



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0095193
(43) 공개일자 2008년10월28일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.
H01M 4/52 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 10/02 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-0036996</p> <p>(22) 출원일자 2008년04월22일
심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2007-00113015 2007년04월23일 일본(JP)
JP-P-2008-00033343 2008년02월14일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
소니 가부시끼 가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1</p> <p>(72) 발명자
이시하라, 히데따까
일본 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 가부시끼 가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
박보현, 장수길</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 20 항

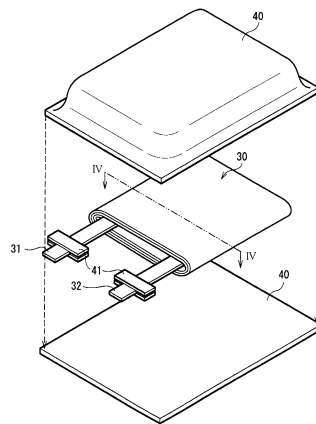
(54) 부극 활성 물질 및 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 고용량이며 사이클 특성이 우수한 이차 전지, 및 그것에 이용되는 부극 활성 물질을 제공한다.

이 부극 활성 물질은 구성 원소로서 주석과 철과 코발트와 탄소를 적어도 포함하고, 탄소 함유량은 11.9 중량% 이상 29.7 중량% 이하, 주석과 철과 코발트의 합계에 대한 철과 코발트의 합계 비율은 26.4 중량% 이상 48.5 중량% 이하, 철과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율은 9.9 중량% 이상 79.5 중량% 이하이고, 전극 반응물과 반응 가능한 반응상을 가지고, X선 회절에 의해 얻어진 회절 피크(회절각 2θ가 41° 이상 45° 이하 사이에 보이는 피크)의 반치폭이 1.0° 이상인 것이다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

구성 원소로서 주석(Sn)과 철(Fe)과 코발트(Co)와 탄소(C)를 적어도 포함하며,

탄소 함유량은 11.9 중량% 이상 29.7 중량% 이하이고, 주석과 철과 코발트의 합계에 대한 철과 코발트의 합계 비율은 26.4 중량% 이상 48.5 중량% 이하이고, 철과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율은 9.9 중량% 이상 79.5 중량% 이하이고,

전극 반응 물질과 반응 가능한 반응상을 가지고,

X선 회절에 의해 얻어지는 회절 피크(회절각 2θ 가 41° 이상 45° 이하 사이에 보이는 피크)의 반치폭은 1.0° 이상인 것을 특징으로 하는 부극 활성 물질.

청구항 2

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

청구항 3

제1항에 있어서, 구성 원소로서 알루미늄(Al), 티탄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 니오븀(Nb) 및 탄탈(Ta)로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활성 물질.

청구항 4

제1항에 있어서, 구성 원소로서 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga) 및 인듐(In)으로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활성 물질.

청구항 5

제1항에 있어서, 구성 원소로서 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 니오븀 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 1종 이상과; 니켈, 구리, 아연, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활성 물질.

청구항 6

제5항에 있어서, 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 니오븀 및 탄탈로 이루어지는 군 중 1종 이상의 함유량이 0.1 중량% 이상 9.9 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활성 물질.

청구항 7

제5항에 있어서, 니켈, 구리, 아연, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군 중 1종 이상의 함유량이 0.5 중량% 이상 14.9 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활성 물질.

청구항 8

제1항에 있어서, 구성 원소로서 은(Ag)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활성 물질.

청구항 9

제8항에 있어서, 은 함유량이 0.1 중량% 이상 9.9 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활성 물질.

청구항 10

제1항에 있어서, 구성 원소로서 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 니오븀 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 1종 이상과; 니켈, 구리, 아연, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군 중의 1종 이상과; 은을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활성 물질.

청구항 11

정극 및 부극과 함께 전해질을 구비한 이차 전지이며,

상기 부극은 구성 원소로서 주석과 철과 코발트와 탄소를 적어도 포함하는 부극 활성 물질을 함유하고,

상기 부극 활성 물질에 있어서의 탄소 함유량은 11.9 중량% 이상 29.7 중량% 이하이고, 주석과 철과 코발트의 합계에 대한 철과 코발트의 합계 비율은 26.4 중량% 이상 48.5 중량% 이하이고, 철과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율은 9.9 중량% 이상 79.5 중량% 이하이고,

상기 부극 활성 물질은 전극 반응 물질과 반응 가능한 반응상을 가지고,

상기 부극 활성 물질의 X선 회절에 의해 얻어지는 회절 피크(회절각 2θ 가 41° 이상 45° 이하 사이에 보이는 피크)의 반치폭은 1.0° 이상인 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 12

제11항에 있어서, 탄소의 1s 피크가 X선 광전자 분석법에 의해 284.5 eV보다 낮은 영역에서 얻어지는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 부극 활성 물질이 구성 원소로서 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 니오븀 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 부극 활성 물질이 구성 원소로서 니켈, 구리, 아연, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 15

제11항에 있어서, 상기 부극 활성 물질이 구성 원소로서 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 니오븀 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 1종 이상과; 니켈, 구리, 아연, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 부극 활성 물질에 있어서의 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 니오븀 및 탄탈로 이루어지는 군 중 1종 이상의 함유량이 0.1 중량% 이상 9.9 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 부극 활성 물질에 있어서의 니켈, 구리, 아연, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군 중 1종 이상의 함유량이 0.5 중량% 이상 14.9 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 18

제11항에 있어서, 상기 부극 활성 물질이 구성 원소로서 은을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 부극 활성 물질에 있어서의 은 함유량이 0.1 중량% 이상 9.9 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 20

제11항에 있어서, 상기 부극 활성 물질이 구성 원소로서 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 니오븀 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 1종 이상과; 니켈, 구리, 아연, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군 중의 1종 이상과; 은을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> <출원과 관련한 참고 문헌>
- <2> 본 발명은 일본 특허청에 2007년 4월 23일자로 제출된 일본 특허 출원 제2007-113015호, 및 2008년 2월 14일자로 제출된 일본 특허 출원 제2008-033343호와 관련한 주제에 관한 것이며, 그의 전문이 본원에 참고로 포함된다.
- <3> 본 발명은 구성 원소로서 주석과 철과 코발트와 탄소를 포함하는 부극 활성 물질 및 그것을 이용한 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

- <4> 최근 카메라 일체형 VTR(비디오 테이프 리코더), 휴대 전화 또는 노트북 등의 휴대용 전자 기기가 많이 등장하였고, 그의 소형 경량화가 도모되고 있다. 이들 전자 기기의 휴대용 전원으로 이용되고 있는 전지, 특히 이차 전지는 주요 디바이스로서 중요하기 때문에, 그의 에너지 밀도 향상을 도모하는 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 그 중에서도 비수전해질 이차 전지(예를 들면 리튬 이온 이차 전지)는, 종래의 수계 전해액 이차 전지인 납 전지나 니켈 카드뮴 전지와 비교하여 큰 에너지 밀도가 얻어지기 때문에, 그의 개량에 관한 검토가 각 방면에서 행해지고 있다.
- <5> 리튬 이온 이차 전지에서는, 부극 활성 물질로서 비교적 고용량을 나타냄과 동시에 양호한 사이클 특성을 갖는 난흑연화성 탄소 또는 흑연 등의 탄소 재료가 널리 이용되고 있다. 단, 최근 고용량화에 대한 요구를 생각하면, 탄소 재료를 한층 더 고용량화하는 것이 과제가 되었다.
- <6> 이러한 배경으로부터, 탄소화 원료와 제조 조건을 선택함으로써 탄소 재료로 고용량을 달성하는 기술이 개발되었다(예를 들면 특허 문헌 1 참조). 그러나, 이러한 탄소 재료를 이용한 경우에는, 부극 방전 전위가 리튬에 대하여 0.8 V 내지 1.0 V이고, 이차 전지를 구성하였을 때의 전지 방전 전압이 낮아지기 때문에, 전지 에너지 밀도의 관점에서는 큰 향상을 기대할 수 없다. 또한, 충방전 곡선 형상에 히스테리시스가 크고, 각 충방전 사이클에서의 에너지 효율이 낮다고 하는 결점도 있다.
- <7> 한편으로, 탄소 재료를 상회하는 고용량 부극으로서, 어떤 종류의 금속이 리튬과 전기 화학적으로 합금화되고, 그것이 가역적으로 생성·분해되는 것을 응용한 합금 재료에 관한 연구도 진행되고 있다. 예를 들면 Li-Al 합금 또는 Sn 합금을 이용한 고용량 부극이 개발되고, 또한 Si 합금으로 이루어지는 고용량 부극이 개발되었다(예를 들면 특허 문헌 2 참조).
- <8> 그러나, Li-Al 합금, Sn 합금 또는 Si 합금은 충방전에 따라서 팽창 수축하고, 충방전을 반복할 때마다 부극이 미분화되기 때문에, 사이클 특성이 매우 나쁘다고 하는 큰 문제가 있다.
- <9> 따라서, 사이클 특성을 개선하는 수법으로서, 주석이나 규소를 합금화함으로써 팽창을 억제하는 것이 검토되었고, 예를 들면 철 또는 코발트 등의 전이 금속과 주석을 합금화하는 것이 제안되었다(예를 들면 특허 문헌 3 내지 8 및 비특허 문헌 1 내지 3 참조). 또한, Mg₂Si 등도 제안되었다(예를 들면 비특허 문헌 4 참조). 이 외, Sn/(Sn+A+V)비가 20 원자% 내지 80 원자%인 Sn·A·X(A는 전이 금속 중 1종 이상, X는 탄소 등으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상)나(예를 들면 특허 문헌 9 참조), 리튬을 흡수·방출 가능한 탄소 물질 내부에 그것과 합금화 가능한 금속 화합물(A_{1-x}B_x: A는 주석 또는 규소 등, B는 철 또는 코발트 등)이 분산된 것 등도 제안되었다(예를 들면 특허 문헌 10 참조).
- <10> [특허 문헌 1] 일본 특허 공개 (평)8-315825호 공보
- <11> [특허 문헌 2] 미국 특허 제4950566호 명세서 등
- <12> [특허 문헌 3] 일본 특허 공개 제2004-022306호 공보
- <13> [특허 문헌 4] 일본 특허 공개 제2004-063400호 공보
- <14> [특허 문헌 5] 일본 특허 공개 제2005-078999호 공보
- <15> [특허 문헌 6] 일본 특허 공개 제2006-107792호 공보

- <16> [특허 문헌 7] 일본 특허 공개 제2006-128051호 공보
- <17> [특허 문헌 8] 일본 특허 공개 제2006-344403호 공보
- <18> [특허 문헌 9] 일본 특허 공개 제2000-311681호 공보
- <19> [특허 문헌 10] 일본 특허 공개 제2004-349253호 공보
- <20> [비특허 문헌 1] 「저널 오브 더 일렉트로케미컬 소사이어티(Journal of The Electrochemical Society)」, 1999년, 제146호, p405
- <21> [비특허 문헌 2] 「저널 오브 더 일렉트로케미컬 소사이어티(Journal of The Electrochemical Society)」, 1999년, 제146호, p414
- <22> [비특허 문헌 3] 「저널 오브 더 일렉트로케미컬 소사이어티(Journal of The Electrochemical Society)」, 1999년, 제146호, p423
- <23> [비특허 문헌 4] 「저널 오브 더 일렉트로케미컬 소사이어티(Journal of The Electrochemical Society)」, 1999년, 제146호, p4401

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <24> 그러나, 상기한 수법을 이용한 경우에도 사이클 특성 개선의 효과는 충분하다고 할 수는 없고, 합금 재료에 있어서의 고용량 부극의 특징을 충분히 살리지 못하고 있는 것이 실상이다. 이 때문에, 사이클 특성을 보다 개선하기 위한 수법이 모색되었다.
- <25> 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 그의 목적은, 고용량이며 사이클 특성이 우수한 이차 전지 및 그것에 이용되는 부극 활성 물질을 제공하는 것에 있다.

과제 해결수단

- <26> 본 발명의 부극 활성 물질은 구성 원소로서 주석과 철과 코발트와 탄소를 적어도 포함하고, 탄소 함유량이 11.9 중량% 이상 29.7 중량% 이하이고, 주석과 철과 코발트의 합계에 대한 철과 코발트의 합계 비율이 26.4 중량% 이상 48.5 중량% 이하이고, 철과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율이 9.9 중량% 이상 79.5 중량% 이하이고, 전극 반응 물질과 반응 가능한 반응상을 가지고, X선 회절에 의해 얻어지는 회절 피크(회절각 2θ가 41° 이상 45° 이하 사이에 보이는 피크)의 반치폭이 1.0° 이상인 것이다.
- <27> 본 발명의 이차 전지는 정극 및 부극과 함께 전해질을 구비하고, 부극이 구성 원소로서 주석과 철과 코발트와 탄소를 적어도 포함하는 부극 활성 물질을 함유하고, 부극 활성 물질에 있어서의 탄소 함유량이 11.9 중량% 이상 29.7 중량% 이하이고, 주석과 철과 코발트의 합계에 대한 철과 코발트의 합계 비율이 26.4 중량% 이상 48.5 중량% 이하이고, 철과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율이 9.9 중량% 이상 79.5 중량% 이하이고, 부극 활성 물질이 전극 반응 물질과 반응 가능한 반응상을 가지고, 부극 활성 물질의 X선 회절에 의해 얻어지는 회절 피크(회절각 2θ가 41° 이상 45° 이하 사이에 보이는 피크)의 반치폭이 1.0° 이상이 것이다.

