



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월06일

(11) 등록번호 10-1490870

(24) 등록일자 2015년02월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/52 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/58 (2015.01) H01M 10/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0010814

(22) 출원일자 2008년02월01일

심사청구일자 2013년01월23일

(65) 공개번호 10-2008-0074748

(43) 공개일자 2008년08월13일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-00029668 2007년02월08일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006107795 A

JP2006134840 A

전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자

소니 가부시끼가이샤

일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1

(72) 발명자

미즈타니, 사토시

일본, 도쿄, 미나토-쿠, 코난 1-7-1

이노우에, 히로시

일본, 도쿄, 미나토-쿠, 코난 1-7-1

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

문경진, 김학수

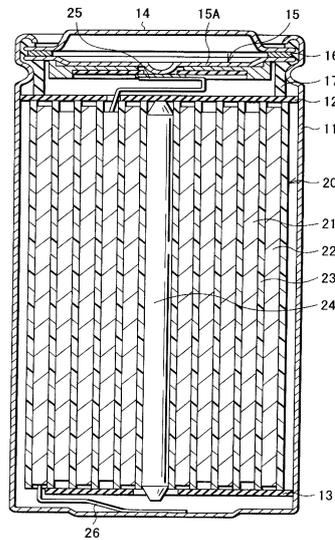
심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 부극 활물질 및 전지

(57) 요약

고용량이고, 사이클 특성 및 최초 충방전 효율이 뛰어난 전지 및, 그것에 이용되는 부극 활물질을 제공한다. 이 부극 활물질은, 구성원소로서 주석과 코발트와 탄소와 인을 적어도 포함하고, 탄소의 함유량은 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하, 인의 함유량은 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율은 24 중량% 이상 70중량% 이하이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

키타, 아키노리

일본, 도쿄, 미나토-쿠, 코난 1-7-1

야마구치, 아키라

일본, 후쿠시마, 코리야마-시, 히와다-마치, 타카
쿠라, 아자-시모스기시타, 1-1

특허청구의 범위

청구항 1

구성원소로서 주석과, 코발트와, 탄소와, 인과, 철(Fe)을 적어도 포함하고,

탄소의 함유량은 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하이며, 인의 함유량은 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하이고, 철의 함유량은 0.1중량% 이상 5.9중량% 이하이며, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율은 24중량% 이상 70중량% 이하인, 부극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

X선 광전자 분석법에 의해 284.5eV보다도 낮은 영역에서 상기 탄소의 1s 피크가 얻어지는, 부극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

리튬(Li)과 반응가능하며, X선 회절에 의해 얻어지는 회절 피크의 반값폭이 1° 이상인 반응상(反應相)을 가지는, 부극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

구성원소로서, 규소(Si)를 더 포함하는, 부극 활물질.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 규소의 함유량은, 0.5중량% 이상 7.9중량% 이하인, 부극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

구성원소로서, 인듐(In), 니오븀(Nb), 게르마늄(Ge), 티타늄(Ti), 몰리브덴(Mo), 갈륨(Ga) 및 비스무트(Bi)로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을, 14.9중량% 이하의 범위내에서 더 포함하는, 부극 활물질.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 인듐, 니오븀, 게르마늄, 티타늄, 몰리브덴, 갈륨 및 비스무트로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을, 1.5중량% 이상 포함하는, 부극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

규소를 0.5중량% 이상 7.9중량% 이하의 범위내에서 더 포함함과 동시에, 인듐, 니오븀, 게르마늄, 티타늄, 몰리브덴, 갈륨 및 비스무트로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을, 1.5중량% 이상 14.9중량% 이하의 범위내에서 더 포함하는, 부극 활물질.

청구항 9

정극 및 부극과 함께 전해질을 구비한 전지로서,

상기 부극은, 구성원소로서 주석과, 코발트와, 탄소와, 인과, 철을 적어도 포함하는 부극 활물질을 함유하고,

상기 부극 활물질에서의 탄소의 함유량은 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하이며, 인의 함유량은 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하이고, 철의 함유량은 0.1중량% 이상 5.9중량% 이하이며, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율은 24중량% 이상 70중량% 이하인, 전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 부극 활물질은, X선 광전자 분석법에 의해 284.5eV보다도 낮은 영역에서 상기 탄소의 1s 피크가 얻어지는, 전지.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 부극 활물질은, 리튬(Li)과 반응가능하며, X선 회절에 의해 얻어지는 회절 피크의 반값폭이 1° 이상인 반응상을 가지는, 전지.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 부극 활물질은, 구성원소로서 규소를 더 포함하는, 전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 부극 활물질에서의 규소의 함유량은, 0.5중량% 이상 7.9중량% 이하인, 전지.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 부극 활물질은, 구성원소로서 인듐, 니오븀, 게르마늄, 티타늄, 몰리브덴, 갈륨 및 비스무트로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을, 14.9중량% 이하의 범위내에서 더 포함하는, 전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 부극 활물질은, 상기 인듐, 니오븀, 게르마늄, 티타늄, 몰리브덴, 갈륨 및 비스무트로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을, 1.5중량% 이상 포함하는, 전지.

청구항 16

제9항에 있어서,

상기 부극 활물질은, 규소를 0.5중량% 이상 7.9중량% 이하의 범위내에서 더 포함함과 동시에, 인듐, 니오븀, 게르마늄, 티타늄, 몰리브덴, 갈륨 및 비스무트로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을, 1.5중량% 이상 14.9중량% 이하의 범위내에서 더 포함하는, 전지.

청구항 17

제9항에 있어서,

상기 전해질은, 할로젠 원자를 가지는 환상(環狀)의 탄산 에스테르 유도체를 함유하는, 전지.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은, 그 전체 내용이 본원 명세서에 참고문헌으로 병합되어 있는, 2007년 2월 8일자로 일본 특허청에 출원된 일본특허출원 제 2007-029668 호에 관한 주제를 포함한다.
- [0002] 본 발명은, 구성원소로서 주석과 코발트와 탄소와 인을 포함하는 부극 활물질 및 그것을 이용한 전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 요즘(최근에), 카메라 일체형 VTR(비디오 테이프 레코더), 휴대전화 또는 노트북형 퍼스널 컴퓨터 등의 포터블 전자기기가 많이 등장하고, 그의 소형 경량화가 도모되고 있다. 이들 전자기기의 포터블 전원으로서 이용되고 있는 전지, 특히 이차 전지는 키 디바이스로서 중요하기 때문에, 그의 에너지 밀도의 향상을 도모하는 연구개발이 활발하게 진행되고 있다. 그 중에서도, 비수(非水) 전해질 이차 전지(예를 들면, 리튬 이온 이차 전지)는, 종래의 수계(水系) 전해액 이차 전지인 납 전지나 니켈 카드뮴 전지와 비교해서 큰 에너지 밀도가 얻어지기 때문에, 그의 개량에 관한 검토가 각 방면에서 행해지고 있다.
- [0004] 리튬 이온 이차 전지에서는, 부극 활물질로서, 비교적 고용량을 나타냄과 동시에 양호한 사이클 특성을 가지는 난흑연화성(難黒鉛化性; non-graphitizable) 탄소 또는 흑연 등의 탄소 재료가 널리 이용되고 있다. 단, 최근의 고용량화의 요구를 생각하면, 탄소 재료의 더 높은(그 이상의) 고용량화가 과제로 되고 있다.
- [0005] 이와 같은 배경으로 인해, 탄소화 원료와 제작 조건을 선택하는 것에 의해, 탄소 재료로 고용량을 달성하는 기술이 개발되어 있다(예를 들면, 일본 공개특허공보 평8-315825호 참조). 그렇지만, 이러한 탄소 재료를 이용한 경우에는, 부극 방전 전위가 리튬에 대해서 0.8V~1.0V이며, 전지를 구성했을 때의 전지 방전 전압이 낮아지기 때문에, 전지 에너지 밀도의 점에서는 큰 향상을 예상(전망)할 수 없다. 나아가서는, 충방전 곡선 형상에 히스테리시스(hysteresis)가 크고, 각 충방전 사이클에서의 에너지 효율이 낮다고 하는 결점도 있다.
- [0006] 한편, 탄소 재료를 상회하는 고용량 부극으로서, 어떤 종류의 금속이 리튬과 전기화학적으로 합금화하고, 그것이 가역적으로 생성·분해하는 것을 응용한 합금 재료에 관한 연구도 진행되고 있다. 예를 들면, Li-Al 합금 또는 Sn 합금을 이용한 고용량 부극이 개발되고, 나아가서는 Si 합금으로 이루어지는 고용량 부극이 개발되어 있다(예를 들면, 미국 특허 제4950566호 참조).
- [0007] 그렇지만, Li-Al 합금, Sn 합금 또는 Si 합금은, 충방전에 수반해서 팽창 수축하고, 충방전을 반복할 때마다 부극이 미분화(微粉化)하므로, 사이클 특성이 극히 나쁘다고 하는 큰 문제가 있다.
- [0008] 그래서, 사이클 특성을 개선하는 수법(手法)으로서, 주석이나 규소를 합금화하는 것에 의해서 팽창을 억제하는 것이 검토되고 있으며, 예를 들면 철과 주석을 합금화하는 것이 제안되어 있다(예를 들면, “Journal of the Electrochemical Society,” 1999년, 제146호, p.414 참조). 또, Mg₂Si 등도 제안되어 있다(예를 들면, “Journal of the Electrochemical Society,” 1999년, 제146호, p.4401 참조). 또한, Sn/(Sn+A+V) 비가 20원자%~80원자%인 Sn·A·X(A는 전이금속(遷移金屬)의 적어도 1종, X는 탄소 등으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종) 등도 제안되어 있다(예를 들면, 일본 공개특허공보 제2000-311681호 참조).

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0009] 그렇지만, 상기한 수법을 이용한 경우에서도, 사이클 특성 개선의 효과는 충분하다고는 말할 수 없고, 합금 재료에서의 고용량 부극의 특장(特長)을 충분히 활용하지 못하고 있는 것이 실상(實狀)이다. 이 때문에, 사이클 특성을 한층더(보다) 개선하기 위한 수법이 모색되고 있다. 이 경우에는, 특히 전지의 고성능화에 관한 요구가 점점 높아지고 있는 것을 생각하면, 사이클 특성 뿐만 아니라, 초회(初回; 첫회) 사용시부터 충분한 성능을 발휘시키기 위해서 초회 충방전 효율을 향상시키는 것도 중요하다.
- [0010] 본 발명은 이러한 문제점을 감안해서 이루어진 것으로, 그 목적은 고용량이고, 사이클 특성 및 초회 충방전 효율이 뛰어난 전지 및 그것에 이용되는 부극 활물질을 제공하는 것에 있다.

과제 해결수단

[0011] 본 발명의 1실시형태에 따르면, 구성원소로서 주석과 코발트와 탄소와 인을 적어도 포함하고, 탄소의 함유량이 9.9중량%(wt%) 이상 29.7중량% 이하이고, 인의 함유량이 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하이며, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율이 24중량% 이상 70중량% 이하인 제1 부극 활물질이 제공된다. 또, 본 발명의 1실시형태에 따르면, 정극 및 부극과 함께 전해질을 구비하고, 부극이 구성원소로서 주석과 코발트와 탄소와 인을 적어도 포함하는 부극 활물질을 함유하고, 부극 활물질에서의 탄소의 함유량이 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하이며, 인의 함유량이 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하이고, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율이 24중량% 이상 70중량% 이하인 제1 전지가 제공된다.

[0012] 본 발명의 1실시형태에 따르면, 구성원소로서 주석과 코발트와 탄소와 인과 철을 적어도 포함하고, 탄소의 함유량이 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하이고, 인의 함유량이 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하이며, 철의 함유량이 0.1중량% 이상 5.9중량% 이하이고, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율이 24중량% 이상 70중량% 이하인 제2 부극 활물질이 제공된다. 또, 본 발명의 1실시형태에 따르면, 정극 및 부극과 함께 전해질을 구비하고, 부극이 구성원소로서 주석과 코발트와 탄소와 인과 철을 적어도 포함하는 부극 활물질을 함유하고, 부극 활물질에서의 탄소의 함유량이 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하이며, 인의 함유량이 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하이고, 철의 함유량이 0.1중량% 이상 5.9중량% 이하이며, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율이 24중량% 이상 70중량% 이하인 제2 전지가 제공된다.

효과

[0013] 본 발명의 1실시형태에 따른 제1 부극 활물질에 의하면, 구성원소로서 주석을 포함하도록 했으므로, 고용량이 얻어진다. 또, 구성원소로서 코발트를 포함하고, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율을 24중량% 이상 70중량% 이하로 하도록 했으므로, 고용량을 유지하면서, 사이클 특성이 향상된다. 또한, 구성원소로서 탄소 및 인을 포함하고, 탄소의 함유량을 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하 및 인의 함유량을 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하로 하도록 했으므로, 사이클 특성이 한층더 향상됨과 동시에 초회 충방전 효율이 향상된다. 따라서, 이 부극 활물질을 이용한 본 발명의 1실시형태에 따른 제1 전지에 의하면, 고용량을 얻을 수 있음과 동시에, 뛰어난 사이클 특성 및 초회 충방전 효율을 얻을 수가 있다.

[0014] 본 발명의 1실시형태에 따른 제2 부극 활물질에 의하면, 구성원소로서 주석을 포함하도록 했으므로, 고용량이 얻어진다. 또, 구성원소로서 코발트를 포함하고, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율을 24중량% 이상 70중량% 이하로 하도록 했으므로, 고용량을 유지하면서, 사이클 특성이 향상된다. 또한, 구성원소로서 탄소, 인 및 철을 포함하고, 탄소의 함유량을 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하, 인의 함유량을 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하 및 철의 함유량을 0.1중량% 이상 5.9중량% 이하로 하도록 했으므로, 사이클 특성이 한층더 향상됨과 동시에 초회 충방전 효율이 향상된다. 따라서, 이 부극 활물질을 이용한 본 발명의 1실시형태에 따른 제2 전지에 의하면, 고용량을 얻을 수 있음과 동시에, 뛰어난 사이클 특성 및 초회 충방전 효율을 얻을 수가 있다. 이 경우에는, 특히 부극 활물질이 구성원소로서 철을 포함하지 않는 경우보다도 사이클 특성을 향상시킬 수가 있다.

[0015] 또한, 부극 활물질에, 구성원소로서 규소를 포함하도록 하면, 더욱더 높은 용량을 얻을 수가 있다.

[0016] 게다가 또, 부극 활물질에, 구성원소로서 인듐, 니오븀, 게르마늄, 티타늄, 몰리브덴, 갈륨 및 비스무트로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하고, 그들 함유량을 14.9중량% 이하로 하도록 하면, 사이클 특성을 더욱더 향상시킬 수가 있다. 특히, 1.5중량% 이상으로 하면, 높은 효과가 얻어진다.

[0017] 이에 부가해서, 전해질에 할로겐 원자를 가지는 환상(環狀)의 탄산 에스테르 유도체를 포함하도록 하면, 부극에서의 용매의 분해 반응이 억제되기 때문에, 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수가 있다.

[0018] 본 발명의 그밖의 다른 목적, 특징 및 이점은 다음의 기재로부터 보다 자세하게 나타날 것이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 도면을 참조해서 상세하게 설명한다.

[0020] [제1 실시형태]

[0021] 본 발명의 제1 실시형태에 따른 부극 활물질은, 리튬 등과 반응가능한 것이며, 구성원소로서 주석과 코발트를 포함하고 있다. 주석은 단위 질량당 리튬과 반응량이 높기 때문에, 높은 용량이 얻어지기 때문이다. 또, 주석

단체(單體; simple substance)로는 충분한 사이클 특성을 얻는 것은 어렵지만, 코발트를 포함하는 것에 의해서 사이클 특성이 향상되기 때문이다.

- [0022] 코발트의 함유량은, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율로, 24중량%(wt%) 이상 70중량% 이하의 범위내인 것이 바람직하고, 24중량% 이상 60중량% 이하의 범위내이면 한층더 바람직하다. 비율이 낮으면 코발트의 함유량이 저하해서 충분한 사이클 특성이 얻어지지 않고, 비율이 높으면 주석의 함유량이 저하해서 탄소 재료 등의 종래의 부극 재료를 상회하는 용량이 얻어지지 않기 때문이다.
- [0023] 이 부극 활물질은, 구성원소로서, 주석 및 코발트에 부가해서 탄소를 더 포함하고 있다. 탄소를 포함하는 것에 의해서 사이클 특성이 한층더 향상되기 때문이다. 탄소의 함유량은, 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하의 범위내인 것이 바람직하고, 14.9중량% 이상 29.7중량% 이하의 범위내, 특히 16.8중량% 이상 24.8중량% 이하의 범위내이면 한층더 바람직하다. 이 범위내에서 높은 효과가 얻어지기 때문이다.
- [0024] 이 부극 활물질은, 구성원소로서, 주석, 코발트 및 탄소에 부가해서 인을 더 포함하고 있다. 인을 포함하는 것에 의해서 코발트의 함유량이 적더라도 충분한 사이클 특성이 얻어짐과 동시에 초회 충방전 효율이 높아지기 때문이다. 인의 함유량은, 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하의 범위내인 것이 바람직하고, 특히 0.5중량% 이상 2중량% 이하의 범위내이면 한층더 바람직하다. 이 범위내에서 높은 효과가 얻어지고, 인의 함유량이 너무 많으면 충분한 초회 충방전 효율이 얻어지지 않기 때문이다.
- [0025] 특히, 부극 활물질은, 구성원소로서, 주석, 코발트, 탄소 및 인에 부가해서 규소를 더 포함한 쪽이 바람직한 경우도 있다. 규소는 단위 질량당 리튬과의 반응량이 높기 때문에, 한층더 높은 용량이 얻어지기 때문이다. 규소의 함유량은, 0.5중량% 이상 7.9중량% 이하의 범위내인 것이 바람직하다. 함유량이 적으면 용량을 높게 하는 효과가 충분하지 않을 가능성이 있으며, 함유량이 많으면 충방전에 수반해서 부극을 미분화하여 사이클 특성이 저하할 가능성이 있기 때문이다.
- [0026] 또, 부극 활물질은, 구성원소로서, 인듐, 니오븀, 게르마늄, 티타늄, 몰리브덴, 갈륨 및 비스무트로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 더 포함한 쪽이 바람직한 경우도 있다. 사이클 특성이 한층더 향상되기 때문이다. 이들 함유량은, 14.9중량% 이하의 범위내인 것이 바람직하고, 1.5중량% 이상 14.9 중량% 이하의 범위내이면 한층더 바람직하며, 특히 2.8중량% 이상 12.9중량% 이하의 범위내이면 바람직하다. 함유량이 적으면 충분한 효과가 얻어지지 않을 가능성이 있으며, 함유량이 많으면 주석의 함유량이 저하해서 충분한 용량이 얻어지지 않을 가능성이 있고, 사이클 특성이 저하할 가능성도 있기 때문이다.
- [0027] 이 부극 활물질은, 결정성(結晶性)이 낮거나, 또는 비정질인 상(相)을 가지고 있다. 이 상은, 리튬 등과 반응 가능한 반응상이며, 그것에 의해서 뛰어난 사이클 특성이 얻어지도록 되어 있다. 이 상의 X선 회절에 의해 얻어지는 회절 피크의 반값폭(半值幅; half-width)은, 특정 X선으로서 CuK α 선을 이용하고, 소인 속도(掃引速度; sweep rate)를 1°/min으로 한 경우에, 회절각 2 θ 가 1° 이상인 것이 바람직하다. 리튬 등을 한층더 원활히 흡장 및 방출시킬 수 있음과 동시에, 전해질과의 반응성을 한층더 저감시킬 수 있기 때문이다.
- [0028] 또한, X선 회절에 의해 얻어진 회절 피크가 리튬 등과 반응가능한 반응상(反應相)에 대응하는 것인지의 여부는, 리튬 등과의 전기화학적 반응 전후에서의 X선 회절 차트를 비교하는 것에 의해서 용이하게 판단할 수가 있다. 예를 들면, 리튬 등과의 전기화학적 반응 전후에서 회절 피크의 위치가 변화하면, 리튬 등과 반응가능한 반응상에 대응하는 것이다. 이 부극 활물질에서는, 예를 들면 결정성이 낮거나, 또는 비정질인 반응상의 회절 피크가 2 θ =20°~50°의 사이에서 관찰된다(보인다). 이 반응상은, 예를 들면 상기한 각 구성원소를 포함하고 있으며, 주로 탄소에 의해서 저결정화 또는 비정질화하고 있는 것이라고 생각된다.
- [0029] 또한, 부극 활물질은, 상기한 결정성이 낮거나, 또는 비정질인 상에 부가해서, 각 구성원소의 단체 또는 일부를 포함하는 상을 가지고 있는 경우도 있다.
- [0030] 또한, 부극 활물질은, 구성원소인 탄소의 적어도 일부가, 다른 구성원소인 금속 원소 또는 반금속(半金屬) 원소와 결합하고 있는 것이 바람직하다. 사이클 특성의 저하는 주석 등이 응집 또는 결정화하는 것에 의한 것이라고 생각되지만, 탄소가 다른 원소와 결합하는 것에 의해, 그와 같은 응집 또는 결정화가 억제되기 때문이다.
- [0031] 원소의 결합 상태를 조사하는 측정 방법으로서, 예를 들면 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)을 들 수 있다. 이 XPS는, 연(軟) X선(soft X-ray)(시판중인 장치에서는 Al-K α 선 또는 Mg-K α 선을 이용한다)을 시료에 조사(照射)하고, 그의 표면으로부터 튀어나오는 광전자의 운동 에너지를 측정하는 것에 의해, 시료 표면으로부터 수 nm의 영역에서의 원소의 조성 및 결합 상태를 조사하는 방법이다.

