계층에 있어서의 공극(205)을 매립하는 기능도 하고 있다. 상세하게는, 음극 활물질 입자(201)가 여러번에 걸쳐 퇴적될 경우에는, 그 퇴적 시마다 음극 활물질 입자(201)의 표면에 상기한 미세 돌기부가 생긴다. 이것으로부터, 금속재료(206)는, 각 계층에 있어서의 간극 204B에 충전되어 있을 뿐만 아니라, 각 계층에 있어서의 공극(205)도 매립하고 있다.

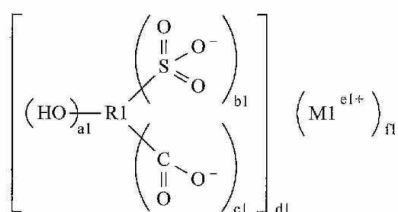
[0074] 확인을 위해, 도 4 및 도 5에서는, 음극 활물질 입자(201)가 다층 구조를 가지고 있고, 음극 활물질층(2)안에 간극 204A, 204B의 쌍방이 존재하고 있는 경우에 관하여 설명했고, 음극 활물질층(2)이 간극 204A, 204B에 금속재료(206)를 가지고 있다. 이에 대하여 음극 활물질 입자(201)가 단층 구조를 가지고 있고, 음극 활물질층(2)안에 간극 204A 만이 존재할 경우에는, 음극 활물질층(2)이 간극 204A에만 금속재료(206)를 가지게 된다. 물론, 공극(205)은 양자의 경우에 있어서 생기므로, 어느 경우에 있어서도 공극(205)에 금속재료(206)를 가진다.

[0075] 도전제로서는, 예를 들면 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙 혹은 케첸블랙 등의 탄소재료를 들 수 있다. 이들은 단독이어도 되고, 복수종이 혼합되어도 된다. 또한, 도전제는, 도전성을 갖는 재료이면, 금속재료 혹은 도전성 고분자 등이어도 된다.

[0076] 결합제로서는, 예를 들면 스티렌 부타디엔계 고무, 불소계 고무 혹은 에틸렌 프로필렌 디엔 등의 합성 고무나, 폴리 불화 비닐리덴 등의 고분자재료를 들 수 있다. 이들은 단독이어도 되고, 복수종이 혼합되어도 좋다.

[0077] 피막(3)은, 화학식 5로 나타내는 금속염을 함유하고 있다. 이 화학식 5에 나타낸 금속염을 함유하는 피막(3)이 설치되는 것은, 음극의 화학적 안정성이 향상하기 때문이다. 이에 따라 음극이 전지 등의 전기화학 디바이스에 이용되었을 경우에, 음극에 있어서 전극반응 물질이 효율적으로 흡장 및 방출되는 동시에, 음극이 다른 물질(예를 들면 전지에 있어서의 전해액)과 쉽게 반응하지 않게 되므로, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상한다.

[0078] [화학식 5]



[0079]

[0080] (R1은 (a1 + b1 + c1)개의 기(基)이며, M1은 금속 원소이다. a1, d1, e1 및 f1은 1이상의 정수이며, b1 및 c1은 0이상의 정수이다. 단, (b1 + c1) ≥ 1이다.)

[0081] 이 피막(3)은, 음극 활물질층(2)의 전체 면을 피복하도록 설치되어 있어도 되고, 그 표면의 일부를 피복하도록 설치되어 있어도 된다. 또 피막(3)의 일부는 음극 활물질층(2)의 내부로 침입해도 된다.

[0082] 화학식 5에 나타내는 금속염은, 수산기(-OH)와, 술폰산기(-SO₃⁻) 및 카르본산기(-COO⁻)중 적어도 한쪽을 가지고 있다. 수산기, 술폰산기 및 카르본산기의 수는 임의로 설정가능하다.

[0083] 화학식 5안의 R1은 (a1 + b1 + c1)개의 기이면 어느 기라도 좋지만, 그 중에서도 탄소를 구성원소로서 갖는 기인 것이 바람직하다. 이와 같은 R1로서는, 사슬 모양의 포화 탄화 수소기, 사슬 모양의 불포화 탄화 수소기, 고리모양의 포화 탄화 수소기, 고리 모양의 불포화 탄화 수소기, 또는 그것들을 할로겐화한 기를 들 수 있다. 이

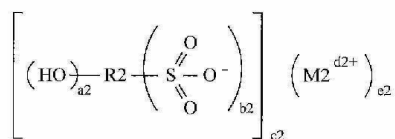
경우에는, 상기한 수산기 등이 R1안의 탄소 원자에 결합되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 상기한 「사슬 모양의 탄화수소기」는, 직쇄(直鎖) 모양이어도 되고, 분기(分岐) 모양이어도 된다. 또한 「할로젠화한 기」란, 탄화수소기 중 적어도 일부의 수소가 할로젠에 의해 치환된 기라는 의미이다. 이 할로젠의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 이 중에서도 불소 혹은 염소가 바람직하고, 불소가 보다 바람직하다.

[0084] 화학식 5안의 M1은, 금속 원소이면 어떤 원소라도 좋지만, 이 중에서도 알칼리 금속 원소 혹은 알칼리토류 금속 원소인 것이 바람직하다. 구체적으로는, M1로서는, 예를 들면 리튬, 나트륨(Na), 마그네슘 혹은 칼슘(Ca) 등을 들 수 있다. 물론, M1은, 2종류 이상의 금속 원소라도 된다.

[0085] 화학식 5에 나타낸 금속염의 구체적인 예를 들면, 아래와 같다.

[0086] 화학식 5에 나타낸 금속염은, 예를 들면 화학식 6으로 나타내는 금속염이다. 이 금속염은, 수산기와, 술폰산기를 가지고 있다.

[0087] [화학식 6]

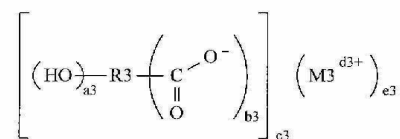


[0088]

[0089] (R2는 (a2 + b2)가의 기이며, M2는 금속 원소이다. a2, b2, c2, d2 및 e2는 1이상의 정수이다.)

[0090] 또는 화학식 5에 나타낸 금속염은, 화학식 7로 나타내는 금속염이다. 이 금속염은 수산기와, 카르본산기를 가지고 있다.

[0091] [화학식 7]

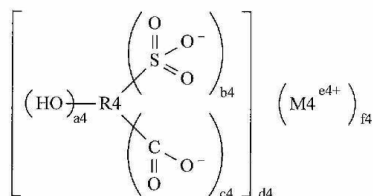


[0092]

[0093] (R3은 (a3 + b3)가의 기이며, M3은 금속 원소이다. a3, b3, c3, d3 및 e3은 1이상의 정수이다.)

[0094] 또는 화학식 5에 나타낸 금속염은, 화학식 8로 나타내는 금속염이다. 이 금속염은 수산기와, 카르본산기를 가지고 있다.

[0095] [화학식 8]



[0096]

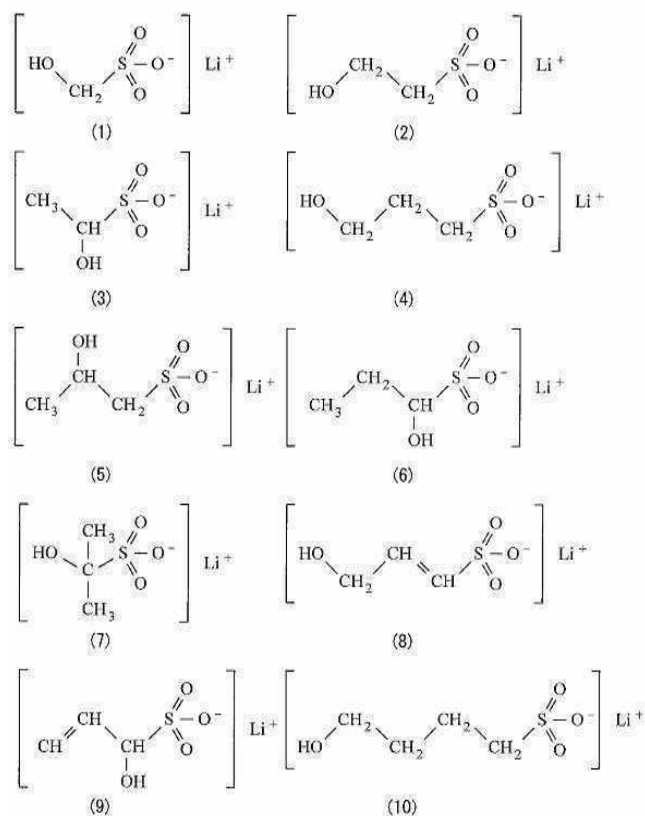
[0097] (R4는 (a4 + b4 + c4)가의 기이며, M4는 금속 원소이다. a4, b4, c4, d4, e4 및 f4는 1이상의 정수이다.)

[0098] 화학식 6에 나타낸 금속염으로서, 예를 들어 화학식 9~화학식 13에 나타내는 금속염을 들 수 있다. 화학식 7에 나타낸 금속염으로서, 예를 들어 화학식 14~화학식 17에 나타내는 금속염을 들 수 있다. 화학식 8에 나타낸 금속염으로서, 화학식 18에 나타내는 금속염을 들 수 있다. 이들은 단독이어도 되고, 복수종이 혼합되어도 된다. 또 화학식 9~화학식 18에 나타낸 금속염에서는, 적어도 일부의 수소가 할로젠에 의해 치환되고 있어도 된다. 이 중에서도 화학식 5에 나타내는 금속염으로서, 화학식 9(4), (8), 화학식 13(3), 화학식 14(5), (8) 또는 화학식 15(1)에 나타낸 금속염이 바람직하고, 화학식 9(4), (8), 화학식 14(5), (8) 또는 화학식 15(1)에

나타내는 금속염이 보다 바람직하다. 용이하게 입수가능함과 동시에 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

[0099]

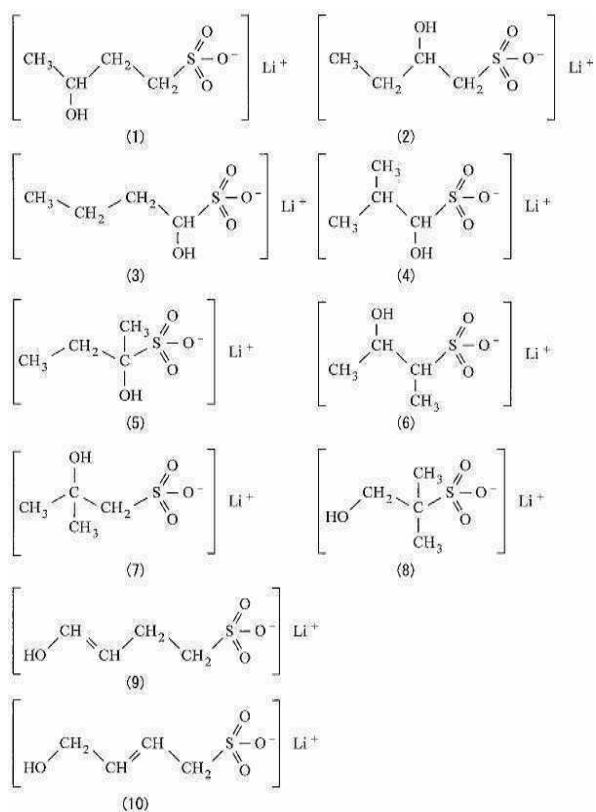
[화학식 9]



[0100]

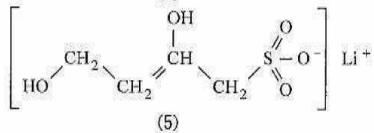
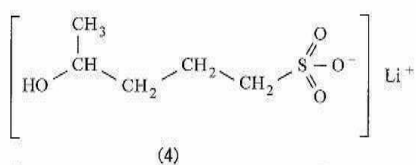
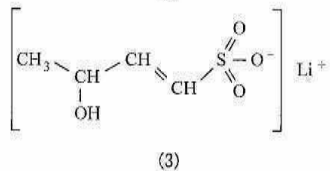
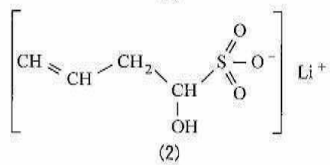
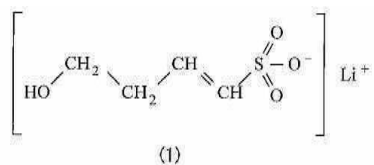
[0101]

[화학식 10]



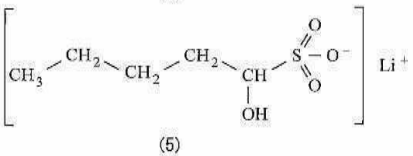
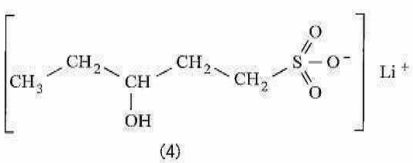
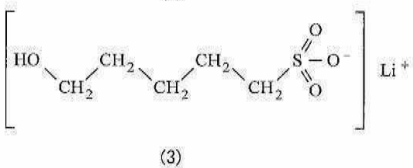
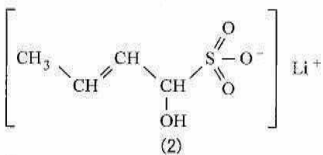
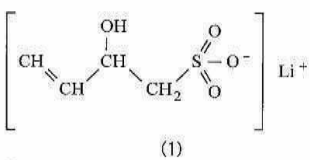
[0102]

[0103] [화학식 11]



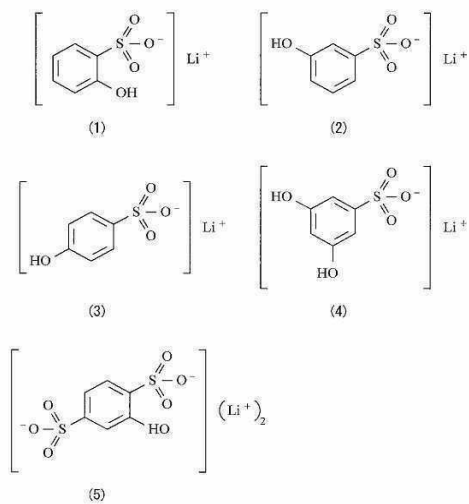
[0104]

[0105] [화학식 12]



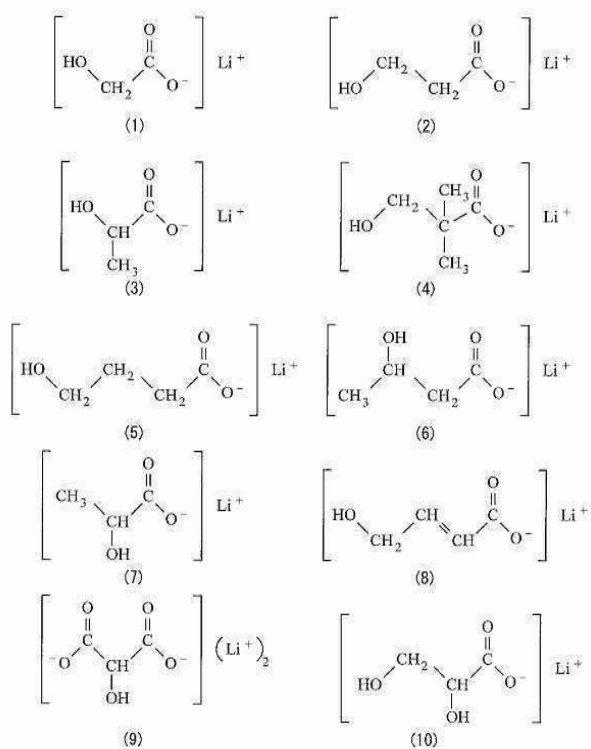
[0106]