효과

- <28> 본 발명의 부극 활성 물질에 따르면, 전극 반응 물질과 반응 가능한 반응상을 가지고, X선 회절에 의해 얻어지는 회절 피크(회절각 2θ가 41° 이상 45° 이하 사이에 보이는 피크)의 반치폭이 1.0° 이상이다. 이 경우에는 부극 활성 물질의 구성 원소로서 주석을 포함시켰기 때문에, 고용량이 얻어진다. 또한, 구성 원소로서 철과 코발트를 포함하고, 주석과 철과 코발트의 합계에 대한 철과 코발트의 합계 비율을 26.4 중량% 이상 48.5 중량% 이하로 하고, 철과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율을 9.9 중량% 이상 79.5 중량% 이하로 하도록 하였기 때문에, 고용량을 유지하면서 사이클 특성이 향상된다. 또한, 부극 활성 물질의 구성 원소로서 탄소를 포함하고, 탄소 함유량을 11.9 중량% 이상 29.7 중량% 이하로 하도록 하였기 때문에, 사이클 특성이 보다 향상된다. 따라서, 이 부극 활성 물질을 이용한 본 발명의 이차 전지에 따르면, 고용량을 얻을 수 있음과 동시에 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있다.
- <29> 또한, 부극 활성 물질에 구성 원소로서 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 니오븀 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 1

중 이상을 포함하거나, 또는 니켈, 구리, 아연, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 포함하거나, 또는 이들 쌍방을 부극 활성 물질에 포함시키면, 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 특히, 부극 활성 물질이 쌍방을 포함하는 경우에, 전자의 함유량을 0.1 중량% 이상 9.9 중량% 이하로 하고, 후자의 함유량을 0.5 중량% 이상 14.9 중량% 이하로 하면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

- <30> 또한, 부극 활성 물질에 구성 원소로서 은을 더 포함시키면, 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 특히, 함유량을 0.1 중량% 이상 9.9 중량% 이하로 하면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.
- <31> 부극 활성 물질에 구성 원소로서 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 니오븀 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 1종 이상과; 니켈, 구리, 아연, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군 중의 1종 이상과; 은을 더 포함시키면, 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- <32> 본 발명의 기타 및 추가 목적, 특징 및 이점은 하기 기재로부터 충분히 나타낼 것이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <33> 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- <34> 본 발명의 한 실시 형태에 따른 부극 활성 물질은 리튬 등의 전극 반응 물질과 반응 가능한 것이며, 구성 원소(제1 내지 제3 구성 원소)로서 주석과 철과 코발트를 포함한다. 주석은 단위 질량당 리튬 반응량이 높기 때문에, 높은 용량이 얻어진다. 또한, 주석 단체로서는 충분한 사이클 특성을 얻는 것은 어렵지만, 부극 활성 물질은 철 및 코발트를 포함함으로써 사이클 특성이 향상된다.
- <35> 철 및 코발트의 함유량은 주석과 철과 코발트의 합계에 대한 철과 코발트의 합계 비율로, 26.4 중량% 이상 48.5 중량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하고, 29.2 중량% 이상 48.5 중량% 이하의 범위 내이면 보다 바람직하다. 합계 비율이 낮으면 철 및 코발트의 함유량이 저하되어 충분한 사이클 특성이 얻어지지 않고, 합계 비율이 높으면 주석 함유량이 저하되어 탄소 재료 등의 종래 부극 재료를 상회하는 용량이 얻어지지 않기 때문이다.
- <36> 또한, 코발트 함유량은 철과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율로 9.9 중량% 이상 79.5 중량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하고, 29.5 중량% 이상 79.5 % 질량 이하의 범위 내이면 보다 바람직하다. 상기 비율이 낮으면 코발트 함유량이 저하되어 충분한 사이클 특성이 얻어지지 않고, 상기 비율이 높으면 주석 함유량이 저하되어 탄소 재료 등의 종래 부극 재료를 상회하는 용량이 얻어지지 않기 때문이다.
- <37> 이 부극 활성 물질은 구성 원소(제4 구성 원소)로서 주석, 철 및 코발트뿐 아니라 탄소를 더 포함한다. 탄소를 포함함으로써 사이클 특성이 보다 향상되기 때문이다.
- <38> 탄소 함유량은 11.9 중량% 이상 29.7 중량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하고, 14.9 중량% 이상 29.7 중량% 이하의 범위 내, 17.8 중량% 이상 29.7 중량% 이하의 범위 내이면 보다 더 바람직하다. 이 범위 내에서 높은 효과가 얻어지기 때문이다.
- <39> 특히, 부극 활성 물질은 구성 원소(제5 구성 원소)로서 주석, 철, 코발트 및 탄소뿐 아니라 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 니오븀 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 더 포함하는 것이 바람직하다. 이들을 포함함으로써 사이클 특성이 보다 향상되기 때문이다.
- <40> 또한, 부극 활성 물질은 구성 원소(제6 구성 원소)로서 니켈, 구리, 아연, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 더 포함하는 것이 바람직하다. 이들을 포함함으로써 사이클 특성이 보다 향상되기 때문이다.
- <41> 이 부극 활성 물질은 제1 내지 제4 구성 원소에 더하여 제5 구성 원소만을 포함할 수도 있고, 제6 구성 원소만을 포함할 수도 있으며, 이들 쌍방을 포함할 수도 있다. 이 경우에는, 이들 쌍방을 포함하면 보다 높은 효과가 얻어진다. 특히, 이들 쌍방을 포함하는 경우에는, 제5 구성 원소의 함유량은 0.1 중량% 이상 9.9 중량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하고, 제6 구성 원소의 함유량은 0.5 중량% 이상 14.9 중량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 더욱 높은 효과가 얻어지기 때문이다.
- <42> 또한, 부극 활성 물질은 구성 원소(제7 구성 원소)로서 주석, 철, 코발트 및 탄소뿐 아니라 은을 포함하는 것이 바람직하다. 은을 포함함으로써 사이클 특성이 보다 향상되기 때문이다.
- <43> 은 함유량은 0.1 중량% 이상 9.9 중량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하고, 0.9 중량% 이상 9.9 중량% 이하의 범위 내이면 보다 바람직하다. 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

- <44> 이 부극 활성 물질은 제1 내지 제4 구성 원소에 더하여 제5 및 제6 구성 원소만을 포함할 수도 있고, 제7 구성 원소만을 포함할 수도 있으며, 이들 모두를 포함할 수도 있다. 이 경우에는 모두를 포함하면, 보다 높은 효과가 얻어진다.
- <45> 이 부극 활성 물질은 결정성이 낮은 상 또는 비정질상을 가지고 있다. 이러한 상은 리튬 등과 반응 가능한 반응상이고, 그에 의해 우수한 사이클 특성이 얻어지게 된다. 이 반응상은, 예를 들면 상기한 각 구성 원소를 포함하고, 주로 탄소에 의해서 저결정화 또는 비정질화되는 것으로 생각된다. 이러한 상의 X선 회절에 의해 얻어지는 회절 피크는, 특정 X선으로서 CuK α 선을 이용하여 삼인 속도(sweep rate)를 1° /분으로 한 경우에, 회절각 2 θ 가 20° 이상 50° 이하 사이에 보인다. 또한, X선 회절에 의해 얻어진 회절 피크가 리튬 등과 반응 가능한 반응상에 대응하는 것인가 아닌가는, 리튬 등과의 전기 화학적 반응 전후에서의 X선 회절 차트를 비교함으로써 용이하게 판단할 수 있다. 예를 들면 리튬 등과의 전기 화학적 반응 전후에서 회절 피크의 위치가 변화되면, X선 회절에 의해 얻어진 회절 피크는 리튬 등과 반응 가능한 반응상에 대응하는 것이다.
- <46> 특히, 부극 활성 물질의 X선 회절에 의해 얻어지는 회절 피크(회절각 2 θ 가 41° 이상 45° 이하 사이에 보이는 피크)의 반치폭은, 특정 X 선으로서 CuK α 선을 이용하여 삼인 속도를 1° /분으로 한 경우에 1.0° 이상이다. 리튬 등을 보다 원활하게 흡장 및 방출시킬 수 있음과 동시에 전해질과의 반응성을 보다 저감시킬 수 있기 때문이다.
- <47> 여기서, 상기한 범위(1.0° 이상)가 적용되는 회절 피크의 반치폭에 대한 정의는 이하와 같다. 상기한 바와 같이, 2 θ =20° 내지 50° 사이에는, 반응상의 넓은 회절 피크가 나타나지만, 그 회절 피크 중에는 30° 부근 및 43° 부근에 2개의 명확한 피크가 존재한다. 이 때, 상기한 범위(1.0° 이상)가 적용되는 회절 피크는 43° 부근(41° 내지 45°)의 피크이다. 이 피크의 반치폭을 구하기 위해서는, 20° 내지 50° 사이에 보이는 넓은 피크의 기준선을 기준으로 하여, 41° 내지 45° 의 피크를 피팅한 후, 그 피크 강도가 반값이 되는 높이에서의 피크 폭을 산출할 수 있다. 이 41° 내지 45° 의 피크는 전극 반응을 거치고도 소실되지 않고, 그 피크 강도는 전극 반응을 거치고도 변동되지 않기 때문에, X선 회절 결과로부터 상기한 반치폭을 양호한 재현성으로 산출할 수 있음과 동시에, 그 반치폭이 상기한 범위 조건(1.0° 이상)을 만족시키는 것인지 어떤지를 안정적으로 확인할 수 있다.
- <48> 또한, 부극 활성 물질은 상기 결정성이 낮은 상 또는 비정질상뿐 아니라, 각 구성 원소의 단체 또는 일부를 포함하는 상을 갖는 경우도 있다.
- <49> 또한, 부극 활성 물질은 구성 원소인 탄소의 적어도 일부가 다른 구성 원소인 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합된 것이 바람직하다. 사이클 특성의 저하는, 주석 등이 응집 또는 결정화되는 것에 의한 것으로 생각되지만, 탄소가 다른 원소와 결합함으로써 그와 같은 응집 또는 결정화가 억제되기 때문이다.
- <50> 원소 결합 상태를 조사하는 측정 방법으로서, 예를 들면 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)을 들 수 있다. 이 XPS는, 연 X선(시판용 장치로는 Al-K α 선 또는 Mg-K α 선을 이용함)을 시료에 조사하고, 그 표면으로부터 튀어나오는 광전자의 운동 에너지를 측정함으로써, 시료 표면부터 수 nm의 영역에서의 원소 조성 및 결합 상태를 조사하는 방법이다.
- <51> 원소의 내각 궤도 전자의 속박 에너지는, 제1 근사적으로는 원소 상의 전하 밀도와 상관되어 변화한다. 예를 들면 탄소 원소의 전하 밀도가 근방에 존재하는 원소와의 상호 작용에 의해서 감소된 경우에는, 2p 전자 등의 외피 전자가 감소되기 때문에, 탄소 원소의 1s 전자는 껍데기로부터 강한 속박력을 받게 된다. 즉, 원소의 전하 밀도가 감소되면, 속박 에너지는 높아진다. XPS에서는, 속박 에너지가 높아지면, 높은 에너지 영역으로 피크가 이동되도록 되어 있다.
- <52> XPS에서는, 탄소의 1s 궤도(C1s)의 피크는, 흑연이면, 금 원자의 4f 궤도(Au4f)의 피크가 84.0 eV에 얻어지도록 에너지 교정된 장치에서 284.5 eV에 나타난다. 또한, 표면 오염 탄소이면, 284.8 eV에 나타난다. 이에 대하여, 탄소 원소의 전하 밀도가 높아지는 경우, 예를 들면 탄소보다 양성인 원소와 결합된 경우에는, C1s의 피크는 284.5 eV보다 낮은 영역에 나타난다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 구성 원소인 금속 원소 또는 반금속 원소 등과 결합된 경우에는, 부극 활성 물질에 대하여 얻어지는 C1s의 합성과 피크는 284.5 eV보다 낮은 영역에 나타난다.
- <53> 또한, 부극 활성 물질의 XPS 측정에 있어서는, 표면이 표면 오염 탄소에 피복되어 있는 경우, XPS 장치에 부착된 아르곤 이온총으로 표면을 가볍게 스퍼터링하는 것이 바람직하다. 또한, 측정 대상인 부극 활성 물질이 후술하는 이차 전지의 부극 중에 존재하는 경우에는, 이차 전지를 해체하여 부극을 취출한 후, 탄산디메틸 등의 휘발성 용매로 세정할 수 있다. 부극 표면에 존재하는 휘발성이 낮은 용매와 전해질을 제거하기 위해서이다.

이들 샘플링은 불활성 분위기하에서 행하는 것이 바람직하다.

- <54> 또한, XPS 측정에서는, 예를 들면 스펙트럼의 에너지축 보정에 C1s의 피크를 이용한다. 통상, 물질 표면에는 표면 오염 탄소가 존재하기 때문에, 표면 오염 탄소의 C1s 피크를 284.8 eV로 하고, 그것을 에너지 기준으로 한다. 또한, XPS 측정에서는, C1s의 피크 파형은, 표면 오염 탄소 피크와 부극 활성 물질 중의 탄소 피크를 포함한 형태로서 얻어지기 때문에, 예를 들면 시판용 소프트웨어를 이용하여 해석함으로써, 표면 오염 탄소의 피크와 부극 활성 물질 중의 탄소 피크를 분리한다. 파형 해석에서는, 최저 속박 에너지축에 존재하는 주 피크의 위치를 에너지 기준(284.8 eV)으로 한다.
- <55> 이 부극 활성 물질은, 예를 들면 각 구성 원소의 원료를 혼합하여 전기로, 고주파 유도로 또는 아크 용해로 등에서 용해시킨 후에 응고시킴으로써 제조된다. 이외, 부극 활성 물질은, 예를 들면 가스 분사 또는 물 분사 등의 각종 분사법, 각종 롤법, 또는 기계적 합금법 또는 기계적 밀링법 등의 기계 화학 반응을 이용한 방법에 의해서도 제조된다. 그 중에서도 기계 화학 반응을 이용한 방법에 의해서 제조하는 것이 바람직하다. 부극 활성 물질이 저결정화 구조 또는 비정질인 구조가 되기 때문이다. 이 방법에서는, 예를 들면 유성 볼 밀 장치를 사용할 수 있다.
- <56> 원료에는, 각 구성 원소의 단체를 혼합하여 이용할 수도 있지만, 탄소 이외의 구성 원소 일부에 대해서는 합금을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 합금에 탄소를 첨가하여 기계적 합금법을 이용한 방법에 의해서 합성함으로써, 저결정화 구조 또는 비정질 구조를 갖도록 할 수 있음과 동시에, 반응 시간의 단축도 도모할 수 있기 때문이다. 또한, 원료 형태는 분체일 수도 있고, 괴상일 수도 있다.
- <57> 원료로서 사용되는 탄소에는, 난흑연화성 탄소, 이(易)흑연화성 탄소, 흑연, 열 분해 탄소류, 코크스, 유리상 탄소류, 유기 고분자 화합물 소성체, 활성탄 또는 카본 블랙 등의 탄소 재료 중 어느 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이 중, 코크스류에는, 피치 코크스, 니들 코크스 또는 석유 코크스 등이 있고, 유기 고분자 화합물 소성체라 하는 것은, 페놀 수지나 푸란 수지 등의 고분자 화합물을 적당한 온도에서 소성시켜 탄소화한 것을 말한다. 이들 탄소 재료의 형상은 섬유상, 구상, 입상 또는 비늘상 중 어느 것일 수도 있다.
- <58> 이 부극 활성 물질은, 예를 들면 다음과 같이 하여 이차 전지에 이용된다.
- <59> (제1 이차 전지)
- <60> 도 1은 제1 이차 전지의 단면 구성을 나타낸다. 여기서 설명하는 이차 전지는, 예를 들면 부극의 용량이 전극 반응 물질인 리튬의 흡장 및 방출에 따른 용량에 의해 표시되는 리튬 이온 이차 전지이다.
- <61> 이 이차 전지는, 거의 중공 원주상의 전지캔 (11) 내부에, 벨트형 정극 (21)과 벨트형 부극 (22)가 세퍼레이터 (23)을 개재하여 적층한 후 권회(卷回)된 권회 전극체 (20)을 가지고 있다. 이 전지캔 (11)을 포함하는 전지 구조는 원통형이라 불린다. 전지캔 (11)은, 예를 들면 니켈 도금이 실시된 철에 의해서 구성되어 있고, 한쪽 단부 및 다른쪽 단부가 각각 폐쇄 및 개방되어 있다. 전지캔 (11) 내부에는, 액상 전해질(소위 전해액)이 주입되고, 세퍼레이터 (23)에 함침되어 있다. 또한, 권회 주위면에 대하여 수직으로 한쌍의 절연판 (12), (13)이 권회 전극체 (20)을 사이에 끼우도록 각각 배치되어 있다.
- <62> 전지캔 (11)의 개방 단부에는, 전지 뚜껑 (14)와, 그의 내측에 설치된 안전 밸브 기구 (15) 및 열감 저항 소자 (Positive Temperature Coefficient; PTC 소자) (16)이 가스켓 (17)을 통해 코킹(caulking)됨으로써 부착되어 있어, 그 전지캔 (11) 내부는 밀폐되어 있다. 전지 뚜껑 (14)는, 예를 들면 전지캔 (11)과 동일한 재료에 의해서 구성되어 있다. 안전 밸브 기구 (15)는 열감 저항 소자 (16)을 개재하여 전지 뚜껑 (14)와 전기적으로 접속되어 있고, 내부 단락이나 외부에서의 가열 등에 의해서 이차 전지의 내압이 일정 이상이 된 경우에, 디스크판 (15A)가 반전되어 전지 뚜껑 (14)와 권회 전극체 (20)의 전기적 접속을 절단시키도록 되어 있다. 열감 저항 소자 (16)은, 온도가 상승하면 저항값의 증대에 의해서 전류를 제한하여 대전류에 의한 이상 발열을 방지하는 것이다. 가스켓 (17)은, 예를 들면 절연 재료에 의해서 구성되어 있고, 그 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.
- <63> 권회 전극체 (20)은, 예를 들면 센터핀 (24)를 중심으로 권회되어 있다. 권회 전극체 (20)의 정극 (21)에는 알루미늄(Al) 등으로 이루어지는 정극 리드 (25)가 접속되어 있고, 부극 (22)에는 니켈(Ni) 등으로 이루어지는 부극 리드 (26)이 접속되어 있다. 정극 리드 (25)는 안전 밸브 기구 (15)에 용접됨으로써 전지 뚜껑 (14)와 전기적으로 접속되어 있고, 부극 리드 (26)은 전지캔 (11)에 용접됨으로써 전기적으로 접속되어 있다.
- <64> 도 2는 도 1에 나타낸 권회 전극체 (20)의 일부를 확대하여 나타낸다. 정극 (21)은, 예를 들면 한쌍의 면을 갖는 정극 집전체 (21A)의 한쪽면 또는 양면에 정극 활성 물질층 (21B)가 설치된 구조를 가지고 있다. 정극 집전

체 (21A)는, 예를 들면 알루미늄박 등의 금속박에 의해서 구성되어 있다. 정극 활성 물질층 (21B)는, 예를 들면 리튬을 흡장 및 방출시키는 것이 가능한 정극 활성 물질 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고, 필요에 따라서 탄소 재료 등의 도전제나 폴리불화비닐리덴 등의 결합제를 포함할 수도 있다.