- [0032] 원소의 내각(內殼; 속껍질) 궤도 전자의 속박 에너지는, 제1 근사적으로는, 원소 상(上)의 전하 밀도와 상관해서 변화한다. 예를 들면, 탄소 원소의 전하 밀도가 근방에 존재하는 원소와의 상호작용에 의해서 감소한 경우에는, 2p 전자 등의 외각(外殼; 겉껍질) 전자가 감소하고 있으므로, 탄소 원소의 1s 전자는 궤질(殼; shell)로 인해 강한 속박력을 받게 된다. 즉, 원소의 전하 밀도가 감소하면, 속박 에너지는 높아진다. XPS에서는, 속박 에너지가 높아지면, 높은 에너지 영역으로 피크가 시프트하도록 되어 있다.
- [0033] XPS에서는, 탄소의 1s 궤도(C1s)의 피크는, 그래파이트이면, 금원자(金原子)의 4f 궤도(Au4f)의 피크가 84.0eV에서 얻어지도록 에너지 교정(校正)된 장치에 있어서, 284.5eV에서 관찰된다(출현한다). 또, 표면 오염 탄소이면, 284.8eV에서 관찰된다. 이것에 대해서, 탄소 원소의 전하 밀도가 높아지는 경우, 예를 들면 탄소보다도 양성(陽性)인 원소와 결합하고 있는 경우에는, C1s의 피크는, 284.5eV보다도 낮은 영역에서 관찰된다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 구성원소인 금속 원소 또는 반금속 원소 등과 결합하고 있는 경우에는, 부극 활물질에 대해서 얻어지는 C1s의 합성파의 피크는 284.5eV보다도 낮은 영역에서 관찰된다.
- [0034] 또한, 부극 활물질의 XPS 측정시에는, 표면이 표면 오염 탄소로 덮여(피복되어) 있는 경우, XPS 장치에 부속(付屬; attach)된 아르곤 이온 총으로 표면을 가볍게 스퍼터하는 것이 바람직하다. 또, 측정 대상인 부극 활물질이 후술하는 전지의 부극중에 존재하는 경우에는, 전지를 해체해서 부극을 취출(取出; take out)한 후, 탄산 디메틸 등의 휘발성 용매로 세정하면 좋다. 부극의 표면에 존재하는 휘발성이 낮은 용매와 전해질염을 제거하기 위해서이다. 이들(이와 같은) 샘플링은, 불활성 분위기하에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0035] 또, XPS 측정에서는, 예를 들면 스펙트럼의 에너지축의 보정에 C1s의 피크를 이용한다. 통상, 물질 표면에는 표면 오염 탄소가 존재하고 있으므로, 표면 오염 탄소의 C1s의 피크를 284.8eV로 하고, 그것을 에너지 기준으로 한다. 또한, XPS 측정에서는, C1s의 피크의 과형은, 표면 오염 탄소의 피크와 부극 활물질 중의 탄소의 피크를 포함한 형태로서 얻어지므로, 예를 들면 시판중인 소프트웨어를 이용해서 해석하는 것에 의해, 표면 오염 탄소의 피크와 부극 활물질 중의 탄소의 피크를 분리한다. 과형의 해석에서는, 최저 속박 에너지축에 존재하는 주 피크의 위치를 에너지 기준(284.8eV)으로 한다.
- [0036] 이 부극 활물질은, 예를 들면 각 구성원소의 원료를 혼합하고, 전기로(電氣爐; electric furnace), 고주파 유도로(high frequency inducing furnace) 또는 아크 용해로(arc melting furnace) 등으로 용해한 후에 응고시키는 것에 의해서 제조된다. 그 밖에, 부극 활물질은, 예를 들면 가스 분무법(atomization method) 또는 물 분무법 등의 각종 분무법, 각종 롤법, 또는 메카니컬 합금법 또는 메카니컬 밀링법 등의 메카노케미컬 반응을 이용한 방법에 의해서도 제조된다. 그 중에서도, 메카노케미컬 반응을 이용한 방법에 의해서 제조하는 것이 바람직하다. 부극 활물질이 저결정화 또는 비정질인 구조로 되기 때문이다. 이 방법으로서, 예를 들면 유성(遊星) 볼 밀 장치를 이용할 수가 있다.
- [0037] 원료에는, 각 구성원소의 단체를 혼합해서 이용해도 좋지만, 탄소 이외의 구성원소의 일부에 대해서는 합금을 이용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 합금에 탄소를 첨가해서 메카니컬 합금법을 이용한 방법에 의해서 합성하는 것에 의해, 저결정화 또는 비정질인 구조를 가지도록 할 수 있음과 동시에, 반응 시간의 단축도 도모할 수 있기 때문이다. 또한, 원료의 형태는 분체(粉體; powder)이더라도 좋고, 덩어리 형상(塊狀; mass)이더라도 좋다.
- [0038] 원료로서 이용하는 탄소에는, 난흑연화성 탄소, 이흑연화성(易黑鉛化性; graphitizable) 탄소, 그래파이트, 열분해 탄소류, 코크스, 유리질 탄소류, 유기 고분자 화합물 소성체(燒成體), 활성탄 또는 카본 블랙 등의 탄소 재료의 어느 것인가 1종 또는 2종 이상을 이용할 수가 있다. 이 중에서, 코크스류에는 피치 코크스, 니들 코크스 또는 석유 코크스 등이 있으며, 유기 고분자 화합물 소성체라고 하는 것은, 페놀 수지나 푸란 수지 등의 고분자 화합물을 적당한 온도에서 소성해서 탄소화한 것을 말한다. 이들 탄소 재료의 형상은, 섬유형상(纖維狀; fibrous), 구형상(球狀; spherical), 입자형상(粒狀; granular) 또는 비늘조각형상(鱗片狀; scale-like)의 어느 것이라도 좋다.
- [0039] 이 부극 활물질은, 예를 들면 다음과 같이 해서 전지에 이용된다.
- [0040] (제1 전지)
- [0041] 도 1은, 제1 전지의 단면(斷面) 구성을 도시하고 있다. 여기서 설명하는 전지는, 예를 들면 부극의 용량이 전극 반응 물질인 리튬의 흡장 및 방출에 의거하는 용량 성분에 의해 나타내어지는 리튬 이온 이차 전지이다.
- [0042] 이 이차 전지는, 거의 중공 원주형상(中空圓柱狀)의 전지캔(11)의 내부에, 띠형상(帶狀)의 정극(21)과 띠형상의

부극(22)이 세퍼레이터(23)를 사이에 두고 적층되고 나서 권회(卷回; spirally wound)된 권회 전극체(20)를 가지고 있다. 이 전지캔(11)을 포함하는 구조는, 원통형(圓筒型)이라고 불리고 있다. 전지캔(11)은, 예를 들면 니켈에 의해 도금된 철에 의해서 구성되어 있으며, 일단부 및 타단부가 각각 폐쇄 및 개방되어 있다. 전지캔(11)의 내부에는, 액상의 전해질(이른바 전해액)이 주입되고, 세퍼레이터(23)에 함침(含浸)되어 있다. 또, 권회 전극체(20)를 사이에 두도록 권회 둘레면(周面; periphery face)에 대해서 수직으로 한쌍의 절연판(12 및 13)이 각각 배치되어 있다.

[0043] 전지캔(11)의 개방 단부에는, 전지뚜껑(14)과, 그의 내측에 설치된 안전 밸브 기구(15) 및 열감 저항 소자(Positive Temperature Coefficient; PTC 소자)(16)가 개스킷(17)을 거쳐서 코킹(caulking)되는 것에 의해서 부착(取付; attach)되어 있으며, 그 전지캔(11)의 내부는 밀폐(密閉; hermetically seal)되어 있다. 전지뚜껑(14)은, 예를 들면 전지캔(11)과 마찬가지로 재료에 의해서 구성되어 있다. 안전 밸브 기구(15)는, 열감 저항 소자(16)를 거쳐서 전지뚜껑(14)과 전기적으로 접속되어 있으며, 내부 단락(短絡) 또는 외부로부터의 가열 등에 의해서 전지의 내압(內壓)이 일정 이상으로 된 경우에, 디스크판(15A)이 반전해서 전지뚜껑(14)과 권회 전극체(20)와의 전기적 접속을 절단하도록 되어 있다. 열감 저항 소자(16)는, 온도가 상승하면 저항값의 증대에 의해서 전류를 제한하고, 대전류에 의한 비정상적인(이상한) 발열을 방지하는 것이다. 개스킷(17)은, 예를 들면 절연 재료에 의해서 구성되어 있으며, 그의 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.

[0044] 권회 전극체(20)는, 예를 들면 센터 핀(24)을 중심으로 권회되어 있다. 권회 전극체(20)의 정극(21)에는 알루미늄(Al) 등으로 이루어지는 정극 리드(25)가 접속되어 있으며, 부극(22)에는 니켈(Ni) 등으로 이루어지는 부극 리드(26)가 접속되어 있다. 정극 리드(25)는 안전 밸브 기구(15)에 용접되는 것에 의해서 전지뚜껑(14)과 전기적으로 접속되어 있으며, 부극 리드(26)는 전지캔(11)에 용접되는 것에 의해서 전기적으로 접속되어 있다.

[0045] 도 2는, 도 1에 도시한 권회 전극체(20)의 일부를 확대해서 도시하고 있다. 정극(21)은, 예를 들면 대향하는 한쌍의 면을 가지는 정극 집전체(21A)의 한면(片面) 또는 양면(兩面)에 정극 활물질층(21B)이 설치된 구조를 가지고 있다. 정극 집전체(21A)는, 예를 들면 알루미늄박 등의 금속박에 의해서 구성되어 있다. 정극 활물질층(21B)은, 예를 들면 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 활물질의 어느 것인가 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있으며, 필요에 따라서 탄소 재료 등의 도전제나 폴리 불화 비닐리덴 등의 결합제를 포함하고 있어도 좋다.

[0046] 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 활물질로서는, 예를 들면 황화 티탄(TiS_2), 황화 몰리브덴(MoS_2), 셀렌화 니오븀($NbSe_2$) 또는 산화 바나듐(V_2O_5) 등의 리튬을 함유하지 않는 금속 황화물 또는 금속 산화물 등을 들 수 있다. 또, Li_xMO_2 (식 중, M은 1종 이상의 전이금속을 나타내고, x는 전지의 충방전 상태에 따라서 다르며, 통상 $0.05 \leq x \leq 1.1$ 이다)를 주체로 하는 리튬 복합 산화물 등도 들 수 있다. 이 리튬 복합 산화물을 구성하는 전이금속 M으로서, 코발트, 니켈 또는 망간(Mn)이 바람직하다. 이와 같은 리튬 복합 산화물의 구체예로서는, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ (식 중, x, y는 전지의 충방전 상태에 따라서 다르며, 통상 $0 < x < 1 < y < 1$ 이다), 스피넬형 구조를 가지는 리튬 망간 복합 산화물 등을 들 수가 있다.

[0047] 부극(22)은, 예를 들면 정극(21)과 마찬가지로, 대향하는 한쌍의 면을 가지는 부극 집전체(22A)의 한면 또는 양면에 부극 활물질층(22B)이 설치된 구조를 가지고 있다. 부극 집전체(22A)는, 예를 들면 동박 등의 금속박에 의해서 구성되어 있다.

[0048] 부극 활물질층(22B)은, 예를 들면 본 실시형태에 따른 부극 활물질을 포함하고, 필요에 따라서 폴리 불화 비닐리덴 등의 결합제를 포함해서 구성되어 있다. 이와 같이 본 실시형태에 따른 부극 활물질을 포함하는 것에 의해, 이 이차 전지에서는, 고용량이 얻어짐과 동시에, 사이클 특성 및 초회 충방전 효율이 향상되도록 되어 있다. 부극 활물질층(22B)은, 본 실시형태에 따른 부극 활물질에 부가해서, 다른 부극 활물질이나, 도전제 등의 다른 재료를 더 포함하고 있어도 좋다. 다른 부극 활물질로서는, 예를 들면 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 탄소 재료를 들 수 있다. 이 탄소 재료는, 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 도전제로서도 기능하므로 바람직하다. 탄소 재료로서는, 예를 들면 부극 활물질을 제조할 때에 이용하는 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

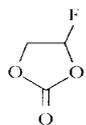
[0049] 이 탄소 재료의 비율은, 본 실시형태의 부극 활물질에 대해서, 1중량% 이상 95중량% 이하의 범위내인 것이 바람직하다. 탄소 재료가 적으면 부극(22)의 전기 전도성이 저하할 가능성이 있으며, 탄소 재료가 많으면 용량이 저하할 가능성이 있기 때문이다.

[0050] 세퍼레이터(23)는, 정극(21)과 부극(22)을 격리(隔離; separate)하고, 양극(兩極)의 접촉에 의한 전류의 단락을 방지하면서 리튬 이온을 통과시키는 것이다. 이 세퍼레이터(23)는, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 합성 수지제의 다공질막이나, 세라믹제의 다공질막에 의해 구성되어 있으며, 이들 2종 이상의 다공질막이 적층된 구조이더라도 좋다.

[0051] 세퍼레이터(23)에 함침된 전해액은, 용매와, 그것에 용해된 전해질을 포함하고 있다. 용매로서는, 탄산 프로필렌, 탄산 에틸렌, 탄산 디에틸, 탄산 디메틸, 1, 2-디메톡시에탄, 1, 2-디에톡시에탄, γ -부티로락톤, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1, 3-디옥소란, 4-메틸-1, 3-디옥소란, 디에틸 에테르, 술폴란, 메틸술폴란, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 아니솔, 초산 에스테르, 낙산(酪酸) 에스테르 또는 프로피온산 에스테르 등을 들 수 있다. 용매는, 어느 것인가 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 혼합해서 이용해도 좋다.

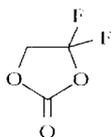
[0052] 용매는 또, 할로젠 원자를 가지는 환상(環狀)의 탄산 에스테르 유도체를 포함하고 있으면 한층더 바람직하다. 부극(22)에서의 용매의 분해 반응이 억제되기 때문에, 사이클 특성이 향상되기 때문이다. 이와 같은 탄산 에스테르 유도체에 대해서 구체적으로 예를 들면, 화학식 1로 나타내어지는 4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-원, 화학식 2로 나타내어지는 4-디플루오로-1, 3-디옥소란-2-원, 화학식 3으로 나타내어지는 4, 5-디플루오로-1, 3-디옥소란-2-원, 화학식 4로 나타내어지는 4-디플루오로-5-플루오로-1, 3-디옥소란-2-원, 화학식 5로 나타내어지는 4-클로로-1, 3-디옥소란-2-원, 화학식 6으로 나타내어지는 4, 5-디클로로-1, 3-디옥소란-2-원, 화학식 7로 나타내어지는 4-브로모-1, 3-디옥소란-2-원, 화학식 8로 나타내어지는 4-요오드-1, 3-디옥소란-2-원, 화학식 9로 나타내어지는 4-플루오로메틸-1, 3-디옥소란-2-원, 또는 화학식 10으로 나타내어지는 4-트리플루오로메틸-1, 3-디옥소란-2-원 등이다. 그 중에서도, 4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-원이 바람직하다. 한층더 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

화학식 1



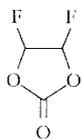
[0053]

화학식 2



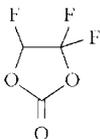
[0054]

화학식 3



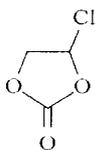
[0055]

화학식 4



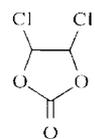
[0056]

화학식 5



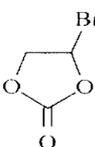
[0057]

화학식 6



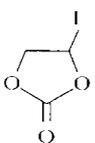
[0058]

화학식 7



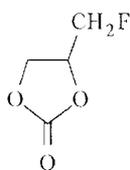
[0059]

화학식 8



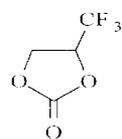
[0060]

화학식 9



[0061]

화학식 10



[0062]

[0063] 용매는, 탄산 에스테르 유도체로만 구성하도록 해도 좋지만, 대기압($1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$)에서 비등점(沸点; 끓는점)이 150°C 이하인 저비등점 용매와 혼합해서 이용하는 것이 바람직하다. 이온 전도성이 높아지기 때문이다. 이 탄산 에스테르 유도체의 함유량은, 용매 전체에 대해서 0.1중량% 이상 80중량% 이하의 범위내인 것이 바람직하다. 함유량이 적으면 부극(22)에서의 용매의 분해 반응을 억제하는 효과가 충분하지 않을 가능성이 있으며, 함유량이 많으면 점도(粘度)가 높아져서 이온 전도성이 저하할 가능성이 있기 때문이다.

[0064] 전해질염으로서, 예를 들면 리튬염을 들 수 있으며, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 혼합해서 이용해도 좋다. 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 아니더라도 좋다.

충방전에 기여하는 리튬 이온은, 정극(21) 등으로부터 공급되면 충분하기 때문이다.

- [0065] 이 이차 전지는, 예를 들면 다음과 같이 해서 제조된다.
- [0066] 우선, 예를 들면 정극 활물질과 필요에 따라서 도전제 및 결합제를 혼합해서 정극 합제를 조제한 후, N-메틸-2-피롤리돈 등의 혼합 용제에 분산시켜 정극 합제 슬러리를 제작한다. 계속해서, 정극 집전체(21A)에 정극 합제 슬러리를 도포해서 건조시킨 후, 압축해서 정극 활물질층(21B)을 형성하는 것에 의해, 정극(21)을 제작한다. 그 후, 정극(21)에 정극 리드(25)를 용접한다.
- [0067] 또, 예를 들면 본 실시형태에 따른 부극 활물질과 필요에 따라서 다른 부극 활물질과 결합제를 혼합해서 부극 합제를 조제하고, N-메틸-2-피롤리돈 등의 혼합 용제에 분산시켜 부극 합제 슬러리를 제작한다. 계속해서, 부극 집전체(22A)에 부극 합제 슬러리를 도포해서 건조시킨 후, 압축해서 부극 활물질층(22B)을 형성하는 것에 의해, 부극(22)을 제작한다. 그 후, 부극(22)에 부극 리드(26)를 용접한다.
- [0068] 계속해서, 정극(21)과 부극(22)을 세퍼레이터(23)를 사이에 두고 권회하고, 정극 리드(25)의 선단부를 안전 밸브 기구(15)에 용접함과 동시에 부극 리드(26)의 선단부를 전지캔(11)에 용접하고, 권회한 정극(21) 및 부극(22)을 한쌍의 절연판(12 및 13) 사이에 끼워 넣으면서 전지캔(11)의 내부에 수납한다. 계속해서, 전해액을 전지캔(11)의 내부에 주입한 후, 그 전지캔(11)의 개구 단부에 전지뚜껑(14), 안전 밸브 기구(15) 및 열감 저항 소자(16)를 개스킷(17)을 거쳐서 코킹하는 것에 의해 고정시킨다. 이것에 의해, 도 1 및 도 2에 도시한 이차 전지가 완성된다.
- [0069] 이 이차 전지에서는, 충전을 행하면, 예를 들면 정극(21)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해질을 거쳐서 부극(22)에 흡장된다. 방전을 행하면, 예를 들면 부극(22)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해질을 거쳐서 정극(21)에 흡장된다.
- [0070] 이와 같이 본 실시형태에 따른 부극 활물질에 의하면, 구성원소로서 주석을 포함하도록 했으므로, 고용량이 얻어진다. 또, 구성원소로서 코발트를 포함하고, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율을 24중량% 이상 70중량% 이하로 하도록 했으므로, 고용량을 유지하면서, 사이클 특성이 향상된다. 또, 구성원소로서 탄소 및 인을 포함하고, 탄소의 함유량을 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하 및 인의 함유량을 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하로 하도록 했으므로, 사이클 특성이 한층더 향상됨과 동시에 초회 충방전 효율이 향상된다. 이 부극 활물질에서는, 구성원소로서 인을 포함하지 않는 경우와 비교해서, 주석의 함유량이 동등하거나 또는 적더라도 고용량이 얻어짐과 동시에 초회 충방전 효율이 높아지고, 게다가 코발트의 함유량이 적더라도 높은 사이클 특성이 얻어진다. 이것에 의해, 본 실시형태에 따른 전지에서는, 상기한 부극 활물질을 이용하도록 했으므로, 고용량을 얻을 수 있음과 동시에, 뛰어난 사이클 특성 및 초회 충방전 효율을 얻을 수가 있다.
- [0071] 또, 부극 활물질에 구성원소로서 규소를 더 포함하도록 하면, 더욱더 높은 용량을 얻을 수가 있다.
- [0072] 또, 부극 활물질에 구성원소로서 인듐, 니오븀, 게르마늄, 티타늄, 몰리브덴, 갈륨 및 비스무트로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 더 포함하고, 그들의 함유량을 14.9중량% 이하로 하도록 하면, 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 특히, 함유량을 1.5중량% 이상으로 하면, 높은 효과가 얻어진다.
- [0073] 이것에 부가해서, 전해질에 할로젠 원자를 가지는 환상의 탄산 에스테르 유도체를 포함하도록 하면, 부극(22)에서의 용매의 분해 반응이 억제되기 때문에, 사이클 특성을 더욱더 향상시킬 수가 있다.
- [0074] (제2 전지)
- [0075] 도 3은, 제2 전지의 분해 사시 구성을 도시하고 있다. 이 전지는, 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)가 부착된 권회 전극체(30)를 필름형상의 외장 부재(40)의 내부에 수용한 것이며, 소형화, 경량화 및 박형화가 가능하게 되어 있다. 이 전지는, 예를 들면 제1 전지와 마찬가지로 리튬 이온 이차 전지이며, 필름형상의 외장 부재(40)를 포함하는 전지 구조는, 라미네이트형이라고 불리고 있다.
- [0076] 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)는, 예를 들면 각각 외장 부재(40)의 내부에서 외부로 향해서 동일 방향으로 도출(導出)되어 있다. 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)는, 예를 들면 알루미늄, 구리, 니켈 또는 스텐레스 등의 금속재료에 의해서 구성되어 있으며, 각각 박판형상(薄板狀) 또는 그물코형상(網目狀)으로 되어 있다.
- [0077] 외장 부재(40)는, 예를 들면 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리에틸렌 필름을 이 순(順; order)으로 서로 접합(貼合; bond)한 직사각형상(矩形狀)의 알루미늄 라미네이트 필름에 의해서 구성되어 있다. 이 외장 부재(40)는, 예를 들면 폴리에틸렌 필름층과 권회 전극체(30)가 대향하도록 배치되어 있으며, 각

외연부(外緣部; outer edges)가 용착(融着) 또는 접착제에 의해서 서로 밀착되어 있다. 외장 부재(40)와 정극 리드(31) 및 부극 리드(32) 사이에는, 외기(外氣)의 침입을 방지하기 위한 밀착 필름(41)이 삽입되어 있다. 이 밀착 필름(41)은, 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)에 대해서 밀착성(contact characteristic)을 가지는 재료, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 또는 변성 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지에 의해서 구성되어 있다.

[0078] 또한, 외장 부재(40)는, 상기한 알루미늄 라미네이트 필름 대신에, 다른 구조를 가지는 라미네이트 필름 또는 폴리프로필렌 등의 고분자 필름, 또는 금속 필름에 의해서 구성되어 있어도 좋다.

[0079] 도 4는, 도 3에 도시한 권회 전극체(30)의 IV-IV선을 따른 단면 구성을 도시하고 있다. 이 권회 전극체(30)는, 정극(33)과 부극(34)이 세퍼레이터(35) 및 전해질층(36)을 사이에 두고 적층되고 나서 권회된 것이며, 그의 최외주부(最外周部)는 보호 테이프(37)에 의해서 보호되어 있다.

[0080] 정극(33)은, 정극 집전체(33A)의 한면 또는 양면에 정극 활물질층(33B)이 설치된 구조를 가지고 있다. 부극(34)은, 부극 집전체(34A)의 한면 또는 양면에 부극 활물질층(34B)이 설치된 구조를 가지고 있으며, 부극 활물질층(34B)층이 정극 활물질층(33B)과 대향하도록 배치되어 있다. 정극 집전체(33A), 정극 활물질층(33B), 부극 집전체(34A), 부극 활물질층(34B) 및 세퍼레이터(35)의 구성은, 각각 상기한 제1 전지에서의 정극 집전체(21A), 정극 활물질층(21B), 부극 집전체(22A), 부극 활물질층(22B) 및 세퍼레이터(23)와 마찬가지로이다.

[0081] 전해질층(36)은, 전해액과, 그것을 보존유지(保持; hold)하는 고분자 화합물을 포함하고 있으며, 이른바 겔상으로 되어 있다. 겔상의 전해질은, 높은 이온 전도율이 얻어짐과 동시에 전지의 누액(漏液; liquid leakage)이 방지되므로 바람직하다. 전해액(즉, 용매 및 전해질염)의 구성은, 상기한 제1 전지에서의 전해액과 마찬가지로이다. 고분자 화합물로서는, 예를 들면 폴리 불화 비닐리덴 또는 불화 비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌과의 공중합체 등의 불소계 고분자 화합물이나, 폴리에틸렌 옥사이드 또는 폴리에틸렌 옥사이드를 포함하는 가교체 등의 에테르계 고분자 화합물이나, 폴리아크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 특히, 산화 환원 안정성의 관점에서는, 불소계 고분자 화합물이 바람직하다.