[0107] [화학식 13]



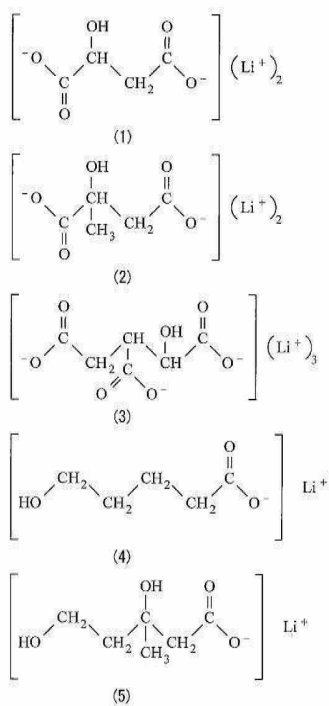
[0108]

[0109] [화학식 14]



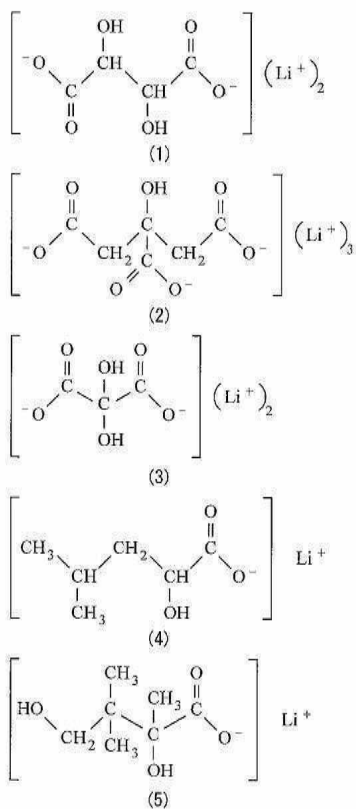
[0110]

[0111] [화학식 15]



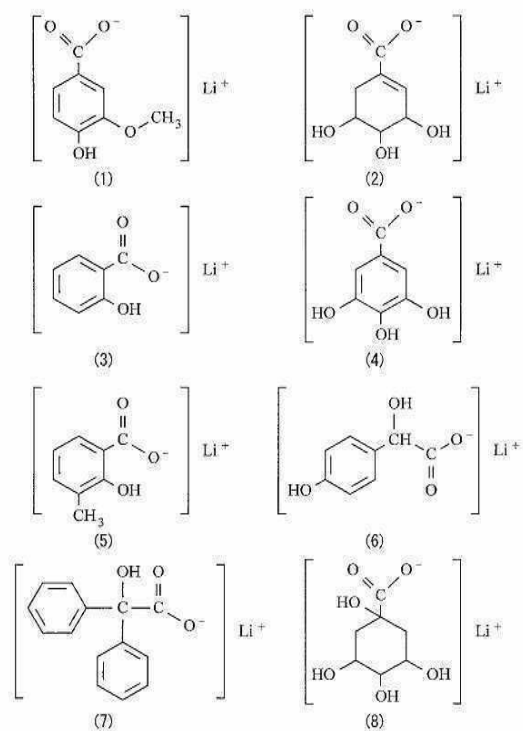
[0112]

[0113] [화학식 16]



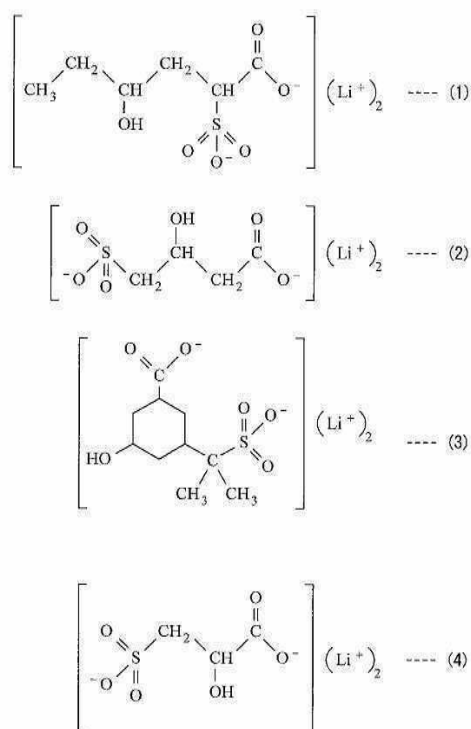
[0114]

[0115] [화학식 17]



[0116]

[0117] [화학식 18]



[0118]

[0119] 특히, 피막(3)은, 화학식 5에 나타낸 금속염과 함께, 알칼리 금속염 또는 알칼리토류 금속염(화학식 5에 나타낸 금속염에 해당하는 것을 제외함)을 함유하는 것이 바람직하다. 피막 저항이 억제되므로, 사이클 특성이 보다 향상하기 때문이다.

[0120] 이와 같은 알칼리 금속염 또는 알칼리토류 금속염으로서는, 예를 들어 알칼리 금속 원소 또는 알칼리토류 금속

원소의 탄산염, 할로겐화물염, 붕산염, 인산염 또는 술포산염 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 탄산 리튬(Li_2CO_3), 불화 리튬(LiF), 4붕산염 리튬($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), 메타붕산 리튬(LiBO_2), 피로인산 리튬($\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$), 트리폴 리인산 리튬($\text{Li}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), 오르토 규산 리튬(Li_4SiO_4), 메타 규산 리튬(Li_2SiO_3), 에탄 디 술포산 디리튬, 프로판 디 술포산 디리튬, 술포 아세트산 디리튬, 술포 프로피온산 디리튬, 술포 부탄 산 디리튬, 술포 벤조산 디리튬, 호박산 디리튬, 술포 호박산 트리리튬, 스케어 산 디리튬, 에탄 디 술포산 마그네슘, 프로판 디 술포산 마그네슘, 술포 아세트산 마그네슘, 술포 프로피온산 마그네슘, 술포 부탄산 마그네슘, 술포 벤조산 마그네슘, 호박산 마그네슘, 디술포 호박산 트리마그네슘, 에탄 디 술포산 칼슘, 프로판 디 술포산 칼슘, 술포 아세트산 칼슘, 술포 프로피온산 칼슘, 술포 부탄산 칼슘, 술포 벤조산 칼슘, 호박산 칼슘, 혹은 디술포 호박산 트리칼슘 등이다. 이들은 단독이어도 되고, 복수종이 혼합되어도 된다.

[0121] 피막(3)을 형성하는 방법으로서, 예를 들면 도포법, 침지법 혹은 딥 코팅법 등의 액상법이나, 증착법, 스퍼터링법 혹은 CVD(Chemical Vapor Deposition : 화학기상성장)법 등의 기상법을 들 수 있다. 이들의 방법을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상의 방법을 사용해도 된다. 이중에서도, 액상법으로서, 화학식 5에 나타낸 금속염을 함유하는 용액을 사용하여 피막(3)을 형성하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들면, 침지법에서는, 화학식 5에 나타낸 금속염을 함유하는 용액 안에, 음극 활물질층(2)이 형성된 음극 집전체(1)를 침지하거나, 혹은 도포법에서는, 상기한 용액을 음극 활물질층(2)에 도포한다. 화학적 안정성이 높은 양호한 피막(3)이 용이하게 형성되기 때문이다. 화학식 5에 나타낸 금속염을 용해시키는 용매로서는, 예를 들면 물 등의 극성이 높은 용매를 들 수 있다.

[0122] 이 음극은, 예를 들면, 이하의 순서에 의해 제조된다.

[0123] 우선, 음극 집전체(1)의 양면에, 음극 활물질층(2)을 형성한다. 이 음극 활물질층(2)을 형성할 경우에는, 증착법 등의 기상법에 의해 음극 집전체(1)의 표면에 음극재료를 퇴적시켜, 복수의 음극 활물질 입자를 형성한다. 계속해서, 필요에 따라, 액상 석출법 등의 액상법에 의해 산화물 함유막을 형성하거나, 혹은 전해 도금법 등의 액상법에 의해 금속재료를 형성한다. 최후에, 음극 활물질층(2)의 표면에 피막(3)을 형성한다. 이 피막(3)을 형성할 경우에는, 화학식 5에 나타낸 금속염을 함유하는 용액으로서, 예를 들면 1중량% 이상 5중량% 이하의 농도의 수용액을 준비하고, 음극 활물질층(2)이 형성된 음극 집전체(1)를 용액 안에 몇초간 침지한 후 끌어올려, 실온에서 건조한다. 또는, 상기한 용액을 준비하고, 그것을 음극 활물질층(2)의 표면에 도포하여 건조시킨다. 이에 따라 음극이 완성된다.

[0124] 이 음극 및 그 제조 방법에 의하면, 화학식 5에 나타낸 금속염을 함유하는 피막(3)을 음극 활물질층(2)에 형성하고 있기 때문에, 그 피막(3)을 형성하지 않은 경우와 비교하여, 음극의 화학적 안정성이 향상한다. 따라서, 음극이 전지 등의 전기화학 디바이스에 이용된 경우에, 음극에 있어서 전극반응 물질이 효율적으로 흡장 및 방출되는 동시에, 음극이 전해액 등의 다른 물질과 잘 반응하지 않기 때문에, 사이클 특성 및 팽창 특성의 향상에 기여할 수 있다. 이 경우에는, 화학식 5에 나타낸 금속염을 함유하는 용액을 사용하여 피막(3)을 형성하고 있고, 구체적으로는 침지 처리나 도포 처리 등의 간단한 처리를 사용하고 있기 때문에, 감압 환경 등의 특수한 환경조건을 필요로 하는 방법을 사용할 경우와 비교하여, 양호한 피막(3)을 간단하게 형성할 수 있다.

[0125] 특히, 피막(3)이 알칼리 금속염 혹은 알칼리토류 금속염(화학식 5에 나타낸 금속염에 해당하는 것을 제외한다)을 포함하도록 하면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

[0126] 또한 음극 활물질층(2)이 복수의 음극 활물질 입자를 가질 경우에, 산화물 함유막이나 전극반응 물질과 합금화하지 않은 금속재료를 모두 가지고 있으면, 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0127] 다음에 상기한 음극의 사용예에 대하여 설명한다. 여기에서, 전기화학 디바이스의 일례로서 전지를 예로 들면, 음극은 아래와 같이 이용된다.

[0128] (제1 전지)

[0129] 도 6 및 도 7은 제1 전지의 단면구성을 나타내고 있고, 도 7에서는 도 6에 나타낸 나선으로 감긴 전극체(20)의 일부를 확대하여 나타내고 있다. 여기에서 설명하는 전지는, 예를 들면 음극(22)의 용량이 전극반응 물질인 리튬의 흡장 및 방출에 근거하여 나타나는 리튬 이온 2차 전지이다.

[0130] 이 2차 전지는, 주로, 거의 가운데가 빈 원기둥 모양의 전지캔(11)의 내부에, 세퍼레이터(23)를 통해 양극(21)과 음극(22)이 감긴 나선으로 감긴 전극체(20)와, 한 쌍의 절연판(12,13)이 수납된 것이다. 이 전지캔(11)을 포함하는 전지구조는, 원통형으로 부르고 있다.

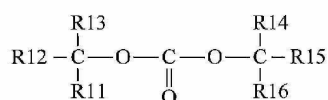
- [0131] 전지캔(11)은, 예를 들면 철, 알루미늄 혹은 그것들의 합금 등의 금속재료로 구성되어 있고, 그 일단부는 닫혀 있음과 동시에 타단부는 열려 있다. 한 쌍의 절연판(12,13)은, 나선으로 감긴 전극체(20)를 사이에 두고, 그 나선으로 감긴 둘레면에 대하여 수직으로 연장하도록 배치되어 있다.
- [0132] 전지캔(11)의 개방 단부에는, 전지 덮개(14)와, 그 내측에 설치된 안전밸브기구(15) 및 열감 저항소자(Positive Temperature Coefficient: PTC소자)(16)가 개스킷(17)을 통해 코킹되어 부착되어 있다. 이에 따라 전지캔(11)의 내부는 밀폐되어 있다. 전지 덮개(14)는, 예를 들면 전지캔(11)과 같은 재료로 구성되어 있다. 안전밸브기구(15)는, 열감 저항소자(16)를 통해 전지 덮개(14)와 전기적으로 접속되어 있다. 이 안전밸브기구(15)에서는, 내부단락 혹은 외부로부터의 가열 등에 기인하여 내압이 일정이상 되었을 경우에, 디스크판(15A)이 반전하여 전지 덮개(14)와 나선으로 감긴 전극체(20) 사이의 전기적 접속이 절단되도록 되어 있다. 열감 저항소자(16)는, 온도의 상승에 따른 저항의 증대에 의해 전류를 제한하여, 대전류에 기인하는 이상한 발열을 방지하는 것이다. 개스킷(17)은, 예를 들면 절연재료로 구성되어 있고, 그 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.
- [0133] 나선으로 감긴 전극체(20)의 중심에는, 센터 핀(24)이 삽입되어 있어도 된다. 이 나선으로 감긴 전극체(20)에서는, 알루미늄 등의 금속재료로 구성된 양극 리드(25)가 양극(21)에 접속되어 있음과 동시에, 니켈 등의 금속재료로 구성된 음극 리드(26)가 음극(22)에 접속되어 있다. 양극 리드(25)는, 안전밸브기구(15)에 용접되어 전지 덮개(14)와 전기적으로 접속되어 있고, 음극 리드(26)는, 전지캔(11)에 용접되어서 전기적으로 접속되어 있다.
- [0134] 양극(21)은, 예를 들면 한 쌍의 면을 갖는 양극 집전체(21A)의 양면에 양극 활물질층(21B)이 설치된 것이다. 이 양극 집전체(21A)는, 예를 들면 알루미늄, 니켈, 혹은 스테인레스 등의 금속재료로 구성되어 있다. 또한, 양극 활물질층(21B)은, 양극 활물질을 포함하고 있고, 필요에 따라 결합제나 도전제 등의 다른 재료를 포함하고 있어도 된다.
- [0135] 양극 활물질은, 전극반응 물질인 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 양극재료의 어느 1종 혹은 2종 이상을 포함하고 있다. 이 양극재료로서는, 예를 들면 리튬 함유 화합물이 바람직하다. 높은 에너지밀도가 얻어지기 때문이다. 이 리튬 함유 화합물로서는, 예를 들면 리튬과 천이 금속 원소를 포함하는 복합 산화물 혹은 리튬과 천이 금속 원소를 포함하는 인산 화합물을 들 수 있고, 특히, 천이 금속 원소로서 코발트, 니켈, 망간 및 철로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다. 보다 높은 전압이 얻어지기 때문이다. 그 화학식은, 예를 들면 $\text{Li}_x\text{M}_1\text{O}_2$ 혹은 $\text{Li}_y\text{M}_2\text{PO}_4$ 로 나타낸다. 식 중, M1 및 M2는, 1종류 이상의 천이 금속 원소를 나타낸다. x 및 y의 값은, 전지의 충방전 상태에 따라 다르고, 통상, $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.05 \leq y \leq 1.10$ 이다.
- [0136] 리튬과 천이 금속 원소를 포함하는 복합 산화물로서는, 예를 들면 리튬 코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬 니켈 복합 산화물(Li_xNiO_2), 리튬 니켈 코발트 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-z)}\text{Co}_z\text{O}_2 (z < 1)$), 리튬 니켈 코발트 망간 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-v-w)}\text{Co}_v\text{Mn}_w\text{O}_2 (v+w < 1)$), 혹은 스피넬형 구조를 가지는 리튬 망간 복합 산화물(LiMn_2O_4) 등을 들 수 있다. 이중에서도, 코발트를 포함하는 복합 산화물이 바람직하다. 높은 용량이 얻어지는 동시에 뛰어난 사이클 특성도 얻을 수 있기 때문이다. 또한 리튬과 천이 금속 원소를 포함하는 인산화합물로서는, 예를 들면 리튬 철 인산화합물(LiFePO_4) 혹은 리튬 철 망간 인산화합물($\text{LiFe}_{(1-u)}\text{Mn}_u\text{PO}_4 (u < 1)$) 등을 들 수 있다.
- [0137] 이밖에, 양극재료로서는, 예를 들면 산화티타늄, 산화바나듐 혹은 2산화 망간 등의 산화물이나, 이황화 티타늄 혹은 황화몰리브덴 등의 이황화물이나, 셀렌화 니오브 등의 카르코겐화물이나, 유황, 폴리아닐린 또는 폴리티오펜 등의 도전성 고분자도 들 수 있다.
- [0138] 음극(22)은, 상기한 음극과 동일한 구성을 가지고 있고, 예를 들면 한 쌍의 면을 갖는 음극 집전체(22A)의 양면에 음극 활물질층(22B) 및 피막(22C)이 설치된 것이다. 음극 집전체(22A), 음극 활물질층(22B) 및 피막(22C)의 구성은, 각각 상기한 음극에 있어서의 음극 집전체(1), 음극 활물질층(2) 및 피막(3)의 구성과 동일하다. 이 음극(22)에서는, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 음극재료의 충전 용량이 양극(21)의 충전 용량보다도 커지고 있는 것이 바람직하다.
- [0139] 세퍼레이터(23)는, 양극(21)과 음극(22)을 격리하여, 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 이루어지는 다공질막 등으로 구성되어 있고, 이들의 2종 이상의 다공질막이 적층된 것이어도 된다.
- [0140] 이 세퍼레이터(23)에는, 액상의 전해질인 전해액이 함침되어 있다. 이 전해액은, 용매와, 거기에 용해된 전해질