<65> 리튬을 흡장 및 방출시키는 것이 가능한 정극 활성 물질로서는, 예를 들면 황화티탄(TiS₂), 황화몰리브덴(MoS₂), 셀레늄화니오븀(NbSe₂) 또는 산화바나듐(V₂O₅) 등의 리튬을 함유하지 않는 금속 황화물 또는 금속 산화물 등을 들 수 있다. 또한, Li_xMO₂(식 중, M은 1종 이상의 전이 금속을 나타내고, x는 이차 전지의 충방전 상태에 의해서 다르고, 통상 0.05≤x≤1.1임)를 주체로 하는 리튬 복합 산화물 등도 들 수 있다. 이 리튬 복합 산화물을 구성하는 전이 금속 M으로서, 코발트, 니켈 또는 망간(Mn)이 바람직하다. 이러한 리튬 복합 산화물의 구체적인 예로서는, LiCoO₂, LiNiO₂, Li_xNi_yCo_{1-y}O₂(식 중, x, y는 이차 전지의 충방전 상태에 의해서 다르고, 통상 0<x<1, 0<y<1임), 스피넬형 구조를 갖는 리튬 망간 복합 산화물 등을 들 수 있다.

<66> 부극 (22)는, 예를 들면 정극 (21)과 동일하게, 한쌍의 면을 갖는 부극 집전체 (22A)의 한쪽면 또는 양면에 부극 활성 물질층 (22B)가 설치된 구조를 가지고 있다. 부극 집전체 (22A)는, 예를 들면 동박 등의 금속박에 의해서 구성되어 있다.

<67> 부극 활성 물질층 (22B)는, 예를 들면 본 실시 형태에 따른 부극 활성 물질을 포함하고, 필요에 따라서 폴리불화비닐리덴 등의 결합제를 포함하여 구성되어 있다. 이와 같이 본 실시 형태에 따른 부극 활성 물질을 포함함으로써, 이 이차 전지에서는 고용량이 얻어짐과 동시에 사이클 특성 및 첫회 충방전 효율이 향상되도록 되어 있다. 부극 활성 물질층 (22B)는 본 실시 형태에 따른 부극 활성 물질뿐 아니라 다른 부극 활성 물질이나 도전제 등의 다른 재료를 더 포함할 수도 있다. 다른 부극 활성 물질로서는, 예를 들면 리튬을 흡장 및 방출시키는 것이 가능한 탄소 재료를 들 수 있다. 이러한 탄소 재료는 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에 도전체로서도 기능하기 때문에 바람직하다. 탄소 재료로서는, 예를 들면 부극 활성 물질을 제조할 때 사용되는 것과 동일한 것을 들 수 있다.

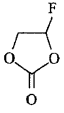
<68> 이러한 탄소 재료의 비율은, 본 실시 형태의 부극 활성 물질에 대하여 1 중량% 이상 95 중량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 탄소 재료가 적으면 부극 (22)의 도전율이 저하될 가능성이 있고, 탄소 재료가 많으면 용량이 저하될 가능성이 있기 때문이다.

<69> 설퍼레이터 (23)은 정극 (21)과 부극 (22)를 격리시켜 양극의 접촉에 의한 전류의 단락을 방지하면서 리튬 이온을 통과시키는 것이다. 이 설퍼레이터 (23)은, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 합성 수지계 다공질막이나, 세라믹계 다공질막에 의해 구성되어 있고, 이들 중 2종 이상의 다공질막이 적층된 구조일 수도 있다.

<70> 설퍼레이터 (23)에 함유된 전해액은 용매 및 그것에 용해된 전해질을 포함한다. 용매로서는 탄산프로필렌, 탄산에틸렌, 탄산디에틸, 탄산디메틸, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, γ-부티로락톤, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 디에틸에테르, 술폴란, 메틸술폴란, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 아니솔, 아세트산에스테르, 부티르산에스테르 또는 프로피온산에스테르 등을 들 수 있다. 용매는 어느 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.

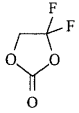
<71> 용매는 할로젠 원자를 갖는 환상 탄산에스테르 유도체를 더 포함하면 보다 바람직하다. 부극 (22)에서의 용매 분해 반응이 억제되므로, 사이클 특성이 향상되기 때문이다. 이러한 탄산에스테르 유도체에 대하여 구체적으로 예를 들면, 화학식 1로 표시되는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 2로 표시되는 4,4-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 3으로 표시되는 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 4로 표시되는 4,4-디플루오로-5-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 5로 표시되는 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 6으로 표시되는 4,5-디클로로-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 7로 표시되는 4-브로모-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 8로 표시되는 4-요오드-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 9로 표시되는 4-플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온 또는 화학식 10으로 표시되는 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온 등이다. 그 중에서도 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온이 바람직하다. 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

<72> <화학식 1>



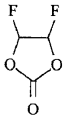
<73>

<74> <화학식 2>



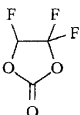
<75>

<76> <화학식 3>



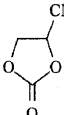
<77>

<78> <화학식 4>



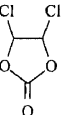
<79>

<80> <화학식 5>



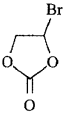
<81>

<82> <화학식 6>



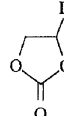
<83>

<84> <화학식 7>



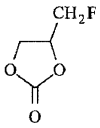
<85>

<86> <화학식 8>



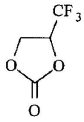
<87>

<88> <화학식 9>



<89>

<90> <화학식 10>



<91>

<92> 용매는 탄산에스테르 유도체에 의해서만 구성되도록 할 수도 있지만, 대기압(1.01325×10^5 Pa)에서 비점이 150 °C 이하인 저비점 용매와 혼합하여 이용하는 것이 바람직하다. 이온 전도성이 높아지기 때문이다. 이러한 탄산에스테르 유도체의 함유량은 용매 전체에 대하여 0.1 중량% 이상 80 중량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 함유량이 적으면 부극 (22)에 있어서의 용매 분해 반응을 억제하는 효과가 충분하지 않을 가능성이 있고, 많으면 점도가 높아져 이온 전도성이 저하될 가능성이 있기 때문이다.

<93> 전해질염으로서는 예를 들면 리튬염을 들 수 있고, 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다. 리튬염으로서, LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiCl 또는 LiBr 등을 들 수 있다. 또한, 전해질염으로서, 리튬염을 이용하는 것이 바람직하지만, 리튬염이 아닐 수도 있다. 충방전에 기여하는 리튬 이온은 정극 (21) 등으로부터 공급되면 족하기 때문이다.

<94> 이 이차 전지는, 예를 들면 다음과 같이 하여 제조된다.

<95> 우선, 예를 들면 정극 활성 물질과 필요에 따라서 도전제 및 결합제를 혼합하여 정극 합제를 제조한 후, N-메틸-2-피롤리돈 등의 혼합 용제에 분산시켜 정극 합제 슬러리로 한다. 계속해서, 정극 집전체 (21A)에 정극 합제 슬러리를 도포하여 건조시킨 후, 압축하여 정극 활성 물질층 (21B)를 형성함으로써 정극 (21)을 제조한다. 그 후, 정극 (21)에 정극 리드 (25)를 용접시킨다.

<96> 또한, 예를 들면 본 실시 형태에 따른 부극 활성 물질과 필요에 따라서 다른 부극 활성 물질과 결합제를 혼합하여 부극 합제를 제조하고, N-메틸-2-피롤리돈 등의 혼합 용제에 분산시켜 부극 합제 슬러리로 한다. 계속해서, 부극 집전체 (22A)에 부극 합제 슬러리를 도포하여 건조시킨 후, 압축하여 부극 활성 물질층 (22B)를 형성함으로써 부극 (22)를 제조한다. 그 후, 부극 (22)에 부극 리드 (26)을 용접시킨다.

<97> 계속해서, 정극 (21)과 부극 (22)를, 세퍼레이터 (23)을 개재하여 권회하고, 정극 리드 (25)의 선단부를 안전 밸브 기구 (15)에 용접시킴과 동시에 부극 리드 (26)의 선단부를 전지캔 (11)에 용접하고, 권취된 정극 (21) 및 권취된 부극 (22)를 한쌍의 절연판 (12), (13) 사이에 끼우면서 전지캔 (11) 내부에 수납한다. 계속해서, 전해액을 전지캔 (11) 내부에 주입한 후, 그 전지캔 (11)의 개구 단부에 전지 뚜껑 (14), 안전 밸브 기구 (15) 및 열감 저항 소자 (16)을 가스켓 (17)을 통해 코킹함으로써 고정시킨다. 이에 의해, 도 1 및 도 2에 나타낸 이차 전지가 완성된다.

<98> 이러한 이차 전지에서는, 충전을 행하면, 예를 들면 정극 (21)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해질을 통해 부극 (22)에 흡장된다. 방전을 행하면, 예를 들면 부극 (22)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해질을 통해 정극 (21)에 흡장된다.

<99> 이와 같이 본 실시 형태에 따른 부극 활성 물질에 따르면, 전극 반응 물질과 반응 가능한 반응상을 가지고, X선 회절에 의해 얻어지는 회절 피크(회절각 2θ 가 41° 이상 45° 이하 사이에 보이는 피크)의 반치폭이 1.0° 이상이다. 이 경우에는, 부극 활성 물질에 제1 구성 원소로서 주석을 포함시켰기 때문에, 고용량이 얻어진다. 또한, 부극 활성 물질은 제2 및 제3 구성 원소로서 철 및 코발트를 포함하고, 주석과 철과 코발트의 합계에 대한 철과 코발트의 합계 비율을 26.4 중량% 이상 48.5 중량% 이하로 하고, 철과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율을 9.9 중량% 이상 79.5 중량% 이하로 하도록 하였기 때문에, 사이클 특성이 향상된다. 또한, 부극 활성 물질은 제4 구성 원소로서 탄소를 포함하고, 그 함유량을 11.9 중량% 이상 29.7 중량% 이하로 하도록 하였기 때문에, 사이클 특성이 보다 향상된다. 이에 의해, 철 함유량이 코발트 함유량보다 적은 경우와 비교하여 고용량을 유

지하면서 사이클 특성이 대폭 향상된다. 따라서, 상기한 부극 활성 물질을 이용한 이차 전지에 따르면, 고용량을 얻을 수 있음과 동시에 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있다.

- <100> 또한, 부극 활성 물질에 제5 구성 원소로서 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 니오븀 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 포함하거나, 또는 제6 구성 원소로서 니켈, 구리, 아연, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 포함시키면, 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 이 경우에는, 이들 쌍방의 구성 원소를 부극 활성 물질에 포함시키면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다. 특히, 이들 쌍방의 구성 원소를 포함하는 경우에, 제5 구성 원소의 함유량을 0.1 중량% 이상 9.9 중량% 이하로 하고, 제6 구성 원소의 함유량을 0.5 중량% 이상 14.9 중량% 이하로 하면, 더욱 높은 효과를 얻을 수 있다.
- <101> 또한, 부극 활성 물질에 제7 구성 원소로서 은을 더 포함시키면, 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 특이 은 함유량을 0.1 중량% 이상 9.9 중량% 이하로 하면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.
- <102> 또한, 부극 활성 물질에 제5 내지 제7 구성 원소를 모두 포함시키면, 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- <103> (제2 이차 전지)
- <104> 도 3은 제2 이차 전지의 분해 사시 구성을 나타낸다. 이 이차 전지는, 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)가 부착된 권회 전극체 (30)을 필름형 외장 부재 (40) 내부에 수용한 것이어서, 이차 전지의 소형화, 경량화 및 박형화가 가능해졌다. 이 이차 전지는, 예를 들면 제1 이차 전지와 동일하게 리튬 이온 이차 전지이고, 필름형 외장 부재 (40)을 포함하는 전지 구조는 라미네이트 필름형이라 불린다.
- <105> 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)는, 예를 들면 외장 부재 (40) 내부로부터 외부로 향해 동일한 방향으로 각각 도출되어 있다. 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)는, 예를 들면 알루미늄, 구리, 니켈 또는 스테인레스 등의 금속 재료에 의해서 구성되어 있고, 각각 박판형 또는 메쉬형으로 되어 있다.
- <106> 외장 부재 (40)은, 예를 들면 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리에틸렌 필름을 이 순서로 접합시킨 직사각형 알루미늄 라미네이트 필름에 의해서 구성되어 있다. 이 외장 부재 (40)은, 예를 들면 폴리에틸렌 필름층과 권회 전극체 (30)이 대향하도록 배치되어 있고, 각 외연부가 용착 또는 접착제에 의해서 서로 밀착되어 있다.
- <107> 외장 부재 (40)과 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32) 사이에는, 외기의 침입을 방지하기 위한 밀착 필름 (41)이 삽입되어 있다. 이 밀착 필름 (41)은 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)에 대하여 밀착성을 갖는 재료, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 또는 변성 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지에 의해서 구성되어 있다.
- <108> 또한, 외장 부재 (40)은 상기한 알루미늄 라미네이트 필름 대신에 다른 구조를 갖는 라미네이트 필름, 폴리프로필렌 등의 고분자 필름, 또는 금속 필름에 의해서 구성될 수도 있다.
- <109> 도 4는 도 3에 나타난 권회 전극체 (30)의 IV-IV선에 따른 단면 구성을 나타낸다. 이 권회 전극체 (30)은, 정극 (33)과 부극 (34)가 세퍼레이터 (35) 및 전해질층 (36)을 개재하여 적층한 후 권취된 것이고, 그의 최외주부는 보호 테이프 (37)에 의해서 보호되어 있다.
- <110> 정극 (33)은, 정극 집전체 (33A)의 한쪽면 또는 양면에 정극 활성 물질층 (33B)가 설치된 구조를 가지고 있다. 부극 (34)는, 부극 집전체 (34A)의 한쪽면 또는 양면에 부극 활성 물질층 (34B)가 설치된 구조를 가지고, 부극 활성 물질층 (34B)의 측이 정극 활성 물질층 (33B)와 대향하도록 배치되어 있다. 정극 집전체 (33A), 정극 활성 물질층 (33B), 부극 집전체 (34A), 부극 활성 물질층 (34B) 및 세퍼레이터 (35)의 구성은 상기 제1 이차 전지에서의 정극 집전체 (21A), 정극 활성 물질층 (21B), 부극 집전체 (22A), 부극 활성 물질층 (22B) 및 세퍼레이터 (23)과 각각 동일하다.
- <111> 전해질층 (36)은 전해액 및 그것을 유지하는 고분자 화합물을 포함하고, 소위 겔상으로 되어 있다. 겔상 전해질은 높은 이온 전도율이 얻어짐과 동시에 이차 전지의 누액이 방지되기 때문에 바람직하다. 전해액(즉, 용매 및 전해질염)의 구성은 상기 제1 이차 전지에서의 전해액과 동일하다. 고분자 화합물로서는, 예를 들면 폴리불화비닐리덴 또는 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌과의 공중합체 등의 불소계 고분자 화합물이나, 폴리에틸렌옥사이드 또는 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 가교체 등의 에테르계 고분자 화합물이나, 또는 폴리아크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 특히, 산화 환원 안정성의 관점에서는, 불소계 고분자 화합물이 바람직하다.
- <112> 또한, 전해액을 고분자 화합물에 유지시킨 전해질층 (36) 대신에 전해액을 그대로 이용할 수도 있다. 이 경우에는, 전해액이 세퍼레이터 (35)에 함침된다.