[0082] 또한, 전해액을 고분자 화합물에 보존유지시킨 전해질층(36) 대신에, 전해액을 그대로 이용해도 좋다. 이 경우에는, 전해액이 세퍼레이터(35)에 함침된다.

[0083] 이 겔상의 전해질층(36)을 구비한 이차 전지는, 예를 들면 다음과 같이 해서 제조된다.

[0084] 우선, 용매와 전해질과 고분자 화합물과 혼합 용제를 포함하는 전구 용액(前驅溶液)을 조제한 후, 정극(33) 및 부극(34)의 각각에 전구 용액을 도포해서 혼합 용제를 휘발시키는 것에 의해, 전해질층(36)을 형성한다. 계속해서, 정극 집전체(33A)의 단부(端部)에 정극 리드(31)를 용접에 의해 부착함과 동시에, 부극 집전체(34A)의 단부에 부극 리드(32)를 용접에 의해 부착한다. 계속해서, 전해질층(36)이 형성된 정극(33)과 부극(34)을 세퍼레이터(35)를 사이에 두고 적층해서 적층체로 하고, 그 적층체를 그의 긴쪽 방향(長手方向; longitudinal direction)으로 권회한 후에 최외주부에 보호 테이프(37)를 접착시키는 것에 의해, 권회 전극체(30)를 형성한다. 마지막으로, 예를 들면 외장 부재(40) 사이에 권회 전극체(30)를 끼워 넣고, 외장 부재(40)의 외연부끼리를 열융착 등에 의해 밀착시켜서 봉입(封入; enclose)한다. 이 때, 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)와 외장 부재(40) 사이에 밀착 필름(41)을 삽입한다. 이것에 의해, 도 3 및 도 4에 도시한 이차 전지가 완성된다.

[0085] 또한, 겔상의 전해질층(36)을 구비한 이차 전지는, 다음과 같이 해서 제조되어도 좋다. 우선, 상기한 바와 같이 정극(33) 및 부극(34)을 제작하고, 각각 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)를 부착한 후, 정극(33)과 부극(34)을 세퍼레이터(35)를 사이에 두고 적층해서 권회하고, 그의 최외주부에 보호 테이프(37)를 접착시키는 것에 의해, 권회 전극체(30)의 전구체인 권회체를 형성한다. 계속해서, 권회체를 외장 부재(40) 사이에 끼워 넣고, 1변을 제외한 외주연부를 열융착해서 주머니형상(袋狀)으로 하고, 외장 부재(40)의 내부에 수납한다. 계속해서, 용매와, 전해질염과, 고분자 화합물의 원료인 모노머와, 중합 개시제와, 필요에 따라서 중합 억제제 등의 재료를 포함하는 전해질용 조성물을 준비하고, 외장 부재(40)의 내부에 주입한다. 마지막으로, 외장 부재(40)의 개구부를 진공 분위기하에서 열융착해서 밀봉한 후, 열을 가해서 모노머를 중합시켜 고분자 화합물로 하는 것에 의해, 겔상의 전해질층(36)을 형성한다. 이것에 의해, 도 3 및 도 4에 도시한 이차 전지가 완성된다.

[0086] 이 이차 전지는, 제1 이차 전지와 마찬가지로 작용하고, 마찬가지로 효과를 얻을 수가 있다.

[0087] (제3 전지)

[0088] 도 5는, 제3 전지의 단면 구성을 도시하고 있으며, 이 전지는, 예를 들면 제1 전지와 마찬가지로 리튬 이온 이

차 전지이다. 이 이차 전지는, 정극 리드(51)가 부착된 정극(52)과, 부극 리드(53)가 부착된 부극(54)을, 전해질층(55)을 사이에 두고 대향 배치시킨 평판형상(平板狀)의 전극체(50)를 필름형상의 외장 부재(56)에 수용한 것이다. 외장 부재(56)의 구성은, 상기한 제2 전지에서서의 외장 부재(40)와 마찬가지로이다.

[0089] 정극(52)은, 정극 집전체(52A)에 정극 활물질층(52B)이 설치된 구조를 가지고 있다. 부극(54)은, 부극 집전체(54A)에 부극 활물질층(54B)이 설치된 구조를 가지고 있으며, 부극 활물질층(54B)층이 정극 활물질층(52B)과 대향하도록 배치되어 있다. 정극 집전체(52A), 정극 활물질층(52B), 부극 집전체(54A), 부극 활물질층(54B)의 구성은, 각각 상기한 제1 전지에서서의 정극 집전체(21A), 정극 활물질층(21B), 부극 집전체(22A) 및 부극 활물질층(22B)과 마찬가지로이다.

[0090] 전해질층(55)은, 예를 들면 고체 전해질에 의해서 구성되어 있다. 고체 전해질로서는, 예를 들면 리튬 이온 전도성을 가지는 재료이면, 무기 고체 전해질 또는 고분자 고체 전해질의 어느것이나 이용할 수 있다. 무기 고체 전해질로서는, 질화 리튬 또는 요오드화 리튬 등을 포함하는 것 등을 들 수 있다. 고분자 고체 전해질은, 주로 전해질염과 전해질염을 용해하는 고분자 화합물로 이루어지는 것이다. 고분자 고체 전해질의 고분자 화합물로서는, 예를 들면 폴리에틸렌 옥사이드 또는 폴리에틸렌 옥사이드를 포함하는 가교체 등의 에테르계 고분자 화합물이나, 폴리메타크릴레이트 등의 에스테르계 고분자 화합물이나, 아크릴레이트계 고분자 화합물 등을 단독 또는 혼합해서, 또는 공중합시켜서 이용할 수가 있다.

[0091] 고분자 고체 전해질은, 예를 들면 고분자 화합물과 전해질염과 혼합 용제를 혼합한 후, 그 혼합 용제를 휘발시키는 것에 의해 형성된다. 또, 전해질염과, 고분자 화합물의 원료인 모노머와, 중합 개시제와, 필요에 따라서 중합 금지제 등의 다른 재료를 혼합 용제로 용해시키고, 그 혼합 용제를 휘발시킨 후, 열을 가해서 모노머를 중합시켜 고분자 화합물로 하는 것에 의해 형성되어도 좋다.

[0092] 무기 고체 전해질은, 예를 들면 정극(52) 또는 부극(54)의 표면에 스퍼터링법, 진공 증착법, 레이저 연마법, 이온 플레이팅법(도금법) 또는 CVD(Chemical Vapor Deposition; 화학 증기 증착)법 등의 기상법(氣相法)이나, 졸겔법 등의 액상법에 의해서 형성된다.

[0093] 이 이차 전지는, 제1 또는 제2 이차 전지와 마찬가지로 작용하고, 마찬가지로 효과를 얻을 수가 있다.

[0094] [제2 실시형태]

[0095] 본 발명의 제2 실시형태에 따른 부극 활물질은, 구성원소로서 주석, 코발트, 탄소 및 인에 부가해서 철을 포함하고 있는 것을 제외하고, 상기한 제1 실시형태의 부극 활물질과 마찬가지로 구성을 가지고 있으며, 마찬가지로 제조 방법에 의해서 제조된다.

[0096] 철을 포함하고 있는 것은, 그것을 포함하지 않는 경우와 비교해서 사이클 특성이 향상되기 때문이다. 철의 함유량은, 0.1중량% 이상 5.9중량% 이하의 범위내인 것이 바람직하다. 함유량이 적으면 충분한 사이클 특성이 얻어지지 않고, 함유량이 많으면 주석의 함유량이 저하해서 충분한 용량이 얻어지지 않기 때문이다.

[0097] 이 부극 활물질은, 예를 들면 제1 실시형태의 부극 활물질과 마찬가지로, 상기한 제1~제3 전지에 이용된다.

[0098] 이와 같이 본 실시형태에 따른 부극 활물질에 의하면, 구성원소로서 주석, 코발트, 탄소 및 인을 포함하고, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율을 24중량% 이상 70중량% 이하, 탄소의 함유량을 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하 및 인의 함유량을 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하로 하도록 했으므로, 제1 실시형태와 마찬가지로 작용에 의해, 고용량이 얻어짐과 동시에 사이클 특성 및 초회 충전 효율이 향상된다. 또, 구성원소로서 철을 더 포함하고, 철의 함유량을 0.1중량% 이상 5.9중량% 이하로 하도록 했으므로, 사이클 특성이 한층더 향상된다. 이것에 의해, 본 실시형태에 따른 전지에서는, 상기한 부극 활물질을 이용하도록 했으므로, 고용량을 얻을 수 있음과 동시에, 뛰어난 사이클 특성 및 초회 충전 효율을 얻을 수 있다. 이 경우에는, 제1 실시형태와 비교해서 사이클 특성을 향상시킬 수가 있다.

[0099] 또한, 본 실시형태의 부극 활물질 및 전지에 관한 상기 이외의 효과는, 제1 실시형태와 마찬가지로이다.

[0100] 또한, 본 발명의 구체적인 실시예에 대해서 상세하게 설명한다.

[0101] (1) 우선, 제1 실시형태의 부극 활물질 및 그것을 이용한 전지에 관한 실시예에 대해서, 액상의 전해질(전해액)을 이용한 경우 및 겔상의 전해질을 이용한 경우의 순으로 설명한다.

[0102] (1-1) 액상의 전해질(전해액)을 이용한 경우

[0103] (실시예 1-1~1-7)

[0104] 우선, 부극 활물질을 제작했다. 즉, 원료로서 코발트 분말과 주석 분말과 탄소 분말과 인 분말을 준비하고, 코발트 분말 및 주석 분말을 합금화해서 코발트·주석 합금 분말로 한 후, 그 합금 분말에 탄소 분말 및 인 분말을 첨가해서 건식 혼합했다. 이 때, 원료의 비율(원료비: 중량%(wt%))을 표 1에 나타난 바와 같이 변화시켰다. 구체적으로는, 인의 원료비를 1.5중량%, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율(이하, Co/(Sn+Co)비라고 한다)을 37중량%로 각각 일정하게 하고, 탄소의 원료비를 10중량% 이상 30중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다. 계속해서, 이토(伊藤) 제작소제의 유성 볼 밀의 반응 용기중에, 상기한 혼합물 20g을 직경 9mm의 강옥(鋼玉) 약 400g과 함께 세트했다. 계속해서, 반응 용기중을 아르곤(Ar) 분위기로 치환한 후, 매분 250 rpm의 회전 속도에 의한 10분간의 운전과 10분간의 휴지(休止)를 운전 시간의 합계가 30시간이 될 때까지 반복했다. 마지막으로, 반응 용기를 실온까지 냉각한 후, 합성된 부극 활물질 분말을 취출하고, 280메시의 체(screen)를 통해서 거친 분말(粗粉; coarse powder)을 제거했다.

표 1

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)				분석값 (wt%)				반꺾폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy.	300Cy.	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Co	Sn	C	P			방전 용량	방전 용량	
											(mAh/cm ²)		
실시예 1-1	32.7	55.8	10	1.5	32.4	55.2	9.9	1.5	4.2	520	124	84	68
실시예 1-2	32	54.5	12	1.5	31.7	54	11.9	1.5	4.6	525	130	90	69
실시예 1-3	30.9	52.6	15	1.5	30.6	52.1	14.9	1.5	5.1	535	134	94	70
실시예 1-4	30.2	51.3	17	1.5	29.9	50.8	16.8	1.5	5.3	541	139	103	74
실시예 1-5	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	5.6	545	141	106	75
실시예 1-6	27.2	46.3	25	1.5	26.9	45.8	24.8	1.5	5.7	546	140	106	76
실시예 1-7	25.3	43.2	30	1.5	25.1	42.7	29.7	1.5	5.8	530	130	90	69
비교예 1-1	37	63	0	0	36.6	62.4	0	0	0.2	450	87	0	0
비교예 1-2	36.4	62.1	0	1.5	36.1	61.4	0	1.5	0.4	470	89	0	0
비교예 1-3	36.1	61.4	1	1.5	35.7	60.8	1	1.5	0.6	473	93	0	0
비교예 1-4	34.6	58.9	5	1.5	34.2	58.3	5	1.5	2.1	495	100	0	0
비교예 1-5	33.5	57	8	1.5	33.2	56.4	7.9	1.5	3.1	510	113	17	15
비교예 1-6	21.6	36.9	40	1.5	21.4	36.5	39.6	1.5	5.8	480	95	20	21
비교예 1-7	17.9	30.6	50	1.5	17.8	30.2	49.5	1.5	5.8	430	78	9	12
비교예 1-8	16.1	27.4	55	1.5	15.9	27.1	54.5	1.5	5.8	400	74	7	10

[0105]

[0106] 얻어진 부극 활물질에 대해서 조성의 분석을 행했다. 이 때, 탄소의 함유량에 대해서는 탄소·황 분석 장치로 측정하고, 코발트, 주석 및 인의 함유량에 대해서는 ICP(Inductively Coupled Plasma: 유도 결합 플라즈마) 발광 분석으로 측정했다. 그들의 분석값(중량%)을 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1에 나타난 원료비 및 분석값은 어느것이나 소수점 이하 2자리수의 수치를 사사오입(四捨五入; rounding)한 값이며, 이하의 일련의 실시예 및 비교예에 대해서도 마찬가지로 나타내고 있다. 또, 부극 활물질에 대해서 X선 회절을 행한 결과, 2θ=20°~50° 사이에서 넓은 반꺾폭을 가지는 회절 피크가 관찰되었다. 이 회절 피크의 반꺾폭(°)도 표 1에 나타낸다.

- [0107] 또한, XPS를 행한 결과, 도 6에 도시한 바와 같이, 피크 P1이 얻어졌다. 이 피크 P1을 해석한 결과, 표면 오염 탄소의 피크 P2와, 피크 P2보다도 저에너지측에서 부극 활물질층에서의 C1s의 피크 P3이 얻어졌다. 실시예 1-1~1-7의 어느것에 대해서도, 피크 P3은 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질층의 탄소가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다.
- [0108] 다음에, 상기한 부극 활물질 분말을 이용해서, 도 7에 도시한 코인형 이차 전지를 제작했다. 이 이차 전지는, 부극 활물질을 이용한 시험극(試驗極)(61)을 정극켄(62)에 수용함과 동시에 대극(對極; counter electrode)(63)을 부극켄(64)에 붙이고(貼付; attach), 그들을 전해액이 함침된 세퍼레이터(65)를 사이에 두고 적층한 후에 개스킷(66)을 거쳐서 코킹한 것이다. 시험극(61)을 형성할 때에는, 부극 활물질 분말 70질량부와, 도전제 및 다른 부극 활물질인 흑연 20질량부와, 도전제인 아세틸렌 블랙 1질량부와, 결합제인 폴리 불화 비닐리덴 4질량부를 혼합하고, 적당한 용제에 분산시켜 슬러리로 한 후, 그 슬러리를 동박 집전체에 도포하고, 건조후에 직경 15.2mm의 펠렛에 구멍을 뚫었다. 대극(63)으로서는, 직경 15.5mm로 구멍 뚫은 금속 리튬 판을 이용했다. 전해액으로서는, 탄산 에틸렌(EC)과 탄산 프로필렌(PC)과 탄산 디메틸(DMC)을 혼합한 혼합 용매에 전해질염으로서 LiPF₆을 용해시킨 것을 이용했다. 이 때, 혼합 용매의 조성을 중량비로 EC: PC: DMC=30: 10: 60으로 하고, 전해질염의 농도를 1mol/dm³로 했다.
- [0109] 이 코인형 이차 전지에 대해서, 초회 충전 용량(mAh/g)을 조사했다. 이 초회 충전 용량으로서는, 1mA의 정전류에서 전지 전압이 0.2mV에 도달할 때까지 정전류 충전한 후, 0.2mV의 정전압에서 전류가 10 μ A에 도달할 때까지 정전압 충전하고, 시험극(61)의 질량에서 동박 집전체 및 결합제의 질량을 뺀(제외시킨) 단위 질량당 충전 용량을 구했다. 또한, 여기서 말하는 충전이라 함은, 부극 활물질의 리튬 삽입 반응을 의미한다. 그 결과를 표 1 및 도 8에 도시한다.
- [0110] 또, 상기한 부극 활물질 분말을 이용해서, 도 1 및 도 2에 도시한 원통형 이차 전지를 제작했다. 즉, 니켈 산화물로 이루어지는 정극 활물질과, 도전제인 컷첸 블랙과, 결합제인 폴리 불화 비닐리덴을 니켈 산화물: 컷첸 블랙: 폴리 불화 비닐리덴=94: 3: 3의 중량비로 혼합하고, 혼합 용제인 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 정극 합제 슬러리로 했다. 계속해서, 띠형상의 알루미늄박으로 이루어지는 정극 집전체(21A)의 양면에 정극 합제 슬러리를 균일하게 도포해서 건조시킨 후, 롤 프레스기로 압축 성형해서 정극 활물질층(21B)을 형성하는 것에 의해, 정극(21)을 제작했다. 그 후, 정극 집전체(21A)의 일단에 알루미늄제의 정극 리드(25)를 부착했다.
- [0111] 또, 띠형상의 동박으로 이루어지는 부극 집전체(22A)의 양면에 상기한 부극 활물질을 포함하는 부극 합제 슬러리를 균일하게 도포해서 건조시킨 후, 롤 프레스기로 압축 성형해서 부극 활물질층(22B)을 형성하는 것에 의해, 부극(22)을 제작했다. 그 후, 부극 집전체(22A)의 일단에 니켈제의 부극 리드(26)를 부착했다.
- [0112] 계속해서, 세퍼레이터(23)를 준비하고, 부극(22), 세퍼레이터(23), 정극(21) 및 세퍼레이터(23)를 이 순으로 적층한 후, 그 적층체를 소용돌이형상(渦卷狀)으로 다수회(여러번) 권회하는 것에 의해, 권회 전극체(20)를 제작했다. 계속해서, 권회 전극체(20)를 한쌍의 절연판(12 및 13) 사이에 끼워 넣고, 부극 리드(26)를 전지켄(11)에 용접함과 동시에 정극 리드(25)를 안전 밸브 기구(15)에 용접한 후, 니켈에 의해 도금된 철제의 전지켄(11)의 내부에 권회 전극체(20)를 수납했다. 마지막으로, 전지켄(11)의 내부에 상기한 전해액을 감압 방식에 의해서 주입하는 것에 의해, 원통형 이차 전지가 완성되었다.
- [0113] 이 원통형 이차 전지에 대해서, 사이클 특성을 조사했다. 이 경우에는, 우선, 0.5A의 정전류에서 전지 전압이 4.2V에 도달할 때까지 정전류 충전한 후, 4.2V의 정전압에서 전류가 10mA에 도달할 때까지 정전압 충전하고, 계속해서 0.25A의 정전류에서 전지 전압이 2.6V에 도달할 때까지 정전류 방전하는 것에 의해, 1사이클체의 충방전을 행했다. 2사이클체 이후에 대해서는, 1.4A의 정전류에서 전지 전압이 4.2V에 도달할 때까지 정전류 충전한 후, 4.2V의 정전압에서 전류가 10mA에 도달할 때까지 정전압 충전하고, 계속해서 1.0A의 정전류에서 전지 전압이 2.6V에 도달할 때까지 정전류 방전했다. 그 후, 사이클 특성을 조사하기 위해서, 2사이클체의 방전 용량(2Cy. 방전 용량: mAh/cm²)에 대한 300사이클체의 방전 용량(300Cy. 방전 용량: mAh/cm²)의 비, 즉 용량 유지율(%)=(300사이클체의 방전 용량/2사이클체의 방전 용량) \times 100을 구했다. 그들의 결과를 표 1 및 도 8에 도시한다.
- [0114] 또한, 실시예 1-1~1-7에 대한 비교예 1-1로서, 원료로서 탄소 분말 및 인 분말을 이용하지 않은 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 또, 비교예 1-2로서, 탄소 분말만을 이용하지 않은 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 또, 비교예 1-3~1-8로서, 탄소의 원료비를 표 1에 나타난 바와 같이 변화시킨

것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다.

- [0115] 비교예 1-1~1-8의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석 및 $2\theta=20^\circ \sim 50^\circ$ 사이에서 관찰된(보인) 넓은 반값폭을 가지는 회절 피크의 반값폭의 측정을 행했다. 그들의 결과를 표 1에 나타낸다. 또, XPS를 행한 결과, 비교예 1-4~1-8에서는, 도 6에 도시한 피크 P1이 얻어졌다. 이 피크 P1을 해석한 결과, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로, 표면 오염 탄소의 피크 P2와 부극 활물질중에서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 어느 비교예에 대해서도 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 한편, 비교예 1-1, 1-2에서는, 도 9에 도시한 바와 같이, 피크 P4가 얻어졌다. 이 피크 P4를 해석한 결과, 표면 오염 탄소의 피크 P2만이 얻어졌다. 또, 비교예 1-3에서는, 원료로서 이용한 탄소의 양이 적었기 때문에, 피크 P2만이 얻어지고, 피크 P3은 거의 검출되지 않았다.
- [0116] 또, 비교예 1-1~1-8의 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사했다. 그들의 결과를 표 1 및 도 8에 도시한다.
- [0117] 표 1 및 도 8로부터 알 수 있는 바와 같이, 부극 활물질에서의 탄소의 함유량이 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하의 범위내인 실시예 1-1~1-7에서는, 그 함유량이 범위외인 비교예 1-1~1-8보다도 용량 유지율이 비약적으로 향상되었다. 이 경우에는, 초회 충전 용량 및 방전 용량도 향상되었다.
- [0118] 또한, 탄소의 함유량이 14.9중량% 이상 29.7중량% 이하의 범위내, 나아가서는 16.8중량% 이상 24.8중량% 이하의 범위내에서, 한층더 높은 값이 얻어졌다.
- [0119] 즉, 탄소의 함유량을 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하로 하면 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 14.9중량% 이상 29.7중량% 이하의 범위내, 나아가서는 16.8중량% 이상 24.8중량% 이하의 범위내로 하면 한층더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.
- [0120] (실시예 2-1~2-11)
- [0121] 코발트, 주석, 탄소 및 인의 원료비를 표 2에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 10중량%, 인의 원료비를 1.5중량%로 각각 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다.

표 2

	원료비 (wt%)				분석값 (wt%)				Co/(S N+Co) (wt%)	반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량	300Cy. 방전 용량	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Co	Sn	C	P						
실시예 2-1	62	26.6	10	1.5	61.3	26.3	9.9	1.5	70	4.5	391	97	74	76
실시예 2-2	57.5	31	10	1.5	56.9	30.7	9.9	1.5	65	4.5	400	101	75	74
실시예 2-3	53.1	35.4	10	1.5	52.6	35	9.9	1.5	60	4.5	419	103	75	73
실시예 2-4	48.7	39.8	10	1.5	48.2	39.4	9.9	1.5	55	4.4	440	106	76	72
실시예 2-5	44.3	44.3	10	1.5	43.8	43.8	9.9	1.5	50	4.3	469	108	78	72
실시예 2-6	39.8	48.7	10	1.5	39.4	48.2	9.9	1.5	45	4.3	490	114	80	70
실시예 2-7	35.4	53.1	10	1.5	35	52.6	9.9	1.5	40	4.2	509	119	82	69
실시예 1-1	32.7	55.8	10	1.5	32.4	55.2	9.9	1.5	37	4.2	520	124	84	68
실시예 2-8	29.2	59.3	10	1.5	28.9	58.7	9.9	1.5	33	4.2	550	125	84	67
실시예 2-9	26.6	62	10	1.5	26.3	61.3	9.9	1.5	30	4.2	580	126	81	64
실시예 2-10	24.8	63.7	10	1.5	24.5	63.1	9.9	1.5	28	4.1	585	126	79	63
실시예 2-11	21.2	67.3	10	1.5	21	66.6	9.9	1.5	24	4	595	120	72	60
비교예 2-1	66.4	22.1	10	1.5	65.7	21.9	9.9	1.5	75	4.5	305	72	55	76
비교예 2-2	17.7	70.8	10	1.5	17.5	70.1	9.9	1.5	20	3	620	111	11	10
비교예 2-3	14.2	74.3	10	1.5	14	73.6	9.9	1.5	16	2.5	622	100	0	0

[0122]

[0123]

또한, 실시예 2-1~2-11에 대한 비교예 2-1~2-3으로서, Co/(Sn+Co)비를 표 2에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 2-1~2-11과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 비교예 2-1~2-3에서의 Co/(Sn+Co)비를 각각 75중량%, 20중량% 및 16중량%로 했다.