염을 포함하고 있다.

[0141] 용매는, 예를 들면 유기용제 등의 비 수용매의 어느 1종 혹은 2종 이상을 함유하고 있다. 이 비 수용매로서는, 예를 들면 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 탄산 부틸렌, 탄산 디메틸, 탄산 디에틸, 탄산 에틸 메틸 혹은 탄산 메틸 프로필렌 등의 탄산 에스테르계 용매 등을 들 수 있다. 뛰어난 용량특성, 사이클 특성 및 보존 특성이 얻어지기 때문이다. 이 중에서도, 탄산 에틸렌 혹은 탄산 프로필렌 등의 고점도 용매와, 탄산 디메틸, 탄산 에틸 메틸 혹은 탄산 디에틸 등의 저점도 용매를 혼합한 것이 바람직하다. 전해질염의 해리성 및 이온의 이동도가 향상하므로, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

[0142] 이 용매는, 화학식 19로 나타내는 할로젠을 구성 원소로서 가지는 사슬 모양 탄산 에스테르 및 화학식 20으로 나타내는 할로젠을 구성 원소로서 가지는 고리 모양 탄산 에스테르 중 적어도 1종을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 음극(22)의 표면에 안정된 보호막(피막)이 형성되어 전해액의 분해반응이 억제되므로, 사이클 특성이 향상하기 때문이다.

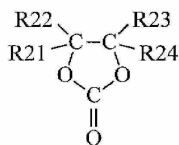
[0143] [화학식 19]



[0144]

[0145] (R11~R16은 수산기, 할로젠기, 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이고, 그것들 중 적어도 하나는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다.)

[0146] [화학식 20]



[0147]

[0148] (R21~R24는 수산기, 할로젠기, 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이고, 그것들 중 적어도 하나는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다.)

[0149] 또한 화학식 19안의 R11~R16은, 서로 동일해도 되고, 달라도 된다. 이 것은 화학식 20안의 R21~R24에 대해서도 동일하다. 또한 R11~R14 및 R21~R24에 대하여 설명한 「할로젠화 알킬기」는 알킬기 중 적어도 일부의 수소가 할로젠에 의해 치환된 기이다. 이 할로젠의 종류는, 특별히 한정되지 않지만, 예를들어 불소, 염소 및 취소(臭素)로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 들 수 있고, 이 중에서도 부소가 바람직하다. 높은 효과가 얻어지기 때문이다. 물론 다른 할로젠이어도 된다.

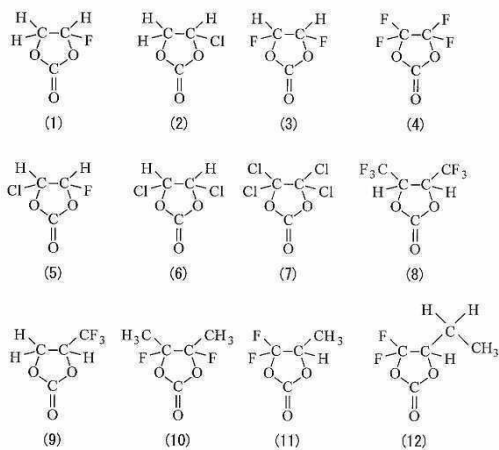
[0150] 할로젠의 수는 하나보다도 2개가 바람직하고, 또한 3개 이상이어도 된다. 보호막을 형성하는 능력이 높아지고, 보다 강고하고 안정된 보호막이 형성되므로, 전해액의 분해 반응이 보다 억제되기 때문이다.

[0151] 화학식 19에 나타난 할로젠을 갖는 사슬 모양 탄산 에스테르로서는, 예를 들어, 탄산 플루오로메틸 메틸, 탄산 비스(플루오로메틸) 또는 탄산 디플루오로메틸 메틸 등을 들 수 있다. 이들은 단독이어도 되고, 복수종이 혼합되어도 된다.

[0152] 화학식 20에 나타난 할로젠을 갖는 고리 모양 탄산 에스테르로서는, 예를 들면 화학식 21 및 화학식 22로 나타내는 일련의 화합물을 들 수 있다. 즉 화학식 21에 나타난 (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 테트라플루오로-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-트리플루오로 메틸-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. 또 화학식 22에 나타난 (1)의 4-트리플루오로메틸-5-플루오로-1, 3-디옥소란-2-온, (2)의 4-트리플루오로메틸-5-메틸-1,

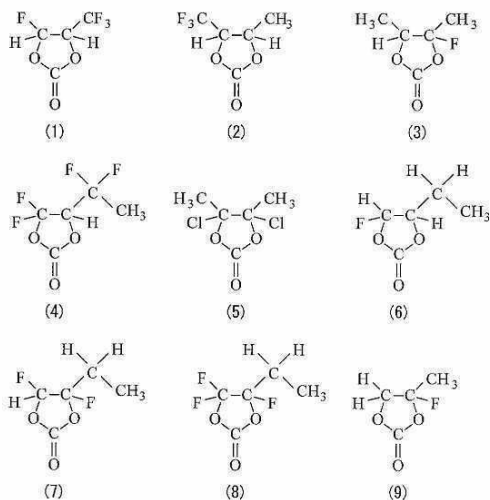
3-디옥소란-2-온, (3)의 4-플루오로-4, 5-디메틸-1, 3-디옥소란-2-온, (4)의 4,4-디플루오로-5-(1, 1-디플루오로에틸)-1, 3-디옥소란-2-온, (5)의 4,5-디클로로-4, 5-디메틸-1, 3-디옥소란-2-온, (6)의 4-에틸-5-플루오로-1, 3-디옥소란-2-온, (7)의 4-에틸-4, 5-디플루오로-1, 3-디옥소란-2-온, (8)의 4-에틸-4, 5, 5-트리플루오로-1, 3-디옥소란-2-온, (9)의 플루오로-4-메틸-1, 3-디옥소란-2-온 등이다. 이들은 단독이어도 되고, 복수종이 혼합되어도 된다.

[0153] [화학식 21]



[0154]

[0155] [화학식 22]



[0156]

[0157] 이 중에서도 4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-온 또는 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-온으로서는, 시스 이성체보다도 트랜스 이성체가 바람직하다. 용이하게 입수가 가능함과 동시에 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

[0158] 또 용매는, 불포화 결합을 갖는 고리모양 탄산 에스테르를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 사이클 특성이 향상되기 때문이다. 이 불포화 결합을 갖는 고리모양 탄산 에스테르로서는, 예를 들어, 탄산 비닐렌 또는 탄산 비닐 에틸렌 등을 들 수 있다. 이들은 단독이어도 되고, 복수종이 혼합되어도 된다.

[0159] 또한 용매는, 설통(고리모양 술폰산 에스테르)을 함유하는 것이 바람직하다. 사이클 특성이 향상되는 동시에, 2차 전지의 팽창이 억제되기 때문이다. 이 설통으로서는, 예를 들어 프로판 설통 또는 프로펜 설통 등을 들 수 있다. 이들은 단독이어도 되고, 복수종이 혼합되어도 된다.

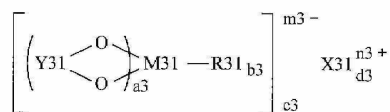
[0160] 덧붙여, 용매는 산무수물을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 사이클 특성이 향상되기 때문이다. 이 산무수물로서는, 예를 들어 호박산무수물, 글루타르산 무수물, 마레인산 무수물, 설포벤조산 무수물, 설포 프로피온산 무수물, 설포낙산 무수물, 에탄 디술폰산 무수물, 프로판 디술폰산 무수물, 또는 벤젠 디술폰산 무수물 등을 들

수 있다. 이들은 단독이어도 되고, 복수종이 혼합되어도 된다. 이중에서도 설포벤조산 무수물 또는 설포프로피온산 무수물이 바람직하다. 충분한 효과가 얻어지기 때문이다. 용액 안에 있어서의 산무수물의 함유량은, 예를 들어 0.5중량% 이상 3중량%이하이다.

[0161] 전해질염은, 예를 들면 리튬염 등의 경금속염의 어느 1종 혹은 2종 이상을 포함하고 있다. 이 리튬염으로서, 예를 들면 6불화 인산 리튬, 4불화 붕산 리튬, 과염소산 리튬 혹은 6불화 비소산 리튬 등을 들 수 있다. 뛰어난 용량특성, 사이클 특성 및 보존 특성이 얻어지기 때문이다. 이 중에서도, 6불화 인산 리튬이 바람직하다. 내부 저항이 저하하므로, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

[0162] 이 전해질염은, 화학식 23~화학식 25로 나타내는 화합물로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 상기한 6불화 인산 리튬 등과 함께 이용되었을 경우에, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다. 또한, 화학식 23안의 R31 및 R33은, 서로 동일해도 되고, 달라도 된다. 이것은, 화학식 24안의 R41~R43및 화학식 25안의 R51 및 R52에 대해서도 동일하다.

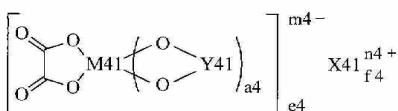
[0163] [화학식 23]



[0164]

[0165] (X31은 단주기형 주기표에 있어서의 1A족 원소 또는 2A족 원소, 또는 알루미늄이다. M31은 천이 금속, 또는 단 주기형 주기표에 있어서의 3B족 원소, 4B족 원소 또는 5B족 원소이다. R31은 할로젠기이다. Y31은 -OC-R32-CO-, -OC-CR332- 또는 -OC-CO-이다. 단, R32는 알킬렌기, 할로젠화 알킬렌기, 아릴렌기 또는 할로젠화 아릴렌기이다. R33은 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기 또는 할로젠화 아릴기이다. 또한 a3은, 1~4의 정수이고, b3은 0,2 또는 4의 정수이고, c3, d3, m3 및 n3은 1~3의 정수이다.)

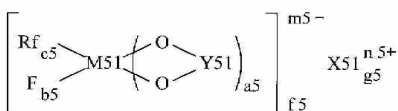
[0166] [화학식 24]



[0167]

[0168] (X41은 단주기형 주기표에 있어서의 1A족 원소 또는 2A족 원소이다. M41은 천이 금속 또는 단주기형 주기표에 있어서의 3B족 원소, 4B족 원소 또는 5B족 원소이다. Y41은 -OC-(CR412)_{b4}-CO-, -R432C-(CR422)_{c4}-CO-, -R432C-(CR422)_{c4}-CR432-, -R432C-(CR422)_{c4}-SO2-, -O2S-(CR422)_{d4}-SO2-또는 -OC-(CR422)_{d4}-SO2-이다. 단 R41 및 R43은 수산기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이고, 각각 중 적어도 하나는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. R42는 수산기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. 또한 a4, e4 및 n4는 1 또는 2의 정수이고, b4 및 d4는 1~4의 정수이고, c4는 0~4의 정수이고, f4 및 m4는 1~3의 정수이다.)

[0169] [화학식 25]



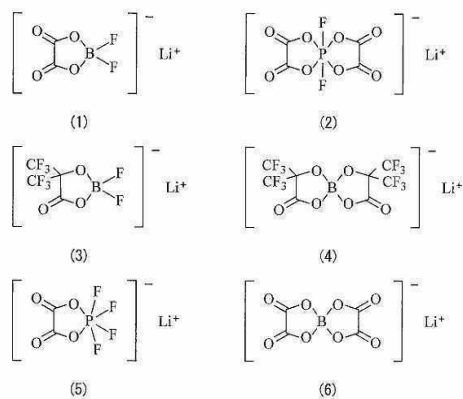
[0170]

[0171] (X51은 단주기형 주기표에 있어서의 1A족 원소 또는 2A족 원소이다. M51은 천이금속 또는 단주기형 주기표에 있어서의 3B족 원소, 4B족 원소 또는 5B족 원소이다. Rf는 불소화 알킬기 또는 불소화 아릴기이며, 어느 탄소도 1~10이다. Y51은 -OC-(CR512)_{d5}-CO-, -R522C-(CR512)_{d5}-CO-, -R522C-(CR512)_{d5}-CR522-, -R522C-(CR512)_{d5}-SO2-, -O2S-(CR512)_{e5}-SO2-또는-OC-(CR512)_{e5}-SO2-이다. 단, R51은 수산기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. R52는 수산기, 알킬기, 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. 그 중 적어도 하나는 할로젠기 또는 할로젠화 알킬기이다. 또한 a5, f5 및 n5는 1 또는 2의 정수이고, b5, c5, 및 e5는 1~4의 정수이다. d5는 0~4의 정수이고,

g5 및 m5는 1~3의 정수이다.)