- <113> 이 겔상 전해질층 (36)을 구비한 이차 전지는, 예를 들면 다음과 같이 하여 제조된다.
- <114> 우선, 용매, 전해질염, 고분자 화합물 및 혼합 용제를 포함하는 전구 용액을 제조한 후, 정극 (33) 및 부극 (34) 각각에 전구 용액을 도포하여 혼합 용제를 휘발시킴으로써 전해질층 (36)을 형성한다. 계속해서, 정극 집전체 (33A)의 단부에 정극 리드 (31)을 용접에 의해 부착시킴과 동시에 부극 집전체 (34A)의 단부에 부극 리드 (32)를 용접에 의해 부착시킨다. 계속해서, 전해질층 (36)이 형성된 정극 (33)과 부극 (34)를 세퍼레이터 (35)를 개재하여 적층하여 적층체로 하고, 그 적층체를 그의 길이 방향으로 권취한 후에 최외주부에 보호 테이프 (37)을 접착시킴으로써 권회 전극체 (30)을 형성한다. 마지막으로, 예를 들면 외장 부재 (40) 사이에 권회 전극체 (30)을 끼우고, 외장 부재 (40)의 외연부끼리 열 용착 등에 의해서 밀착시켜 권회 전극체 (30)을 봉입한다. 이 때, 정극 리드 (31)/부극 리드 (32)와 외장 부재 (40) 사이에 밀착 필름 (41)을 삽입한다. 이에 의해, 도 3 및 도 4에 나타낸 이차 전지가 완성된다.
- <115> 또한, 겔상 전해질층 (36)을 구비한 이차 전지는 다음과 같이 하여 제조될 수도 있다. 우선, 상기한 바와 같이 정극 (33) 및 부극 (34)를 제조하고, 각각 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)를 정극 (33) 및 부극 (34)에 각각 부착시킨 후, 정극 (33)과 부극 (34)를 세퍼레이터 (35)를 개재하여 적층하여 권취하고, 그 최외주부에 보호 테이프 (37)을 접착시킴으로써 권회 전극체 (30)의 전구체인 권회체를 형성한다. 계속해서, 권회체를 외장 부재 (40) 사이에 끼우고, 1번을 제외한 외주연부를 열 용착시켜 주머니형으로 만들고, 외장 부재 (40) 내부에 상기 권회체를 수납한다. 계속해서, 용매, 전해질염, 고분자 화합물의 원료인 단량체, 중합 개시제, 및 필요에 따라서 중합 금지제 등의 다른 재료를 포함하는 전해질용 조성물을 준비하여, 외장 부재 (40) 내부에 주입한다. 마지막으로, 외장 부재 (40)의 개구부를 진공 분위기하에서 열 용착시켜 밀봉한 후, 열을 가하여 단량체를 중합시켜 고분자 화합물로 함으로써 겔상 전해질층 (36)을 형성한다. 이에 의해, 도 3 및 도 4에 나타낸 이차 전지가 완성된다.
- <116> 이 이차 전지는 제1 이차 전지와 동일하게 작용하여 동일한 효과를 얻을 수 있다.
- <117> (제3 이차 전지)
- <118> 도 5는 제3 이차 전지의 단면 구성을 나타내고, 이 이차 전지는, 예를 들면 제1 이차 전지와 동일하게 리튬 이온 이차 전지이다. 이 이차 전지는, 정극 리드 (51)이 부착된 정극 (52)와 부극 리드 (53)이 부착된 부극 (54)를 전해질층 (55)를 개재하여 대향 배치시킨 평판형 전극체 (50)을, 필름형 외장 부재 (56)에 수용한 것이다. 외장 부재 (56)의 구성은 상기한 제2 이차 전지에서의 외장 부재 (40)과 동일하다.
- <119> 정극 (52)는 정극 집전체 (52A)에 정극 활성 물질층 (52B)가 설치된 구조를 가지고 있다. 부극 (54)는 부극 집전체 (54A)에 부극 활성 물질층 (54B)가 설치된 구조를 가지고, 부극 활성 물질층 (54B) 측이 정극 활성 물질층 (52B)와 대향하도록 배치되어 있다. 정극 집전체 (52A), 정극 활성 물질층 (52B), 부극 집전체 (54A), 부극 활성 물질층 (54B)의 구성은 상기한 제1 이차 전지에서의 정극 집전체 (21A), 정극 활성 물질층 (21B), 부극 집전체 (22A) 및 부극 활성 물질층 (22B)와 각각 동일하다.
- <120> 전해질층 (55)는, 예를 들면 고체 전해질에 의해서 구성되어 있다. 고체 전해질로서는, 예를 들면 리튬 이온 도전성을 갖는 재료이면, 무기 고체 전해질 또는 고분자 고체 전해질을 모두 사용할 수 있다. 무기 고체 전해질로서는, 질화리튬 또는 요오드화리튬 등을 포함하는 것 등을 들 수 있다. 고분자 고체 전해질은 전해질염과 그것을 용해시키는 고분자 화합물로 주로 이루어지는 것이다. 고분자 고체 전해질의 고분자 화합물로서는, 예를 들면 폴리에틸렌옥사이드 또는 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 가교체 등의 에테르계 고분자 화합물이나, 폴리메타크릴레이트 등의 에스테르계 고분자 화합물이나, 아크릴레이트계 고분자 화합물 등을 단독 또는 혼합하거나, 또는 공중합시켜 사용할 수 있다.
- <121> 고분자 고체 전해질은, 예를 들면 고분자 화합물, 전해질염 및 혼합 용제를 혼합한 후, 그 혼합 용제를 휘발시킴으로써 형성된다. 또한, 전해질염, 고분자 화합물의 원료인 단량체, 중합 개시제, 및 필요에 따라서 중합 금지제 등의 다른 재료를 혼합 용제에 용해시키고, 그 혼합 용제를 휘발시킨 후, 열을 가하여 단량체를 중합시켜 고분자 화합물로 함으로써 형성될 수도 있다.
- <122> 무기 고체 전해질은, 예를 들면 정극 (52) 또는 부극 (54)의 표면에 스퍼터링법, 진공 증착법, 레이저 박리법, 이온 플레이팅법 또는 CVD(화학 기상 증착)법 등의 기상법이나, 졸겔법 등의 액상법에 의해서 형성된다.
- <123> 이 이차 전지는 제1 또는 제2 이차 전지와 동일하게 작용하여 동일한 효과를 얻을 수 있다.
- <124> <실시예>

<125> 또한, 본 발명의 구체적인 실시예에 대하여 상세히 설명한다.

<126> (실시예 1-1 내지 1-7)

<127> 우선, 부극 활성 물질을 제조하였다. 즉, 원료로서 주석 분말과 철 분말과 코발트 분말과 탄소 분말을 준비하고, 주석 분말과 철 분말과 코발트 분말을 합금화하여 주석·철·코발트 합금 분말로 만든 후, 그것에 탄소 분말을 첨가하여 건식 혼합하였다. 이 때, 원료의 비율(원료비: 중량%)을 표 1에 나타내는 바와 같이 변화시켰다. 구체적으로는, 주석과 철과 코발트의 합계에 대한 철과 코발트의 합계 비율(이하, (Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)비라 함)을 32 중량%, 철과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율(이하, Co/(Fe+Co)비라 함)을 50 중량%로 각각 일정하게 하고, 탄소의 원료비를 12 중량% 이상 30 중량% 이하의 범위 내에서 변화시켰다. 계속해서, 이토 세이사꾸쇼 제조의 유성 볼 밀 장치의 반응 용기 중에, 직경 9 mm의 강옥 약 400 g과 함께 상기한 혼합물 20 g을 세팅하였다. 계속해서, 반응 용기 중을 아르곤(Ar) 분위기로 치환한 후, 매분 250 회전의 회전 속도에 의한 10 분간의 운전과 10 분간의 중지를 운전 시간 합계(반응 시간)가 30 시간이 될 때까지 반복하였다. 마지막으로, 반응 용기를 실온까지 냉각시킨 후, 합성된 부극 활성 물질 분말을 취출하여 280 메쉬의 체를 통과시켜 조분말을 제거하였다.

표 1

(Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)=32중량%, Co/(Fe+Co)=50 중량%

	원재비 (중량%)				분석값 (중량%)				반치폭 (deg)	첫회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)
	Fe	Co	Sn	C	Fe	Co	Sn	C			
실시예 1-1	14.1	14.1	59.8	12	14.2	14	59.6	11.9	1.03	545.5	42
실시예 1-2	13.6	13.6	57.8	15	13.7	13.5	57.6	14.9	1.12	578.2	50.4
실시예 1-3	13.1	13.1	55.8	18	13.2	13	55.6	17.8	1.66	621.3	56
실시예 1-4	12.6	12.6	53.7	21	12.7	12.5	53.5	20.8	1.79	632.7	58.1
실시예 1-5	12.2	12.2	51.7	24	12.3	12.1	51.5	23.8	1.81	629.5	59.5
실시예 1-6	11.7	11.7	49.6	27	11.8	11.6	49.4	26.7	1.84	608.6	58.8
실시예 1-7	11.2	11.2	47.6	30	11.3	11.2	47.4	29.7	1.88	586.4	57.4
비교예 1-1	16	16	68	0	16.1	15.9	67.7	0	0.19	119.9	0
비교예 1-2	15	15	63.9	6	15.1	14.9	63.6	5.9	0.38	469.1	0
비교예 1-3	14.4	14.4	61.2	10	14.5	14.3	60.9	9.9	0.82	530.9	0
비교예 1-4	10.9	10.9	46.2	32	11	10.8	46	31.7	1.93	567	0
비교예 1-5	9.6	9.6	40.8	40	9.7	9.6	40.6	39.6	2.04	361.9	0

<128>

<129> 얻어진 부극 활성 물질의 조성을 분석하였다. 이 때, 탄소 함유량에 대해서는 탄소·황 분석 장치에서 측정하고, 주석, 철 및 코발트의 함유량에 대해서는 ICP(Inductively Coupled Plasma: 유도 결합 플라즈마) 발광 분석으로 측정하였다. 이들 분석값(중량%)을 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1에 나타난 원료비 및 분석값은 모두 소수점 이하 2자리수의 수치를 사사오입한 값이고, 이하 일련의 실시예 및 비교예에서도 동일한 값을 나타낸다.

<130> 또한, 얻어진 부극 활성 물질에 대하여 X선 회절을 행한 결과, 2θ=20° 내지 50° 사이에 두 개의 회절 피크가 관찰되었다. 이 중, 2θ=41° 내지 45° 사이에 보인 회절 피크의 반치폭을 표 1에 나타낸다. 또한, 부극 활성 물질에서의 원소 결합 상태를 XPS로 측정한 결과, 도 6에 나타내는 바와 같이 피크 (P1)이 얻어졌다. 이 피크 (P1)을 해석한 결과, 표면 오염 탄소의 피크 (P2)와, 피크 (P2)보다 저 에너지측에서 부극 활성 물질 중에서의 C1s 피크 (P3)이 얻어졌다. 실시예 1-1 내지 1-7 중 어느 것에 대해서도, 피크 (P3)은 284.5 eV보다 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질 중의 탄소가 다른 원소와 결합된 것이 확인되었다.

<131> 다음에, 상기한 부극 활성 물질 분말을 이용하여, 도 7에 나타난 코인형 이차 전지를 제조하였다. 이 이차 전지는, 부극 활성 물질을 이용한 시험극 (61)을 정극켄 (62)에 수용함과 동시에 반대극 (63)을 부극켄 (64)에 접착시키고, 이들을 전해액이 함침된 세퍼레이터 (65)를 개재하여 적층한 후에 가스켓 (66)을 개재하여 코킹한 것이다. 시험극 (61)을 제조할 때는, 부극 활성 물질 분말 70 질량부, 도전제 및 다른 부극 활성 물질인 흑연 20

질량부, 도전제인 아세틸렌 블랙 1 질량부 및 결합제인 폴리불화비닐리덴 4 질량부를 혼합하고, 적당한 용제에 분산시켜 슬러리로 만든 후, 그 슬러리를 동박 집전체에 도포하여 건조 후에 직경 15.2 mm의 펠릿형으로 편칭하였다. 반대극 (63)으로서는, 직경 15.5 mm로 편칭한 금속 리튬판을 이용하였다. 전해액으로서는, 탄산에틸렌(EC)과 탄산프로필렌(PC)과 탄산디메틸(DMC)를 혼합한 혼합 용매에 전해질염으로서 LiPF_6 을 용해시킨 것을 이용하였다. 이 때, 혼합 용매의 조성을 질량비로 EC:PC:DMC=30:10:60으로 하고, 전해질염의 농도를 1 mol/dm^3 으로 하였다.