[0124]

실시예 2-1~2-11 및 비교예 2-1~2-3의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석 및 반값폭의 측정을 행했다. 그들의 결과를 표 2에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로, 표면 오염 탄소의 피크 P2와 부극 활물질중에서의 Cls의 피크 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 어느것에 대해서도(모든 예에 대해서) 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사했다. 그들의 결과를 표 2 및 도 10에 도시한다.

[0125]

표 2 및 도 10으로부터 알 수 있는 바와 같이, Co/(Sn+Co)비가 24중량% 이상 70중량% 이하의 범위내인 실시예 2-1~2-11에서는, 70중량%를 넘는(이상인) 비교예 2-1보다도 초회 충전 용량이 비약적으로 향상되고, 24중량% 미만인 비교예 2-2, 2-3보다도 용량 유지율이 비약적으로 향상되었다. 특히, Co/(Sn+Co)비가 60중량% 이하이면, 높은 초회 충전 용량이 얻어졌다.

[0126]

즉, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하로 하면 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, Co/(Sn+Co)비를 60중량% 이하로 하면한층더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0127]

(실시예 3-1~3-11)

[0128]

코발트, 주석, 탄소 및 인의 원료비를 표 3에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 20중량%, 인의 원료비를 1.5중량%로 각각 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하의 범위내에서 변화시

켰다.

표 3

	원료비 (wt%)				분석값 (wt%)				Co/(S+N+Co) (wt%)	반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Co	Sn	C	P						
실시예 3-1	55	23.6	20	1.5	54.4	23.3	19.8	1.5	70	5.8	390	99	85	86
실시예 3-2	51	27.5	20	1.5	50.5	27.2	19.8	1.5	65	5.8	400	101	87	86
실시예 3-3	47.1	31.4	20	1.5	46.6	31.1	19.8	1.5	60	5.7	420	107	91	85
실시예 3-4	43.2	35.3	20	1.5	42.7	35	19.8	1.5	55	5.7	440	113	95	84
실시예 3-5	39.3	39.3	20	1.5	38.9	38.9	19.8	1.5	50	5.7	470	119	98	82
실시예 3-6	35.3	43.2	20	1.5	35	42.7	19.8	1.5	45	5.6	500	129	101	78
실시예 3-7	31.4	47.1	20	1.5	31.1	46.6	19.8	1.5	40	5.6	525	134	102	76
실시예 1-5	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	37	5.6	545	141	106	75
실시예 3-8	25.9	52.6	20	1.5	25.6	52.1	19.8	1.5	33	5.6	565	142	102	72
실시예 3-9	23.6	55	20	1.5	23.3	54.4	19.8	1.5	30	5.5	580	143	102	71
실시예 3-10	22	56.5	20	1.5	21.8	56	19.8	1.5	28	5.4	585	144	101	70
실시예 3-11	18.8	59.7	20	1.5	18.7	59.1	19.8	1.5	24	5.3	595	145	94	65
비교예 3-1	58.9	19.6	20	1.5	58.3	19.4	19.8	1.5	75	5.8	279	67	58	87
비교예 3-2	15.7	62.8	20	1.5	15.5	62.2	19.8	1.5	20	5	620	128	38	30
비교예 3-3	12.6	65.9	20	1.5	12.4	65.3	19.8	1.5	16	4.6	625	100	20	20

[0129]

[0130]

또한, 실시예 3-1~3-11에 대한 비교예 3-1~3-3으로서, Co/(Sn+Co)비를 표 3에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 3-1~3-11과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 비교예 3-1~3-3에서의 Co/(Sn+Co)비를 각각 75중량%, 20중량% 및 16중량%로 했다.

[0131]

실시예 3-1~3-11 및 비교예 3-1~3-3의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석 및 반값폭의 측정을 행했다. 그들의 결과를 표 3에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로, 표면 오염 탄소의 피크 P2와 부극 활물질중에서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 어느것에 대해서도 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 초회 충전용량 및 사이클 특성을 조사했다. 그들의 결과를 표 3 및 도 11에 도시한다.

[0132]

표 3 및 도 11로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 2-1~2-11과 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하의 범위내로 하면, 탄소의 함유량을 19.8중량%로 한 경우에서도 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0133]

(실시예 4-1~4-11)

[0134]

코발트, 주석, 탄소 및 인의 원료비를 표 4에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 30중량%, 인의 원료비를 1.5중량%로 각각 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다.

표 4

	원료비 (wt%)				분석값 (wt%)				Co/(SN+ Co) (wt %)	반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy.	300Cy.	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Co	Sn	C	P				방전 용량	방전 용량	
												(mAh/cm ²)		
실시예 4-1	48	20.6	30	1.5	47.5	20.3	29.7	1.5	70	6.4	344	83	72	87
실시예 4-2	44.5	24	30	1.5	44.1	23.7	29.7	1.5	65	6.3	422	106	88	83
실시예 4-3	41.1	27.4	30	1.5	40.7	27.1	29.7	1.5	60	6.2	441	112	88	79
실시예 4-4	37.7	30.8	30	1.5	37.3	30.5	29.7	1.5	55	6.1	450	118	90	76
실시예 4-5	34.3	34.3	30	1.5	33.9	33.9	29.7	1.5	50	6	479	123	90	73
실시예 4-6	30.8	37.7	30	1.5	30.5	37.3	29.7	1.5	45	5.9	492	125	90	72
실시예 4-7	27.4	41.1	30	1.5	27.1	40.7	29.7	1.5	40	5.9	519	128	90	70
실시예 1-7	25.3	43.2	30	1.5	25.1	42.7	29.7	1.5	37	5.8	530	130	90	69
실시예 4-8	22.6	45.9	30	1.5	22.4	45.4	29.7	1.5	33	5.8	539	133	89	67
실시예 4-9	20.6	48	30	1.5	20.3	47.5	29.7	1.5	30	5.7	545	135	89	66
실시예 4-10	19.2	49.3	30	1.5	19	48.8	29.7	1.5	28	5.7	554	136	87	64
실시예 4-11	16.4	52.1	30	1.5	16.3	51.5	29.7	1.5	24	5.6	565	136	82	60
비교예 4-1	51.4	17.1	30	1.5	50.9	17	29.7	1.5	75	6.5	290	69	62	90
비교예 4-2	13.7	54.8	30	1.5	13.6	54.3	29.7	1.5	20	4.9	572	115	24	21
비교예 4-3	11	57.5	30	1.5	10.9	57	29.7	1.5	16	4.6	580	92	0	0

[0135]

[0136]

또한, 실시예 4-1~4-11에 대한 비교예 4-1~4-3으로서, Co/(Sn+Co)비를 표 4에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 4-1~4-11과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 비교예 4-1~4-3에서의 Co/(Sn+Co)비를 각각 75중량%, 20중량% 및 16중량%로 했다.

[0137]

실시예 4-1~4-11 및 비교예 4-1~4-3의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석 및 반값폭의 측정을 행했다. 그들의 결과를 표 4에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로, 표면 오염 탄소의 피크 P2와 부극 활물질중에서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 어느것에 대해서도 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 초회 충전용량 및 사이클 특성을 조사했다. 그들의 결과를 표 4 및 도 12에 도시한다.

[0138]

표 4 및 도 12로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 2-1~2-11과 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하의 범위내로 하면, 탄소의 함유량을 29.7중량%로 한 경우에서도 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0139]

(실시예 5-1~5-5)

[0140]

코발트, 주석, 탄소 및 인의 원료비를 표 5에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 20중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 인의 원료비를 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다.

표 5

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)				분석값 (wt%)				반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	초회 충방전 효율 (%)	2Cy.	300Cy.	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Co	Sn	C	P				방전 용량	방전 용량	
												(mAh/cm ³)		
실시에 5-1	29.6	50.3	20	0.1	29.3	49.8	19.8	0.1	4.9	527	86	140	99	71
실시에 5-2	29.4	50.1	20	0.5	29.1	49.6	19.8	0.5	5.2	533	87	140	101	72
실시에 5-3	29.2	49.8	20	1	28.9	49.3	19.8	1	5.4	538	88	141	103	73
실시에 1-5	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	5.6	545	88	141	106	75
실시에 5-4	28.9	49.1	20	2	28.6	48.6	19.8	2	5.7	548	87	142	107	75
실시에 5-5	28.8	49	20	2.2	28.5	48.5	19.8	2.2	5.8	551	87	142	108	76
비교예 5-1	29.6	50.4	20	0	29.3	49.9	19.8	0	4.8	525	85	140	98	70
비교예 5-2	28.5	48.5	20	3	28.2	48	19.8	3	5.9	555	85	143	109	76
비교예 5-3	27.8	47.3	20	5	27.5	46.8	19.8	5	6.3	565	84	144	111	77

[0141]

[0142]

또한, 실시예 5-1~5-5에 대한 비교예 5-1로서, 인을 함유시키지 않은 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 또, 비교예 5-2, 5-3으로서, 인의 원료비를 표 5에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 비교예 5-2, 5-3에서의 인의 원료비를 각각 3중량% 및 5중량%로 했다.

[0143]

실시예 5-1~5-5 및 비교예 5-1~5-3의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석 및 반값폭의 측정을 행했다. 그들의 결과를 표 5에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로, 표면 오염 탄소의 피크 P2와 부극 활물질중에서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 어느것에 대해서도 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사했다. 그들의 결과를 표 5 및 도 13에 도시한다.

[0144]

특히, 실시예 5-1~5-5 및 비교예 5-1~5-3의 이차 전지에 대해서는, 1사이클째의 충전 용량에 대한 1사이클째의 방전 용량의 비, 즉 초회 충방전 효율(%)=(1사이클째의 방전 용량/1사이클째의 충전 용량)×100도 조사했다. 이 경우의 충방전 조건은, 사이클 특성을 조사하는 경우와 마찬가지로 했다. 그들의 결과를 표 5 및 도 14에 도시한다.

[0145]

표 5 및 도 13으로부터 알 수 있는 바와 같이, 인의 함유량이 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하의 범위내인 실시예 5-1~5-5에서는, 그 함유량이 범위외인 비교예 5-1~5-3과 거의 동등한 용량 유지율이 얻어졌다. 이 경우에는, 초회 충전 용량 및 방전 용량도 거의 동등했다.

[0146]

또, 표 5 및 도 14로부터 알 수 있는 바와 같이, 인의 함유량이 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하의 범위내인 실시예 5-1~5-5에서는, 그 함유량이 범위외인 비교예 5-1~5-3보다도 초회 충방전 효율이 향상되었다.

[0147]

또, 인의 함유량이 0.5중량% 이상 2중량% 이하의 범위내에서, 한층더 높은 효과가 얻어졌다.

[0148]

즉, 인의 함유량을 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하의 범위내로 하면 용량 및 사이클 특성과 함께 초회 충방전 효율도 향상시킬 수 있음과 동시에, 0.5중량% 이상 2중량% 이하의 범위내로 하면 한층더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0149]

(실시예 6-1~6-6, 7-1~7-6)

[0150]

부극 활물질을 합성할 때의 운전 시간 및 회전수를 바꾸고, 2θ=20° ~50° 사이에서 관찰되는 넓은 반값폭을

가지는 회절 피크의 반값폭을 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 이 때, 실시예 6-1~6-6, 7-1~7-6 사이에서, 인의 원료비를 1.5중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 일정하게 하고, 코발트, 주석 및 탄소의 원료비를 표 6에 나타난 바와 같이 변화시켰다.

표 6

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)				분석값 (wt%)				반값폭 (°)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Co	Sn	C	P		
실시예 6-1	32.7	55.8	10	1.5	32.4	55.2	9.9	1.5	1.0	40
실시예 6-2	32.7	55.8	10	1.5	32.4	55.2	9.9	1.5	1.4	46
실시예 6-3	32.7	55.8	10	1.5	32.4	55.2	9.9	1.5	1.7	53
실시예 6-4	32.7	55.8	10	1.5	32.4	55.2	9.9	1.5	2.2	55
실시예 6-5	32.7	55.8	10	1.5	32.4	55.2	9.9	1.5	3.2	60
실시예 6-6	32.7	55.8	10	1.5	32.4	55.2	9.9	1.5	4.2	68
실시예 7-1	25.3	43.2	30	1.5	25.1	42.7	29.7	1.5	1.0	45
실시예 7-2	25.3	43.2	30	1.5	25.1	42.7	29.7	1.5	1.4	50
실시예 7-3	25.3	43.2	30	1.5	25.1	42.7	29.7	1.5	2.3	58
실시예 7-4	25.3	43.2	30	1.5	25.1	42.7	29.7	1.5	3.4	62
실시예 7-5	25.3	43.2	30	1.5	25.1	42.7	29.7	1.5	4.5	64
실시예 7-6	25.3	43.2	30	1.5	25.1	42.7	29.7	1.5	5.8	69

[0151]

[0152]

실시예 6-1~6-6, 7-1~7-6의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석 및 반값폭의 측정을 행했다. 그들의 결과를 표 6에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 표면 오염 탄소의 피크 P2와 부극 활물질중에서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 어느것에 대해서도 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사했다. 그들의 결과를 표 6에 나타낸다.

[0153]

표 6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 6-1~6-6, 7-1~7-6의 어느것에서도(모든 예에서), 반값폭이 커짐에 따라서 용량 유지율이 향상되었다. 즉, 회절 피크의 반값폭이 한층더 큰 반응상을 가지도록 하면, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0154]

(실시예 8-1~8-11)

[0155]

원료로서 규소 분말을 더 이용하고, 코발트, 주석, 탄소, 인 및 규소의 원료비를 표 7에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 20중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 규소의 원료비를 0.3중량% 이상 10중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다. 실시예 8-1~8-11의 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석을 행했다. 이 때, 규소의 함유량에 대해서는 ICP 발광 분석으로 측정했다. 그들의 결과를 표 7에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로, 표면 오염 탄소의 피크 P2와 부극 활물질중에서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 어느것에 대해서도 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사했다. 그들의 결과를 표 8에 나타낸다.

표 7

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)						분석값 (wt%)					
	Co	Sn	C	P	Si	(Sn+Si)	Co	Sn	C	P	Si	(Sn+Si)
실시예 1-5	29	49.5	20	1.5	0	49.5	28.8	49	19.8	1.5	0	49
실시예 8-1	28.9	49.3	20	1.5	0.3	49.6	28.6	48.8	19.8	1.5	0.3	49.1
실시예 8-2	28.9	49.1	20	1.5	0.5	49.6	28.6	48.6	19.8	1.5	0.5	49.1
실시예 8-3	28.7	48.8	20	1.5	1	49.8	28.4	48.3	19.8	1.5	1	49.3
실시예 8-4	28.3	48.2	20	1.5	2	50.2	28	47.7	19.8	1.5	2	49.7
실시예 8-5	27.6	46.9	20	1.5	4	50.9	27.3	46.5	19.8	1.5	4	50.4
실시예 8-6	26.8	45.7	20	1.5	6	51.7	26.6	45.2	19.8	1.5	5.9	51.2
실시예 8-7	26.5	45	20	1.5	7	52	26.2	44.6	19.8	1.5	6.9	51.5
실시예 8-8	26.1	44.4	20	1.5	8	52.4	25.8	44	19.8	1.5	7.9	51.9
실시예 8-9	25.9	44.1	20	1.5	8.5	52.6	25.6	43.7	19.8	1.5	8.4	52.1
실시예 8-10	25.7	43.8	20	1.5	9	52.8	25.5	43.3	19.8	1.5	8.9	52.3
실시예 8-11	25.3	43.2	20	1.5	10	53.2	25.1	42.7	19.8	1.5	9.9	52.6

[0156]

표 8

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	용량 유지율 (%)
실시예 1-5	545	141	106	75
실시예 8-1	546	141	106	75
실시예 8-2	550	143	104	73
실시예 8-3	571	146	105	72
실시예 8-4	582	147	103	70
실시예 8-5	596	149	103	69
실시예 8-6	621	153	104	68
실시예 8-7	631	158	106	67
실시예 8-8	642	161	98	61
실시예 8-9	655	161	74	46
실시예 8-10	680	162	50	31
실시예 8-11	711	164	28	17

[0157]

[0158]

표 7 및 표 8로부터 알 수 있는 바와 같이, 규소를 포함하는 실시예 8-1~8-11에서는, 그것을 포함하지 않는 실시예 1-5보다도 초회 충전 용량이 향상되었다. 단, 규소의 함유량이 많아짐에 따라서 용량 유지율이 저하하는 경향이 보였다.

[0159] 즉, 부극 활물질에 규소를 함유하도록 하면, 용량을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이 경우에는, 규소의 함유량이 0.5중량% 이상 7.9중량% 이하의 범위내이면, 충분한 초회 충전 용량 및 용량 유지율이 얻어지는 것을 알 수 있었다.

[0160] (실시예 9-1~9-12)

[0161] 실시예 9-1에서는, 코발트, 주석, 탄소 및 인의 원료비를 표 9에 나타낸 바와 같이 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 또, 실시예 9-2~9-12에서는, 원료로서 코발트 분말과 주석 분말과 탄소 분말과 인 분말과 티타늄 분말을 준비하고, 그들의 원료비를 표 9에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 20중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 티타늄의 원료비를 0중량% 이상 16중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다. 부극 활물질을 제작하는 경우에는, 코발트 분말과 주석 분말과 인 분말과 티타늄 분말을 합금화해서 코발트·주석·인·티타늄 합금 분말을 제작한 후, 그 합금 분말에 탄소 분말을 혼합했다. 실시예 9-1~9-12의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석을 행했다. 이 때, 티타늄의 함유량에 대해서는 ICP 발광 분석으로 측정했다. 그들의 결과를 표 9에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로, 표면 오염 탄소의 피크 P2와 부극 활물질중에서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 어느것에 대해서도 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사했다. 그들의 결과를 표 9 및 도 15에 도시한다.

표 9

$$\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})=37 \text{ wt}\%$$

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Ti	Co	Sn	C	P	Ti				
실시예 9-1	27.5	51	20	1.5	0	27.2	50.5	19.8	1.5	0	556	142	105	74
실시예 9-2	27.2	50.5	20	1.5	0.8	26.9	50	19.8	1.5	0.8	565	145	113	78
실시예 9-3	27	50.1	20	1.5	1.5	26.7	49.5	19.8	1.5	1.5	567	145	116	80
실시예 9-4	26.6	49.5	20	1.5	2.4	26.4	49	19.8	1.5	2.4	571	146	118	81
실시예 9-5	26.5	49.2	20	1.5	2.8	26.2	48.7	19.8	1.5	2.8	578	148	126	85
실시예 9-6	26.1	48.4	20	1.5	4	25.8	47.9	19.8	1.5	4	580	149	128	86
실시예 9-7	25.7	47.7	20	1.5	5.1	25.4	47.2	19.8	1.5	5	589	152	131	86
실시예 9-8	24.9	46.2	20	1.5	7.5	24.6	45.7	19.8	1.5	7.4	592	152	129	85
실시예 9-9	24	44.5	20	1.5	10	23.7	44.1	19.8	1.5	9.9	589	152	129	85
실시예 9-10	22.9	42.6	20	1.5	13	22.7	42.1	19.8	1.5	12.9	584	151	127	84
실시예 9-11	22.2	41.3	20	1.5	15	22	40.9	19.8	1.5	14.9	559	147	119	81
실시예 9-12	21.9	40.6	20	1.5	16	21.7	40.2	19.8	1.5	15.8	518	130	90	69

[0162]

[0163] 표 9 및 도 15로부터 알 수 있는 바와 같이, 티타늄을 14.9중량% 이하의 범위내에서 포함하는 실시예 9-2~9-11에서는, 그것을 포함하지 않는 실시예 9-1 및 14.9중량%를 넘는 실시예 9-12보다도 용량 유지율이 향상되었다. 이 경우에는, 티타늄의 함유량이 1.5중량% 이상, 특히 2.8중량% 이상 12.9중량% 이하의 범위내에서, 용량 유지율이 현저하게 높아졌다.

[0164] 즉, 부극 활물질에 티타늄을 14.9중량% 이하의 범위내에서 포함하도록 하면 사이클 특성을 한층더 향상시킬 수 있음과 동시에, 1.5중량% 이상으로 하면 한층더 바람직하고, 특히 2.8중량% 이상 12.9중량% 이하의 범위내로 하면 더욱더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0165] (실시예 10-1~10-11)

[0166] 원료로서 코발트 분말과 주석 분말과 탄소 분말과 인 분말과 비스무트 분말을 준비하고, 그들의 원료비를 표 10에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 20중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 비스무트의 원료비를 0.8중량% 이상 16중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다. 부극 활물질을 제작하는 경우에는, 코발트 분말과 주석 분말과 인 분말과 비스무트 분말을 합금화해서 코발트·주석·인·비스무트 합금 분말을 제작한 후, 그 합금 분말에 탄소 분말을 혼합했다. 실시예 10-1~10-11의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석을 행했다. 이 때, 비스무트의 함유량에 대해서는 ICP 발광 분석으로 측정했다. 그들의 결과를 표 10에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로, 표면 오염 탄소의 피크 P2와 부극 활물질중에서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 어느것에 대해서도 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사했다. 그들의 결과를 표 10 및 도 16에 도시한다.