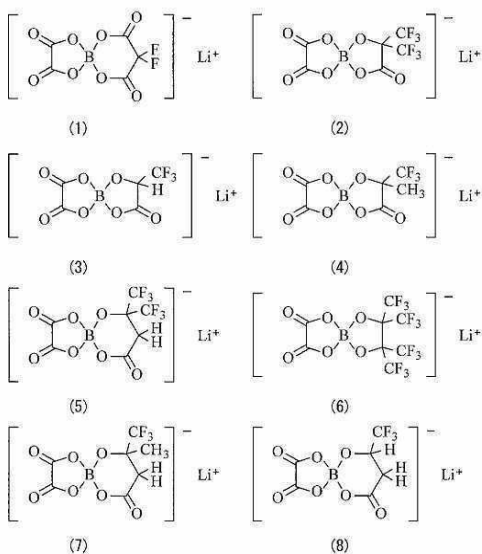
[0172] 화학식 23에 나타낸 화합물로서는, 예를 들어 화학식 26으로 나타내는 화합물을 들 수 있다. 화학식 24에 나타낸 화합물로서는, 예를 들어 화학식 27로 나타내는 화합물 등을 들 수 있다. 화학식 25에 나타낸 화합물로서는, 예를 들어 화학식 28로 나타내는 화합물 등을 들 수 있다. 또한 화학식 23~화학식 25에 나타내는 구조를 갖는 화합물이면, 화학식 26~화학식 28에 나타낸 화합물에 한정되지 않는 것은 물론이다.

[0173] [화학식 26]



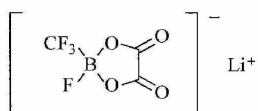
[0174]

[0175] [화학식 27]



[0176]

[0177] [화학식 28]



[0178]

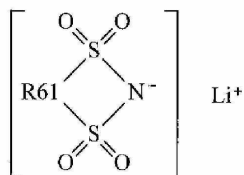
[0179] 또 전해질염은 화학식 29~화학식 31에 나타내는 화합물로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 함유하고 있어도 된다. 상기한 6불화 인산 리튬 등과 함께 사용되었을 경우에, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다. 또한 화학식 29안의 m 및 n은, 서로 동일해도 되고, 달라도 된다. 이것은 화학식 31안의 p, q 및 r에 대해서도 동일하다.

[0180] [화학식 29]

[0181] $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$

[0182] (m 및 n은 1이상의 정수이다.)

[0183] [화학식 30]



[0184]

[0185] (R61은 탄소수가 2 이상 4이하의 직쇄 모양 또는 분기 모양의 퍼플루오로 알킬렌기이다.)

[0186] [화학식 31]

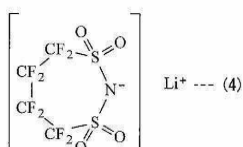
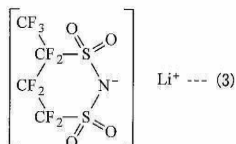
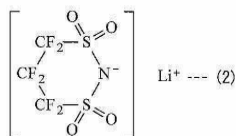
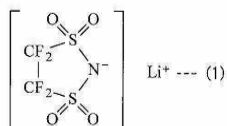
[0187] $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$

[0188] (p, q 및 r은 1이상의 정수이다.)

[0189] 화학식 29에 나타난 사슬 모양의 화합물로서는 예를 들어, 비스(트리플루오로메탄술포닐) 이미드리튬($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), 비스(펜타플루오로에탄술포닐) 이미드리튬($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$), (트리플루오로메탄술포닐) (펜타플루오로에탄술포닐) 이미드리튬($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$), (트리플루오로메탄술포닐) (헵타플루오로 프로판술포닐) 이미드리튬($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$), 또는 (트리플루오로메탄술포닐) (노나플루오로 부탄술포닐) 이미드리튬($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$) 등을 들 수 있다. 이들은 단독이어도 되고, 복수종이 혼합되어도 된다.

[0190] 화학식 30에 나타난 고리 모양의 화합물로서는, 예를 들어 화학식 32로 나타내는 일련의 화합물을 들 수 있다. 즉 화학식 32에 나타난 (1)의 1,2-퍼플루오로에탄디술포닐 이미드리튬, (2)의 1,3-퍼플루오로프로판술포닐 이미드리튬, (3)의 1, 3-퍼플루오로부탄디술포닐 이미드리튬, (4)의 1,4-퍼플루오로부탄디술포닐 이미드리튬 등이다. 이들은 단독이어도 되고, 복수종이 혼합되어도 된다. 이중에서도, 1,2-퍼플루오로에탄디술포닐 이미드리튬이 바람직하다. 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

[0191] [화학식 32]



[0192]

[0193] 화학식 31에 나타난 사슬 모양의 화합물로서는, 예를 들어 리튬트리스(트리플루오로메탄술포닐) 메티드(methide)($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$) 등을 들 수 있다.

- [0194] 전해질염의 함유량은, 용매에 대하여 0.3mol/kg이상 3.0mol/kg이하인 것이 바람직하다. 이 범위 외에서는 이온 전도성이 극히 저하될 가능성이 있기 때문이다.
- [0195] 이 2차 전지는 예를 들어 이하의 순서에 의해 제조된다.
- [0196] 우선 양극(21)을 작제한다. 처음에, 양극 활물질과, 결합제와, 도전제를 혼합하여 양극 합제로 한 후, 유기 용제에 분산시켜 페이스트 모양의 양극 합제 슬러리로 한다. 계속해서, 닥터 블레이드 또는 바코터에 의해 양극 집전체(21A)의 양면에 양극 합제 슬러리를 균일하게 도포하여 건조시킨다. 마지막에 필요에 따라 가열하면서 롤 프레스기 등에 의해 도막을 압축 성형하여 양극 활물질층(21B)을 형성한다. 이 경우에는, 압축 성형을 여러 번에 걸쳐 반복해도 된다.
- [0197] 또한 상기한 음극의 제작 순서와 같은 순서에 의해, 음극 집전체(22A)의 양면에 음극 활물질층(22B) 및 피막(22C)을 형성하여 음극(22)을 제작한다.
- [0198] 다음에 양극(21) 및 음극(22)을 사용하여 나선으로 감긴 전극체(20)를 제작한다. 최초에, 양극 집전체(21A)에 양극 리드(25)를 용접 등으로 부착하는 동시에, 음극 집전체(22A)에 음극 리드(26)를 용접 등으로 부착한다. 이후, 세퍼레이터(23)를 통해 양극(21)과 음극(22)을 적층 시킨 후, 길이 방향으로 나선으로 감는다.
- [0199] 2차 전지의 조립은, 아래와 같이 하여 행한다. 최초에, 양극 리드(25)의 선단부를 안전밸브기구(15)에 용접하는 동시에, 음극 리드(26)의 선단부를 전지캔(11)에 용접한다. 계속해서, 나선으로 감긴 전극체(20)를 한 쌍의 절연관(12,13)으로 끼우면서 전지캔(11)의 내부에 수납한다. 계속해서, 전지캔(11)의 내부에 전해액을 주입하여 세퍼레이터(23)에 함침시킨다. 최후에, 전지캔(11)의 개구 단부에 전지 덮개(14), 안전밸브기구(15) 및 열감 저항소자(16)를 개스킷(17)을 통해 코킹하는 것으로 고정한다. 이에 따라 도 6 및 도 7에 나타낸 2차 전지가 완성된다.
- [0200] 이 2차 전지에서는, 충전을 행하면, 예를 들면 양극(21)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 세퍼레이터(23)에 함침된 전해액을 통해 음극(22)에 흡장 된다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들면 음극(22)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 세퍼레이터(23)에 함침된 전해액을 통해 양극(21)에 흡장 된다.
- [0201] 이 원통형의 2차 전지에 의하면, 음극(22)이 상기한 음극과 동일한 구성을 가지고 있기 때문에, 음극(22)에 있어서 리튬 이온이 흡장 및 방출되기 쉬워지는 동시에 전해액의 분해가 억제된다. 따라서, 사이클 특성 및 팽창 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0202] 이 경우에는, 음극(22)이 고용량화에 유리한 규소 등(리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능함과 동시에 금속 원소 및 반금속 원소 중 적어도 1종을 갖는 재료)을 포함하는 경우에 사이클 특성이 향상되므로, 탄소재료 등의 다른 음극재료를 포함할 경우보다도 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0203] 이 2차 전지에 관한 다른 효과는, 상기한 음극과 동일하다.
- [0204] (제2 전지)
- [0205] 도 8은 제2 전지의 분해 사시 구성을 나타내고 있고, 도 9는 도 8에 나타낸 나선으로 감긴 전극체(30)의 IX-IX 선에 따른 단면을 확대하여 나타내고 있다. 이 전지는, 예를 들면 상기한 제1 전지와 마찬가지로 리튬 이온 2차 전지이며, 주로, 필름 모양의 외장 부재(40)의 내부에, 양극 리드(31) 및 음극 리드(32)가 부착된 나선으로 감긴 전극체(30)가 수납된 것이다. 이 외장 부재(40)를 포함하는 전지구조는, 라미네이트 필름형이라고 부르고 있다.
- [0206] 양극 리드(31) 및 음극 리드(32)는, 예를 들면 모두 외장 부재(40)의 내부로부터 외부로 향해 동일 방향으로 도출되고 있다. 양극 리드(31)는, 예를 들면 알루미늄 등의 금속재료로 구성되어 있고, 음극 리드(32)는, 예를 들면 구리, 니켈 혹은 스테인레스 등의 금속재료로 구성되어 있다. 이들의 금속재료는, 예를 들면 박판 모양 또는 그물 모양으로 되어 있다.
- [0207] 외장 부재(40)는, 예를 들면 나이론 필름, 알루미늄 박 및 폴리에틸렌 필름이, 이 순서대로 붙여진 알루미늄 라미네이트 필름으로 구성되어 있다. 이 외장 부재(40)는, 예를 들면 폴리에틸렌 필름이 나선으로 감긴 전극체(30)와 대향하도록, 2장의 사각형의 알루미늄 라미네이트 필름의 가장자리부끼리가 융착 혹은 접착제에 의해 서로 접착된 구조를 가지고 있다.
- [0208] 외장 부재(40)와 양극 리드(31) 및 음극 리드(32) 사이에는, 외기의 침입을 방지하기 위해 밀착 필름(41)이 삽입되어 있다. 이 밀착 필름(41)은, 양극 리드(31) 및 음극 리드(32)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.

[0209] 또한, 외장 부재(40)는, 상기한 알루미늄 라미네이트필름 대신에, 다른 적층구조를 가지는 라미네이트 필름으로 구성되어 있어도 되고, 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 혹은 금속 필름으로 구성되어 있어도 된다.

[0210] 나선으로 감긴 전극체(30)는, 세퍼레이터(35) 및 전해질(36)을 통해 양극(33)과 음극(34)이 적층 된 후 감긴 것으로, 그 가장 바깥 둘레부는 보호 테이프(37)에 의해 보호되어 있다.

[0211] 도 10은, 도 9에 나타난 나선으로 감긴 전극체(30)의 일부를 확대하여 나타내고 있다. 양극(33)은, 예를 들면 한 쌍의 면을 갖는 양극 집전체(33A)의 양면에 양극 활물질층(33B)이 설치된 것이다. 음극(34)은, 상기한 음극과 동일한 구성을 가지고 있고, 예를 들면 한 쌍의 면을 갖는 음극 집전체(34A)의 양면에 음극 활물질층(34B) 및 피막(34C)이 설치된 것이다. 양극 집전체(33A), 양극 활물질층(33B), 음극 집전체(34A), 음극 활물질층(34B), 피막(34C) 및 세퍼레이터(35)의 구성은, 각각 상기한 제1 전지에 있어서의 양극 집전체(21A), 양극 활물질층(21B), 음극 집전체(22A), 음극 활물질층(22B), 피막(22C) 및 세퍼레이터(23)의 구성과 동일하다.

[0212] 전해질(36)은, 전해액과, 그것을 유지하는 고분자 화합물을 포함하고 있으며, 소위 겔 형의 전해질이다. 겔 형의 전해질은, 높은 이온 전도율(예를 들면 실온에서 1mS/cm 이상)이 얻어지는 동시에 누액이 방지되므로 바람직하다.

[0213] 고분자 화합물로서는, 예를 들면 폴리아크릴로니트릴, 폴리 불화 비닐리덴, 폴리 불화 비닐리덴과 폴리헥사 플루오로필렌과의 공중합체, 폴리테트라 플루오로 에틸렌, 폴리헥사 플루오로프로필렌, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리포스파젠, 폴리시록산, 폴리아세트산 비닐, 폴리비닐알콜, 폴리메타크릴산메틸, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 스티렌-부타디엔고무, 니트릴-부타디엔고무, 폴리스틸렌 또는 폴리카보네이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독이어도 되고, 복수종이 혼합되어도 된다. 이중에서도 고분자 화합물로서는 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화비닐리덴, 폴리헥사 플루오로프로필렌 또는 폴리에틸렌옥사이드가 바람직하다. 전기 화학적으로 안정되기 때문이다.

[0214] 전해액의 조성은, 제1 전지에 있어서의 전해액의 조성과 같다. 단, 이 경우의 용매라 함은, 액상의 용매뿐만 아니라, 전해질염을 분해시키는 것이 가능한 이온 전도성을 갖는 것까지 포함하는 넓은 개념이다. 따라서, 이온 전도성을 갖는 고분자 화합물을 사용할 경우에는, 그 고분자 화합물도 용매에 포함된다.

[0215] 또한, 전해액을 고분자 화합물에 유지시킨 겔 모양의 전해질(36) 대신에, 전해액을 그대로 사용해도 된다. 이 경우에는, 전해액이 세퍼레이터(35)에 함침된다.

[0216] 겔 모양의 전해질(36)을 구비한 2차 전지는, 예를 들면 이하의 3종류의 방법에 의해 제조된다.

[0217] 제1 제조 방법에서는, 최초에, 예를 들면 상기한 제1 전지에 있어서의 양극(21) 및 음극(22)의 제작 순서와 같은 순서에 의해, 양극 집전체(33A)의 양면에 양극 활물질층(33B)을 형성하여 양극(33)을 제작하는 동시에, 음극 집전체(34A)의 양면에 음극 활물질층(34B) 및 피막(34C)을 형성하여 음극(34)을 제작한다. 계속해서, 전해액과, 고분자 화합물과, 용제를 포함하는 전구(前驅)용액을 조제하여 양극(33) 및 음극(34)에 도포한 뒤, 용제를 휘발시켜서 겔 모양의 전해질(36)을 형성한다. 계속해서, 양극(33)에 양극 리드(31)를 부착하는 동시에, 음극(34)에 음극 리드(32)를 부착한다. 계속해서, 전해질(36)이 형성된 양극(33)과 음극(34)을 세퍼레이터(35)를 통해 적층시키고나서 길이 방향으로 감고, 그 가장 바깥 둘레부에 보호 테이프(37)를 접착시켜서 나선으로 감긴 전극체(30)를 제작한다. 최후에, 예를 들면 2매의 필름 모양의 외장 부재(40) 사이에 나선으로 감긴 전극체(30)를 끼워넣은 후, 그 외장 부재(40)의 가장자리부끼리를 열융착 등으로 접착시켜서 나선으로 감긴 전극체(30)를 봉입한다. 이때, 양극 리드(31) 및 음극 리드(32)와 외장 부재(40) 사이에, 밀착 필름(41)을 삽입한다. 이에 따라서 도 8~도 10에 나타난 2차 전지가 완성된다.