- <132> 이러한 코인형 이차 전지에 대하여 첫회 충전 용량(mAh/g)을 조사하였다. 이 첫회 충전 용량으로서는, 1 mA의 정전류로 전지 전압이 0.2 mV에 도달할 때까지 정전류 충전시킨 후, 0.2 mV의 정전압으로 전류가 $10 \mu\text{A}$ 에 도달할 때까지 정전압 충전시키고, 이후 시험극 (61)의 질량으로부터 동박 집전체 및 결합제의 질량을 제외한 단위 질량당 충전 용량을 구하였다. 또한, 여기서 말하는 "충전"이란, 부극 활성 물질에 리튬을 삽입하는 반응을 의미한다. 그 결과를 표 1 및 도 8에 나타낸다.
- <133> 또한, 상기한 부극 활성 물질 분말을 이용하여 도 1 및 도 2에 나타낸 원통형 이차 전지를 제조하였다. 즉, 니켈 산화물로 이루어지는 정극 활성 물질, 도전제인 케첸 블랙, 및 결합제인 폴리불화비닐리덴을 니켈 산화물:케첸 블랙:폴리불화비닐리덴=94:3:3의 질량비로 혼합하고, 혼합 용제인 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 정극 합제 슬러리로 하였다. 계속해서, 벨트형 알루미늄막으로 이루어지는 정극 집전체 (21A)의 양면에 정극 합제 슬러리를 균일하게 도포하여 건조시킨 후, 롤 프레스기로 압축 성형하여 정극 활성 물질층 (21B)를 형성함으로써 정극 (21)을 제조하였다. 그 후, 정극 집전체 (21A)의 한쪽 말단에 알루미늄제 정극 리드 (25)를 부착시켰다.
- <134> 또한, 벨트상의 동박으로 이루어지는 부극 집전체 (22A)의 양면에 상기한 부극 활성 물질을 포함하는 부극 합제 슬러리를 균일하게 도포하여 건조시킨 후, 롤 프레스기로 압축 성형하여 부극 활성 물질층 (22B)를 형성함으로써 부극 (22)을 제조하였다. 그 후, 부극 집전체 (22A)의 한쪽 말단에 니켈제 부극 리드 (26)을 부착시켰다.
- <135> 계속해서, 세퍼레이터 (23)을 준비하고, 부극 (22), 세퍼레이터 (23), 정극 (21) 및 세퍼레이터 (23)을 이 순서로 적층한 후, 그 적층체를 소용돌이형으로 다수회 권회함으로써 권회 전극체 (20)을 제조하였다. 계속해서, 권회 전극체 (20)을 한쌍의 절연판 (12), (13) 사이에 끼우고, 부극 리드 (26)을 전지캔 (11)에 용접시킴과 동시에 정극 리드 (25)를 안전 밸브 기구 (15)에 용접한 후, 니켈 도금이 실시된 철제 전지캔 (11) 내부에 권회 전극체 (20)을 수납하였다. 마지막으로, 전지캔 (11) 내부에 상기한 전해액을 감압 방식에 의해서 주입함으로써 원통형 이차 전지가 완성되었다.
- <136> 이러한 원통형 이차 전지에 대하여 사이클 특성을 조사하였다. 이 경우에는, 우선 0.5 A의 정전류로 전지 전압이 4.2 V에 도달할 때까지 정전류 충전시킨 후, 4.2 V의 정전압으로 전류가 10 mA에 도달할 때까지 정전압 충전시키고, 계속해서 0.25 A의 정전류로 전지 전압이 2.6 V에 도달할 때까지 정전류 방전함으로써 1 사이클째의 충방전을 행하였다. 2 사이클째 이후에 대해서는, 1.4 A의 정전류로 전지 전압이 4.2 V에 도달할 때까지 정전류 충전시킨 후, 4.2 V의 정전압으로 전류가 10 mA에 도달할 때까지 정전압 충전시키고, 계속해서 1.0 A의 정전류로 전지 전압이 2.6 V에 도달할 때까지 정전류 방전시켰다. 그 후, 사이클 특성을 조사하기 위해서, 2 사이클째 방전 용량에 대한 300 사이클째 방전 용량비, 즉 용량 유지율(%)=(300 사이클째 방전 용량/2 사이클째 방전 용량) $\times 100$ 을 구하였다. 이들 결과를 표 1 및 도 8에 나타낸다.
- <137> 또한, 실시예 1-1 내지 1-7에 대한 비교예 1-1로서, 원료로서 탄소 분말을 이용하지 않은 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 이차 전지를 제조하였다. 또한, 비교예 1-2 내지 1-5로서, 탄소의 원료비를 표 1에 나타내는 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 이차 전지를 제조하였다.
- <138> 비교예 1-1 내지 1-5의 부극 활성 물질에 대해서도, $2\theta=41^\circ$ 내지 45° 사이에 보인 회절 피크의 반치폭을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 원소 결합 상태를 XPS로 측정한 결과, 비교예 1-2 내지 1-5에서는 도 6에 나타낸 피크 (P1)이 얻어졌다. 이 피크 (P1)을 해석한 결과, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게, 표면 오염 탄소의 피크 (P2)와 부극 활성 물질 중에서의 C1s 피크 (P3)이 얻어지고, 그 피크 (P3)은 어느 것에 대해서도 284.5 eV보다 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합된 것이 확인되었다. 한편, 비교예 1-1에서는, 도 9에 나타내는 바와 같이 피크 (P4)가 얻어졌다. 이 피크 (P4)를 해석한 결과, 표면 오염 탄소의 피크 (P2)만이 얻어졌다.
- <139> 또한, 비교예 1-1 내지 1-5의 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 첫회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사하였다. 이들 결과를 표 1 및 도 8에 나타낸다.

<140> 표 1 및 도 8로부터 알 수 있는 바와 같이, 부극 활성 물질에 있어서의 탄소 함유량이 11.9 중량% 이상 29.7 중량% 이하의 범위 내인 실시예 1-1 내지 1-7에서는, 그 함유량이 범위 밖인 비교예 1-1 내지 1-5보다 용량 유지율이 비약적으로 향상되고, 첫회 충전 용량 또한 향상되었다. 이 경우에는, 탄소 함유량이 14.9 중량% 이상, 바람직하게는 17.8 중량% 이상의 범위이면, 용량 유지율 및 첫회 충전 용량이 보다 높아졌다. 특히, 실시예 1-1 내지 1-7에서는 모두 반치폭이 1.00° 이상이었다.

<141> 즉, 탄소 함유량을 11.9 중량% 이상 29.7 중량% 이하로 하면 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 14.9 중량% 이상 29.7 중량% 이하의 범위 내, 바람직하게는 17.8 중량% 이상 29.7 중량% 이하의 범위 내로 하면 보다 바람직한 것을 알 수 있었다.

<142> (실시예 2-1 내지 2-8)

<143> 주석, 철, 코발트 및 탄소의 원료비를 표 2에 나타내는 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 이차 전지를 제조하였다. 구체적으로는 탄소의 원료비를 18 중량%, Co/(Fe+Co)비를 50 중량%로 각각 일정하게 하고, (Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)비를 26 중량% 이상 48 중량% 이하의 범위 내에서 변화시켰다.

표 2

Co/(Fe+Co)=50 중량%

	원재료비 (중량%)				분석값 (중량%)				(Fe+Co)/(Sn+Fe+Co) (중량%)	반치폭 (deg)	첫회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)
	Fe	Co	Sn	C	Fe	Co	Sn	C				
실시예 2-1	10.7	10.7	60.7	18	11	10.6	60.1	17.8	26.4	1.05	619.6	49
실시예 2-2	11.9	11.9	58.2	18	12.1	11.8	58	17.8	29.2	1.34	628.5	55
실시예 1-3	13.1	13.1	55.8	18	13.2	13	55.6	17.8	32	1.66	621.3	56
실시예 2-3	13.9	13.9	54.1	18	14.2	13.8	53.8	17.8	34.3	1.78	602.4	58
실시예 2-4	14.8	14.8	52.5	18	15	14.7	52.3	17.8	36.2	1.91	575	58
실시예 2-5	16	16	50	18	16.2	15.9	49.8	17.8	39.2	2.04	552.4	59
실시예 2-6	17.2	17.2	47.6	18	17.5	17.1	47.3	17.8	42.3	2.23	521.3	61
실시예 2-7	18.5	18.5	45.1	18	18.7	18.4	44.9	17.8	45.2	2.69	483.8	63
실시예 2-8	19.7	19.7	42.6	18	20.1	19.6	42.1	17.8	48.5	3.01	453.6	66
비교예 2-1	7.8	7.8	66.4	18	8	7.7	66.2	17.8	19.1	0.23	549.3	0
비교예 2-2	8.6	8.6	64.8	18	8.9	8.5	64.5	17.8	21.3	0.31	570.7	0
비교예 2-3	10.3	10.3	61.5	18	10.5	10.2	61.3	17.8	25.2	0.79	617.3	15
비교예 2-4	20.1	20.1	41.8	18	20.3	20	41.6	17.8	49.2	3.21	429.9	68
비교예 2-5	20.5	20.5	41	18	20.9	20.4	40.7	17.8	50.4	3.54	401.5	69

<144> 또한, 실시예 2-1 내지 2-8에 대한 비교예 2-1 내지 2-5로서, (Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)비를 표 2에 나타내는 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 2-1 내지 2-8과 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 이차 전지를 제조하였다.

<146> 실시예 2-1 내지 2-8 및 비교예 2-1 내지 2-5의 부극 활성 물질에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 조성을 분석하였다. 이들 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 부극 활성 물질에 대하여 X선 회절을 행하고, 2θ=41° 내지 45° 사이에 보인 회절 피크의 반치폭을 측정하였다. 그 결과도 표 2에 나타낸다. 또한, 부극 활성 물질을 XPS로 측정하여 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게, 표면 오염 탄소의 피크 (P2)와 부극 활성 물질 중에서의 C1s 피크 (P3)이 얻어지고, 그 피크 (P3)은 어느 것에 대해서도 284.5 eV보다 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합된 것이 확인되었다. 또한, 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 첫회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사하였다. 이들 결과를 표 2 및 도 10에 나타낸다.

<147> 표 2 및 도 10으로부터 알 수 있는 바와 같이, (Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)비가 26.4 중량% 이상 48.5 중량% 이하의 범위 내인 실시예 2-1 내지 2-8에서는, 그 비가 26.4 중량% 미만인 비교예 2-1 내지 2-3보다 용량 유지율이 비약적으로 향상되고, 48.5 중량% 초과인 비교예 2-4, 2-5보다 첫회 충전 용량이 향상되었다. 이 경우에는, (Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)비가 29.2 중량% 이상의 범위에서 용량 유지율이 보다 높아졌다. 특히, 실시예 2-1 내지

2-8에서는 모두 반치폭이 1.00° 이상이었다.

<148> 즉, (Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)비를 26.4 중량% 이상 48.5 중량% 이하로 하면 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 29.2 중량% 이상 48.5 중량% 이하의 범위 내로 하면 보다 바람직한 것을 알 수 있었다.

<149> (실시예 3-1 내지 3-7)

<150> 주석, 철, 코발트 및 탄소의 원료비를 표 3에 나타내는 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 이차 전지를 제조하였다. 구체적으로는 탄소의 원료비를 18 중량%, (Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)비를 32 중량%로 각각 일정하게 하고, Co/(Fe+Co)비를 10 중량% 이상 80 중량% 이하의 범위 내에서 변화시켰다.

표 3

(Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)=32 중량%

	원재비 (중량%)				분석값 (중량%)				Co/(Fe+Co) (중량%)	반치폭 (deg)	첫회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)
	Fe	Co	Sn	C	Fe	Co	Sn	C				
실시예 3-1	23.6	2.6	55.8	18	23.7	2.6	55.6	17.8	9.9	1.07	632.3	32
실시예 3-2	21	5.2	55.8	18	21.2	5.1	55.6	17.8	19.5	1.28	629.1	37
실시예 3-3	18.4	7.9	55.8	18	18.6	7.8	55.6	17.8	29.5	1.43	626.7	47
실시예 3-4	15.7	10.5	55.8	18	15.9	10.4	55.6	17.8	39.5	1.58	624	51
실시예 1-3	13.1	13.1	55.8	18	13.2	13	55.6	17.8	49.6	1.66	621.3	56
실시예 3-5	10.5	15.7	55.8	18	10.6	15.5	55.6	17.8	59.5	2.13	618.9	58
실시예 3-6	7.9	18.4	55.8	18	8	18.2	55.6	17.8	69.5	3.09	616.8	60
실시예 3-7	5.2	21	55.8	18	5.3	20.8	55.6	17.8	79.5	4.36	613.5	61
비교예 3-1	26.2	0	55.8	18	26.4	0	55.6	17.8	0	0.18	634	25
비교예 3-2	24.1	2.1	55.8	18	24.3	2	55.6	17.8	7.6	0.88	633.2	30
비교예 3-3	2.6	23.6	55.8	18	2.7	23.3	55.6	17.8	89.5	4.83	562.1	63
비교예 3-4	0	26.2	55.8	18	0.1	25.9	55.6	17.8	99.6	5.01	563.6	62

<151>

<152> 또한, 실시예 3-1 내지 3-7에 대한 비교예 3-1 내지 3-4로서, Co/(Fe+Co)비를 표 3에 나타내는 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 3-1 내지 3-7과 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 이차 전지를 제조하였다.

<153> 실시예 3-1 내지 3-7 및 비교예 3-1 내지 3-4의 부극 활성 물질에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 조성을 분석하였다. 이들 결과를 표 3에 나타낸다. 또한, 부극 활성 물질에 대하여 X선 회절을 행하여, 2θ=41° 내지 45° 사이에 보인 회절 피크의 반치폭을 측정하였다. 그 결과도 표 3에 나타낸다. 또한, 부극 활성 물질을 XPS로 측정하여 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게, 표면 오염 탄소의 피크 (P2)와 부극 활성 물질 중에서의 C1s 피크 (P3)이 얻어지고, 그 피크 (P3)은 어느 것에 대해서도 284.5 eV보다 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합된 것이 확인되었다. 또한, 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 첫회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사하였다. 이들 결과를 표 3 및 도 11에 나타낸다.

<154> 표 3 및 도 11로부터 알 수 있는 바와 같이, Co/(Fe+Co)비가 9.9 중량% 이상 79.5 중량% 이하의 범위 내인 실시예 3-1 내지 3-7에서는, 그 비가 9.9 중량% 미만인 비교예 3-1, 3-2보다 용량 유지율이 향상되고, 79.5 중량% 초과인 비교예 3-3, 3-4보다 첫회 충전 용량이 향상되었다. 이 경우에는, (Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)비가 29.5 중량% 이상의 범위에서 용량 유지율이 보다 높아졌다. 특히, 실시예 3-1 내지 3-7에서는 반치폭이 모두 1.00° 이상이었다.

<155> 즉, (Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)비를 9.9 중량% 이상 79.5 중량% 이하로 하면 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에 29.5 중량% 이상 79.5 중량% 이하의 범위 내로 하면 보다 바람직한 것을 알 수 있었다.

<156> (실시예 4-1 내지 4-17)

<157>

원료로서 주석 분말, 철 분말, 코발트 분말 및 탄소 분말과; 알루미늄 분말, 티탄 분말, 바나듐 분말, 크롬 분말, 니오븀 분말 및 탄탈 분말과; 니켈 분말, 구리 분말, 인듐 분말, 아연 분말 및 갈륨 분말을 이용하여, 주석, 철, 코발트, 탄소, 알루미늄 등 및 니켈 등의 원료비를 표 4에 나타내는 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 이차 전지를 제조하였다. 구체적으로는 탄소의 원료비를 18 중량%, (Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)비를 32 중량%, Co/(Fe+Co)비를 50 중량%로 각각 일정하게 하고, 알루미늄 등 및 니켈 등의 원료비를 적절하게 변화시켰다. 부극 활성 물질을 제조하는 경우에는, 주석 분말과 철 분말과 코발트 분말을 합금화하여 주석·철·코발트 합금 분말을 제조한 후, 그것에 탄소 분말과 알루미늄 분말 등과 니켈 분말 등을 혼합하였다. 실시예 4-1 내지 4-17의 부극 활성 물질에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 조성을 분석하였다. 이 때, 알루미늄 등 및 니켈 등의 함유량에 대해서는 ICP 발광 분석으로 측정하였다. 이들 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, 부극 활성 물질에 대하여 X선 회절을 행하여, $2\theta=41^\circ$ 내지 45° 사이에 보인 회절 피크의 반치폭을 측정하였다. 그 결과를 표 6에 나타낸다. 또한, 부극 활성 물질을 XPS로 측정하여 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게, 표면 오염 탄소의 피크 (P2)와 부극 활성 물질 중에서의 C1s 피크 (P3)이 얻어지고, 그 피크 (P3)은 어느 것에 대해서도 284.5 eV보다 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합된 것이 확인되었다. 또한, 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 첫회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사하였다. 이들 결과를 표 6, 도 12 및 도 13에 나타낸다.