표 10

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Bi	Co	Sn	C	P	Bi				
실시예 9-1	27.5	51	20	1.5	0	27.2	50.5	19.8	1.5	0	556	142	105	74
실시예 10-1	27.2	50.5	20	1.5	0.8	26.9	50	19.8	1.5	0.8	550	141	107	76
실시예 10-2	27	50.1	20	1.5	1.5	26.7	49.5	19.8	1.5	1.5	549	141	116	82
실시예 10-3	26.6	49.5	20	1.5	2.4	26.4	49	19.8	1.5	2.4	548	140	115	82
실시예 10-4	26.5	49.2	20	1.5	2.8	26.2	48.7	19.8	1.5	2.8	547	140	120	86
실시예 10-5	26.1	48.4	20	1.5	4	25.8	47.9	19.8	1.5	4	547	140	123	88
실시예 10-6	25.7	47.7	20	1.5	5.1	25.4	47.2	19.8	1.5	5	540	139	121	87
실시예 10-7	24.9	46.2	20	1.5	7.5	24.6	45.7	19.8	1.5	7.4	537	138	120	87
실시예 10-8	24	44.5	20	1.5	10	23.7	44.1	19.8	1.5	9.9	536	138	119	86
실시예 10-9	22.9	42.6	20	1.5	13	22.7	42.1	19.8	1.5	12.9	531	138	115	83
실시예 10-10	22.2	41.3	20	1.5	15	22	40.9	19.8	1.5	14.9	528	135	109	81
실시예 10-11	21.9	40.6	20	1.5	16	21.7	40.2	19.8	1.5	15.8	517	128	90	70

[0167]

[0168] 표 10 및 도 16으로부터 알 수 있는 바와 같이, 비스무트를 포함하는 실시예 10-1~10-11에 대해서도, 티타늄을 포함하는 실시예 9-2~9-12와 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 비스무트를 14.9중량% 이하의 범위내에서 포함하도록 한 경우에서도 사이클 특성을 한층더 향상시킬 수 있음과 동시에, 1.5중량% 이상으로 하면 한층더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0169] (실시예 11-1~11-10)

[0170] 원료로서 코발트 분말과 주석 분말과 탄소 분말과 인 분말과 함께 몰리브덴 분말과 니오븀 분말과 게르마늄 분말과 인듐 분말과 갈륨 분말을 이용하고, 코발트, 주석, 탄소, 인, 몰리브덴, 니오븀, 게르마늄, 인듐 및 갈륨의 원료비를 표 11에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 인의 원료비를 1.5중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각

각 일정하게 하고, 몰리브덴 등의 원료비를 3중량%, 4중량%, 5중량% 또는 6중량%중의 어느 하나로 했다. 부극 활물질을 제작하는 경우에는, 코발트 분말과 주석 분말과 인 분말을 합금화해서 코발트·주석·인 합금 분말을 제작한 후, 그 합금 분말에 탄소 분말 및 몰리브덴 분말 등을 혼합했다. 실시예 11-1~11-10의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석을 행했다. 이 때, 몰리브덴 등의 함유량에 대해서는 ICP 발광 분석으로 측정했다. 그들의 결과를 표 11에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로, 표면 오염 탄소의 피크 P2와 부극 활물질중에서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 어느것에 대해서도 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사했다. 그들의 결과를 표 12에 나타낸다.

표 11

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)										분석값 (wt%)									
	Co	Sn	C	P	Mo	Nb	Ge	In	Ga	Co	Sn	C	P	Mo	Nb	Ge	In	Ga		
실시예 9-1	27.5	51	20	1.5	-	-	-	-	-	27.2	50.5	19.8	1.5	-	-	-	-	-		
실시예 11-1	26.1	48.4	20	1.5	4	-	-	-	-	25.8	47.9	19.8	1.5	4	-	-	-	-		
실시예 11-2	26.1	48.4	18	1.5	6	-	-	-	-	25.8	47.9	17.8	1.5	5.9	-	-	-	-		
실시예 11-3	26.1	48.4	20	1.5	-	4	-	-	-	25.8	47.9	19.8	1.5	-	4	-	-	-		
실시예 11-4	26.4	49.1	18	1.5	-	5	-	-	-	26.2	48.6	17.8	1.5	-	5	-	-	-		
실시예 11-5	25.7	47.8	19	1.5	-	6	-	-	-	25.5	47.3	18.8	1.5	-	5.9	-	-	-		
실시예 11-6	25.4	47.1	20	1.5	-	-	6	-	-	25.1	46.7	19.8	1.5	-	-	5.9	-	-		
실시예 11-7	27.1	50.4	18	1.5	-	-	-	3	-	26.9	49.9	17.8	1.5	-	-	-	3	-		
실시예 11-8	26.8	49.7	18	1.5	-	-	-	4	-	26.5	49.2	17.8	1.5	-	-	-	4	-		
실시예 11-9	25.4	47.1	20	1.5	-	-	-	6	-	25.1	46.7	19.8	1.5	-	-	-	5.9	-		
실시예 11-10	25.4	47.1	20	1.5	-	-	-	-	6	25.1	46.7	19.8	1.5	-	-	-	-	5.9		

[0171]

표 12

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	용량 유지율 (%)
실시예 9-1	556	142	105	74
실시예 11-1	530	137	114	83
실시예 11-2	528	139	118	85
실시예 11-3	555	142	119	84
실시예 11-4	550	140	118	84
실시예 11-5	552	139	117	84
실시예 11-6	560	143	117	82
실시예 11-7	560	140	112	80
실시예 11-8	564	141	114	81
실시예 11-9	570	145	122	84
실시예 11-10	545	139	114	82

[0172]

[0173]

표 11 및 표 12로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 11-1~11-10에서도, 실시예 9-2~9-12, 10-1~10-11과 마찬가지로 사이클 특성이 향상되었다. 즉, 부극 활물질에 몰리브덴, 니오븀, 게르마늄, 인듐 및 갈륨으로 이루어

여지는 균 중의 적어도 1종을 포함하도록 하면, 사이클 특성을 한층더 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0174] (실시예 12-1~12-4)

[0175] 원료로서 코발트 분말과 주석 분말과 탄소 분말과 인 분말과 규소 분말과 티타늄 분말을 준비하고, 그들의 원료비를 표 13에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 18중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, 규소의 원료비를 3중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 티타늄의 원료비를 0중량% 이상 7.5중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다. 부극 활물질을 제작하는 경우에는, 코발트 분말과 주석 분말과 인 분말을 합금화 해서 코발트·주석·인 합금 분말을 제작하고, 또는 코발트 분말과 주석 분말과 인 분말과 티타늄 분말을 합금화 해서 코발트·주석·인·티타늄 합금 분말을 제작한 후, 이들 합금 분말에 탄소 분말 및 규소 분말을 혼합했다. 실시예 12-1~12-4의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석을 행했다. 이 때, 규소 및 티타늄의 함유량에 대해서는 ICP 발광 분석으로 측정했다. 그 결과를 표 13에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로, 표면 오염 탄소의 피크 P2와 부극 활물질중에서의 C1s의 피크 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 어느것에 대해서도 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사했다. 그들의 결과를 표 13에 나타낸다.

표 13

$$\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})=37 \text{ wt}\%$$

	원료비 (wt%)						분석값 (wt%)						초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Si	Ti	Co	Sn	C	P	Si	Ti				
실시예 9-1	27.5	51	20	1.5	-	-	27.2	50.5	19.8	1.5	-	-	556	142	105	74
실시예 12-1	27.1	50.4	18	1.5	3	0	26.9	49.9	17.8	1.5	3	0	582	147	103	70
실시예 12-2	25.7	47.8	18	1.5	3	4	25.5	47.3	17.8	1.5	3	4	601	148	112	76
실시예 12-3	25.3	47.1	18	1.5	3	5.1	25.1	46.6	17.8	1.5	3	5	618	149	116	78
실시예 12-4	24.5	45.5	18	1.5	3	7.5	24.3	45.0	17.8	1.5	3	7.4	621	149	116	78

[0176]

[0177] 표 13으로부터 알 수 있는 바와 같이, 규소에 부가해서 티타늄을 포함하는 실시예 12-2~12-4에서는, 그들의 쌍방을 포함하지 않는 실시예 9-1, 12-1보다도 초회 충전 용량 및 용량 유지율이 향상되었다.

[0178] 즉, 부극 활물질에 티타늄, 몰리브덴, 니오븀, 게르마늄, 인듐 및 갈륨으로 이루어지는 균 중의 적어도 1종과 규소를 포함하도록 하면, 용량 및 사이클 특성을 한층더 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0179] (실시예 13-1~13-3)

[0180] 전해액의 용매에 4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-원(FEC)을 첨가하고, 그 용매의 조성을 중량비로 FEC: EC: PC: DMC=20: 10: 10: 60으로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-5, 8-5, 12-2와 마찬가지로 해서 이차 전지를 제작하고, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 용량 유지율을 조사했다. 그 결과를 표 14에 나타낸다.

표 14

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)						분석값 (wt%)						용매	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Si	Ti	Co	Sn	C	P	Si	Ti		
실시예 1-5	29	49.5	20	1.5	-	-	28.8	49	19.8	1.5	-	-	EC+PC+DMC	75
실시예 8-5	27.6	46.9	20	1.5	4	-	27.3	46.5	19.8	1.5	4	-	EC+PC+DMC	69
실시예 12-2	25.7	47.8	18	1.5	3	4	25.5	47.3	17.8	1.5	3	4	EC+PC+DMC	76
실시예 13-1	29	49.5	20	1.5	-	-	28.8	49	19.8	1.5	-	-	FEC+EC+PC+DMC	90
실시예 13-2	27.6	46.9	20	1.5	4	-	27.3	46.5	19.8	1.5	4	-	FEC+EC+PC+DMC	79
실시예 13-3	25.7	47.8	18	1.5	3	4	25.5	47.3	17.8	1.5	3	4	FEC+EC+PC+DMC	86

[0181]

[0182]

표 14로부터 알 수 있는 바와 같이, 용매에 FEC를 첨가한 실시예 13-1~13-3에서는, 그것을 첨가하지 않은 실시예 1-5, 8-5, 12-2보다도 용량 유지율이 향상되었다. 즉, 용매에 FEC를 첨가하도록 하면, 사이클 특성을 한층 더 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0183]

(실시예 14-1~14-16)

[0184]

용매의 조성을 표 15에 나타낸 바와 같이 변경시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-5, 13-1과 마찬가지로 해서 원통형 이차 전지를 제작했다. 실시예 14-1~14-16의 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 15에 나타낸다.

표 15

$$\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})=37 \text{ wt}\%$$

	원료비 (wt%)				분석값 (wt%)				용매 (wt%)				용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Co	Sn	C	P	FEC	EC	PC	DMC	
실시예 1-5	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	0	30	10	60	75
실시예 14-1	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	1	29	10	60	83
실시예 14-2	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	5	25	10	60	85
실시예 14-3	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	10	20	10	60	88
실시예 14-4	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	15	15	10	60	89
실시예 13-1	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	20	10	10	60	90
실시예 14-5	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	25	5	10	60	91
실시예 14-6	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	30	0	10	60	92
실시예 14-7	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	35	0	5	60	93
실시예 14-8	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	40	0	0	60	93
실시예 14-9	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	50	0	0	50	90
실시예 14-10	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	60	0	0	40	88
실시예 14-11	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	65	0	0	35	84
실시예 14-12	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	20	20	0	60	88
실시예 14-13	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	30	10	0	60	90
실시예 14-14	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	70	0	0	30	82
실시예 14-15	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	80	0	0	20	74
실시예 14-16	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	90	0	0	10	55

[0185]

[0186]

표 15로부터 알 수 있는 바와 같이, 용량 유지율은 FEC의 함유량이 많아짐에 따라서 증가하고, 극대값을 나타낸 후에 저하했다.

[0187]

즉, 용매에 FEC를 포함하도록 하면, 그 용매의 조성에 상관없이, 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 특히 1중량% 이상 80중량% 이하의 범위내에서 포함하도록 하면 높은 효과를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0188]

(실시예 15-1~15-6)

[0189]

FEC 대신에, 다른 할로젠 원자를 가지는 환상의 탄산 에스테르 유도체를 이용한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 13-1과 마찬가지로 해서 원통형 이차 전지를 제작했다. 이 때, 실시예 15-1에서는 4-디플루오로-1, 3-디옥소란-2-원(DFEC)을 이용하고, 실시예 15-2에서는 4-디플루오로-5-플루오로-1, 3-디옥소란-2-원(Tri-FEC)을 이용하고, 실시예 15-3에서는 4-클로로-1, 3-디옥소란-2-원(Cl-EC)을 이용하고, 실시예 15-4에서는 4-브로모-1, 3-디옥소란-2-원(Br-EC)을 이용하고, 실시예 15-5에서는 4-요오드-1, 3-디옥소란-2-원(I-EC)을 이용하고, 실시예 15-6에서는 4-플루오로메틸-1, 3-디옥소란-2-원(F-PC)을 이용했다.

[0190]

실시예 15-1~15-6의 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 16에 나타낸다.

표 16

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)				분석값 (wt%)				용매	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Co	Sn	C	P		
실시예 1-5	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	EC+PC+DMC	75
실시예 13-1	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	FEC+EC+PC+DMC	90
실시예 15-1	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	DFEC+EC+PC+DMC	80
실시예 15-2	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	Tri-FEC+EC+PC+DMC	76
실시예 15-3	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	Cl-FEC+PC+DMC	81
실시예 15-4	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	Br-FEC+PC+DMC	74
실시예 15-5	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	I-FEC+EC+PC+DMC	73
실시예 15-6	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	F-PC+EC+PC+DMC	83

[0191]

[0192]

표 16으로부터 알 수 있는 바와 같이, 할로겐 원자를 가지는 다른 환상의 탄산 에스테르 유도체를 이용한 경우에서도, 실시예 13-1과 마찬가지로 사이클 특성이 향상되었다. 단, FEC를 이용한 실시예 13-1에서, 특히 용량 유지율이 높아졌다. 즉, 용매에 할로겐 원자를 가지는 환상의 탄산 에스테르 유도체를 포함하도록 하면 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 그 중에서도 FEC를 포함하도록 하면 특히 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

[0193]

(1-2) 겔상의 전해질을 이용한 경우

[0194]

(실시예 16-1~16-7)

[0195]

액상의 전해질(전해액) 대신에, 겔상의 전해질로 이루어지는 전해질층을 시험극(61) 및 대극(63)의 표면에 형성한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 코인형 이차 전지를 제작했다. 즉, 시험극(61)에는, 표 17에 나타낸 바와 같이, 코발트, 주석, 탄소 및 인의 원료비를 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 한 부극 활물질을 이용했다. 전해질층의 제작 수순(手順; procedure)은, 이하와 같다. 우선, 용매로서 EC 및 PC와 전해질염으로서 LiPF₆을 EC: PC: LiPF₆ =11.5: 11.5: 4의 중량비로 혼합한 전해액에, 고분자 화합물로서 불화 비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌과의 공중합체(분자량=600000)와, 혼합 용제로서 탄산 디에틸(DEC)을 전해액: 고분자 화합물: 혼합 용제=27: 10: 60의 중량비로 혼합해서 전구 용액을 제작했다. 그리고, 시험극(61)과 대극(63)이 대향하는 각각의 면에 전구 용액을 균일하게 도포한 후, 상온에서 6시간 방치해서 DEC를 휘발시키는 것에 의해, 겔상의 전해질층을 형성했다.

[0196]

얻어진 코인형 이차 전지에 대해서, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 조회 충전 용량을 조사했다. 그 결과를 표 17 및 도 17에 도시한다.

표 17

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)				분석값 (wt%)				반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량	300Cy. 방전 용량	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Co	Sn	C	P			(mAh/cm ²)		
실시예 16-1	32.7	55.8	10	1.5	32.4	55.2	9.9	1.5	4.2	501	110	73	66
실시예 16-2	32	54.5	12	1.5	31.7	54	11.9	1.5	4.6	503	110	75	68
실시예 16-3	30.9	52.6	15	1.5	30.6	52.1	14.9	1.5	5.1	512	111	77	69
실시예 16-4	30.2	51.3	17	1.5	29.9	50.8	16.8	1.5	5.3	519	115	84	73
실시예 16-5	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	5.6	522	116	86	74
실시예 16-6	27.2	46.3	25	1.5	26.9	45.8	24.8	1.5	5.7	524	118	89	75
실시예 16-7	25.3	43.2	30	1.5	25.1	42.7	29.7	1.5	5.8	511	117	78	67
비교예 16-1	36.4	62.1	0	1.5	36.1	61.4	0	1.5	0.4	452	80	0	0
비교예 16-2	36.1	61.4	1	1.5	35.7	60.8	1	1.5	0.6	456	83	0	0
비교예 16-3	34.6	58.9	5	1.5	34.2	58.3	5	1.5	2.1	476	90	0	0
비교예 16-4	33.5	57	8	1.5	33.2	56.4	7.9	1.5	3.1	482	94	13	14
비교예 16-5	21.6	36.9	40	1.5	21.4	36.5	39.6	1.5	5.8	462	86	17	20
비교예 16-6	17.9	30.6	50	1.5	17.8	30.2	49.5	1.5	5.8	412	83	12	15
비교예 16-7	16.1	27.4	55	1.5	15.9	27.1	54.5	1.5	5.8	383	65	5	8

[0197]

[0198]

또, 이하의 수순에 의해서 도 3 및 도 4에 도시한 라미네이트 필름형 이차 전지를 제작했다. 우선, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 정극(33) 및 부극(34)을 제작한 후, 각각에 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)를 부착했다. 계속해서, 상기한 전구 용액을 정극(33) 및 부극(34)에 균일하게 도포한 후, 상온에서 6시간 방치해서 DEC를 휘발시키는 것에 의해, 겔상의 전해질층(36)을 형성했다. 계속해서, 전해질층(36)이 형성된 면이 대향하도록 정극(33)과 부극(34)을 선퍼레이터(35)를 사이에 두고 적층하고 나서 권회시킨 것에 의해, 권회 전극체(30)를 형성했다. 마지막으로, 권회 전극체(30)를 방습성 알루미늄 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장 부재(40)에 진공 봉입하는 것에 의해, 이차 전지가 완성되었다.

[0199]

이들 이차 전지에 대해서, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 17 및 도 17에 도시한다.

[0200]

또한, 실시예 16-1~16-7에 대한 비교예 16-1~16-7로서, 코발트, 주석, 탄소 및 인의 원료비를 표 17에 나타낸 바와 같이 한 부극 활물질을 이용하고, 즉 비교예 1-1~1-7과 마찬가지로 부극 활물질을 이용한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 16-1~16-7과 마찬가지로 해서 이차 전지를 제작했다.

[0201]

얻어진 비교예 16-1~16-7의 이차 전지에 대해서도, 초회 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 17 및 도 17에 도시한다.

[0202]

표 17 및 도 17로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, 겔상의 전해질을 이용한 경우에서도, 탄소의 함유량이 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하의 범위내로 하면 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 14.9중량% 이상 29.7중량% 이하의 범위내, 나아가서는 16.8중량% 이상 24.8중량% 이하의 범위내로 하면 한층더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0203]

(실시예 17-1~17-11, 18-1~18-11 및 19-1~19-11)

[0204]

실시예 17-1~17-11로서, 표 18에 나타낸 바와 같이, 탄소의 원료비를 10중량%, 인의 원료비를 1.5중량%로 각각 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하의 범위내에서 변화시키고, 즉 원료비를 실시예 2-

1~2-11과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 16-1~16-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 또한, 실시예 17-1~17-11에 대한 비교예 17-1~17-3으로서, 표 18에 나타낸 바와 같이, Co/(Sn+Co)비를 각각 75중량%, 20중량% 및 16중량%로 하고, 즉 원료비를 비교예 2-1~2-3과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 17-1~17-11과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다.

표 18

	원료비 (wt%)				분석값 (wt%)				Co/(SN+Co) (wt%)	반광폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량	300Cy. 방전 용량	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Co	Sn	C	P				(mAh/cm ³)		
실시예 17-1	62	26.6	10	1.5	61.3	26.3	9.9	1.5	70	4.5	370	82	62	75
실시예 17-2	57.5	31	10	1.5	56.9	30.7	9.9	1.5	65	4.5	380	83	61	73
실시예 17-3	53.1	35.4	10	1.5	52.6	35	9.9	1.5	60	4.5	398	85	61	72
실시예 17-4	48.7	39.8	10	1.5	48.2	39.4	9.9	1.5	55	4.4	421	86	61	71
실시예 17-5	44.3	44.3	10	1.5	43.8	43.8	9.9	1.5	50	4.3	448	88	62	71
실시예 17-6	39.8	48.7	10	1.5	39.4	48.2	9.9	1.5	45	4.3	471	95	65	68
실시예 17-7	35.4	53.1	10	1.5	35	52.6	9.9	1.5	40	4.2	489	105	71	68
실시예 16-1	32.7	55.8	10	1.5	32.4	55.2	9.9	1.5	37	4.2	501	110	73	66
실시예 17-8	29.2	59.3	10	1.5	28.9	58.7	9.9	1.5	33	4.2	532	113	73	65
실시예 17-9	26.6	62	10	1.5	26.3	61.3	9.9	1.5	30	4.2	561	114	72	63
실시예 17-10	24.8	63.7	10	1.5	24.5	63.1	9.9	1.5	28	4.1	563	115	71	62
실시예 17-11	21.2	67.3	10	1.5	21	66.6	9.9	1.5	24	4	571	117	69	59
비교예 17-1	66.4	22.1	10	1.5	65.7	21.9	9.9	1.5	75	4.5	324	65	46	70
비교예 17-2	17.7	70.8	10	1.5	17.5	70.1	9.9	1.5	20	3	603	48	7	15
비교예 17-3	14.2	74.3	10	1.5	14	73.6	9.9	1.5	16	2.5	604	44	0	0

[0205]

[0206]

실시예 18-1~18-11로서, 표 19에 나타낸 바와 같이, 탄소의 원료비를 20중량%, 인의 원료비를 1.5중량%로 각각 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하의 범위내에서 변화시키고, 즉 원료비를 실시예 3-1~3-11과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 16-1~16-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 또한, 실시예 18-1~18-11에 대한 비교예 18-1~18-3으로서, 표 19에 나타낸 바와 같이, Co/(Sn+Co)비를 각각 75중량%, 20중량% 및 16중량%로 하고, 즉 원료비를 비교예 3-1~3-3과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 18-1~18-11과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다.

표 19

	원료비 (wt%)				분석값 (wt%)				Co/(S N+Co) (wt%)	반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량	300Cy. 방전 용량	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Co	Sn	C	P						
실시예 18-1	55	23.6	20	1.5	54.4	23.3	19.8	1.5	70	5.8	370	80	68	85
실시예 18-2	51	27.5	20	1.5	50.5	27.2	19.8	1.5	65	5.8	381	82	70	85
실시예 18-3	47.1	31.4	20	1.5	46.6	31.1	19.8	1.5	60	5.7	401	87	73	84
실시예 18-4	43.2	35.3	20	1.5	42.7	35	19.8	1.5	55	5.7	421	95	79	83
실시예 18-5	39.3	39.3	20	1.5	38.9	38.9	19.8	1.5	50	5.7	453	96	78	81
실시예 18-6	35.3	43.2	20	1.5	35	42.7	19.8	1.5	45	5.6	481	105	83	79
실시예 18-7	31.4	47.1	20	1.5	31.1	46.6	19.8	1.5	40	5.6	504	108	83	77
실시예 16-5	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	37	5.6	522	116	86	74
실시예 18-8	25.9	52.6	20	1.5	25.6	52.1	19.8	1.5	33	5.6	545	116	82	71
실시예 18-9	23.6	55	20	1.5	23.3	54.4	19.8	1.5	30	5.5	560	116	81	70
실시예 18-10	22	56.5	20	1.5	21.8	56	19.8	1.5	28	5.4	564	110	76	69
실시예 18-11	18.8	59.7	20	1.5	18.7	59.1	19.8	1.5	24	5.3	574	108	69	64
비교예 18-1	58.9	19.6	20	1.5	58.3	19.4	19.8	1.5	75	5.8	258	61	52	86
비교예 18-2	15.7	62.8	20	1.5	15.5	62.2	19.8	1.5	20	5	602	46	13	28
비교예 18-3	12.6	65.9	20	1.5	12.4	65.3	19.8	1.5	16	4.6	604	44	8	18

[0207]

[0208]

실시예 19-1~19-11로서, 표 20에 나타낸 바와 같이, 탄소의 원료비를 30중량%, 인의 원료비를 1.5중량%로 각각 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하의 범위내에서 변화시키고, 즉 원료비를 실시예 4-1~4-11과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 16-1~16-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 또한, 실시예 19-1~19-11에 대한 비교예 19-1~19-3으로서, 표 20에 나타낸 바와 같이, Co/(Sn+Co)비를 각각 75중량%, 20중량% 및 16중량%로 하고, 즉 원료비를 비교예 4-1~4-3과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 19-1~19-11과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다.