[0218] 제2 제조 방법에서는, 최초에, 양극(33)에 양극 리드(31)를 부착하는 동시에 음극(34)에 음극 리드(32)를 부착한 후, 세퍼레이터(35)를 통해 양극(33)과 음극(34)을 적층하여 나선으로 감으며 동시에 가장 바깥둘레부에 보호 테이프(37)를 접착시켜서, 나선으로 감긴 전극체(30)의 전구체인 나선으로 감은 바디를 제작한다. 계속해서, 2매의 필름 모양의 외장 부재(40) 사이에 나선으로 감긴 전극체를 끼워넣은 후, 한번의 외주 가장자리부를 제외한 남은 외주 가장자리부를 열융착 등으로 접착시키고, 봉투 모양의 외장 부재(40)의 내부에 나선으로 감은 바디를 수납한다. 계속해서, 전해액과, 고분자 화합물의 원료인 모노머와, 중합 개시제와, 필요에 따라 중합 금지제 등의 다른 재료를 포함하는 전해질용 조성물을 조제하여 봉투 모양의 외장 부재(40)의 내부에 주입한 뒤, 외장 부재(40)의 개구부를 열융착 등으로 밀봉한다. 최후에, 모노머를 열중합시켜서 고분자 화합물로 함으로써,

겔 모양의 전해질(36)을 형성한다. 이에 따라 2차 전지가 완성된다.

- [0219] 제3 제조 방법에서는, 최초에, 고분자 화합물이 양면에 도포된 세퍼레이터(35)를 사용하는 것을 제외하고, 상기한 제2 제조 방법과 마찬가지로, 나선으로 감은 바디를 형성하여 봉투 모양의 외장 부재(40)의 내부에 수납한다. 이 세퍼레이터(35)에 도포하는 고분자 화합물로서는, 예를 들면 불화 비닐리덴을 성분으로 하는 중합체, 즉 단독 중합체, 공중 합체 혹은 다원 공중 합체 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 폴리 불화 비닐리덴이나, 불화 비닐리덴 및 헥사플루오로 프로필렌을 성분으로 하는 2원계 공중 합체나, 불화 비닐리덴, 헥사플루오로프로필렌 및 클로로트리플루오로 에틸렌을 성분으로 하는 3원계 공중 합체 등이다. 또한, 고분자 화합물은, 상기한 불화 비닐리덴을 성분으로 하는 집합체와 함께, 다른 1종 혹은 2종 이상의 고분자 화합물을 포함하고 있어도 된다. 계속해서, 전해액을 조제하여 외장 부재(40)의 내부에 주입한 뒤, 그 외장 부재(40)의 개구부를 열융착 등으로 밀봉한다. 최후에, 외장 부재(40)에 가중을 걸면서 가열하고, 고분자 화합물을 통해 세퍼레이터(35)를 양극(33) 및 음극(34)에 밀착시킨다. 이에 따라 전해액이 고분자 화합물에 함침하고, 그 고분자 화합물이 겔화하여 전해질(36)이 형성되므로, 2차 전지가 완성된다.
- [0220] 이 제3 제조 방법에서는, 제1 제조 방법과 비교하여, 2차 전지의 팽창이 억제된다. 또한 제3 제조 방법에서는, 제2 제조 방법과 비교하여, 고분자 화합물의 원료인 모노머나 용매 등이 전해질(36)안에 거의 남지 않고, 또한 고분자 화합물의 형성 공정이 양호하게 제어되므로, 양극(33), 음극(34) 및 세퍼레이터(35)와 전해질(36) 사이에 있어서 충분한 밀착성이 얻어진다.
- [0221] 이 라미네이트 필름형의 2차 전지에 의하면, 음극(34)이 상기한 음극과 동일한 구성을 가지고 있기 때문에, 사이클 특성 및 팽창 특성을 향상시킬 수 있다. 이 2차 전지에 관한 상기 이외의 효과는, 제1 전지와 동일하다.
- [0222] [실시예]
- [0223] 본 발명의 실시예에 대해 상세하게 설명한다.
- [0224] (실시예 1-1)
- [0225] 이하의 순서에 의해, 도 8~도 10에 나타낸 라미네이트 필름형의 2차 전지를 제작했다. 이때, 음극(34)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 근거해서 나타내는 리튬 이온 2차 전지가 되도록 했다.
- [0226] 우선, 양극(33)을 제작했다. 최초에 탄산 리튬(Li_2CO_3)과 탄산 코발트(CoCO_3)를 0.5:1의 몰비로 혼합한 뒤, 공기 중에 있어서 $900^\circ\text{C} \times 5$ 시간의 조건으로 소성하여 리튬 코발트 복합 산화물(LiCoO_2)을 얻었다. 계속해서, 양극 활물질로서 리튬 코발트 복합 산화물 91질량부와, 도전체로서 그래파이트 6질량부와, 결합제로서 폴리 불화 비닐리덴 3질량부를 혼합하여 양극 혼합체로 한 후, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 페이스트 모양의 양극 혼합체 슬러리로 했다. 계속해서, 바 코터에 의해 띠 모양의 알루미늄 박(두께= $12\mu\text{m}$)으로 이루어지는 양극 집전체(33A)의 양면에 양극 혼합체 슬러리를 균일하게 도포하여 건조시킨 뒤, 롤 프레스기에 의해 압축성형하여 양극 활물질층(33B)을 형성했다.
- [0227] 다음에 음극(34)을 제작했다. 최초에, 전해 동박으로 이루어지는 음극 집전체(34A)(두께= $10\mu\text{m}$)를 준비한 뒤, 전자빔 증착법에 의해 음극 집전체(34A)의 양면에 음극 활물질로서 규소를 한쪽면의 두께가 $5\mu\text{m}$ 가 되도록 퇴적시켜서 복수의 음극 활물질 입자를 형성함으로써, 음극 활물질층(34B)을 형성했다. 이 음극 활물질층(34B)을 형성할 경우에는, 1회의 퇴적 공정으로 음극 활물질 입자를 형성하여 단층 구조를 가지도록 했다. 계속해서, 화학식 5에 나타낸 금속염을 함유하는 용액으로서, 화학식 9(4)에 나타낸 금속염을 용해시킨 3% 수용액을 준비한 뒤, 음극 활물질층(34B)이 형성된 음극 집전체(34A)를 용액 안에 몇 초간 침지시켰다. 최후에, 용액안에서 음극 집전체(34A)를 끌어올린 뒤, 60°C 의 감압 환경 중에 있어서 건조시켜서 음극 활물질층(34B) 위에 피막(34C)을 형성했다.
- [0228] 다음에 용매로서 탄산 에틸렌(EC)과 탄산 디에틸(DEC)을 혼합한 뒤, 전해질염으로서 6불화 인산 리튬(LiPF_6)을 용해시켜서, 전해액을 조제했다. 이 때, 용매의 조성(EC:DEC)을 중량비로 30:70으로 하고, 전해액안에 있어서의 6불화 인산 리튬의 농도를 1mol/kg 으로 했다.
- [0229] 최후에, 양극(33) 및 음극(34)과 함께 전해액을 사용하여 2차 전지를 조립했다. 최초에, 양극 집전체(33A)의 일단에 알루미늄제의 양극 리드(31)를 용접하는 동시에, 음극 집전체(34A)의 일단에 니켈제의 음극 리드(32)를 용접했다. 계속해서, 양극(33)과, 미다공성 폴리프로필렌 필름으로 이루어지는 세퍼레이터(35)(두께= $25\mu\text{m}$)와, 음극(34)을 이 순서대로 적층 하고나서 길이 방향으로 감은 후, 점착테이프로 이루어지는 보호 테이프(37)로 마저

감은 부분을 고정하고, 나선으로 감긴 전극체(30)의 전구체인 나선으로 감은 바디를 형성했다. 계속해서, 외측으로부터, 나일론 필름(두께=30 μ m)과, 알루미늄 박(두께=40 μ m)과, 무연신 폴리프로필렌 필름(두께=30 μ m)이 적층된 3층 구조의 라미네이트 필름(총 두께=100 μ m)으로 이루어지는 외장 부재(40)의 사이에 나선으로 감은 바디를 끼워 넣은 후, 한변을 제외한 가장자리부끼리를 열융착하고, 봉투형의 외장 부재(40)의 내부에 나선으로 감은 바디를 수납했다. 계속해서, 외장 부재(40)의 개구부로부터 전해액을 주입하여 세퍼레이터(35)에 함침시켜서 나선으로 감긴 전극체(30)를 제작했다. 최후에, 진공 분위기중에 있어서 외장 부재(40)의 개구부를 열융착하여 밀봉함으로써, 라미네이트 필름형의 2차 전지가 완성되었다. 이 2차 전지에 대해서는, 음극(34)의 충방전용량이 양극(33)의 충방전 용량보다도 커지도록 양극 활물질층(33B)의 두께를 조절함으로써, 충방전의 도중, 음극(34)에 리튬 금속이 석출하지 않도록 했다.

[0230] (실시예 1-2~1-6)

[0231] 화학식 9(4)에 나타난 금속염 대신에, 화학식 9(8) (실시예1-2), 화학식 13(3) (실시예1-3), 화학식 14(5) (실시예1-4), 화학식 14(8) (실시예1-5), 혹은 화학식 15(1) (실시예1-6)에 나타난 금속염을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 거쳤다.

[0232] (비교예 1-1)

[0233] 피막(34C)을 형성하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 거쳤다.

[0234] (비교예 1-2, 1-3)

[0235] 피막(34C)을 형성하는 대신에, 전해액 안에 화학식 9(4) (비교예1-2) 혹은 화학식 13(3) (비교예 1-3)에 나타난 금속염을 함유시킨 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 거쳤다. 전해액 안에 금속염을 함유시킬 경우에는, 전해액 안에 있어서의 함유량이 0.5중량%가 되도록 금속염을 첨가했지만, 그 금속염의 전부가 용해되지 않았기 때문에 상청액(supernatant slution)(포화 용액)을 전해액으로서 사용했다.

[0236] 이들의 실시예 1-1~1-6 및 비교예 1-1~1-3의 2차 전지에 대하여 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 바, 표 1에 나타난 결과가 얻어졌다.

[0237] 사이클 특성을 조사할 때에는, 23℃의 분위기중에 있어서 2사이클 충방전시켜서 방전 용량을 측정하고, 계속해서 동 분위기중에 있어서 사이클수의 합계가 100사이클이 될 때까지 충방전시켜서 방전 용량을 측정한 뒤, 방전 용량 유지율(%)=(100사이클째의 방전 용량/2사이클째의 방전 용량) $\times$ 100을 산출했다. 이때, 1사이클의 충방전 조건으로서는, 1mA/cm²의 정전류 밀도로 전지전압이 4.2V에 달할 때까지 충전하고, 또한 4.2V의 정전압으로 전류 밀도가 0.02mA/cm²에 달할 때까지 충전한 후, 1mA/cm²의 정전류 밀도로 전지전압이 2.5V에 달할 때까지 방전했다.

[0238] 팽창 특성을 조사할 때는, 23℃의 분위기중에 있어서 2사이클 충방전시키고나서 다시 충전하여 두께를 측정하고, 계속해서 충전 상태 그대로 90℃의 항온조 안에 4시간 보존하고나서 두께를 측정한 뒤, 팽창(mm)=(보존후의 두께-보존전의 두께)을 산출했다. 이때, 1사이클의 충방전 조건으로서는, 0.2C의 정전류로 전지전압이 4.2V에 달할 때까지 충전한 뒤, 0.2C의 정전류로 전지전압이 2.5V에 달할 때까지 방전했다. 「0.2C」란, 이론 용량을 5시간 내에 방전할 수 있는 전류값이다.

표 1

[0239] 음극 활물질 : 규소(전자빔 증착법)

	음극	전해액				방전용량 유지율 (%)	팽창 (mm)	
		Coat	용매 (중량%)		전해질염 (mol/kg)			그 외
			EC	DEC				
실시예 1-1	화학식 9(4)	30	70	LiPF ₆ :1	-	63	0.136	
실시예 1-2	화학식 9(8)	30	70		-	32	0.123	
실시예 1-3	화학식 13(3)	30	70		-	30	0.250	
실시예 1-4	화학식 14(5)	30	70		-	42	0.156	
실시예 1-5	화학식 14(8)	30	70		-	35	0.146	
실시예 1-6	화학식 15(1)	30	70		-	68	0.203	
비교예 1-1	-	30	70	LiPF ₆ :1	-	28	0.253	

비교예 1-2	-	30	70
비교예 1-3	-	30	70

화학식 9(4)	29	0.254
화학식 13(3)	27	0.262

- [0240] 표 1에 나타내는 바와 같이, 피막(34C)을 형성한 실시예 1-1~1-6에서는, 그것을 형성하지 않았던 비교예 1-1과 비교하여, 방전용량 유지율이 높아지는 동시에 팽창이 작아진다. 이 결과는, 피막(34C)을 형성함으로써, 음극(34)에 있어서 리튬 이온이 흡장 및 방출되기 쉬워지는 동시에, 충방전을 반복해도 전해액이 쉽게 분해되지 않는 것을 나타내고 있다.
- [0241] 또 금속염을 전해액 안에 함유시킨 비교예 1-2, 1-3에서는, 비교예 1-1과 비교하여 방전용량 유지율 및 팽창이 거의 변동하지 않지만, 금속염을 함유하는 피막(34C)을 형성한 실시예 1-1, 1-3에서는, 비교예 1-1~1-3과 비교하여 방전용량 유지율이 높아지는 동시에 팽창이 적어졌다. 이 결과는 금속염을 전해액 안에 함유시켜도 방전용량 유지율이나 팽창에 거의 기여하지 않지만, 그 금속염을 피막(34C)으로서 형성하면 방전용량 유지율 및 팽창에 크게 기여할 수 있음을 나타내고 있다.
- [0242] 또한, 여기에서는 화학식 9~화학식 18에 나타낸 금속염 중 일부를 사용한 경우의 결과만을 나타내고 있으며, 다른 금속염을 나타낸 경우의 결과를 나타내고 있지 않다. 그러나, 표 1의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 화학식 9(4) 등에 나타낸 금속염은 모두 단독으로 방전용량 유지율을 높게 하는 동시에 팽창을 작게하는 역할을 하며, 다른 금속염도 동일한 역할을 하기 때문에, 그 외의 금속염을 이용한 경우에 있어서도 동일한 효과가 얻어지는 것은 명백하다. 이것은, 금속염을 2종 이상 혼합시킨 경우에 있어서도 동일하다.
- [0243] 이것으로부터 본 발명의 2차 전지에서는, 기상법에 의해 음극 활물질층(34B)을 형성한 경우에, 그 음극 활물질층(34B)위에 화학식 5에 나타낸 금속염을 함유하는 피막(34C)을 형성함으로써, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0244] (실시예 2-1)
- [0245] 용매로서 탄산 프로필렌(PC)을 가하고, 용매의 조성(EC : PC : DEC)을 중량비로 10 : 20 : 70으로 한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 동일한 순서를 거쳤다.
- [0246] *(실시예 2-2)
- [0247] 용매로서 EC대신에 화학식 20에 나타낸 할로젠을 갖는 고리 모양 탄산 에스테르인 4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-온(FEC)을 가하고, 용매의 조성(DEC : FEC)을 중량비로 70 : 30으로 한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 동일한 순서를 거쳤다.
- [0248] (실시예 2-3)
- [0249] 용매로서 PC 및 FEC를 가하고, 용매의 조성(EC : PC : DEC : FEC)을 중량비로 10 : 10 : 70 : 10으로 한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 동일한 순서를 거쳤다.
- [0250] 그 밖의 금속염을 사용했을 경우에 있어서도 같은 결과가 얻어지는 것은 명백하다. 이것은, 금속염을 2종 이상 혼합시켰을 경우에 있어서도 같다.
- [0251] 이들의 것으로, 본 발명의 2차 전지에서는, 기상법에 의해 음극 활물질층(34B)을 형성했을 경우에, 그 음극 활물질층(34B)위에 화학식 5에 나타낸 금속염을 함유하는 피막(34C)을 형성함으로써, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상되는 것이 확인되었다.
- [0252] (실시예 2-1)
- [0253] 용매로서 탄산 프로필렌(PC)을 가하고, 용매의 조성(EC:PC:DEC)을 중량비로 10:20:70으로 한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 거쳤다.
- [0254] (실시예 2-2)
- [0255] 용매로서 EC 대신에 화학식 20에 나타낸 할로젠을 갖는 고리 모양 탄산에스테르인 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-온(FEC)을 가하여, 용매의 조성(DEC : FEC)을 중량비로 70:30으로 한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서

를 거쳤다.