표 4

(Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)=32중량%, Co/(Fe+Co)=50 중량%

	원재료비 (중량%)														
	Fe	Co	Sn	C	Al	Ti	V	Cr	Nb	Ta	Ni	Cu	In	Zn	Ga
실시예 1-3	13.1	13.1	55.8	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 4-1	10.7	10.7	45.5	18	0.1	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-
실시예 4-2	11.2	11.2	47.6	18	5	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-
실시예 4-3	11.4	11.4	48.6	18	10	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
실시예 4-4	10.6	10.6	44.9	18	-	0	-	-	-	-	-	16	-	-	-
실시예 4-5	10.7	10.7	45.5	18	-	0.1	-	-	-	-	-	15	-	-	-
실시예 4-6	11.2	11.2	47.6	18	-	5	-	-	-	-	-	7	-	-	-
실시예 4-7	11.3	11.3	47.9	18	-	10	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-
실시예 4-8	11.4	11.4	48.3	18	-	11	-	-	-	-	-	0	-	-	-
실시예 4-9	11.2	11.2	47.6	18	-	5	-	-	-	-	-	-	-	7	-
실시예 4-10	11.4	11.4	48.6	18	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
실시예 4-11	12	12	50.9	18	-	-	0.1	-	-	-	-	7	-	-	-
실시예 4-12	11.4	11.4	48.3	18	-	-	10	-	-	-	-	-	-	1	-
실시예 4-13	11.5	11.5	49	18	-	-	-	5	-	-	5	-	-	-	-
실시예 4-14	11.5	11.5	49	18	-	-	-	-	3	-	-	-	-	7	-
실시예 4-15	11.5	11.5	49	18	-	-	-	-	5	-	-	-	5	-	-
실시예 4-16	11.5	11.5	49	18	-	-	-	-	-	3	-	7	-	-	-
실시예 4-17	11.5	11.5	49	18	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	5

<158>

표 5

(Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)=32중량%, Co/(Fe+Co)=50 중량%

	분석값 (중량%)														
	Fe	Co	Sn	C	Al	Ti	V	Cr	Nb	Ta	Ni	Cu	In	Zn	Ga
실시예 1-3	13.2	13	55.6	17.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 4-1	10.9	10.6	45.3	17.8	0.1	-	-	-	-	-	14.9	-	-	-	-
실시예 4-2	11.4	11.1	47.4	17.8	4.8	-	-	-	-	-	-	6.8	-	-	-
실시예 4-3	11.6	11.3	48.4	17.8	9.9	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
실시예 4-4	10.8	10.5	44.7	17.8	-	0	-	-	-	-	-	15.9	-	-	-
실시예 4-5	10.9	10.6	45.3	17.8	-	0.1	-	-	-	-	-	14.9	-	-	-
실시예 4-6	11.4	11.1	47.4	17.8	-	4.8	-	-	-	-	-	6.8	-	-	-
실시예 4-7	11.5	11.2	47.7	17.8	-	9.9	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-
실시예 4-8	11.6	11.3	48.1	17.8	-	10.8	-	-	-	-	-	0	-	-	-
실시예 4-9	11.4	11.1	47.4	17.8	-	4.8	-	-	-	-	-	-	-	6.8	-
실시예 4-10	11.6	11.3	48.4	17.8	-	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
실시예 4-11	12.2	11.9	50.7	17.8	-	-	0.1	-	-	-	-	6.8	-	-	-
실시예 4-12	11.6	11.3	48.1	17.8	-	-	9.9	-	-	-	-	-	-	1	-
실시예 4-13	11.7	11.4	48.8	17.8	-	-	-	4.8	-	-	4.8	-	-	-	-
실시예 4-14	11.7	11.4	48.8	17.8	-	-	-	-	2.9	-	-	-	-	6.8	-
실시예 4-15	11.7	11.4	48.8	17.8	-	-	-	-	4.8	-	-	-	4.8	-	-
실시예 4-16	11.7	11.4	48.8	17.8	-	-	-	-	-	2.9	-	6.8	-	-	-
실시예 4-17	11.7	11.4	48.8	17.8	-	-	-	-	-	4.8	-	-	-	-	4.8

<159>

표 6

(Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)=32 중량%, Co/(Fe+Co)=50 중량%

	반치폭 (deg)	첫회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)
실시예 1-3	1.66	621.3	56
실시예 4-1	1.70	598.3	65
실시예 4-2	1.69	603	62
실시예 4-3	1.69	605.3	61
실시예 4-4	1.72	593.4	61
실시예 4-5	1.70	599.7	65
실시예 4-6	1.69	604.6	67
실시예 4-7	1.69	602.8	65
실시예 4-8	1.73	592.1	61
실시예 4-9	1.69	604.2	62
실시예 4-10	1.68	606.8	61
실시예 4-11	1.68	610.5	57
실시예 4-12	1.69	604.6	61
실시예 4-13	1.68	606.1	60
실시예 4-14	1.67	612.3	60
실시예 4-15	1.68	609.5	60
실시예 4-16	1.71	610.3	60
실시예 4-17	1.72	604	56

<160>

<161>

표 4 내지 표 6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 알루미늄 등만을 포함하고, 또는 니켈 등만을 포함하고, 또는 알루미늄 등과 니켈 등과의 쌍방을 포함하는 실시예 4-1 내지 4-17에서는, 이들을 포함하지 않는 실시예 1-3과 비교하여 거의 동등한 첫회 충전 용량을 유지하면서 용량 유지율이 동등 이상으로 향상되었다. 이 경우에는, 표 4 내지 표 6, 도 12 및 도 13으로부터 알 수 있는 바와 같이, 알루미늄 등을 대표하여 티탄 함유량과 니켈 등을 대표하여 구리 함유량에서 착안하면, 티탄 또는 구리 중 어느 것만을 포함하는 경우보다 쌍방을 포함하는 경우에서 용량 유지율이 높아졌다. 또한, 쌍방을 포함하는 경우에는, 티탄 함유량이 0.1 중량% 이상 9.9 중량% 이하의 범위 내, 구리 함유량이 0.5 중량% 이상 14.9 중량% 이하의 범위 내에서 용량 유지율이 보다 높아졌다. 특히, 실시예 4-1 내지 4-17에서는 모두 반치폭이 1.00° 이상이었다.

<162>

즉, 부극 활성 물질에 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 니오븀 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 포함하

고, 또는 니켈, 구리, 아연, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 포함하며, 또는 이들의 쌍방을 포함시키면, 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다. 또한, 부극 활성 물질에 쌍방이 포함하는 경우가 보다 바람직하고, 그 경우에는 알루미늄 등의 함유량을 0.1 중량% 이상 9.9 중량% 이하로 하고, 니켈 등의 함유량을 0.5 중량% 이상 14.9 중량% 이하로 하면 더욱 바람직한 것을 알 수 있었다.

<163> (실시에 5-1 내지 5-9)

<164> 원료로서 주석 분말, 철 분말, 코발트 분말 및 탄소 분말과, 은 분말을 준비하고, 이들의 원료비를 표 7에 나타내는 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 이차 전지를 제조하였다. 구체적으로는 탄소의 원료비를 18 중량%, (Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)비를 32 중량%, Co/(Fe+Co)비를 50 중량%로 각각 일정하게 하고, 은의 원료비를 0.1 중량% 이상 15 중량% 이하의 범위 내에서 변화시켰다. 부극 활성 물질을 제조하는 경우에는, 주석 분말과 철 분말과 코발트 분말을 합금화하여 주석·철·코발트 합금 분말을 제조한 후, 그것에 탄소 분말 및 은 분말을 혼합하였다. 실시예 5-1 내지 5-9의 부극 활성 물질에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 조성을 분석하였다. 이 때, 은 함유량에 대해서는 ICP 발광 분석으로 측정하였다. 그 결과를 표 7에 나타낸다. 또한, 부극 활성 물질에 대하여 X선 회절을 행하여 2θ=41° 내지 45° 사이에 보인 회절 피크의 반치폭을 측정하였다. 그 결과도 표 7에 나타낸다. 또한, 부극 활성 물질을 XPS로 측정하여 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게, 표면 오염 탄소의 피크 (P2)와 부극 활성 물질 중에서의 C1s 피크 (P3)이 얻어지고, 그 피크 (P3)은 어느 것에 대해서도 284.5 eV보다 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합된 것이 확인되었다. 또한, 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 첫회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사하였다. 이들 결과를 표 7 및 도 14에 나타낸다.

표 7

(Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)=32중량%, Co/(Fe+Co)=50중량%

	원재비 (중량%)					분석값 (중량%)					반치폭 (deg)	첫회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)
	Fe	Co	Sn	C	Ag	Fe	Co	Sn	C	Ag			
실시예 1-3	13.1	13.1	55.8	18	0	13.2	13	55.6	17.8	0	1.66	621.3	56
실시예 5-1	13.1	13.1	55.7	18	0.1	13.2	13	55.5	17.8	0.1	1.66	621.1	58
실시예 5-2	13	13	55.4	18	0.5	13.1	12.9	55.2	17.8	0.5	1.69	620.5	59
실시예 5-3	13	13	55.1	18	1	13.1	12.9	54.9	17.8	0.9	1.69	620.8	60
실시예 5-4	12.6	12.6	53.7	18	3	12.7	12.6	53.5	17.8	2.9	1.71	619	61
실시예 5-5	12.3	12.3	52.4	18	5	12.4	12.2	52.2	17.8	4.8	1.73	619.5	62
실시예 5-6	11.9	11.9	50.7	18	7.5	12	11.8	50.5	17.8	7.3	1.73	617.6	62
실시예 5-7	11.5	11.5	49	18	10	11.6	11.4	48.8	17.8	9.9	1.75	616.9	63
실시예 5-8	11.2	11.2	47.6	18	12	11.3	11.1	47.4	17.8	11.8	1.76	614.7	63
실시예 5-9	10.7	10.7	45.6	18	15	10.8	10.6	45.4	17.8	14.7	1.78	613.2	63

<165> 표 7 및 도 14로부터 알 수 있는 바와 같이, 은을 포함하는 실시예 5-1 내지 5-9에서는, 그것을 포함하지 않는 실시예 1-3과 비교하여 거의 동등한 첫회 충전 용량을 유지하면서 용량 유지율이 향상되었다. 이 경우에는, 은 함유량이 0.1 중량% 이상 9.9 중량% 이하의 범위 내, 바람직하게는 0.9 중량% 이상 9.9 중량% 이하의 범위 내에서 용량 유지율이 보다 높아졌다. 특히, 실시예 5-1 내지 5-9에서는 모두 반치폭이 1.00° 이상이였다.

<167> 즉, 부극 활성 물질에 은을 포함시키면 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있음과 동시에 그 함유량을 0.1 중량% 이상 9.9 중량% 이하의 범위 내, 바람직하게는 0.9 중량% 이상 9.9 중량% 이하의 범위 내로 하면 보다 바람직한 것을 알 수 있었다.

<168> (실시예 6-1 내지 6-10)

<169> 원료로서 주석 분말, 철 분말, 코발트 분말 및 탄소 분말과; 은 분말, 알루미늄 분말, 티탄 분말, 마나듐 분말, 크롬 분말, 니오븀 분말 및 탄탈 분말과; 니켈 분말, 구리 분말, 인듐 분말, 아연 분말 및 갈륨 분말을 이용하여, 주석, 철, 코발트, 탄소, 은, 알루미늄 등 및 니켈 등의 원료비를 표 8에 나타내는 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 이차 전지를 제조하였다. 구체적으로는 탄소의 원료비를 18 중량%, 은의 원료비를 1 중량%, (Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)비를 32 중량%, Co/(Fe+Co)비를 50 중량%로 각각 일정하게 하고, 알루미늄 등 및 니켈 등의 원료비를 적절하게 변화시켰다. 부극 활성 물질을 제조하는 경우에는, 주석 분말과 철 분말과 코발트 분말을 합금화하여 주석·철·코발트 합금

분말을 제조한 후, 그것에 탄소 분말과 은 분말과 알루미늄 분말 등과 니켈 분말 등을 혼합하였다. 실시예 6-1 내지 6-10의 부극 활성 물질에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 조성을 분석하였다. 그 결과를 표 9에 나타낸다. 또한, 부극 활성 물질에 대하여 X선 회절을 행하여 2θ=41° 내지 45° 사이에 보인 회절 피크의 반치폭을 측정하였다. 그 결과를 표 10에 나타낸다. 또한, 부극 활성 물질을 XPS로 측정하여 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게, 표면 오염 탄소의 피크 (P2)와 부극 활성 물질 중에서의 C1s 피크 (P3)이 얻어지고, 그 피크 (P3)은 어느 것에 대해서도 284.5 eV보다 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합된 것이 확인되었다. 또한, 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 첫회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사하였다. 이들 결과를 표 10에 나타낸다.

표 8

(Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)=32중량% , Co/(Fe+Co)=50중량%

	원재비 (중량%)															
	Fe	Co	Sn	C	Ag	Al	Ti	V	Cr	Nb	Ta	Ni	Cu	In	Zn	Ga
실시예 1-3	13.1	13.1	55.8	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 5-3	13	13	55.1	18	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 6-1	12.3	12.3	52.3	18	1	0.1	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-
실시예 6-2	12.2	12.2	51.7	18	1	4	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
실시예 6-3	10.5	10.5	44.8	18	1	-	0.1	-	-	-	-	-	15	-	-	-
실시예 6-4	11.4	11.4	48.3	18	1	-	3	-	-	-	-	-	7	-	-	-
실시예 6-5	11.5	11.5	49	18	1	-	5	-	-	-	-	-	-	-	4	-
실시예 6-6	11.2	11.2	47.6	18	1	-	10	-	-	-	-	-	-	-	1	-
실시예 6-7	11.7	11.7	49.6	18	1	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	4
실시예 6-8	11.7	11.7	49.6	18	1	-	-	-	3	-	-	5	-	-	-	-
실시예 6-9	11.8	11.8	50.3	18	1	-	-	-	-	4	-	-	3	-	-	-
실시예 6-10	11.4	11.4	48.3	18	1	-	-	-	-	-	3	-	-	-	7	-

표 9

(Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)=32중량% , Co/(Fe+Co)=50중량%

	분석값 (중량%)															
	Fe	Co	Sn	C	Ag	Al	Ti	V	Cr	Nb	Ta	Ni	Cu	In	Zn	Ga
실시예 1-3	13.2	13	55.6	17.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 5-3	13.1	12.9	54.9	17.8	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 6-1	12.4	12.2	52.1	17.8	0.9	0.1	-	-	-	-	-	3.9	-	-	-	-
실시예 6-2	12.3	12.1	51.5	17.8	0.9	3.9	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
실시예 6-3	10.6	10.4	44.6	17.8	0.9	-	0.1	-	-	-	-	-	14.9	-	-	-
실시예 6-4	11.5	11.3	48.1	17.8	0.9	-	3	-	-	-	-	-	6.8	-	-	-
실시예 6-5	11.6	11.4	48.8	17.8	0.9	-	4.9	-	-	-	-	-	-	-	3.9	-
실시예 6-6	11.3	11.1	47.4	17.8	0.9	-	9.9	-	-	-	-	-	-	-	0.9	-
실시예 6-7	11.8	11.6	49.4	17.8	0.9	-	-	3.9	-	-	-	-	-	-	-	3.9
실시예 6-8	11.8	11.6	49.4	17.8	0.9	-	-	-	2.9	-	-	4.9	-	-	-	-
실시예 6-9	11.9	11.7	50.1	17.8	0.9	-	-	-	-	3.9	-	-	3	-	-	-
실시예 6-10	11.5	11.3	48.1	17.8	0.9	-	-	-	-	-	3	-	-	-	6.9	-

표 10

(Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)=32 중량%, Co/(Fe+Co)=50 중량%

	반치폭 (deg)	첫회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)
실시예 1-3	1.66	621.3	56
실시예 5-3	1.69	620.8	60
실시예 6-1	1.71	614.7	64
실시예 6-2	1.70	614.3	63
실시예 6-3	1.82	598.6	67
실시예 6-4	1.74	608.1	69
실시예 6-5	1.73	609.3	68
실시예 6-6	1.77	606.5	68
실시예 6-7	1.72	609.5	67
실시예 6-8	1.72	606.9	67
실시예 6-9	1.70	610.6	66
실시예 6-10	1.73	607.7	67

<172>

<173>

표 8 내지 표 10으로부터 알 수 있는 바와 같이, 은, 알루미늄 등 및 니켈 등을 포함하는 실시예 6-1 내지 6-10 에서는, 이들을 포함하지 않는 실시예 1-3이나, 은만을 포함하는 실시예 5-3과 비교하여 거의 동등한 첫회 충전 용량을 유지하면서 용량 유지율이 향상되었다. 특히, 실시예 6-1 내지 6-10에서는 모두 반치폭이 1.00° 이상이었다.