표 20

	원료비 (wt%)				분석값 (wt%)				Co/(S N+Co) (wt%)	반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량	300Cy. 방전 용량	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Co	Sn	C	P				(mAh/cm ³)		
실시예 19-1	48	20.6	30	1.5	47.5	20.3	29.7	1.5	70	6.4	324	63	54	86
실시예 19-2	44.5	24	30	1.5	44.1	23.7	29.7	1.5	65	6.3	402	80	66	82
실시예 19-3	41.1	27.4	30	1.5	40.7	27.1	29.7	1.5	60	6.2	421	84	66	78
실시예 19-4	37.7	30.8	30	1.5	37.3	30.5	29.7	1.5	55	6.1	430	90	68	75
실시예 19-5	34.3	34.3	30	1.5	33.9	33.9	29.7	1.5	50	6	459	93	67	72
실시예 19-6	30.8	37.7	30	1.5	30.5	37.3	29.7	1.5	45	5.9	472	94	67	71
실시예 19-7	27.4	41.1	30	1.5	27.1	40.7	29.7	1.5	40	5.9	499	99	67	68
실시예 16-7	25.3	43.2	30	1.5	25.1	42.7	29.7	1.5	37	5.8	511	117	74	67
실시예 19-8	22.6	45.9	30	1.5	22.4	45.4	29.7	1.5	33	5.8	519	118	77	65
실시예 19-9	20.6	48	30	1.5	20.3	47.5	29.7	1.5	30	5.7	525	119	76	64
실시예 19-10	19.2	49.3	30	1.5	19	48.8	29.7	1.5	28	5.7	534	119	75	63
실시예 19-11	16.4	52.1	30	1.5	16.3	51.5	29.7	1.5	24	5.6	545	122	71	58
비교예 19-1	51.4	17.1	30	1.5	50.9	17	29.7	1.5	75	6.5	272	61	54	88
비교예 19-2	13.7	54.8	30	1.5	13.6	54.3	29.7	1.5	20	4.9	556	46	7	15
비교예 19-3	11	57.5	30	1.5	10.9	57	29.7	1.5	16	4.6	561	43	0	0

[0209]

[0210]

실시예 17-1~17-11, 18-1~18-11, 19-1~19-11 및 비교예 17-1~17-3, 18-1~18-3, 19-1~19-3의 이차 전지에 대해서도, 실시예 16-1~16-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 18~표 20 및 도 18~도 20에 도시한다.

[0211]

표 18~표 20 및 도 18~도 20으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 2-1~2-11, 3-1~3-11, 4-1~4-11과 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하로 하면 겔상의 전해질을 이용한 경우에서도 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, Co/(Sn+Co)비를 60중량% 이하로 하면 한층더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0212]

(실시예 20-1~20-5)

[0213]

탄소의 원료비를 20중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 인의 원료비를 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하의 범위내에서 변화시키고, 즉 원료비를 실시예 5-1~5-5와 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 16-1~16-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 또, 실시예 20-1~20-5에 대한 비교예 20-1~20-3으로서, 인의 원료비를 각각 0중량%, 3중량% 및 5중량%로 하고, 즉 원료비를 비교예 5-1~5-3과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 20-1~20-5와 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다.

표 21

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)				분석값 (wt%)				반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	초회 충방전 효율 (%)	2Cy. 방전 용량	300Cy. 방전 용량	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Co	Sn	C	P				(mAh/cm ²)		
실시예 20-1	29.6	50.3	20	0.1	29.3	49.8	19.8	0.1	4.9	505	81	113	79	70
실시예 20-2	29.4	50.1	20	0.5	29.1	49.6	19.8	0.5	5.2	514	82	115	84	73
실시예 20-3	29.2	49.8	20	1	28.9	49.3	19.8	1	5.4	519	82	116	85	73
실시예 16-5	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	5.6	522	82	116	86	74
실시예 20-4	28.9	49.1	20	2	28.6	48.6	19.8	2	5.7	526	82	116	86	74
실시예 20-5	28.8	49	20	2.2	28.5	48.5	19.8	2.2	5.8	530	81	117	88	75
비교예 20-1	29.6	50.4	20	0	29.3	49.9	19.8	0	4.8	500	80	112	80	71
비교예 20-2	28.5	48.5	20	3	28.2	48	19.8	3	5.9	535	80	117	88	75
비교예 20-3	27.8	47.3	20	5	27.5	46.8	19.8	5	6.3	545	80	118	90	76

[0214]

[0215]

실시예 20-1~20-5 및 비교예 20-1~20-3의 이차 전지에 대해서도, 실시예 5-1~5-5와 마찬가지로 해서 초회 충전 용량, 초회 충방전 효율 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 21, 도 21 및 도 22에 도시한다.

[0216]

표 21, 도 21 및 도 22로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 5-1~5-5와 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, 인의 함유량을 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하의 범위내로 하면 용량 및 사이클 특성과 함께 초회 충방전 효율도 향상시킬 수 있음과 동시에, 0.5중량% 이상 2중량% 이하의 범위내로 하면 한층더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0217]

(실시예 21-1~21-11)

[0218]

표 22에 나타난 바와 같이, 탄소의 원료비를 20중량%, 인의 원료비를 1.5중량%로 각각 일정하게 하고, 규소의 원료비를 0.3중량% 이상 10중량% 이하의 범위내에서 변화시키고, 즉 원료비를 실시예 8-1~8-11과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 16-1~16-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다.

[0219]

실시예 21-1~21-11의 이차 전지에 대해서도, 실시예 16-1~16-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 23에 나타낸다.

표 22

	원료비 (wt%)						분석값 (wt%)					
	Co	Sn	C	P	Si	Sn+Si	Co	Sn	C	P	Si	Sn+Si
실시예 16-5	29	49.5	20	1.5	0	49.5	28.8	49	19.8	1.5	0	49
실시예 21-1	28.9	49.3	20	1.5	0.3	49.6	28.6	48.8	19.8	1.5	0.3	49.1
실시예 21-2	28.9	49.1	20	1.5	0.5	49.6	28.6	48.6	19.8	1.5	0.5	49.1
실시예 21-3	28.7	48.8	20	1.5	1	49.8	28.4	48.3	19.8	1.5	1	49.3
실시예 21-4	28.3	48.2	20	1.5	2	50.2	28	47.7	19.8	1.5	2	49.7
실시예 21-5	27.6	46.9	20	1.5	4	50.9	27.3	46.5	19.8	1.5	4	50.4
실시예 21-6	26.8	45.7	20	1.5	6	51.7	26.6	45.2	19.8	1.5	5.9	51.2
실시예 21-7	26.5	45	20	1.5	7	52	26.2	44.6	19.8	1.5	6.9	51.5
실시예 21-8	26.1	44.4	20	1.5	8	52.4	25.8	44	19.8	1.5	7.9	51.9
실시예 21-9	25.9	44.1	20	1.5	8.5	52.6	25.6	43.7	19.8	1.5	8.4	52.1
실시예 21-10	25.7	43.8	20	1.5	9	52.8	25.5	43.3	19.8	1.5	8.9	52.3
실시예 21-11	25.3	43.2	20	1.5	10	53.2	25.1	42.7	19.8	1.5	9.9	52.6

[0220]

표 23

	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	용량 유지율 (%)
실시예 16-5	522	116	76	74
실시예 21-1	525	116	80	74
실시예 21-2	530	117	78	72
실시예 21-3	552	118	79	71
실시예 21-4	562	119	78	69
실시예 21-5	575	120	75	67
실시예 21-6	601	122	75	67
실시예 21-7	611	125	75	66
실시예 21-8	623	127	69	60
실시예 21-9	634	128	48	45
실시예 21-10	661	131	27	30
실시예 21-11	691	134	14	16

[0221]

[0222]

표 22 및 표 23으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 8-1~8-11과 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 규소를 함유하도록 하면 겔상의 전해질을 이용한 경우에서도 용량을 향상시킬 수 있음과 동시에, 그 함유량은 0.5중량% 이상 7.9중량% 이하의 범위내가 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0223]

(실시예 22-1~22-12)

[0224]

표 24에 나타난 바와 같이, 탄소의 원료비를 20중량%, 인의 원료비를 1.5중량%로 각각 일정하게 하고, 티타늄의 원료비를 0중량% 이상 16중량% 이하의 범위내에서 변화시키고, 즉 원료비를 실시예 9-1~9-12와 마찬가지로 한

것을 제외하고, 그 이외는 실시예 16-1~16-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다.

표 24

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Ti	Co	Sn	C	P	Ti				
실시예 22-1	27.5	51	20	1.5	0	27.2	50.5	19.8	1.5	0	522	116	86	74
실시예 22-2	27.2	50.5	20	1.5	0.8	26.9	50	19.8	1.5	0.8	535	116	88	76
실시예 22-3	27	50.1	20	1.5	1.5	26.7	49.5	19.8	1.5	1.5	537	118	93	79
실시예 22-4	26.6	49.5	20	1.5	2.4	26.4	49	19.8	1.5	2.4	541	119	95	80
실시예 22-5	26.5	49.2	20	1.5	2.8	26.2	48.7	19.8	1.5	2.8	548	119	100	83
실시예 22-6	26.1	48.4	20	1.5	4	25.8	47.9	19.8	1.5	4	550	120	102	85
실시예 22-7	25.7	47.7	20	1.5	5.1	25.4	47.2	19.8	1.5	5	559	120	102	85
실시예 22-8	24.9	46.2	20	1.5	7.5	24.6	45.7	19.8	1.5	7.4	562	121	102	84
실시예 22-9	24	44.5	20	1.5	10	23.7	44.1	19.8	1.5	9.9	559	119	100	84
실시예 22-10	22.9	42.6	20	1.5	13	22.7	42.1	19.8	1.5	12.9	554	118	98	83
실시예 22-11	22.2	41.3	20	1.5	15	22	40.9	19.8	1.5	14.9	529	118	94	80
실시예 22-12	21.9	40.6	20	1.5	16	21.7	40.2	19.8	1.5	15.8	488	100	68	68

[0225]

[0226]

실시예 22-1~22-12의 이차 전지에 대해서도, 실시예 16-1~16-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 24 및 도 23에 도시한다.

[0227]

표 24 및 도 23으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 9-1~9-12와 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, 겔상의 전해질을 이용한 경우에서도 부극 활물질에 티타늄을 14.9중량% 이하의 범위내에서 포함하도록 하면 사이클 특성을 한층더 향상시킬 수 있음과 동시에, 1.5중량% 이상으로 하면 한층더 바람직하고, 특히 2.8중량% 이상 12.9중량% 이하의 범위내로 하면 더욱더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0228]

(실시예 23-1~23-3)

[0229]

전해액의 용매에 FEC를 첨가한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 16-5와 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 이 때, 혼합 용매의 조성을 중량비로 각각 FEC: EC: PC=1: 10.5: 11.5, 5: 6.5: 11.5 및 10: 1.5: 11.5로 했다.

[0230]

실시예 23-1~23-3의 이차 전지에 대해서도, 실시예 16-1~16-7과 마찬가지로 해서 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 25에 나타낸다.

표 25

	원료비 (wt%)				분석값 (wt%)				용매 (wt%)			용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Co	Sn	C	P	FEC	EC	PC	
실시예 16-5	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	0	11.5	11.5	74
실시예 23-1	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	1	10.5	11.5	76
실시예 23-2	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	5	6.5	11.5	86
실시예 23-3	29	49.5	20	1.5	28.8	49	19.8	1.5	10	1.5	11.5	92

[0231]

- [0232] 표 25로부터 알 수 있는 바와 같이, 용매에 FEC를 첨가한 실시예 23-1~23-3에서는, 그것을 첨가하지 않은 실시예 16-5보다도 용량 유지율이 향상되었다. 즉, 용매에 할로겐 원자를 가지는 환상의 탄산 에스테르를 포함하도록 하면, 겔상의 전해질을 이용한 경우에서도 사이클 특성을 한층더 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.
- [0233] (2) 다음에, 제2 실시형태의 부극 활물질 및 그것을 이용한 전지에 관한 실시예에 대해서, 액상의 전해질(전해액)을 이용한 경우 및 겔상의 전해질을 이용한 경우의 순으로 설명한다.
- [0234] (2-1) 액상의 전해질(전해액)을 이용한 경우
- [0235] (실시예 24-1~24-7)
- [0236] 원료로서 철 분말을 더 이용하고, 코발트, 주석, 탄소, 인 및 철의 원료비를 표 26에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 인의 원료비를 1.5중량%, 철의 원료비를 0.8중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 탄소의 원료비를 10중량% 이상 30중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다. 부극 활물질을 제작하는 경우에는, 원료로서 코발트 분말과 주석 분말과 탄소 분말과 인 분말과 철 분말을 준비하고, 코발트 분말과 주석 분말과 철 분말을 합금화해서 코발트·주석·철합금 분말을 제작한 후, 그 합금 분말에 탄소 분말 및 인 분말을 첨가해서 건식 혼합했다.
- [0237] 얻어진 부극 활물질에 대해서 조성의 분석을 행했다. 그 분석값을 표 26에 나타낸다. 또, 부극 활물질에 대해서 X선 회절을 행한 결과, $2\theta=20^\circ \sim 50^\circ$ 사이에서 넓은 반값폭을 가지는 회절 피크가 관찰되었다. 이 회절 피크의 반값폭도 표 26에 나타낸다. 또, XPS를 행한 결과, 도 6에 도시한 피크 P1~P3이 얻어지고, 실시예 24-1~24-7의 어느것에 대해서도 부극 활물질중의 탄소가 다른 원소와 결합하고 있다는 것이 확인되었다.

표 26

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Co	Sn	C	P	Fe					
실시예 24-1	32.4	55.3	10	1.5	0.8	32.1	54.7	9.9	1.5	0.8	4.2	517	124	87	70
실시예 24-2	31.7	54	12	1.5	0.8	31.4	53.5	11.9	1.5	0.8	4.6	522	130	92	71
실시예 24-3	30.6	52.1	15	1.5	0.8	30.3	51.6	14.9	1.5	0.8	5.1	532	134	96	72
실시예 24-4	29.9	50.8	17	1.5	0.8	29.6	50.3	16.8	1.5	0.8	5.3	538	139	107	77
실시예 24-5	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	5.6	542	141	111	79
실시예 24-6	26.9	45.8	25	1.5	0.8	26.6	45.3	24.8	1.5	0.8	5.7	543	140	109	78
실시예 24-7	25	42.7	30	1.5	0.8	24.8	42.2	29.7	1.5	0.8	5.8	527	130	94	72
비교예 24-1	36.7	62.5	0	0	0.8	36.3	61.9	0	0	0.8	0.2	447	86	0	0
비교예 24-2	36.1	61.6	0	1.5	0.8	35.8	60.9	0	1.5	0.8	0.4	467	89	0	0
비교예 24-3	35.8	60.9	1	1.5	0.8	35.4	60.3	1	1.5	0.8	0.6	470	93	0	0
비교예 24-4	34.3	58.4	5	1.5	0.8	34	57.8	5	1.5	0.8	2.1	492	100	0	0
비교예 24-5	33.2	56.5	8	1.5	0.8	32.9	55.9	7.9	1.5	0.8	3.1	506	113	19	17
비교예 24-6	21.3	36.4	40	1.5	0.8	21.1	36	39.6	1.5	0.8	5.8	477	95	22	23
비교예 24-7	17.6	30.1	50	1.5	0.8	17.5	29.8	49.5	1.5	0.8	5.8	427	78	10	13
비교예 24-8	15.8	26.9	55	1.5	0.8	15.6	26.6	54.5	1.5	0.8	5.8	397	74	7	10

[0238]

[0239]

다음에, 실시예 24-1~24-7의 부극 활물질 분말을 이용하여, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 도 7에 도시한 코인형 이차 전지를 제작하고, 초회 충전 용량을 조사했다. 그 결과를 표 26 및 도 24에 도시한다.

[0240]

또, 실시예 24-1~24-7의 부극 활물질 분말을 이용하여, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 도 1 및 도 2에 도시한 원통형 이차 전지를 제작했다. 얻어진 이차 전지에 대해서, 용량 유지율을 측정했다. 그들의 결과를 표 26 및 도 24에 도시한다.

[0241]

또한, 실시예 24-1~24-7에 대한 비교예 24-1로서, 원료로서 탄소 분말 및 인 분말을 이용하지 않은 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 또, 비교예 24-2로서, 탄소 분말만을 이용하지 않은 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 또, 비교예 24-3~24-8로서, 탄소의 원료비를 표 26에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 비교예 24-1~24-8의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석 및 반값폭의 측정을 행했다. 그들의 결과를 표 26에 나타낸다. 또, XPS를 행한 결과, 비교예 24-4~24-8에서는, 도 6에 도시한 피크 P1~P3이 얻어지고, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 한편, 비교예 24-1, 24-2에서는 도 9에 도시한 피크 P4(P2)가 얻어지고, 비교예 24-3에서는 피크 P2만이 얻어지고 피크 P3은 거의 검출되지 않았다.

[0242]

또, 비교예 24-1~24-8의 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1~1-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 용량

유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 26 및 도 24에 도시한다.

[0243] 표 26 및 도 24로부터 알 수 있는 바와 같이, 부극 활물질에서의 탄소의 함유량이 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하의 범위내인 실시예 24-1~24-7에서는, 그 함유량이 범위의인 비교예 24-1~24-8보다도 용량 유지율이 비약적으로 향상되었다. 이 경우에는, 초회 충전 용량 및 방전 용량도 향상되었다.

[0244] 또한, 탄소의 함유량이 14.9중량% 이상 29.7중량% 이하의 범위내, 나아가서는 16.8중량% 이상 24.8중량% 이하의 범위내에서, 한층더 높은 값이 얻어졌다.

[0245] 즉, 탄소의 함유량을 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하의 범위내로 하면 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 14.9중량% 이상 29.7중량% 이하의 범위내, 나아가서는 16.8중량% 이상 24.8중량% 이하의 범위내로 하면 한층더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0246] (실시예 25-1~25-11)

[0247] 코발트, 주석, 탄소, 인 및 철의 원료비를 표 27에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 10중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, 철의 원료비를 0.8중량%로 각각 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다.

표 27

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					Co/(Sn+Co) (wt%)	반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Co	Sn	C	P	Fe						
실시예 25-1	61.4	26.3	10	1.5	0.8	60.8	26	9.9	1.5	0.8	70	4.5	388	97	75	77
실시예 25-2	57	30.7	10	1.5	0.8	56.4	30.4	9.9	1.5	0.8	65	4.5	397	101	76	75
실시예 25-3	52.6	35.1	10	1.5	0.8	52.1	34.7	9.9	1.5	0.8	60	4.5	416	103	76	74
실시예 25-4	48.2	39.5	10	1.5	0.8	47.8	39.1	9.9	1.5	0.8	55	4.4	437	106	77	73
실시예 25-5	43.9	43.9	10	1.5	0.8	43.4	43.4	9.9	1.5	0.8	50	4.3	466	108	79	73
실시예 25-6	39.5	48.2	10	1.5	0.8	39.1	47.8	9.9	1.5	0.8	45	4.3	486	114	81	71
실시예 25-7	35.1	52.6	10	1.5	0.8	34.7	52.1	9.9	1.5	0.8	40	4.2	505	119	83	70
실시예 24-1	32.4	55.3	10	1.5	0.8	32.1	54.7	9.9	1.5	0.8	37	4.2	517	124	87	70
실시예 25-8	28.9	58.8	10	1.5	0.8	28.7	58.2	9.9	1.5	0.8	33	4.2	545	125	85	68
실시예 25-9	26.3	61.4	10	1.5	0.8	26	60.8	9.9	1.5	0.8	30	4.2	575	126	82	65
실시예 25-10	24.6	63.1	10	1.5	0.8	24.3	62.5	9.9	1.5	0.8	28	4.1	580	126	81	64
실시예 25-11	21	66.7	10	1.5	0.8	20.8	66	9.9	1.5	0.8	24	4	590	120	73	61
비교예 25-1	65.8	21.9	10	1.5	0.8	65.1	21.7	9.9	1.5	0.8	75	4.5	302	72	55	77
비교예 25-2	17.5	70.2	10	1.5	0.8	17.4	69.5	9.9	1.5	0.8	20	3	615	111	11	10
비교예 25-3	14	73.7	10	1.5	0.8	13.9	72.9	9.9	1.5	0.8	16	2.5	621	100	0	0

[0248]

[0249] 또한, 실시예 25-1~25-11에 대한 비교예 25-1~25-3으로서, Co/(Sn+Co)비를 표 27에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 25-1~25-11과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 비교예 25-1~25-3에서의 Co/(Sn+Co)비를 각각 75중량%, 20중량% 및 16중량%로 했다.

[0250] 실시예 25-1~25-11 및 비교예 25-1~25-3의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석 및 반값폭의 측정을 행했다. 그들의 결과를 표 27에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 피크 P2 및 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 모든 예에 대해서(어느 것이나) 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 27 및 도 25에 도시한다.

[0251] 표 27 및 도 25로부터 알 수 있는 바와 같이, Co/(Sn+Co)비가 24중량% 이상 70중량% 이하의 범위내인 실시예 25-1~25-11에서는, 70중량%를 넘는 비교예 25-1보다도 초회 충전 용량이 비약적으로 향상되고, 24중량% 미만인 비교예 25-2 및 25-3보다도 용량 유지율이 비약적으로 향상되었다. 특히, Co/(Sn+Co)비가 60중량% 이하이면, 높은 초회 충전 용량이 얻어졌다.

[0252] 즉, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하로 하면 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, Co/(Sn+Co)비를 60중량% 이하로 하면 한층더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0253] (실시예 26-1~26-11)

[0254] 코발트, 주석, 탄소, 인 및 탄소의 원료비를 표 28에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 20중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, 철의 원료비를 0.8중량%로 각각 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다.

표 28

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					Co/(Sn+Co) (wt%)	반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Co	Sn	C	P	Fe						
실시예 26-1	54.4	23.3	20	1.5	0.8	53.8	23.1	19.8	1.5	0.8	70	5.8	387	99	88	89
실시예 26-2	50.5	27.2	20	1.5	0.8	50	26.9	19.8	1.5	0.8	65	5.8	397	101	87	86
실시예 26-3	46.6	31.1	20	1.5	0.8	46.2	30.8	19.8	1.5	0.8	60	5.7	417	107	94	88
실시예 26-4	42.7	35	20	1.5	0.8	42.3	34.6	19.8	1.5	0.8	55	5.7	437	113	97	86
실시예 26-5	38.9	38.9	20	1.5	0.8	38.5	38.5	19.8	1.5	0.8	50	5.7	467	119	100	84
실시예 26-6	35	42.7	20	1.5	0.8	34.6	42.3	19.8	1.5	0.8	45	5.6	467	129	103	80
실시예 26-7	31.1	46.6	20	1.5	0.8	30.8	46.2	19.8	1.5	0.8	40	5.6	522	134	106	79
실시예 24-5	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	37	5.6	542	141	111	79
실시예 26-8	25.6	52.1	20	1.5	0.8	25.4	51.5	19.8	1.5	0.8	33	5.6	562	142	105	74
실시예 26-9	23.3	54.4	20	1.5	0.8	23.1	53.8	19.8	1.5	0.8	30	5.5	576	143	104	73
실시예 26-10	21.8	55.9	20	1.5	0.8	21.5	55.4	19.8	1.5	0.8	28	5.4	581	144	104	72
실시예 26-11	18.6	59.1	20	1.5	0.8	18.5	58.5	19.8	1.5	0.8	24	5.3	591	145	97	67
비교예 26-1	58.3	19.4	20	1.5	0.8	57.7	19.2	19.8	1.5	0.8	75	5.8	276	67	60	90
비교예 26-2	15.5	62.2	20	1.5	0.8	15.4	61.5	19.8	1.5	0.8	20	5	615	128	38	30
비교예 26-3	12.4	65.3	20	1.5	0.8	12.3	64.6	19.8	1.5	0.8	16	4.6	622	100	20	20

[0255] 또한, 실시예 26-1~26-11에 대한 비교예 26-1~26-3으로서, Co/(Sn+Co)비를 표 28에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 26-1~26-11과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 비교예 26-1~26-3에서의 Co/(Sn+Co)비를 각각 75중량%, 20중량% 및 16중량%로 했다.