[0256] (실시예 2-3)

[0257] 용매로서 PC 및 FEC를 더하고, 용매의 조성(EC:PC:DEC:FEC)을 중량비로 10:10:70:10으로 한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 거쳤다.

[0258] (실시예 2-4)

[0259] 용매로서 화학식 20에 나타난 할로젠을 갖는 고리 모양 탄산에스테르인 4,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-온(DFEC)을 가하여, 용매의 조성(EC:DEC : DFEC)을 중량비로 10:70:20으로 한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 거쳤다.

[0260] (실시예 2-5)

[0261] 용매로서 PC 및 DFEC을 더해, 용매의 조성(EC:PC:DEC:DFEC)을 중량비로 10:10:70:10이라고 한 것을 제외하고, 실시예 1-1로 같은 순서를 경과했다.

[0262] (실시예 2-6)

[0263] 용매로서의 EC 대신에 PC, FEC 및 DFEC을 가하여, 용매의 조성(PC : DEC:FEC:DFEC)을 중량비로 30:50:10:10으로 한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 거쳤다.

[0264] (실시예 2-7)

[0265] 용매로서 EC 대신에 FEC 및 화학식 19에 나타난 할로젠을 갖는 사슬 모양 탄산 에스테르인 탄산 비스(플루오로 메틸)(DFDMC)를 가하여, 용매의 조성(DEC:FEC:DFDMC)을 중량비로 65:30:5로 한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 거쳤다.

[0266] (실시예 2-8,2-9)

[0267] 용매로서 PC 및 불포화 결합을 갖는 고리 모양 탄산 에스테르인 탄산 비닐렌(VC)을 가하여, 용매의 조성(EC:PC:DEC:VC)을 중량비로 10:19:70:1(실시예 2-8), 혹은 10:10:70:10(실시예 2-9)으로 한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 거쳤다.

[0268] (비교예 2-1,2-2)

[0269] 피막(34C)을 형성하지 않은 것을 제외하고, 실시예 2-2,2-4와 같은 순서를 거쳤다.

[0270] 이들의 실시예 2-1~2-9 및 비교예 2-1,2-2의 2차 전지에 대해서 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한바, 표 2에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 2

[0271] 음극활물질 : 규소(전자빔 증착법)

	음극	전해액							방전 용량 유지율(%)	팽창 (mm)	
	피막	용매 (중량%)									전해질염 (mol/kg)
		EC	PC	DEC	FEC	DFEC	DFDMC	VC			
실시예1-1	화학식 9(4)	30	-	70	-	-	-	-	LiPF ₆ :1	63	0.136
실시예2-1		10	20	70	-	-	-	-		65	0.128
실시예2-2		-	-	70	30	-	-	-		85	0.898
실시예2-3		10	10	70	10	-	-	-		82	0.863
실시예2-4		10	-	70	-	20	-	-		87	0.873
실시예2-5		10	10	70	-	10	-	-		87	0.886
실시예2-6		-	30	50	10	10	-	-		88	0.860
실시예2-7		-	-	65	30	-	5	-		87	0.875
실시예2-8		10	19	70	-	-	-	1		67	0.122
실시예2-9		10	10	70	-	-	-	10		70	0.256
비교예1-1	-	30	-	70	-	-	-	-	LiPF ₆ :1	28	0.253
비교예2-1		-	-	70	30	-	-	-		65	1.806
비교예2-2		10	-	70	-	20	-	-		67	1.868

- [0272] 표 2에 나타내는 바와 같이, 용매로서 PC를 가한 경우에 있어서도, 표 1의 결과와 동일한 결과가 얻어졌다. 즉 피막(34C)을 형성한 실시예 2-1~2-9에서는, 그것을 형성하지 않은 비교예 2-1, 2-2와 비교하여, 방전용량 유지율이 높아지는 동시에 팽창이 적었다.
- [0273] 이 경우에는, 전해액에 가한 용매의 종류에 의해, 이하의 경향을 얻을 수 있었다. 우선, PC를 함유하는 실시예 2-1에서는, 그것을 함유하지 않은 실시예 1-1과 비교하여, 방전 용량 유지율이 보다 높아지는 동시에 팽창이 보다 작아졌다. FEC, DFEC 혹은 DFDMC를 함유하는 실시예 2-2~2-7에서는, 그것들을 함유하지 않은 실시예 1-1, 2-1와 비교하여, 팽창은 커지지만 방전 용량 유지율이 현저히 높아졌다. VC를 함유하는 실시예 2-8, 2-9에서는, 그것을 함유하지 않은 실시예 2-1과 비교하여, VC의 함유량이 적으면 방전 용량 유지율이 높아지는 동시에 팽창이 작아지지만, VC의 함유량이 많아지면 팽창은 커지지만 방전 용량 유지율이 현저히 높아졌다.
- [0274] 이들의 것으로부터, 본 발명의 2차 전지에서는, 화학식 5에 나타난 금속염을 함유하는 피막(34C)을 형성함으로써, 전해액 안의 용매의 조성을 변경했을 경우에 있어서도, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상되는 것이 확인되었다.
- [0275] 이 경우에는, 용매로서 탄산 프로필렌을 사용하면, 사이클 특성 및 팽창 특성이 보다 향상되는 것도 확인되었다. 또한 용매로서 화학식 19에 나타난 할로젠을 갖는 사슬 모양 탄산 에스테르 혹은 화학식 20에 나타난 할로젠을 갖는 고리 모양 탄산 에스테르를 사용하면, 사이클 특성이 보다 향상되는 것도 확인되었다. 또한, 용매로서 불포화 결합을 갖는 고리 모양 탄산 에스테르를 사용하면, 사이클 특성 혹은 팽창 특성이 향상되는 것도 확인되었다.
- [0276] (실시예 3-1)
- [0277] 전해질염으로서 4불화 붕산 리튬(LiBF_4)을 가하고, 전해액 안에 있어서의 LiPF_6 의 농도를 0.9mol/kg , LiBF_4 의 농도를 0.1mol/kg 으로 한 것을 제외하고, 실시예 2-2와 같은 순서를 거쳤다.
- [0278] (실시예 3-2, 3-3)
- [0279] 전해질염으로서, 화학식 23에 나타난 화합물인 화학식 26(6)(실시예 3-2), 혹은 화학식 24에 나타난 화합물인 화학식 27(2)(실시예 3-3)에 나타난 화합물을 가하여, 전해액 안에 있어서의 LiPF_6 의 농도를 0.9mol/kg , 화학식 26(6)에 나타난 화합물 등의 농도를 0.1mol/kg 으로 한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 거쳤다.
- [0280] (실시예 3-4)
- [0281] 전해질염으로서, 화학식 30에 나타난 화합물인 화 32(2)에 나타난 화합물을 가하여, 전해액 안에 있어서의 LiPF_6 의 농도를 0.9mol/kg , 화학식 32(2)에 나타난 화합물의 농도를 0.1mol/kg 으로 한 것을 제외하고, 실시예 2-2와 같은 순서를 거쳤다.
- [0282] (실시예 3-5~3-7)
- [0283] 전해액 안에 설톤인 프로펜 설톤(PRS: 실시예 3-5)이나, 산무수물인 호박산 무수물(SCAH: 실시예 3-6) 혹은 술포벤조산 무수물(SBAH: 실시예 3-7)을 가한 것을 제외하고, 실시예 2-2와 같은 순서를 거쳤다. 이 때, 전해액 안에 있어서의 PRS등의 함유량을 1중량%로 했다. 이 「1중량%」는, 용매 전체를 100중량%로 했을 때, 1중량%에 해당하는 분만 PRS등을 첨가했다는 의미이다.
- [0284] (비교예 3)
- [0285] 피막(34C)을 형성하지 않고, 전해액 안에 PRS(1중량%)을 가한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 순서를 거쳤다.
- [0286] 이들의 실시예 3-1~3-7 및 비교예 3의 2차 전지에 대하여 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한바, 표 3에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 3

[0287]

음극활물질 : 규소(전자빔 증착법)

	음극	전해액						방전 용량 유지율 (%)	팽창 (mm)
	피막	용매 (중량%)			전해질염 (mol/kg)		그외 (중량%)		
		EC	DEC	FEC					
실시예1-1	화학식 9(4)	30	70	-	LiPF ₆ : 1		-	63	0.136
실시예2-2		-	70	30			-	85	0.898
실시예3-1		-	70	30	LiPF ₆ : 0.9	LiBF ₄ : 0.1	-	85	0.832
실시예3-2		30	70	-	LiPF ₆ : 0.9	화학식 26(6): 0.1	-	64	0.128
실시예3-3		30	70	-	LiPF ₆ : 0.9	화학식 27(2): 0.1	-	65	0.127
실시예3-4		-	70	30	LiPF ₆ : 0.9	화학식 32(2): 0.1	-	86	0.129
실시예3-5		-	70	30	LiPF ₆ : 1		PRS: 1	85	0.883
실시예3-6		-	70	30			SCAH: 1	87	0.886
실시예3-7		-	70	30			SBAH: 1	88	0.877
비교예1-1	-	30	70	-	LiPF ₆ : 1		-	28	0.253
비교예 3		30	70	-			PRS: 1	25	0.140

[0288]

표 3에 나타내는 바와 같이, 전해질염으로서 LiBF₄등을 가하거나, 전해액 안에 PRS 등을 가한 경우에 있어서도, 표 1의 결과와 동일한 결과가 얻어졌다. 즉 피막(34C)을 형성한 실시예 3-1~3-7에서는, 그것을 형성하지 않았던 비교예 3과 비교하여, 방전 용량 유지율이 높아지는 동시에 팽창이 적어졌다.

[0289]

이 경우에는, 전해질염으로서 LiBF₄등을 함유하는 실시예 3-1~3-4에서는, 그것들을 함유하지 않은 실시예 1-1, 2-2와 비교하여, 방전용량 유지율이 동등 이상이 되는 동시에 팽창이 보다 적어지는 경향을 나타냈다. 또 PRS 등을 함유하는 실시예 3-5~3-7에서는 그것들을 함유하지 않은 실시예 2-2와 비교하여, 방전용량 유지율이 동등 이상이 되는 동시에 팽창이 보다 적어지는 경향을 나타냈다.

[0290]

또한, 여기에서는 전해질염으로서 화학식 23, 화학식 24 및 화학식 30에 나타난 화합물을 사용했을 경우의 결과만을 나타내고 있으며, 화학식 25, 화학식 29 및 화학식 31에 나타난 화합물을 사용했을 경우의 결과를 나타내고 있지 않다. 그러나, 표 3의 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 화학식 23에 나타난 화합물 등은 모두 단독으로 방전 용량 유지율을 높게 하는 동시에 팽창을 작게 하는 역할을 하며, 화학식 25에 나타난 화합물 등도 같은 역할을 하는 것으로, 그 화학식 25에 나타난 화합물 등을 사용했을 경우에 있어서도 같은 결과가 얻어지는 것은 명확하다. 이것은, 상기한 화합물을 2종 이상 혼합시켰을 경우에 있어서도 같다.

[0291]

이들의 것으로, 본 발명의 2차 전지에서는, 화학식 5에 나타난 금속염을 함유하는 피막(34C)을 형성함으로써, 전해액 안의 전해질염의 종류를 변경하거나, 전해액 안에 설통이나 산무수물을 첨가해도, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상되는 것이 확인되었다.

[0292]

이 경우에는, 전해질염으로서 4불화 붕산 리튬이나 화학식 23~화학식 25 혹은 화학식 29~화학식 31에 나타난 화합물을 사용하거나, 전해액 안에 설통이나 산무수물을 첨가하면, 사이클 특성 및 팽창 특성이 보다 향상하는 것도 확인되었다.

[0293]

(실시예 4-1)

[0294]

피막(34C)안에 알칼리토류 금속염인 술포 프로피온산 마그네슘을 함유시킨 것을 제외하고, 실시예 2-2과 같은 순서를 거쳤다. 이 피막(34C)을 형성할 경우에는, 화학식 9(4)에 나타난 금속염을 용해시킨 3% 수용액에 술포 프로피온산 마그네슘을 첨가한 용액을 사용했다.

[0295]

(실시예 4-2)

[0296]

음극 활물질층(34B)을 형성할 경우에, 복수의 음극 활물질 입자를 형성한 뒤, 액상 석출법에 의해 음극 활물질 입자의 표면에 산화물 함유막으로서 규소의 산화물(SiO₂)을 석출시킨 것을 제외하고, 실시예 2-2와 같은 순서를 거쳤다. 이 산화물 함유막을 형성할 경우에는, 규불화 수소산에 음이온 보충제로서 붕소를 용해시킨 용액 안에,

음극 활물질 입자가 형성된 음극 집전체(34A)를 3시간 침지하고, 그 음극 활물질 입자의 표면에 규소의 산화물을 석출시킨 뒤, 수세하고 감압 건조했다.

[0297] (실시예 4-3)

[0298] 음극 활물질층(34B)을 형성할 경우에, 복수의 음극 활물질 입자를 형성한 뒤, 전해 도금법에 의해 금속재료로서 코발트(Co)의 도금막을 성장시킨 것을 제외하고, 실시예 2-2와 같은 순서를 거쳤다. 이 금속재료를 형성할 경우에는, 도금욕에 에어를 공급하면서 통전하여 음극 집전체(34A)의 양면에 코발트를 퇴적시켰다. 이 때, 도금액으로서 일본 고순도 화학주식회사 제품의 코발트 도금액을 사용하고, 전류밀도를 $2A/dm^2 \sim 5A/dm^2$ 로 하여, 도금속도를 10nm/초로 했다.