<174>

즉, 부극 활성 물질에, 은과; 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 니오븀 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 1종 이상과; 니켈, 구리, 아연, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 포함시키면, 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

<175>

(실시예 7-1 내지 7-5)

<176>

부극 활성 물질을 합성할 때의 반응 시간을 표 11에 나타내는 바와 같이 변화시키고, 결정성(반치폭)을 변화시킨 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 1-3과 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 이차 전지를 제조하였다. 구체적으로는 탄소의 원료비를 18 중량%, (Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)비를 32 중량%, Co/(Fe+Co)비를 50 중량%로 각각 일정하게 하고, 반치폭을 1.00° 이상으로 하였다.

표 11

(Fe+Co)/(Sn+Fe+Co)=32 질량%, Co/(Fe+Co)=50 질량%

	원재비 (질량%)				분석값 (질량%)				반응 시간 (h)	반치폭 (deg)	첫회 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)
	Fe	Co	Sn	C	Fe	Co	Sn	C				
실시예 7-1	13.1	13.1	55.8	18	13.2	13	55.6	17.8	16	1.00	590.2	40
실시예 7-2									20	1.29	598.7	46
실시예 7-3									25	1.52	612.1	52
실시예 1-3									30	1.66	621.3	56
실시예 7-4									35	1.74	627.2	59
실시예 7-5									40	1.79	631.9	61
비교예 4-1	13.1	13.1	55.8	18	13.2	13	55.6	17.8	10	0.43	515.7	9
비교예 4-2									15	0.97	562.1	30

<177>

<178>

또한, 실시예 7-1 내지 7-5에 대한 비교예 4-1, 4-2로서, 반응 시간 및 반치폭을 표 11에 나타내는 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 1-3과 동일하게 하여 부극 활성 물질 및 이차 전지를 제조하였다.

<179>

실시예 7-1 내지 7-5 및 비교예 4-1, 4-2의 부극 활성 물질에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 부극 활성 물질에 대하여 X선 회절을 행하여 2θ=41° 내지 45° 사이에 보인 회절 피크의 반치폭을 측정하였다. 그 결과를 표 11에 나타낸다. 또한, 부극 활성 물질을 XPS로 측정하여 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게, 표면 오염 탄소의 피크 (P2)와 부극 활성 물질 중에서의 C1s 피크 (P3)이 얻어지고, 그

피크 (P3)은 어느 것에 대해서도 284.5 eV보다 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활성 물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합된 것이 확인되었다. 또한, 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-7과 동일하게 하여 첫회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사하였다. 이들 결과를 표 11 및 도 15에 나타낸다.

<180> 표 11 및 도 15로부터 알 수 있는 바와 같이, 반치폭이 1.00° 이상인 실시예 7-1 내지 7-5에서는, 그 반치폭이 1.00° 미만인 비교예 4-1, 4-2보다 용량 유지율 및 첫회 충전 용량이 비약적으로 향상되었다.

<181> 즉, 반치폭을 1.00° 이상으로 하면, 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

<182> 이로부터, 표 1 내지 표 11, 도 8 및 도 10 내지 도 15에 나타난 결과로부터 분명한 바와 같이, 부극 활성 물질이 리튬 등으로 반응 가능한 반응상을 가지고, 그 부극 활성 물질의 X선 회절에 의해 얻어지는 회절 피크(회절각 2θ가 41° 이상 45° 이하 사이에 보이는 피크)의 반치폭이 1.0° 이상임과 동시에, 부극 활성 물질이 구성 원소로서 주석과 철과 코발트와 탄소를 적어도 포함하고, 탄소 함유량이 11.9 중량% 이상 29.7 중량% 이하, 주석과 철과 코발트의 합계에 대한 철과 코발트의 합계 비율이 26.4 중량% 이상 48.5 중량% 이하, 철과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율이 9.9 중량% 이상 79.5 중량% 이하이면, 용량 및 사이클 특성이 향상되는 것이 확인되었다.

<183> 이상, 실시 형태 및 실시예를 들어 본 발명을 설명하였지만, 본 발명은 상기한 실시 형태 및 실시예에서 설명한 양태로 한정되지 않고, 다양한 변형이 가능하다. 예를 들면 상기한 실시 형태 및 실시예에서는, 이차 전지의 종류로서, 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 따른 용량에 의해 표시되는 리튬 이온 이차 전지에 대하여 설명하였지만, 반드시 그것으로 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 이차 전지는 리튬을 흡장 및 방출시키는 것이 가능한 부극 재료의 충전 용량을 정극의 충전 용량보다 작게 함으로써, 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 따른 용량과 리튬의 석출 및 용해에 따른 용량을 포함하고, 또한 이들 용량의 합에 의해 표시되는 이차 전지에 대해서도 동일하게 적용 가능하다.

<184> 또한, 상기한 실시 형태 및 실시예에서는, 전지 구조가 원통형, 라미네이트형, 시트형 또는 코인형인 경우나, 소자 구조가 권회 구조인 이차 전지를 구체적으로 예를 들어 설명하였지만, 본 발명의 이차 전지는 버튼형 또는 각형 등의 다른 전지 구조를 갖는 이차 전지나, 정극 및 부극을 복수개 적층한 적층 구조 등의 다른 소자 구조를 갖는 이차 전지에 대해서도 동일하게 적용할 수 있다.

<185> 또한, 상기한 실시 형태 및 실시예에서는, 전극 반응 물질로서 리튬을 이용하는 경우에 대하여 설명하였지만, 부극 활성 물질과 반응 가능하다면, 나트륨(Na) 또는 칼륨(K) 등의 장주기형 주기표에서의 다른 1족 원소나, 마그네슘 또는 칼슘(Ca) 등의 장주기형 주기표에서의 2족 원소나, 알루미늄 등의 다른 경금속, 또는 리튬 또는 상기 원소들의 합금을 이용하는 경우에 대해서도 본 발명을 적용할 수 있고, 동일한 효과를 얻을 수 있다. 그때, 전극 반응 물질을 흡장 및 방출시키는 것이 가능한 정극 활성 물질 또는 비수용매 등은 그의 전극 반응 물질에 따라서 선택된다.

<186> 또한, 상기한 실시 형태 및 실시예에서는, 본 발명의 부극 활성 물질 또는 이차 전지에서의 탄소 함유량에 대하여 실시예의 결과로부터 도출된 적정 범위를 설명하였지만, 그 설명은 함유량이 상기한 범위 밖이 될 가능성을 완전히 부정하는 것은 아니다. 즉, 상기한 적정 범위는 어디까지나 본 발명의 효과를 얻는 데에 특히 바람직한 범위이고, 본 발명의 효과가 얻어지는 것이면, 탄소 함유량이 상기한 범위에서 다소 벗어날 수도 있다. 이것은, 상기한 탄소 함유량으로 한정되지 않고, X선 회절에 의해 얻어지는 회절 피크(회절각 2θ가 41° 이상 45° 이하 사이에 보이는 피크)의 반치폭, 주석과 철과 코발트의 합계에 대한 철과 코발트의 합계 비율, 철과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율, 알루미늄 등의 함유량, 니켈 등의 함유량 및 은 함유량 등에 대해서도 동일하다.

<187> 다양한 변형, 조합, 하위 조합 및 변경이 첨부된 청구 범위 및 그의 등가물의 범주 내에 있는 한, 설계 요건 및 기타 요소에 따라 행해질 수 있는 것은 당업자에게 자명한 것이다.

도면의 간단한 설명

<188> 도 1은 본 발명의 한 실시 형태에 따른 제1 이차 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.

<189> 도 2는 도 1에 나타난 권회 전극체의 일부를 확대하여 나타내는 단면도이다.

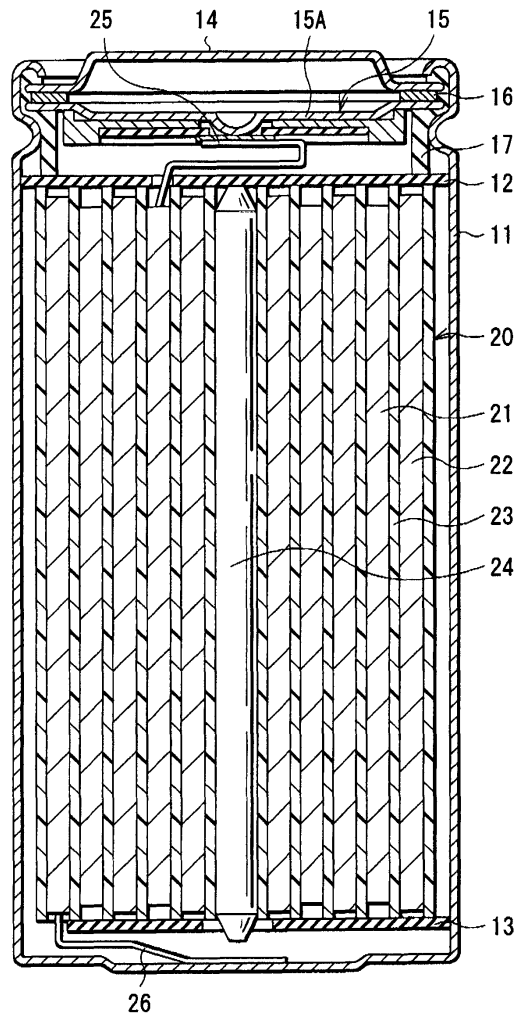
<190> 도 3은 본 발명의 한 실시 형태에 따른 제2 이차 전지의 구성을 나타내는 분해 사시도이다.

<191> 도 4는 도 3에 나타난 권회 전극체의 IV-IV선에 따른 구성을 나타내는 단면도이다.

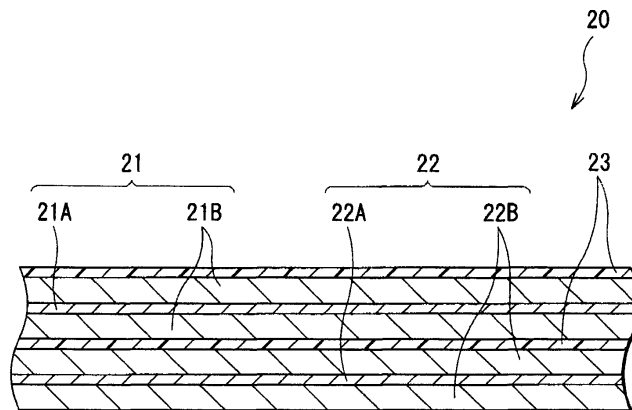
- <192> 도 5는 본 발명의 한 실시 형태에 따른 제3 이차 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.
- <193> 도 6은 실시예에서 제조한 부극 활성 물질에 대하여 X선 광전자 분광법에 의해 얻어진 피크의 일례를 나타내는 도면이다.
- <194> 도 7은 실시예에서 제조한 코인형 이차 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.
- <195> 도 8은 부극 활성 물질에서의 탄소 함유량과 용량 유지율/첫회 충전 용량과의 관계를 나타내는 특성도이다.
- <196> 도 9는 비교예에서 제조한 부극 활성 물질에 대하여 X선 광전자 분광법에 의해 얻어진 피크의 일례를 나타내는 도면이다.
- <197> 도 10은 부극 활성 물질에 있어서의 주석과 철과 코발트의 합계에 대한 철과 코발트의 합계 비율과 용량 유지율/첫회 충전 용량과의 관계를 나타내는 특성도이다.
- <198> 도 11은 부극 활성 물질에 있어서의 철과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과 용량 유지율/첫회 충전 용량과의 관계를 나타내는 특성도이다.
- <199> 도 12는 부극 활성 물질에 있어서의 티탄 함유량과 용량 유지율/첫회 충전 용량과의 관계를 나타내는 특성도이다.
- <200> 도 13은 부극 활성 물질에 있어서의 구리 함유량과 용량 유지율/첫회 충전 용량과의 관계를 나타내는 특성도이다.
- <201> 도 14는 부극 활성 물질에 있어서의 은 함유량과 용량 유지율/첫회 충전 용량과의 관계를 나타내는 특성도이다.
- <202> 도 15는 X선 회절에 의해 얻어지는 회절 피크의 반치폭과 용량 유지율/첫회 충전 용량과의 관계를 나타내는 특성도이다.
- <203> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- <204> 11... 전지캔, 12, 13... 절연판, 14... 전지 뚜껑, 15... 안전 밸브 기구, 15A... 디스크판, 16... 열감 저항 소자, 17, 66...가스켓, 20, 30... 권회 전극체, 21, 33, 52...정극, 21A, 33A, 52A... 정극 집전체, 21B, 33B, 52B... 정극 활성 물질층, 22, 34, 54...부극, 22A, 34A, 54A... 부극 집전체, 22B, 34B, 54B... 부극 활성 물질층, 23, 35, 65...세퍼레이터, 24... 센터핀, 25, 31, 51... 정극 리드, 26, 32, 53... 부극 리드, 36, 55... 전해질층, 37... 보호 테이프, 40, 56... 외장 부재, 41... 밀착 필름, 50... 전극체, 61... 시험극, 62... 정극캔, 63... 반대극, 64... 부극캔.