[0257] 실시예 26-1~26-11 및 비교예 26-1~26-3의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 조

성의 분석 및 반값폭의 측정을 행했다. 그들의 결과를 표 28에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 피크 P2 및 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 모든 예에 대해서(어느 것이나) 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 28 및 도 26에 도시한다.

[0258] 표 28 및 도 26으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 25-1~25-11과 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하로 하면, 탄소의 함유량을 19.8중량%로 한 경우에서도 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0259] (실시예 27-1~27-11)

[0260] 코발트, 주석, 탄소, 인 및 철의 원료비를 표 29에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 30중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, 철의 원료비를 0.8중량%로 각각 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다.

표 29

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					Co/ (Sn+ Co) (wt%)	반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Co	Sn	C	P	Fe						
실시예 27-1	47.4	20.3	30	1.5	0.8	46.9	20.1	29.7	1.5	0.8	70	6.4	341	83	73	88
실시예 27-2	44	23.7	30	1.5	0.8	43.6	23.5	29.7	1.5	0.8	65	6.3	419	106	89	84
실시예 27-3	40.6	27.1	30	1.5	0.8	40.2	26.8	29.7	1.5	0.8	60	6.2	438	112	90	80
실시예 27-4	37.2	30.5	30	1.5	0.8	36.9	30.2	29.7	1.5	0.8	55	6.1	446	118	91	77
실시예 27-5	33.9	33.9	30	1.5	0.8	33.5	33.5	29.7	1.5	0.8	50	6	475	123	91	74
실시예 27-6	30.5	37.2	30	1.5	0.8	30.2	36.9	29.7	1.5	0.8	45	5.9	488	125	91	73
실시예 27-7	27.1	40.6	30	1.5	0.8	26.8	40.2	29.7	1.5	0.8	40	5.9	516	128	92	72
실시예 24-7	25	42.7	30	1.5	0.8	24.8	42.2	29.7	1.5	0.8	37	5.8	527	130	94	72
실시예 27-8	22.3	45.4	30	1.5	0.8	22.1	44.9	29.7	1.5	0.8	33	5.8	536	133	90	68
실시예 27-9	20.3	47.4	30	1.5	0.8	20.1	46.9	29.7	1.5	0.8	30	5.7	542	135	90	67
실시예 27-10	19	48.7	30	1.5	0.8	18.8	48.3	29.7	1.5	0.8	28	5.7	551	136	88	65
실시예 27-11	16.2	51.5	30	1.5	0.8	16.1	50.9	29.7	1.5	0.8	24	5.6	562	136	83	61
비교예 27-1	50.8	16.9	30	1.5	0.8	50.3	16.8	29.7	1.5	0.8	75	6.5	288	69	62	90
비교예 27-2	13.5	54.2	30	1.5	0.8	13.4	53.6	29.7	1.5	0.8	20	4.9	569	115	25	22
비교예 27-3	10.8	56.9	30	1.5	0.8	10.7	56.3	29.7	1.5	0.8	16	4.6	578	92	0	0

[0261] 또한, 실시예 27-1~27-11에 대한 비교예 27-1~27-3으로서, Co/(Sn+Co)비를 표 29에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 27-1~27-11과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 비교예 27-1~27-3에서의 Co/(Sn+Co)비를 각각 75중량%, 20중량% 및 16중량%로 했다.

[0263] 실시예 27-1~27-11 및 비교예 27-1~27-3의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석 및 반값폭의 측정을 행했다. 그들의 결과를 표 29에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 피크 P2 및 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 모든 예에 대해서(어느 것이나) 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 사이클 특성을 조사했다. 그들의 결과를 표 29 및 도 27에 도시한다.

[0264] 표 29 및 도 27로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 25-1~25-11과 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하로 하면, 탄소의 함유량을 29.7중량%로 한 경우에서도 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0265] (실시예 28-1~28-5)

[0266] 코발트, 주석, 탄소, 인 및 철의 원료비를 표 30에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 20중량%, 철의 원료비를 0.8중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 인의 원료비를 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다.

표 30

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	초회 충방전 효율 (%)	2Cy. 방전 용량		용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Co	Sn	C	P	Fe				(mAh/cm ²)		
실시예 28-1	29.3	49.8	20	0.1	0.8	29	49.3	19.8	0.1	0.8	4.9	521	86	140	105	75
실시예 28-2	29.1	49.6	20	0.5	0.8	28.8	49.1	19.8	0.5	0.8	5.2	529	87	140	108	77
실시예 28-3	28.9	49.3	20	1	0.8	28.6	48.8	19.8	1	0.8	5.4	534	88	141	110	78
실시예 24-5	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	5.6	542	88	141	111	79
실시예 28-1	28.6	48.6	20	2	0.8	28.3	48.1	19.8	2	0.8	5.7	545	87	141	111	79
실시예 28-5	28.5	48.5	20	2.2	0.8	28.2	48	19.8	2.2	0.8	5.7	548	86	142	112	79
비교예 28-1	29.3	49.9	20	0	0.8	29	49.4	19.8	0	0.8	4.8	518	85	139	101	73
비교예 28-2	28.2	48	20	3	0.8	27.9	47.5	19.8	3	0.8	5.9	551	85	143	112	78
비교예 28-3	27.5	46.7	20	5	0.8	27.2	46.3	19.8	5	0.8	6.3	561	84	144	112	78

[0267] 또한, 실시예 28-1~28-5에 대한 비교예 28-1로서, 인을 함유시키지 않은 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 또, 비교예 28-2, 28-3으로서, 인의 원료비를 표 30에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 비교예 28-2 및 28-3에서의 인의 원료비를 각각 3중량% 및 5중량%로 했다.

[0269] 실시예 28-1~28-5 및 비교예 28-1~28-3의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석 및 반값폭의 측정을 행했다. 그들의 결과를 표 30에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 피크 P2 및 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 모든 예에 대해서(어느 것에 대해서도) 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 5-1~5-5와 마찬가지로 해서 초회 충전 용량, 초회 충방전 효율 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 30, 도 28 및 도 29에 도시한다.

[0270] 표 30 및 도 28로부터 알 수 있는 바와 같이, 인의 함유량이 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하인 실시예 28-1~28-5에서는, 그 함유량이 범위의인 비교예 28-1~28-3과 거의 동등한 용량 유지율이 얻어졌다. 이 경우에는, 초회 충전 용량 및 방전 용량도 거의 동등했다.

[0271] 또, 표 30 및 도 29로부터 알 수 있는 바와 같이, 인의 함유량이 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하인 실시예 28-1~

28-5에서는, 그 함유량이 범위의인 비교예 28-1~28-3보다도 초회 충전 효율이 향상되었다.

[0272] 또, 인의 함유량이 0.5중량% 이상 2중량% 이하의 범위내에서, 한층더 높은 효과가 얻어졌다.

[0273] 즉, 인의 함유량을 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하의 범위내로 하면 용량 및 사이클 특성과 함께 초회 충전 효율도 향상시킬 수 있음과 동시에, 0.5중량% 이상 2중량% 이하의 범위내로 하면 한층더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0274] (실시예 29-1~29-7)

[0275] 코발트, 주석, 탄소, 인 및 철의 원료비를 표 31에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 20중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 철의 원료비를 0.1중량% 이상 6.0중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다.

표 31

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Co	Sn	C	P	Fe					
실시예 1-5	29	49.5	20	1.5	0	28.8	49	19.8	1.5	0	5.6	545	141	106	75
실시예 29-1	29	49.4	20	1.5	0.1	28.7	48.9	19.8	1.5	0.1	5.6	545	141	107	76
실시예 29-2	29	49.3	20	1.5	0.2	28.7	48.8	19.8	1.5	0.2	5.6	544	141	109	77
실시예 29-3	28.9	49.3	20	1.5	0.3	28.6	48.8	19.8	1.5	0.3	5.6	543	141	110	78
실시예 29-4	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	5.6	542	141	111	79
실시예 24-5	28.7	48.8	20	1.5	1	28.4	48.3	19.8	1.5	1	5.6	540	140	112	80
실시예 29-5	27.9	47.6	20	1.5	3	27.7	47.1	19.8	1.5	3	5.6	536	139	113	81
실시예 29-6	27.2	46.3	20	1.5	5	26.9	45.8	19.8	1.5	5	5.6	521	133	108	81
실시예 29-7	26.8	45.7	20	1.5	6	26.6	45.2	19.8	1.5	5.9	5.6	507	129	106	82
비교예 29-1	26.6	45.4	20	1.5	6.5	26.4	44.9	19.8	1.5	6.4	5.6	480	119	98	82
비교예 29-2	26.5	45	20	1.5	7	26.2	44.6	19.8	1.5	6.9	5.6	431	111	92	83

[0276]

[0277] 또한, 실시예 29-1~29-7에 대한 비교예 29-1 및 29-2로서, 철의 원료비를 표 31에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 29-1~29-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 비교예 29-1 및 29-2에서의 철의 원료비를 각각 6.5중량% 및 7중량%로 했다.

[0278] 실시예 29-1~29-7 및 비교예 29-1 및 29-2의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석 및 반값폭의 측정을 행했다. 그들의 결과를 표 31에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 피크 P2 및 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 모든 예에 대해서(어느 것이나) 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 31 및 도 30에 도시한다.

[0279] 표 31 및 도 30으로부터 알 수 있는 바와 같이, 철의 함유량이 0.1중량% 이상 5.9중량% 이하의 범위내인 실시예 29-1~29-7에서는, 철을 함유하고 있지 않은 실시예 1-5보다도 용량 유지율이 향상되고, 5.9중량%를 넘는 비교예 29-1 및 29-2보다도 초회 충전 용량이 향상되었다.

[0280] 즉, 철의 함유량을 0.1중량% 이상 5.9중량% 이하로 하면, 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0281] (실시예 30-1~30-6, 31-1~31-6)

[0282]

실시에 6-1~6-6, 7-1~7-6과 마찬가지로 해서, 표 32에 나타난 바와 같이 반값폭을 변경시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 이 때, 인의 원료비를 1.5중량%, 철의 원료비를 0.8중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 코발트, 주석 및 탄소의 원료비를 표 32에 나타난 바와 같이 변화시켰다.

표 32

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					반값폭 (°)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Co	Sn	C	P	Fe		
실시예 30-1	32.4	55.3	10	1.5	0.8	32.1	54.7	9.9	1.5	0.8	1	43
실시예 30-2	32.4	55.3	10	1.5	0.8	32.1	54.7	9.9	1.5	0.8	1.4	49
실시예 30-3	32.4	55.3	10	1.5	0.8	32.1	54.7	9.9	1.5	0.8	1.7	56
실시예 30-4	32.4	55.3	10	1.5	0.8	32.1	54.7	9.9	1.5	0.8	2.2	58
실시예 30-5	32.4	55.3	10	1.5	0.8	32.1	54.7	9.9	1.5	0.8	3.2	63
실시예 30-6	32.4	55.3	10	1.5	0.8	32.1	54.7	9.9	1.5	0.8	4.2	70
실시예 31-1	25	42.7	30	1.5	0.8	24.8	42.2	29.7	1.5	0.8	1	48
실시예 31-2	25	42.7	30	1.5	0.8	24.8	42.2	29.7	1.5	0.8	1.4	53
실시예 31-3	25	42.7	30	1.5	0.8	24.8	42.2	29.7	1.5	0.8	2.3	61
실시예 31-4	25	42.7	30	1.5	0.8	24.8	42.2	29.7	1.5	0.8	3.4	65
실시예 31-5	25	42.7	30	1.5	0.8	24.8	42.2	29.7	1.5	0.8	4.5	67
실시예 31-6	25	42.7	30	1.5	0.8	24.8	42.2	29.7	1.5	0.8	5.8	72

[0283]

[0284]

실시예 30-1~30-6, 31-1~31-6의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석 및 반값폭의 측정을 행했다. 그들의 결과를 표 32에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 피크 P2 및 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 모든 예에 대해서(어느것이나) 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 32에 나타낸다.

[0285]

표 32로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 30-1~30-6, 31-1~31-6의 어느것(모든 예)에 있어서도, 반값폭이 커짐에 따라서 용량 유지율이 향상되었다. 즉, 회절 피크의 반값폭이 한층더 큰 반응상을 가지도록 하면, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0286]

(실시예 32-1~32-11)

[0287]

원료로서 규소 분말을 더 이용하고, 코발트, 주석, 탄소, 인, 철 및 규소의 원료비를 표 33에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 20중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, 철의 원료비를 0.8중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 규소의 원료비를 0.3중량% 이상 10중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다. 실시예 32-1~32-11의 이차 전지에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석을 행했다. 그들의 결과를 표 33에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 피크 P2, P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 모든 예에 대해서(어느것이나) 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 34에 나타낸다.

표 33

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)							분석값 (wt%)						
	Co	Sn	C	P	Fe	Si	(Sn+Si)	Co	Sn	C	P	Fe	Si	(Sn+Si)
실시예 24-5	28.7	49	20	1.5	0.8	0	49	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	0	48.5
실시예 32-1	28.6	49.1	20	1.5	0.8	0.3	49.4	28.4	48.6	19.8	1.5	0.8	0.3	48.9
실시예 32-2	28.6	49.1	20	1.5	0.8	0.5	49.6	28.3	48.6	19.8	1.5	0.8	0.5	49.1
실시예 32-3	28.4	49.3	20	1.5	0.8	1	50.3	28.1	48.8	19.8	1.5	0.8	1	49.8
실시예 32-4	28	49.7	20	1.5	0.8	2	51.7	27.7	49.2	19.8	1.5	0.8	2	51.2
실시예 32-5	27.3	50.4	20	1.5	0.8	4	54.4	27	49.9	19.8	1.5	0.8	4	53.9
실시예 32-6	26.5	51.2	20	1.5	0.8	6	57.2	26.3	50.7	19.8	1.5	0.8	5.9	56.6
실시예 32-7	26.2	51.5	20	1.5	0.8	7	58.5	25.9	51	19.8	1.5	0.8	6.9	58
실시예 32-8	25.8	51.9	20	1.5	0.8	8	59.9	25.5	51.4	19.8	1.5	0.8	7.9	59.3
실시예 32-9	25.6	52.1	20	1.5	0.8	8.5	60.6	25.3	51.6	19.8	1.5	0.8	8.4	60
실시예 32-10	25.4	52.3	20	1.5	0.8	9	61.3	25.2	51.8	19.8	1.5	0.8	8.9	60.7
실시예 32-11	25	52.7	20	1.5	0.8	10	62.7	24.8	52.1	19.8	1.5	0.8	9.9	62

[0288]

표 34

	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	용량 유지율 (%)
실시예 24-5	542	141	111	79
실시예 32-1	543	141	109	77
실시예 32-2	547	143	107	75
실시예 32-3	567	146	108	74
실시예 32-4	579	147	106	72
실시예 32-5	592	149	106	71
실시예 32-6	618	153	107	70
실시예 32-7	628	158	109	69
실시예 32-8	638	161	103	64
실시예 32-9	652	161	76	47
실시예 32-10	676	162	53	33
실시예 32-11	708	164	28	17

[0289]

[0290]

표 33 및 표 34로부터 알 수 있는 바와 같이, 규소를 포함하는 실시예 32-1~32-11에서는, 그것을 포함하지 않는 실시예 24-5보다도 초회 충전 용량이 향상되었다. 단, 규소의 함유량이 많아짐에 따라서 용량 유지율이 저하하는 경향이 보였다.

[0291]

즉, 부극 활물질에 규소를 함유하도록 하면, 용량을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이 경우에는, 규소의 함유량은 0.5중량% 이상 7.9중량% 이하의 범위내이면, 충분한 초회 충방전 용량 및 용량 유지율이 얻어진다는 것을 알 수 있었다.

[0292]

(실시예 33-1~33-12)

[0293]

실시예 33-1에서는, 코발트, 주석, 탄소, 인 및 철의 원료비를 표 35에 나타낸 바와 같이 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 또, 실시예 33-2~33-12에서는, 원료로서 코발트 분말과 주석 분말과 탄소 분말과 인 분말과 철분말과 티타늄 분말을 준비하고, 그들

의 원료비를 표 35에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 20중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, 철의 원료비를 0.8중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 티타늄의 원료비를 0중량% 이상 16중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다. 실시예 33-1~33-12의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석을 행했다. 그들의 결과를 표 35에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 피크 P2, P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 모든 예에 대해서(어느것이든) 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 35 및 도 31에 도시한다.

표 35

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)						분석값 (wt%)						초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Ti	Co	Sn	C	P	Fe	Ti				
실시예 33-1	27.2	50.5	20	1.5	0.8	0	26.9	50	19.8	1.5	0.8	0	552	141	109	77
실시예 33-2	26.9	50	20	1.5	0.8	0.8	26.6	49.5	19.8	1.5	0.8	0.8	562	145	115	79
실시예 33-3	26.7	49.5	20	1.5	0.8	1.5	26.4	49	19.8	1.5	0.8	1.5	564	146	121	83
실시예 33-4	26.4	48.9	20	1.5	0.8	2.4	26.1	48.5	19.8	1.5	0.8	2.4	568	146	123	84
실시예 33-5	26.2	48.7	20	1.5	0.8	2.8	26	48.2	19.8	1.5	0.8	2.8	575	150	132	88
실시예 33-6	25.8	47.9	20	1.5	0.8	4	25.5	47.4	19.8	1.5	0.8	4	577	150	134	89
실시예 33-7	25.4	47.2	20	1.5	0.8	5.1	25.2	46.7	19.8	1.5	0.8	5	585	152	135	89
실시예 33-8	24.6	45.6	20	1.5	0.8	7.5	24.3	45.2	19.8	1.5	0.8	7.4	589	152	134	88
실시예 33-9	23.7	44	20	1.5	0.8	10	23.5	43.6	19.8	1.5	0.8	9.9	586	152	134	88
실시예 33-10	22.6	42.1	20	1.5	0.8	13	22.4	41.6	19.8	1.5	0.8	12.9	581	151	131	87
실시예 33-11	21.9	40.8	20	1.5	0.8	15	21.7	40.3	19.8	1.5	0.8	14.9	556	147	123	84
실시예 33-12	21.6	40.1	20	1.5	0.8	16	21.4	39.7	19.8	1.5	0.8	15.8	515	128	92	72

[0294]

[0295]

표 35 및 도 31로부터 알 수 있는 바와 같이, 티타늄을 14.9중량% 이하의 범위내에서 포함하는 실시예 33-2~33-11에서는, 그것을 포함하지 않는 실시예 33-1 및 14.9중량%를 넘는 실시예 33-12보다도 용량 유지율이 향상되었다. 이 경우에는, 티타늄의 함유량이 1.5중량% 이상, 특히 2.8중량% 이상 12.9중량% 이하의 범위내에서, 한층더 높은 값이 얻어졌다.

[0296]

즉, 부극 활물질에 티타늄을 14.9중량% 이하의 범위내에서 포함하도록 하면 사이클 특성을 한층더 향상시킬 수 있음과 동시에, 1.5중량% 이상으로 하면 한층더 바람직하고, 특히 2.8중량% 이상 12.9중량% 이하의 범위내로 하면 더욱더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0297]

(실시예 34-1~34-11)

[0298]

원료로서 코발트 분말과 주석 분말과 탄소 분말과 인 분말과 철 분말과 비스무트 분말을 준비하고, 그들의 원료비를 표 36에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 20중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, 철의 원료비를 0.8중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 비스무트의 원료비를 0.8중량% 이상 16중량%

이하의 범위내에서 변화시켰다. 실시예 34-1~34-11의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석을 행했다. 그들의 결과를 표 36에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 피크 P2 및 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 모든 예에 대해서(어느것이나) 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 36 및 도 32에 도시한다.

표 36

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)						분석값 (wt%)						초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Bi	Co	Sn	C	P	Fe	Bi				
실시예 33-1	27.2	50.5	20	1.5	0.8	0	26.9	50	19.8	1.5	0.8	0	552	141	109	77
실시예 34-1	26.9	50	20	1.5	0.8	0.8	26.6	49.5	19.8	1.5	0.8	0.8	547	141	110	78
실시예 34-2	26.7	49.5	20	1.5	0.8	1.5	26.4	49	19.8	1.5	0.8	1.5	546	140	119	85
실시예 34-3	26.4	48.9	20	1.5	0.8	2.4	26.1	48.5	19.8	1.5	0.8	2.4	545	140	119	85
실시예 34-4	26.2	48.7	20	1.5	0.8	2.8	26	48.2	19.8	1.5	0.8	2.8	544	140	122	87
실시예 34-5	25.8	47.9	20	1.5	0.8	4	25.5	47.4	19.8	1.5	0.8	4	544	140	125	89
실시예 34-6	25.4	47.2	20	1.5	0.8	5.1	25.2	46.7	19.8	1.5	0.8	5	537	139	122	88
실시예 34-7	24.6	45.6	20	1.5	0.8	7.5	24.3	45.2	19.8	1.5	0.8	7.4	534	139	122	88
실시예 34-8	23.7	44	20	1.5	0.8	10	23.5	43.6	19.8	1.5	0.8	9.9	532	138	120	87
실시예 34-9	22.6	42.1	20	1.5	0.8	13	22.4	41.6	19.8	1.5	0.8	12.9	528	138	117	85
실시예 34-10	21.9	40.8	20	1.5	0.8	15	21.7	40.3	19.8	1.5	0.8	14.9	525	135	112	83
실시예 34-11	21.6	40.1	20	1.5	0.8	16	21.4	39.7	19.8	1.5	0.8	15.8	514	125	89	71

[0299]

[0300]

표 36 및 도 32로부터 알 수 있는 바와 같이, 비스무트를 포함하는 실시예 34-1~34-11에 대해서도, 티타늄을 포함하는 실시예 33-2~33-12와 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 비스무트를 14.9중량% 이하의 범위내에서 포함하도록 한 경우에서도 사이클 특성을 한층더 향상시킬 수 있음과 동시에, 1.5중량% 이상으로 하면 한층더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0301]

(실시예 35-1~35-10)

[0302]

원료로서 코발트 분말과 주석 분말과 탄소 분말과 인 분말과 철분말과 함께 몰리브덴 분말과 니오븀 분말과 게르마늄 분말과 인듐 분말과 갈륨 분말을 이용하고, 코발트, 주석, 탄소, 인, 철, 몰리브덴, 니오븀, 게르마늄, 인듐 및 갈륨의 원료비를 표 37에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 인의 원료비를 1.5중량%, 철의 원료비를 0.8중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 몰리브덴 등의 원료비를 3중량%, 4중량%, 5중량% 또는 6중량%의 어느 것인가로 했다. 실시예 35-1~35-10의 부극 활물질에 대해서도 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석을 행했다. 그들의 결과를 표 37에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 피크 P2, P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 모든 예에 대해서(어느것이나) 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로

해서 초회 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 38에 나타낸다.