[0299] (비교예 4-1, 4-2)

[0300] 피막(34C)을 형성하지 않은 것을 제외하고, 실시예 4-2, 4-3과 같은 순서를 거쳤다.

[0301] 이들의 실시예 4-1~4-3 및 비교예 4-1, 4-2의 2차 전지에 대해 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한바, 표 4에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 4

음극활물질 : 규소(전자빔 증착법)

	음극			전해액		방전 용량 유지율 (%)	팽창 (mm)	
	산화물 함유막	금속 재료	피막	용매 (중량%)				
				DEC	FEC			
실시예2-2	-	-	화학식 9(4)	70	30	LiPF ₆ : 1	85	0.898
실시예4-1	-	-	화학식 9(4) + 설포프로피온산 마그네슘	70	30		88	0.122
실시예4-2	SiO ₂	-	화학식 9(4)	70	30		90	0.124
실시예4-3	SiO ₂	Co	화학식 9(4)	70	30		92	0.128
비교예2-1	-	-	-	70	30	LiPF ₆ : 1	65	1.806
비교예4-1	SiO ₂	-	-	70	30		88	1.235
비교예4-2	SiO ₂	Co	-	70	30		90	1.256

[0303] 표 4에 나타내는 바와 같이, 피막(34)안에 알칼리토류 금속염을 함유시키거나, 그 피막(34C)의 형성 전에 산화물 함유막이나 금속 재료를 형성한 경우에 있어서도, 표 1의 결과와 동일한 결과가 얻어졌다. 즉 피막(34C)을 형성한 실시예 4-1~4-3에서는, 그것을 형성하지 않았던 비교예 4-1, 4-2와 비교하여, 방전 용량 유지율이 높아지는 동시에 팽창이 적었다.

[0304] 이 경우에는, 피막(34)안에 알칼리토류 금속염을 함유시키거나, 그 피막(34C)의 형성 전에 산화물 함유막이나 금속 재료를 형성한 실시예 4-1~4-3에 있어서, 그것들을 함유시키지 않았던 실시예 2-2보다도, 방전 용량 유지율이 높아지는 동시에 팽창이 작아지는 경향을 나타냈다. 특히 피막(34C)안에 알칼리토류 금속염을 함유시킨 실시예 4-1보다도, 산화물 함유막을 형성한 실시예 4-2에 있어서 방전용량 유지율이 보다 높아지고, 금속 재료를 형성한 실시예 4-3에 있어서 방전 용량 유지율이 더욱 높아졌다.

[0305] 또한, 여기에서는 피막(34C) 안에 알칼리토류 금속염을 함유시켰을 경우의 결과만을 나타내고 있으며, 알칼리 금속염을 함유시켰을 경우의 결과를 나타내고 있지 않다. 그러나, 표 4의 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 알칼리토류 금속염은 모두 단독으로 방전 용량 유지율을 높게 하는 동시에 팽창을 작게 하는 역할을 하고, 알칼리 금속염도 같은 역할을 하는 것으로, 그 알칼리 금속염을 함유시켰을 경우에 있어서도 같은 결과가 얻어지는 것은 명백하다. 이것은, 알칼리 금속염 및 알칼리토류 금속염을 2종 이상 혼합시켰을 경우에 있어서도 동일하다.

[0306] 이들의 것으로, 본 발명의 2차 전지에서는, 화학식 5에 나타난 금속염을 함유하는 피막(34C)을 형성함으로써, 피막(34)안에 알칼리 금속염이나 알칼리토류 금속염을 함유시키거나, 피막(34C)의 형성 전에 산화물 함유막이나

금속재료를 형성해도, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상되는 것이 확인되었다.

[0307] 이 경우에는, 피막(34)안에 알칼리 금속염이나 알칼리토류 금속염을 함유시키거나, 피막(34C)의 형성 전에 산화물 함유막이나 금속재료를 형성하면, 사이클 특성이 보다 향상되는 것도 확인되었다. 이 사이클 특성은, 알칼리토류 금속염, 산화물 함유막 및 금속재료의 순으로 향상한다.

[0308] (실시에 5-1~5-6)

[0309] 기상법(전자빔증착법) 대신에, 소결법에 의해 음극 활물질층(34B)을 한쪽면의 두께가 10 μ m가 되도록 형성한 것을 제외하고, 실시예 1-1~1-6과 같은 순서를 거쳤다. 소결법에 의해 음극 활물질층(34B)을 형성할 경우에는, 음극 활물질로서 규소(평균 입경=1 μ m) 95질량부와, 결합체로서 폴리이미드 5질량부를 혼합한 음극 양극 합체를 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 페이스트 모양의 음극 합제 슬러리로 하고, 바코터에 의해 전해 동박(두께=18 μ m)으로 이루어지는 음극 집전체(34A)의 양면에 균일하게 도포하여 건조시킨 뒤, 롤 프레스기에 의해 압축성형하고, 진공분위기 중에 있어서 400℃×12시간의 조건으로 가열했다. 이 경우에 있어서도, 음극(34)의 충방전 용량이 양극(33)의 충방전 용량보다도 커지도록 양극 활물질층(33B)의 두께를 조절함으로써, 충방전 중간에 음극(34)에 리튬 금속이 석출하지 않도록 했다.

[0310] (비교예 5-1~5-3)

[0311] 실시예 5-1~5-6과 마찬가지로 소결법에 의해 음극 활물질층(34B)을 형성한 것을 제외하고, 비교예 1-1~1-3과 같은 순서를 거쳤다.

[0312] 이들의 실시예 5-1~5-6 및 비교예 5-1~5-3의 2차 전지에 대해서 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 바, 표 5에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 5

[0313] 음극 활물질 : 규소(소결법)

	음극	전해액			방전 용량 유지율 (%)	팽창 (mm)	
	피막	용매 (중량%)		전해질염(mo l/kg)			그외
		EC	DEC				
실시예5-1	화학식9(4)	30	70	LiPF ₆ :1	-	60	0.125
실시예5-2	화학식9(8)	30	70		-	28	0.115
실시예5-3	화학식 13(3)	30	70		-	27	0.230
실시예5-4	화학식 14(5)	30	70		-	40	0.146
실시예5-5	화학식 14(8)	30	70		-	32	0.126
실시예5-6	화학식 15(1)	30	70		-	64	0.198
비교예5-1	-	30	70	LiPF ₆ :1	-	25	0.243
비교예5-2	-	30	70		화학식 9(4)	26	0.235
비교예5-3	-	30	70		화학식 13(3)	26	0.256

[0314] 표 5에 나타나 있는 바와 같이, 소결법에 의해 음극 활물질층(34B)을 형성한 경우에 있어서도, 표 1의 결과와 동일한 결과가 얻어졌다. 즉 피막(34C)을 형성한 실시예 5-1~5-6에서는, 그것을 형성하지 않았던 비교예 5-1~5-3과 비교하여, 방전 용량 유지율이 높아지는 동시에 팽창이 작아졌다.

[0315] 이것으로, 본 발명의 2차 전지에서는, 소결법에 의해 음극 활물질층(34B)을 형성한 경우에, 그 음극 활물질층(34B)위에 화학식 5에 나타난 금속염을 함유하는 피막(34C)을 형성함으로써, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

[0316] (실시에 6-1~6-9)

[0317] 실시예 5-1~5-6과 마찬가지로 소결법에 의해 음극 활물질층(34B)을 형성한 것을 제외하고, 실시예 2-1~2-9와

동일한 순서를 거쳤다.

(비교예 6-1, 6-2)

실시에 5-1~5-6과 마찬가지로 소결법에 의해 음극 활물질층(34B)을 형성한 것을 제외하고, 비교예 2-1~2-2와 동일한 순서를 거쳤다.

이들의 실시예 6-1~6-9 및 비교예 6-1, 6-2의 2차 전지에 대하여 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한바, 표 6에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 6

음극 활물질 : 규소(소결법)

	음극	전해액							전해질염 (mol/kg)	방전 용량 유지율 (%)	팽창 (mm)
	피막	용매 (중량%)									
		EC	PC	DEC	FEC	DFEC	DFDMC	VC			
실시예5-1	화학식9 (4)	30	-	70	-	-	-	-	LiPF ₆ :1	60	0.125
실시예6-1		10	20	70	-	-	-	-		62	0.118
실시예6-2		-	-	70	30	-	-	-		83	0.890
실시예6-3		10	10	70	10	-	-	-		79	0.858
실시예6-4		10	-	70	-	20	-	-		84	0.863
실시예6-5		10	10	70	-	10	-	-		84	0.853
실시예6-6		-	30	50	10	10	-	-		86	0.853
실시예6-7		-	-	65	30	-	5			84	0.863
실시예6-8		10	19	70	-	-	-	1		65	0.120
실시예6-9		10	10	70	-	-	-	10		69	0.245
비교예5-1	-	30	-	70	-	-	-	-	LiPF ₆ :1	25	0.243
비교예6-1		-	-	70	30	-	-	-		62	1.800
비교예6-2		10	-	70	-	20	-	-		63	1.858

표 6에 나타내는 바와 같이, 소결법에 의해 음극 활물질층(34B)을 형성한 경우에 있어서도, 표 2의 결과와 동일한 효과가 얻어졌다. 즉, 피막(34C)을 형성한 실시예 6-1~6-9에서는, 그것을 형성하지 않았던 비교예 6-1, 6-2와 비교하여, 방전 용량 유지율이 높아지는 동시에 팽창이 작아졌다.

이것으로, 본 발명의 2차 전지에서는, 화학식 5에 나타난 금속염을 함유하는 피막(34C)을 형성함으로써, 전해액 안의 용매의 조성을 변경해도, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

(실시예 7-1~7-7)

실시에 5-1~5-6과 마찬가지로 소결법에 의해 음극 활물질층(34B)을 형성한 것을 제외하고, 실시예 3-1~3-7과 같은 순서를 거쳤다.

(비교예 7)

실시에 5-1~5-6과 마찬가지로 소결법에 의해 음극 활물질층(34B)을 형성한 것을 제외하고, 비교예 3과 같은 순서를 거쳤다.

이들의 실시예 7-1~7-7 및 비교예 7의 2차 전지에 대해서 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 바, 표 7에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 7

음극 활물질 : 규소(소결법)

	음극 피막	전해액					방전 용량 유지율 (%)	팽창 (mm)
		용매 (중량%)			전해질염 (mol/kg)	그외 (중량%)		
		EC	DEC	FEC				
실시예5-1	화학식 9(4)	30	70	-	LiPF ₆ : 1	-	60	0.125

실시예6-2		-	70	30			-	83	0.890
실시예7-1		-	70	30	LiPF ₆ : 0.9	LiBF ₄ : 0.1	-	83	0.820
실시예7-2		30	70	-	LiPF ₆ : 0.9	화학식 26(6): 0.1	-	61	0.118
실시예7-3		30	70	-	LiPF ₆ : 0.9	화학식 27(2): 0.1	-	63	0.117
실시예7-4		-	70	30	LiPF ₆ : 0.9	화학식 32(2): 0.1	-	83	0.119
실시예7-5		-	70	30	LiPF ₆ : 1		PRS: 1	83	0.873
실시예7-6		-	70	30			SCAH: 1	83	0.875
실시예7-7		-	70	30			SBAH: 1	86	0.850
비교예5-1	-	30	70	-	LiPF ₆ : 1		-	25	0.243
비교예7		30	70	-			PRS: 1	20	0.126

[0330] 표 7에 나타난 바와 같이, 소결법에 의해 음극 활물질층(34B)을 형성한 경우에 있어서도, 표 3의 결과와 동일한 결과가 얻어졌다. 즉 피막(34C)을 형성한 실시예 7-1~7-7에서는, 그것을 형성하지 않았던 비교예 7과 비교하여, 방전 용량 유지율이 높아지는 동시에 팽창이 작아졌다.

[0331] 이것으로, 본 발명의 2차 전지에서는, 화학식 5에 나타난 금속염을 함유하는 피막(34C)을 형성함으로써, 전해액 안의 전해질염의 종류를 변경하거나, 전해액안에 셀톤이나 산무수물을 첨가해도 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

[0332] (실시예 8)

[0333] 실시예 5-1~5-6과 마찬가지로 소결법에 의해 음극 활물질층(34B)을 형성한 것을 제외하고, 실시예 4-1과 같은 순서를 거쳤다.

[0334] 이 실시예 8의 2차 전지에 대해 사이클 특성 및 팽창 특성을 조사한 바, 표 8에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 8

[0335] 음극 활물질 ; 규소(소결법)

	음극			전해액		방전 용량 유지율 (%)	팽창 (mm)	
	산화물 함유막	금속 재료	피막	용매 (중량%)				전해질염 (mol/kg)
				DEC	FEC			
실시예6-2	-	-	화학식 9(4)	70	30	LiPF ₆ : 1	83	0.890
실시예 8	-	-	화학식 9(4) + 설포프로피온산 마그네슘	70	30		86	0.115
비교예6-1	-	-	-	70	30	LiPF ₆ : 1	62	1.800

[0336] 표 8에 나타난 바와 같이, 소결법에 의해 음극 활물질층(34B)을 형성한 경우에 있어서도, 표 4의 결과와 동일한 효과가 얻어졌다. 즉 피막(34C)을 형성한 실시예 8에서는, 그것을 형성하지 않았던 비교예 6-1과 비교하여, 방전 용량 유지율이 높아지는 동시에 팽창이 적어지고, 피막(34C)을 형성한 실시예 6-2와 비교해도, 방전 용량 유지율이 높아지는 동시에 팽창이 작아졌다.

[0337] 이것으로, 본 발명의 2차 전지에서는, 화학식 5에 나타난 금속염을 함유하는 피막(34C)을 형성함으로써, 피막(34) 안에 알칼리 금속염이나 알칼리토류 금속염을 함유시켜도, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상되는 것이 확인되었다.

[0338] 상기한 표 1~표 8의 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 2차 전지에서는, 화학식 5에 나타난 금속염을 함유하는 피막을 음극 활물질층 위에 형성함으로써, 전해액 안의 용매의 조성이나 음극 활물질층의 형성 방법등

에 의존하지 않고, 사이클 특성 및 팽창 특성이 향상되는 것이 확인되었다.