도면

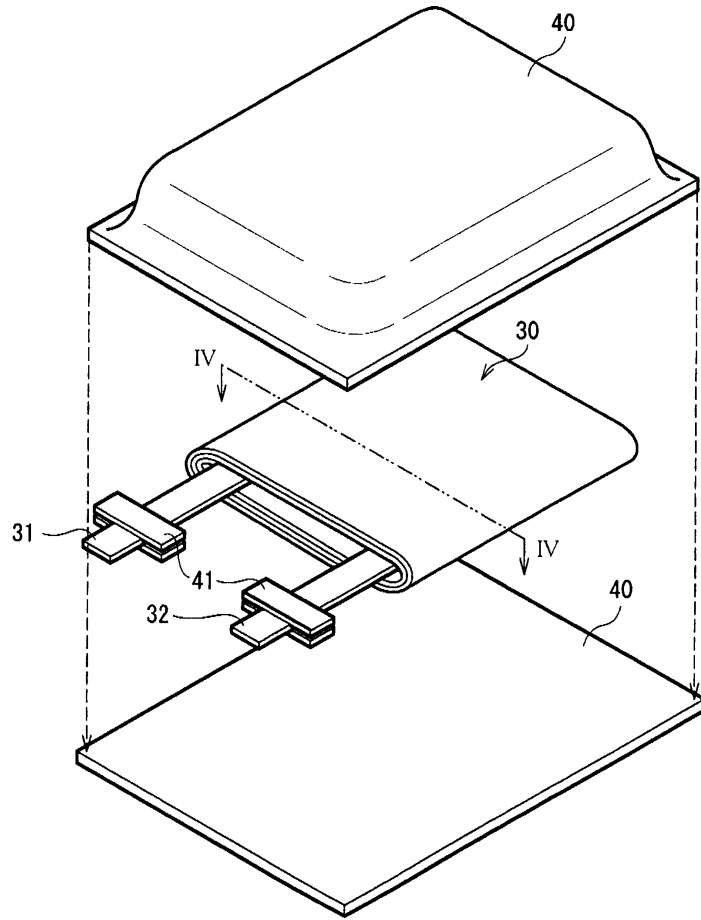
도면1



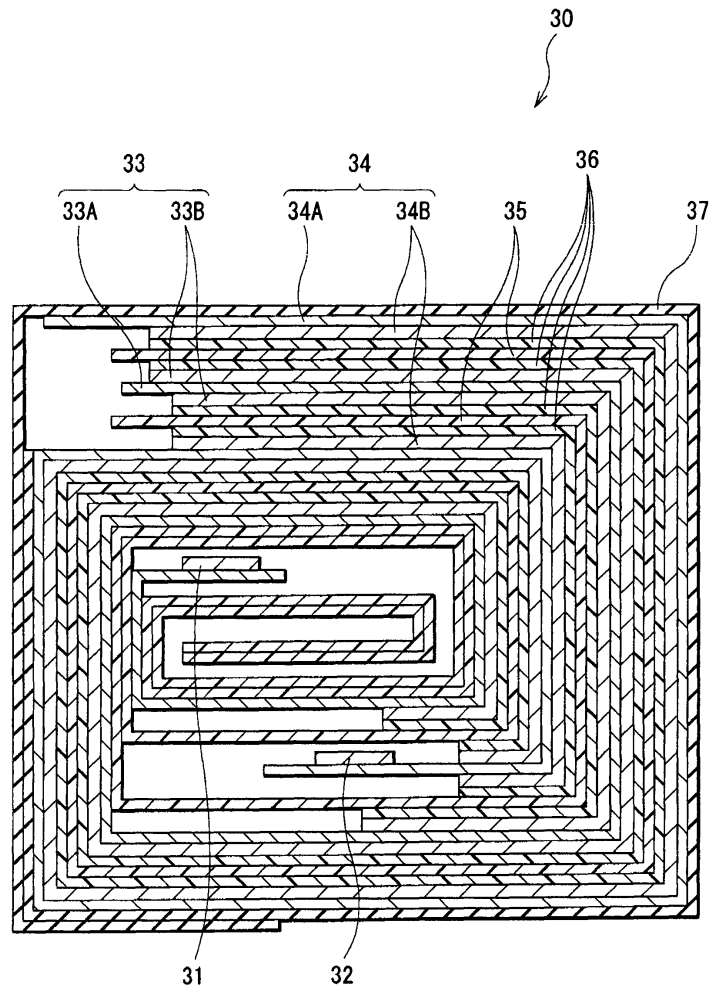
도면2



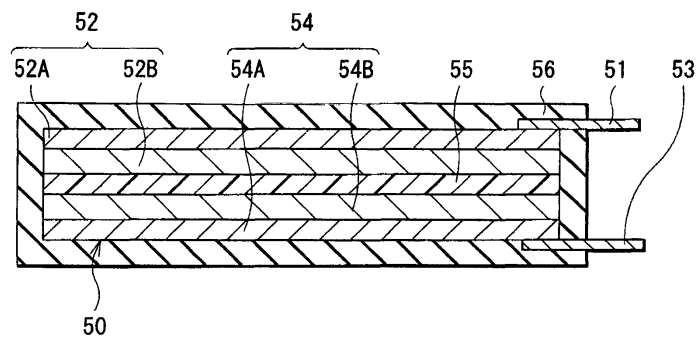
도면3



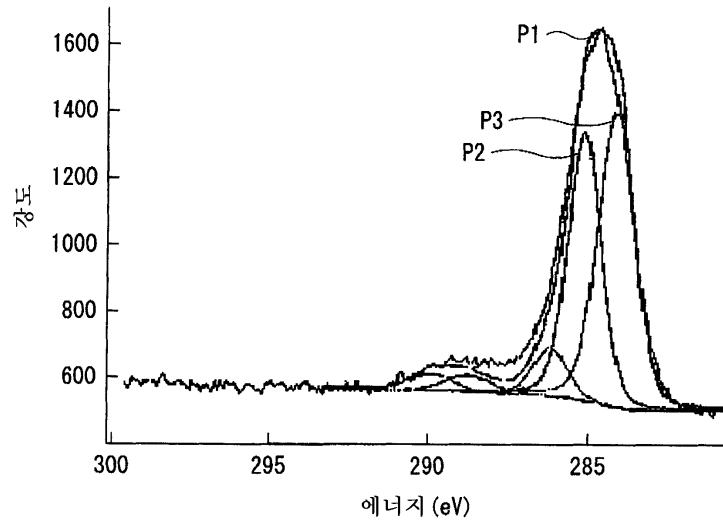
도면4



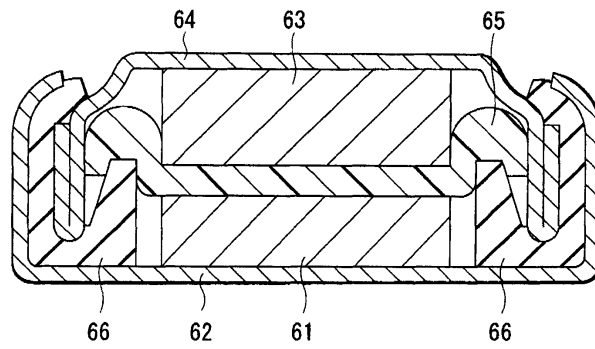
도면5



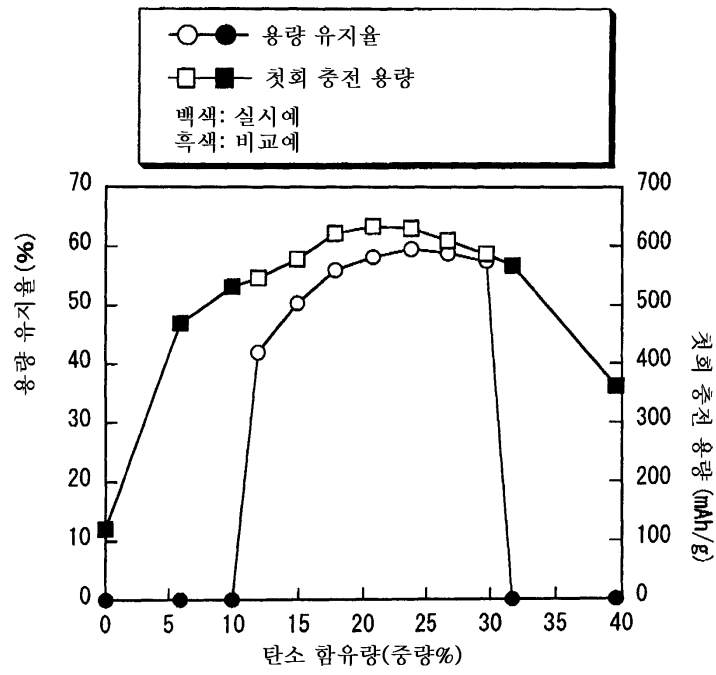
도면6



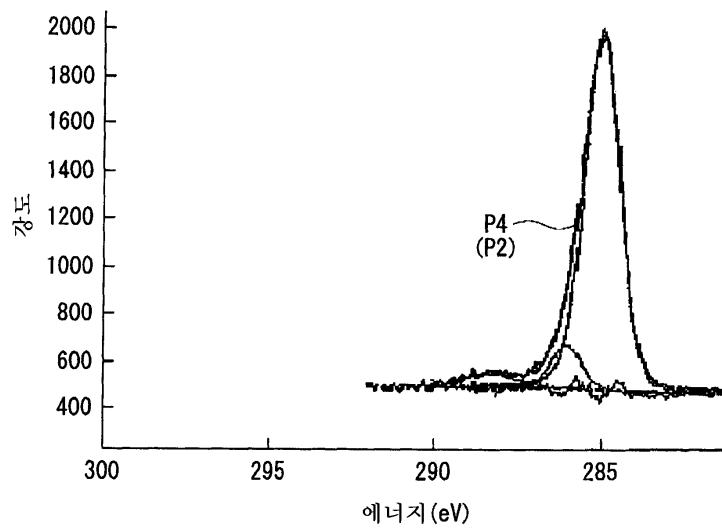
도면7



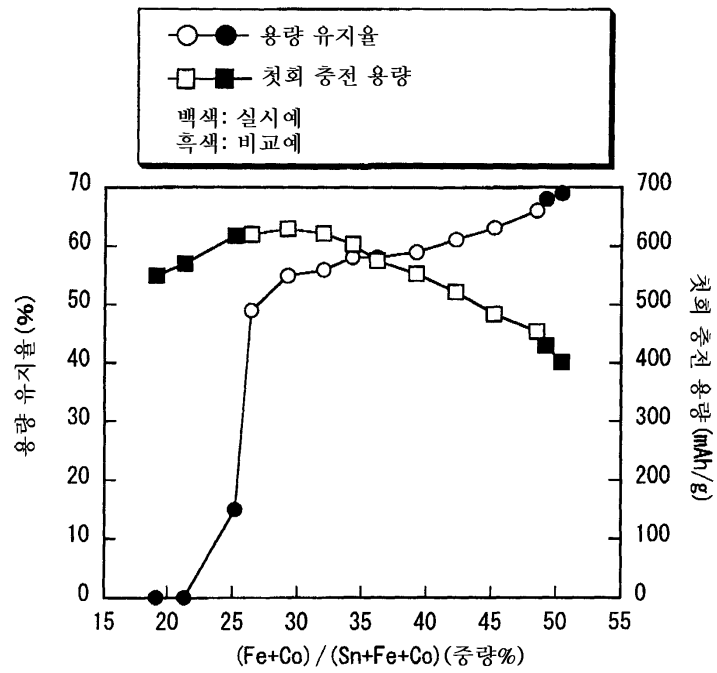
도면8



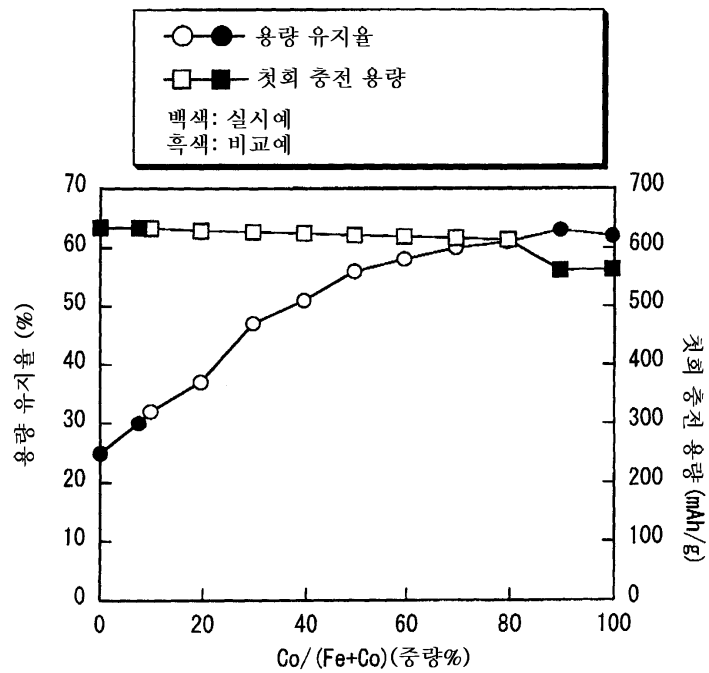
도면9



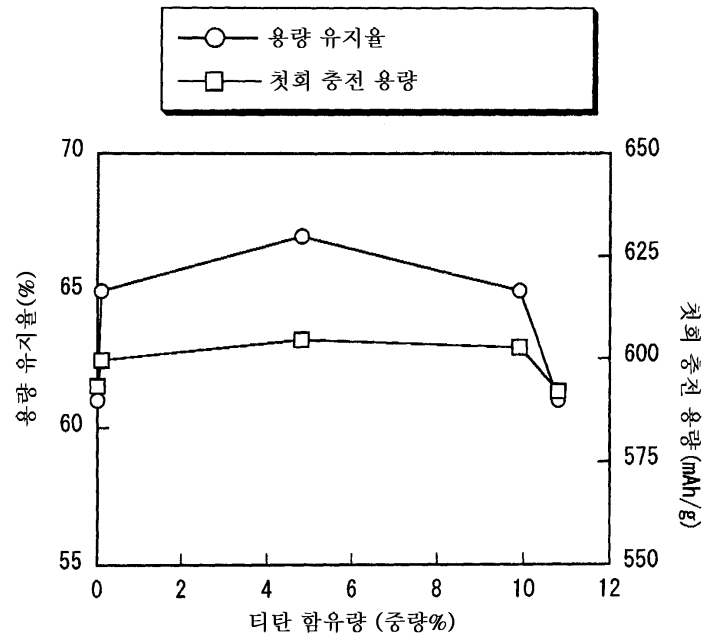
도면10



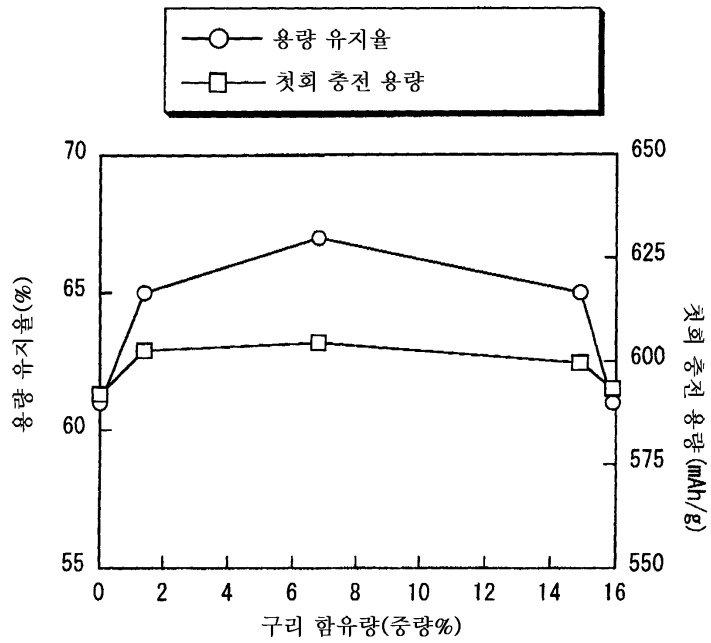
도면11



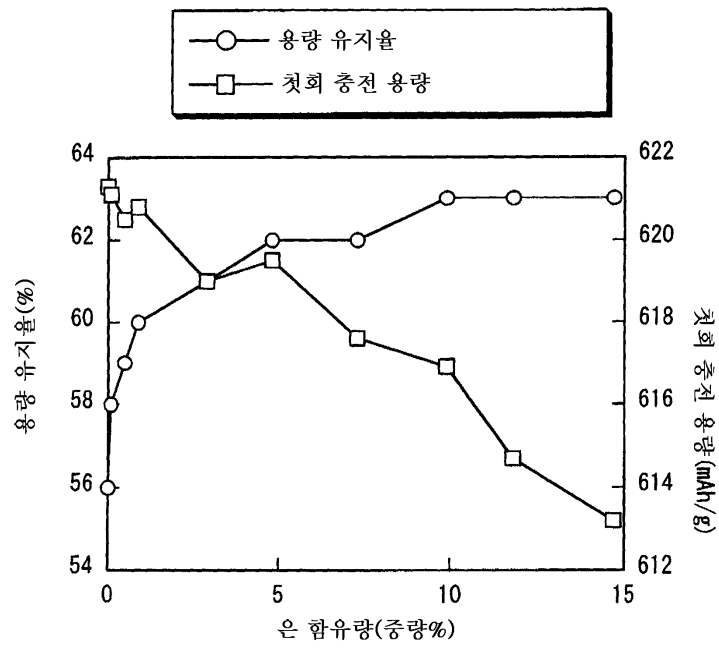
도면12



도면13



도면14



도면15