- [0339] 이상, 실시예 및 실시예를 들어 본 발명을 설명했지만, 본 발명은 상기한 실시예 및 실시예에 있어서 설명한 양태에 한정되지 않고, 여러가지 변형이 가능하다. 예를 들면 본 발명의 음극의 사용 용도는, 반드시 전지에 한정되지 않고, 전지 이외의 다른 전기화학 디바이스라도 된다. 다른 용도로서는, 예를 들면 커패시터 등을 들 수 있다.
- [0340] 또한 상기한 실시예 및 실시예에서는, 전지의 종류로서, 음극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 근거하여 나타내는 리튬 이온 2차 전지에 대하여 설명했지만, 반드시 이것에 한정되는 것이 아니다. 본 발명의 전지는, 음극이 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 음극재료를 포함할 경우에, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 음극재료의 충전 용량을 양극의 충전 용량보다도 작게함으로써, 음극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 따르는 용량과 리튬의 석출 및 용해에 따르는 용량을 포함하고, 또한, 그것들의 용량의 합에 따라 나타내는 2차 전지에 대해서도 마찬가지로 적용가능하다.
- [0341] 또한 상기한 실시예 및 실시예에서는, 본 발명 전지의 전해질로서, 전해액이나, 전해액을 고분자 화합물에 유지시킨 겔 모양 전해질을 사용할 경우에 관하여 설명했지만, 다른 종류의 전해질을 사용하도록 해도 된다. 다른 전해질로서는, 예를 들면 이온 전도성 세라믹, 이온 전도성 유리 혹은 이온성 결정 등의 이온 전도성 무기 화합물과 전해액을 혼합한 것이나, 다른 무기 화합물과 전해액을 혼합한 것이나, 이것들의 무기 화합물과 겔 모양 전해질을 혼합한 것 등을 들 수 있다.
- [0342] 또한 상기한 실시예 및 실시예에서는, 전지구조가 원통형 및 라미네이트 필름형일 경우 및 전지소자가 나선 감김 구조를 가질 경우를 예로 들어 설명했지만, 본 발명의 전지는, 각형, 코인형 및 버튼형 등의 다른 전지구조를 가질 경우나, 전지소자가 적층구조 등의 다른 구조를 가질 경우에 대해서도 마찬가지로 적용가능하다.
- [0343] 또한 상기한 실시예 및 실시예에서는, 전극반응 물질로서 리튬을 사용할 경우에 관하여 설명했지만, 나트륨 혹은 칼륨(K) 등의 다른 1A족 원소나, 마그네슘 혹은 칼슘 등의 2A족 원소나, 알루미늄 등의 다른 경금속을 사용해도 된다. 이들의 경우에 있어서도, 음극 활물질로서, 상기한 실시예에서 설명한 음극재료를 사용하는 것이 가능하다.

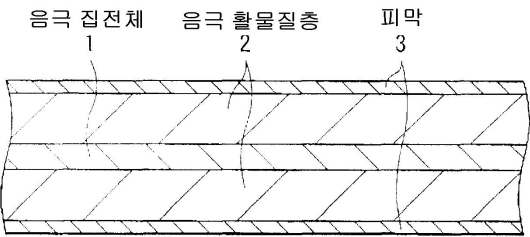
부호의 설명

- [0344] * 도면 중 주요부분에 대한 부호의 설명 *

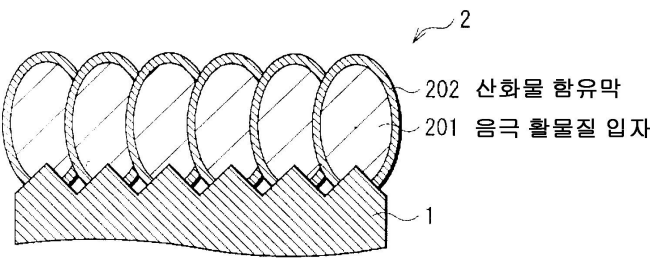
1,22A,34A : 음극 집전체	2,22B,34B : 음극 활물질층
3,22C,34C : 피막	11,31 : 전지캔
12,13 : 절연판	14 : 전지덮개
15 : 안전밸브기구	15A : 디스크판
16 : 열감지항소자	17 : 개스킷
20,30 : 나선으로 감긴 전극체	21,33 : 양극
21A,33A : 양극 집전체	21B,33B : 양극 활물질층
22,34 : 음극	23,35 : 세퍼레이터
24 : 센터 핀	25,31 : 양극 리드
26,32 : 음극 리드	36 : 전해질
37 : 보호 테이프	40 : 외장 부재
41 : 밀착 필름	201 : 음극 활물질 입자
202 : 산화물 함유막	204(204A,204B) : 간극
205 : 공극	206 : 금속재료

도면

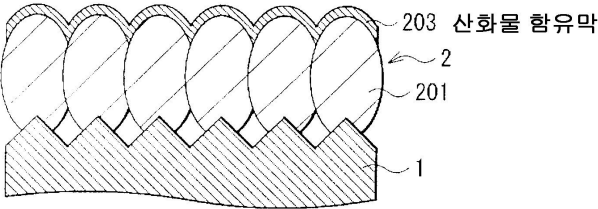
도면1



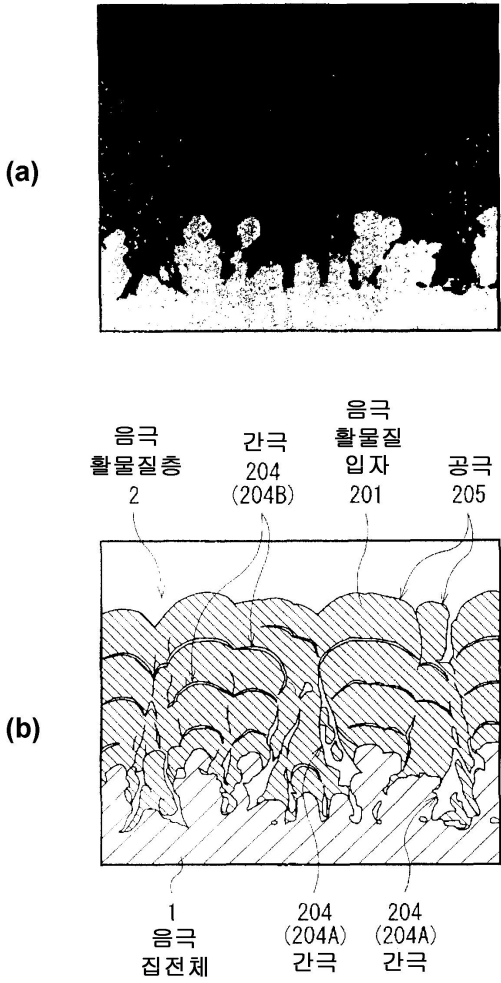
도면2



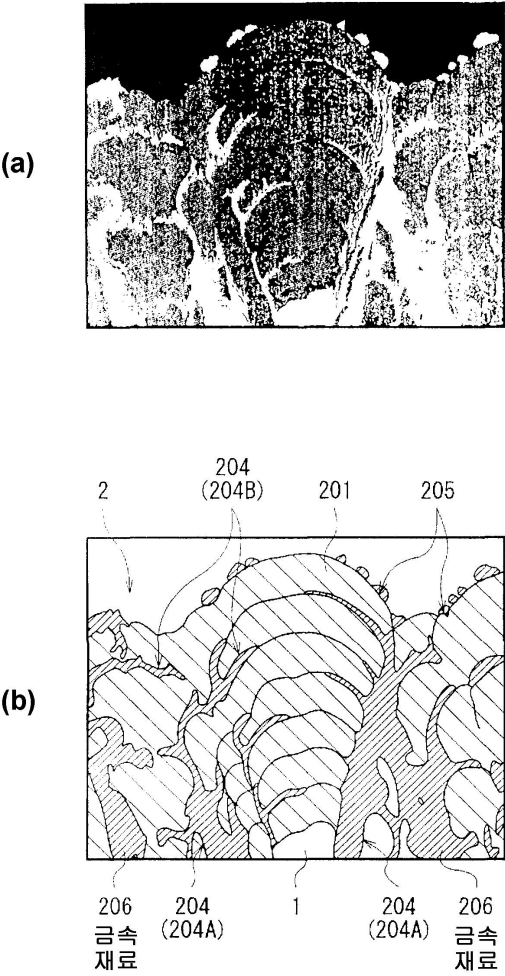
도면3



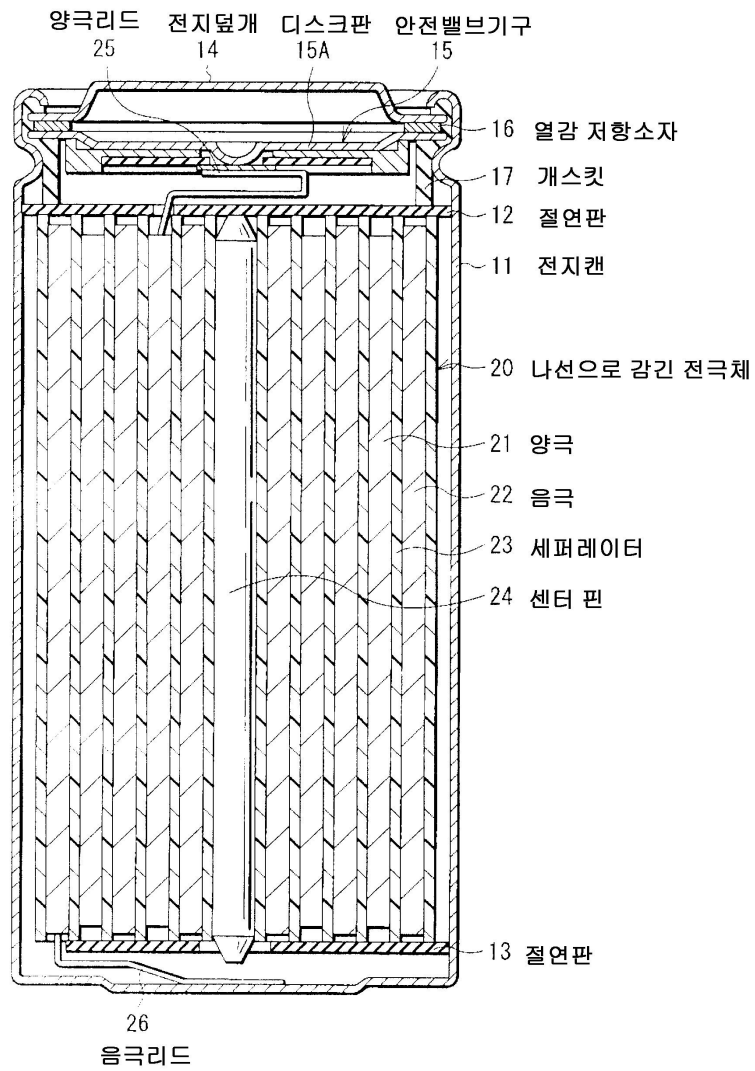
도면4



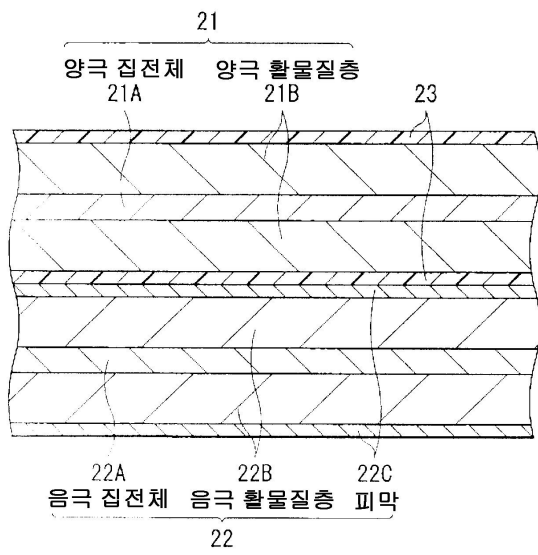
도면5



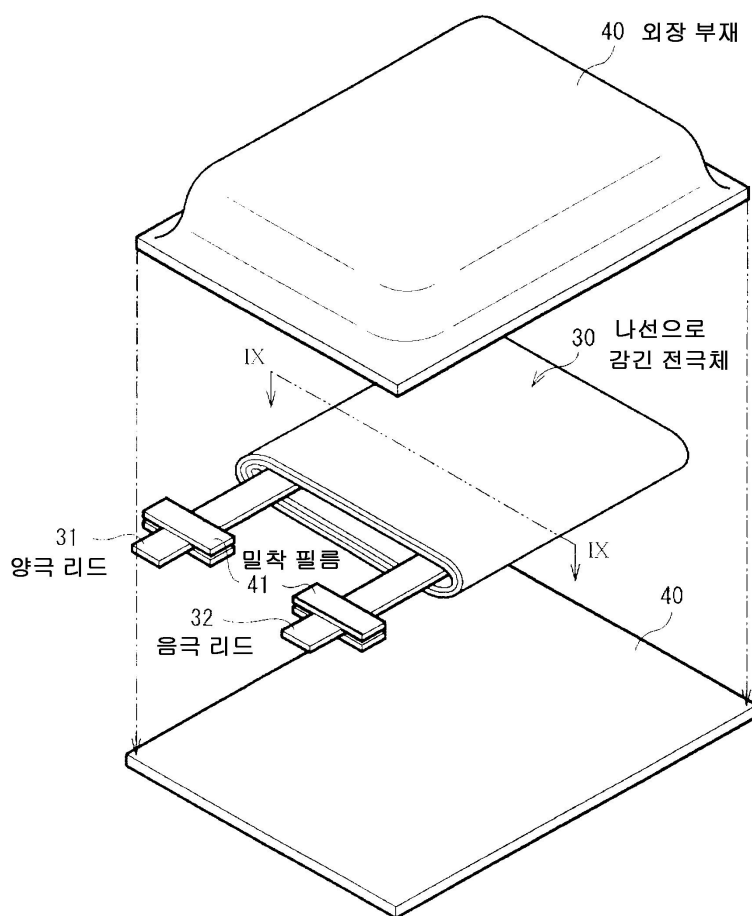
도면6



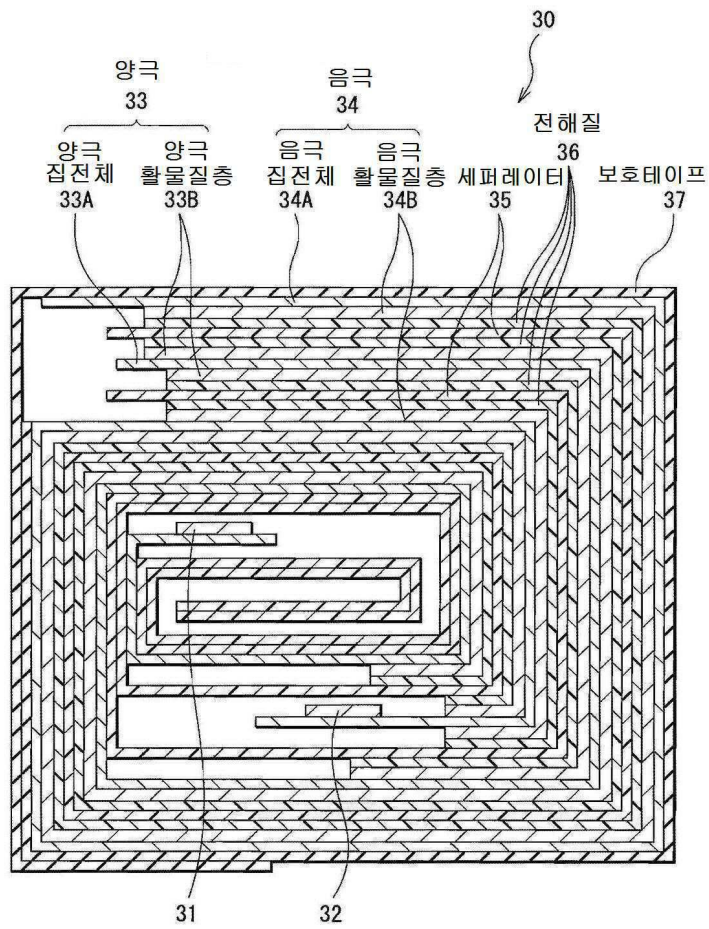
도면7



도면8



도면9



도면10