표 37

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)										분석값 (wt%)									
	Co	Sn	C	P	Fe	Mo	Nb	Ge	In	Ga	Co	Sn	C	P	Fe	Mo	Nb	Ge	In	Ga
실시예 35-1	25.8	47.9	20	1.5	0.8	4	-	-	-	-	25.5	47.4	19.8	1.5	0.8	4	-	-	-	-
실시예 35-2	25.8	47.9	18	1.5	0.8	6	-	-	-	-	25.5	47.4	17.8	1.5	0.8	5.9	-	-	-	-
실시예 35-3	25.8	47.9	20	1.5	0.8	-	4	-	-	-	25.5	47.4	19.8	1.5	0.8	-	4	-	-	-
실시예 35-4	26.1	48.6	18	1.5	0.8	-	5	-	-	-	25.9	48.1	17.8	1.5	0.8	-	5	-	-	-
실시예 35-5	25.4	47.3	19	1.5	0.8	-	6	-	-	-	25.2	46.8	18.8	1.5	0.8	-	5.9	-	-	-
실시예 35-6	25.1	46.6	20	1.5	0.8	-	-	6	-	-	24.8	46.1	19.8	1.5	0.8	-	-	5.9	-	-
실시예 35-7	26.8	49.9	18	1.5	0.8	-	-	-	3	-	26.6	49.4	17.8	1.5	0.8	-	-	-	3	-
실시예 35-8	26.5	49.2	18	1.5	0.8	-	-	-	4	-	26.2	48.7	17.8	1.5	0.8	-	-	-	4	-
실시예 35-9	25.1	46.6	20	1.5	0.8	-	-	-	6	-	24.8	46.1	19.8	1.5	0.8	-	-	-	5.9	-
실시예 35-10	25.1	46.6	20	1.5	0.8	-	-	-	-	6	24.8	46.1	19.8	1.5	0.8	-	-	-	-	5.9

[0303]

표 38

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	용량 유지율 (%)
실시예 35-1	527	137	116	85
실시예 35-2	525	139	121	87
실시예 35-3	552	142	122	86
실시예 35-4	547	140	120	86
실시예 35-5	549	139	120	86
실시예 35-6	557	143	120	84
실시예 35-7	557	140	115	82
실시예 35-8	561	141	117	83
실시예 35-9	567	145	125	86
실시예 35-10	542	139	117	84

[0304]

[0305]

표 37 및 표 38로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 35-1~35-10에서도, 실시예 33-2~33-12, 34-1~34-11과 마찬가지로 사이클 특성이 향상되었다. 즉, 부극 활물질에 몰리브덴, 니오븀, 게르마늄, 인듐 및 갈륨으로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하도록 하면, 사이클 특성을 한층더 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0306]

(실시예 36-1~36-4)

[0307]

원료로서 코발트 분말과 주석 분말과 탄소 분말과 인 분말과 철 분말과 규소 분말과 타타늄 분말을 준비하고, 그들의 원료비를 표 39에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 탄소의 원료비를 18중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, 철의 원료비를 0.8중량%, 규소의 원료비를 3중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 티타늄

의 원료비를 0중량% 이상 7.5중량% 이하의 범위내에서 변화시켰다. 실시예 36-1~36-4의 부극 활물질에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 조성의 분석을 행했다. 그들의 결과를 표 39에 나타낸다. 또, XPS를 행하고, 얻어진 피크를 해석한 결과, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 피크 P2 및 P3이 얻어지고, 그 피크 P3은 모든 예에 대해서(어느것이나) 284.5eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, 부극 활물질에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다. 또, 이차 전지에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 39에 나타낸다.

표 39

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)							분석값 (wt%)							초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Si	Ti	Co	Sn	C	P	Fe	Si	Ti				
실시예 33-1	27.2	50.5	20	1.5	0.8	-	-	26.9	50	19.8	1.5	0.8	-	-	552	141	109	77
실시예 36-1	26.8	49.9	18	1.5	0.8	3	0	26.6	49.4	17.8	1.5	0.8	3	0	579	147	106	72
실시예 36-2	25.4	47.3	18	1.5	0.8	3	4	25.2	46.8	17.8	1.5	0.8	3	4	598	148	115	78
실시예 36-3	25.1	46.5	18	1.5	0.8	3	5.1	24.8	46.1	17.8	1.5	0.8	3	5	615	149	119	80
실시예 36-4	24.2	45	18	1.5	0.8	3	7.5	24	44.5	17.8	1.5	0.8	3	7.4	618	149	119	80

[0308]

[0309]

표 39로부터 알 수 있는 바와 같이, 규소에 부가해서 티타늄을 포함하는 실시예 36-2~36-4에서는, 실시예 33-1, 36-1보다도 초회 충전 용량 및 용량 유지율이 향상되었다.

[0310]

즉, 부극 활물질에 티타늄, 몰리브덴, 니오븀, 게르마늄, 인듐 및 갈륨으로 이루어지는 군 중의 적어도 1종과 규소를 포함하도록 하면, 용량 및 사이클 특성을 한층더 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0311]

(실시예 37-1~37-3)

[0312]

전해액의 용매에 FEC를 첨가하고, 그 용매의 조성을 중량비로 FEC: EC: PC: DMC=20: 10: 10: 60으로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-5, 32-5, 36-2와 마찬가지로 해서 이차 전지를 제작하고, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 용량 유지율을 조사했다. 그 결과를 표 40에 나타낸다.

표 40

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)							분석값 (wt%)							용매	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Si	Ti	Co	Sn	C	P	Fe	Si	Ti		
실시예 24-5	28.7	49	20	1.5	0.8	-	-	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	-	-	EC+PC+DMC	79
실시예 32-5	27.3	50.4	20	1.5	0.8	4	-	27	49.9	19.8	1.5	0.8	4	-	EC+PC+DMC	71
실시예 36-2	25.4	47.3	18	1.5	0.8	3	4	25.2	46.8	17.8	1.5	0.8	3	4	EC+PC+DMC	78
실시예 37-1	28.7	49	20	1.5	0.8	-	-	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	-	-	FEC+EC+PC+DMC	92
실시예 37-2	27.3	50.4	20	1.5	0.8	4	-	27	49.9	19.8	1.5	0.8	4	-	FEC+EC+PC+DMC	81
실시예 37-3	25.4	47.3	18	1.5	0.8	3	4	25.2	46.8	17.8	1.5	0.8	3	4	FEC+EC+PC+DMC	88

[0313]

[0314] 표 40으로부터 알 수 있는 바와 같이, 용매에 FEC를 첨가한 실시예 37-1~37-3에서는, 그것을 첨가하지 않은 실시예 24-5, 32-5, 36-2보다도 용량 유지율이 향상되었다. 즉, 용매에 FEC를 첨가하도록 하면, 사이클 특성을 한층더 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0315] (실시예 38-1~38-16)

[0316] 용매의 조성을 표 41에 나타낸 바와 같이 변경시킨 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-5 및 37-1과 마찬가지로 해서 원통형 이차 전지를 제작했다. 실시예 38-1~38-16의 이차 전지에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 41에 나타낸다.

표 41

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					용매 (wt%)				용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Co	Sn	C	P	Fe	FEC	EC	PC	DMC	
실시예 24-5	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	0	30	10	60	79
실시예 38-1	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	1	29	10	60	86
실시예 38-2	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	5	25	10	60	87
실시예 38-3	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	10	20	10	60	90
실시예 38-4	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	15	15	10	60	91
실시예 37-1	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	20	10	10	60	92
실시예 38-5	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	25	5	10	60	92
실시예 38-6	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	30	0	10	60	93
실시예 38-7	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	35	0	5	60	94
실시예 38-8	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	40	0	0	60	94
실시예 38-9	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	50	0	0	50	91
실시예 38-10	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	60	0	0	40	89
실시예 38-11	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	65	0	0	35	86
실시예 38-12	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	20	20	0	60	89
실시예 38-13	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	30	10	0	60	91
실시예 38-14	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	70	0	0	30	84
실시예 38-15	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	80	0	0	20	76
실시예 38-16	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	90	0	0	10	56

[0317] 표 41로부터 알 수 있는 바와 같이, 용량 유지율은 FEC의 함유량이 많아짐에 따라서 증가하고, 극대값을 나타낸 후에 저하했다.

[0319] 즉, 용매에 FEC를 포함하도록 하면, 그 용매의 조성에 상관없이, 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 특히 1중량% 이상 80중량% 이하의 범위내에서 포함하도록 하면 높은 효과를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0320] (실시예 39-1~39-6)

[0321] FEC 대신에, 할로겐 원자를 가지는 다른 환상의 탄산 에스테르 유도체를 이용한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 37-1과 마찬가지로 해서 원통형 이차 전지를 제작했다. 이 때, 실시예 39-1에서는 DFEC를 이용하고, 실시예 39-2에서는 Tri-FEC를 이용하고, 실시예 39-3에서는 Cl-EC를 이용하고, 실시예 39-4에서는 Br-EC를 이용하고,

실시에 39-5에서는 I-EC를 이용하고, 실시예 39-6에서는 F-PC를 이용했다.

[0322]

실시예 39-1~39-6의 이차 전지에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 42에 나타낸다.

표 42

$$\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})=37 \text{ wt}\%$$

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					용매	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Co	Sn	C	P	Fe		
실시예 24-5	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	EC+PC+DMC	79
실시예 37-1	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	FEC+EC+PC+DMC	92
실시예 39-1	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	DFEC+EC+PC+DMC	82
실시예 39-2	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	Tri-FEC+EC+PC+DMC	78
실시예 39-3	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	Cl-FEC+EC+PC+DMC	83
실시예 39-4	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	Br-FEC+EC+PC+DMC	76
실시예 39-5	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	I-EC+EC+PC+DMC	75
실시예 39-6	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	F-PC+EC+PC+DMC	85

[0323]

[0324]

표 42로부터 알 수 있는 바와 같이, 다른 할로젠 원자를 가지는 환상의 탄산 에스테르 유도체를 이용한 경우에서도, 실시예 37-1과 마찬가지로 사이클 특성이 향상되었다. 단, FEC를 이용한 실시예 37-1에서, 특히 용량 유지율이 높았다. 즉, 용매에 할로젠 원자를 가지는 환상의 탄산 에스테르 유도체를 포함하도록 하면 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 그 중에서도 FEC를 포함하도록 하면 특히 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

[0325]

(2-2) 겔상의 전해질을 이용한 경우

[0326]

(실시예 40-1~40-7)

[0327]

액상의 전해질(전해액) 대신에, 겔상의 전해질로 이루어지는 전해질층을 시험극(61) 및 대극(63)의 표면에 형성한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 코인형 이차 전지를 제작했다. 즉, 시험극(61)에는, 표 43에 나타낸 바와 같이, 코발트, 주석, 탄소, 인 및 철의 원료비를 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 한 부극 활물질을 이용했다. 또한, 전해질층의 형성 수순은, 실시예 16-1~16-7과 마찬가지로 했다.

표 43

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					반광폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량	300Cy. 방전 용량	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Co	Sn	C	P	Fe			(mAh/cm ²)		
실시예 40-1	32.4	55.3	10	1.5	0.8	32.1	54.7	9.9	1.5	0.8	4.2	498	110	75	68
실시예 40-2	31.7	54	12	1.5	0.8	31.4	53.5	11.9	1.5	0.8	4.6	500	110	77	70
실시예 40-3	30.6	52.1	15	1.5	0.8	30.3	51.6	14.9	1.5	0.8	5.1	509	111	79	71
실시예 40-4	29.9	50.8	17	1.5	0.8	29.6	50.3	16.8	1.5	0.8	5.3	516	115	86	75
실시예 40-5	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	5.6	519	116	88	76
실시예 40-6	26.9	45.8	25	1.5	0.8	26.6	45.3	24.8	1.5	0.8	5.7	521	118	91	77
실시예 40-7	25	42.7	30	1.5	0.8	24.8	42.2	29.7	1.5	0.8	5.8	508	117	81	69
비교예 40-1	36.1	61.6	0	1.5	0.8	35.8	60.9	0	1.5	0.8	0.4	449	80	0	0
비교예 40-2	35.8	60.9	1	1.5	0.8	35.4	60.3	1	1.5	0.8	0.6	453	83	0	0
비교예 40-3	34.3	58.4	5	1.5	0.8	34	57.8	5	1.5	0.8	2.1	473	90	0	0
비교예 40-4	33.2	56.5	8	1.5	0.8	32.9	55.9	7.9	1.5	0.8	3.1	479	94	14	15
비교예 40-5	21.3	36.4	40	1.5	0.8	21.1	36	39.6	1.5	0.8	5.8	459	86	18	21
비교예 40-6	17.6	30.1	50	1.5	0.8	17.5	29.8	49.5	1.5	0.8	5.8	409	83	13	16
비교예 40-7	15.8	26.9	55	1.5	0.8	15.6	26.6	54.5	1.5	0.8	5.8	380	65	6	9

[0328]

[0329]

얻어진 코인형 이차 전지에 대해서, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량을 조사했다. 그들의 결과를 표 43 및 도 33에 도시한다.

[0330]

또, 실시예 16-1~16-7과 마찬가지로 해서 도 3 및 도 4에 도시한 라미네이트 필름형 이차 전지를 제작했다. 이들의 이차 전지에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 43 및 도 33에 도시한다.

[0331]

또한, 실시예 40-1~40-7에 대한 비교예 40-1~40-7로서, 코발트, 주석, 탄소, 인 및 철의 원료비를 표 43에 나타낸 바와 같이 한 부극 활물질을 이용하고, 즉 비교예 24-1~24-7과 마찬가지로 부극 활물질을 이용한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 40-1~40-7과 마찬가지로 해서 이차 전지를 제작했다.

[0332]

얻어진 비교예 40-1~40-7의 이차 전지에 대해서도, 초회 충전 용량 및 용량 유지율을 측정했다. 그들의 결과를 표 43 및 도 33에 도시한다.

[0333]

표 43 및 도 33으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, 겔상의 전해질을 이용한 경우에서도 탄소의 함유량을 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하의 범위내로 하면 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 14.9중량% 이상 29.7중량% 이하의 범위내, 나아가서는 16.8중량% 이상 24.8중량% 이하의 범위내로 하면 한층더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0334] (실시에 41-1~41-11, 42-1~42-11 및 43-1~43-11)

[0335] 실시예 41-1~41-11로서, 표 44에 나타난 바와 같이, 탄소의 원료비를 10중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, 철의 원료비를 0.8중량%로 각각 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하의 범위내에서 변화시키고, 즉 원료비를 실시예 25-1~25-11과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 40-1~40-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 또한, 실시예 41-1~41-11에 대한 비교예 41-1~41-3으로서, 표 44에 나타난 바와 같이, Co/(Sn+Co)비를 각각 75중량%, 20중량% 및 16중량%로 하고, 즉 원료비를 비교예 25-1~25-3과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 41-1~41-11과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다.

표 44

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					Co/(Sn+Co) (wt%)	반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Co	Sn	C	P	Fe						
실시예 41-1	61.4	26.3	10	1.5	0.8	60.8	26	9.9	1.5	0.8	70	4.5	367	82	63	77
실시예 41-2	57	30.7	10	1.5	0.8	56.4	30.4	9.9	1.5	0.8	65	4.5	377	83	62	75
실시예 41-3	52.6	35.1	10	1.5	0.8	52.1	34.7	9.9	1.5	0.8	60	4.5	395	85	63	74
실시예 41-4	48.2	39.5	10	1.5	0.8	47.8	39.1	9.9	1.5	0.8	55	4.4	418	86	63	73
실시예 41-5	43.9	43.9	10	1.5	0.8	43.4	43.4	9.9	1.5	0.8	50	4.3	445	88	64	73
실시예 41-6	39.5	48.2	10	1.5	0.8	39.1	47.8	9.9	1.5	0.8	45	4.3	468	95	67	70
실시예 41-7	35.1	52.6	10	1.5	0.8	34.7	52.1	9.9	1.5	0.8	40	4.2	486	105	74	70
실시예 40-1	32.4	55.3	10	1.5	0.8	32.1	54.7	9.9	1.5	0.8	37	4.2	498	110	75	68
실시예 41-8	28.9	58.8	10	1.5	0.8	28.7	58.2	9.9	1.5	0.8	33	4.2	529	113	76	67
실시예 41-9	26.3	61.4	10	1.5	0.8	26	60.8	9.9	1.5	0.8	30	4.2	558	114	74	65
실시예 41-10	24.6	63.1	10	1.5	0.8	24.3	62.5	9.9	1.5	0.8	28	4.1	560	115	74	64
실시예 41-11	21	66.7	10	1.5	0.8	20.8	66	9.9	1.5	0.8	24	4	568	117	73	62
비교예 41-1	65.8	21.9	10	1.5	0.8	65.1	21.7	9.9	1.5	0.8	75	4.5	321	65	46	71
비교예 41-2	17.5	70.2	10	1.5	0.8	17.4	69.5	9.9	1.5	0.8	20	3	600	48	9	18
비교예 41-3	14	73.7	10	1.5	0.8	13.9	72.9	9.9	1.5	0.8	16	2.5	601	44	0	0

[0336]

[0337] 실시예 42-1~42-11로서, 표 45에 나타난 바와 같이, 탄소의 원료비를 20중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, 철의 원료비를 0.8중량%로 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하의 범위내에서 변화시키고, 즉 원료비를 실시예 26-1~26-11과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 또한, 실시예 42-1~42-11에 대한 비교예 42-1~42-3으로서, 표 45에 나타난 바와 같이, Co/(Sn+Co)비를 각각 75중량%, 20중량% 및 16중량%로 하고, 즉 원료비를 비교예 26-1~26-3과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 42-1~42-11과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다.

표 45

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					Co/ (Sn+ Co) (wt %)	반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy.	300Cy.	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Co	Sn	C	P	Fe				방전 용량	방전 용량	
													(mAh/cm ²)			
실시예 42-1	54.4	23.3	20	1.5	0.8	53.8	23.1	19.8	1.5	0.8	70	5.8	367	80	70	87
실시예 42-2	50.5	27.2	20	1.5	0.8	50	26.9	19.8	1.5	0.8	65	5.8	378	82	71	87
실시예 42-3	46.6	31.1	20	1.5	0.8	46.2	30.8	19.8	1.5	0.8	60	5.7	398	87	75	86
실시예 42-4	42.7	35	20	1.5	0.8	42.3	34.6	19.8	1.5	0.8	55	5.7	418	95	81	85
실시예 42-5	38.9	38.9	20	1.5	0.8	38.5	38.5	19.8	1.5	0.8	50	5.7	450	96	80	83
실시예 42-6	35	42.7	20	1.5	0.8	34.6	42.3	19.8	1.5	0.8	45	5.6	478	105	85	81
실시예 42-7	31.1	46.6	20	1.5	0.8	30.8	46.2	19.8	1.5	0.8	40	5.6	501	108	85	79
실시예 40-5	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	37	5.6	519	116	88	76
실시예 42-8	25.6	52.1	20	1.5	0.8	25.4	51.5	19.8	1.5	0.8	33	5.6	542	116	85	73
실시예 42-9	23.3	54.4	20	1.5	0.8	23.1	53.8	19.8	1.5	0.8	30	5.5	557	116	84	72
실시예 42-10	21.8	55.9	20	1.5	0.8	21.5	55.4	19.8	1.5	0.8	28	5.4	561	110	78	71
실시예 42-11	18.6	59.1	20	1.5	0.8	18.5	58.5	19.8	1.5	0.8	24	5.3	571	108	71	66
비교예 42-1	58.3	19.4	20	1.5	0.8	57.7	19.2	19.8	1.5	0.8	75	5.8	255	61	53	87
비교예 42-2	15.5	62.2	20	1.5	0.8	15.4	61.5	19.8	1.5	0.8	20	5.0	599	46	13	29
비교예 42-3	12.4	65.3	20	1.5	0.8	12.3	64.6	19.8	1.5	0.8	16	4.6	601	44	10	23

[0338]

[0339]

실시예 43-1~43-11로서, 표 46에 나타난 바와 같이, 탄소의 원료비를 30중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, 철의 원료비를 0.8중량%로 각각 일정하게 하고, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하의 범위내에서 변화시키고, 즉 원료비를 실시예 27-1~27-11과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 또한, 실시예 43-1~43-11에 대한 비교예 43-1~43-3으로서, 표 46에 나타난 바와 같이, Co/(Sn+Co)비를 각각 75중량%, 20중량% 및 16중량%로 하고, 즉 원료비를 비교예 27-1~27-3과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 43-1~43-11과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다.

표 46

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					Co/(Sn+Co) (wt %)	반감폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Co	Sn	C	P	Fe						
실시예 43-1	47.4	20.3	30	1.5	0.8	46.9	20.1	29.7	1.5	0.8	70	6.4	321	63	55	88
실시예 43-2	44	23.7	30	1.5	0.8	43.6	23.5	29.7	1.5	0.8	65	6.3	399	80	67	84
실시예 43-3	40.6	27.1	30	1.5	0.8	40.2	26.8	29.7	1.5	0.8	60	6.2	418	84	67	80
실시예 43-4	37.2	30.5	30	1.5	0.8	36.9	30.2	29.7	1.5	0.8	55	6.1	427	90	70	78
실시예 43-5	33.9	33.9	30	1.5	0.8	33.5	33.5	29.7	1.5	0.8	50	6	456	93	69	74
실시예 43-6	30.5	37.2	30	1.5	0.8	30.2	36.9	29.7	1.5	0.8	45	5.9	469	94	70	74
실시예 43-7	27.1	40.6	30	1.5	0.8	26.8	40.2	29.7	1.5	0.8	40	5.9	496	99	69	70
실시예 40-7	25	42.7	30	1.5	0.8	24.8	42.2	29.7	1.5	0.8	37	5.8	508	117	81	69
실시예 43-8	22.3	45.4	30	1.5	0.8	22.1	44.9	29.7	1.5	0.8	33	5.8	516	118	79	67
실시예 43-9	20.3	47.4	30	1.5	0.8	20.1	46.9	29.7	1.5	0.8	30	5.7	522	119	79	66
실시예 43-10	19	48.7	30	1.5	0.8	18.8	48.3	29.7	1.5	0.8	28	5.7	531	119	77	65
실시예 43-11	16.2	51.5	30	1.5	0.8	16.1	50.9	29.7	1.5	0.8	24	5.6	542	122	73	60
비교예 43-1	50.8	16.9	30	1.5	0.8	50.3	16.8	29.7	1.5	0.8	75	6.5	269	61	54	88
비교예 43-2	13.5	54.2	30	1.5	0.8	13.4	53.6	29.7	1.5	0.8	20	4.9	553	46	8	18
비교예 43-3	10.8	56.9	30	1.5	0.8	10.7	56.3	29.7	1.5	0.8	16	4.6	558	43	0	0

[0340]

[0341]

실시예 41-1~41-11, 42-1~42-11, 43-1~43-11 및 비교예 41-1~41-3, 42-1~42-3, 43-1~43-3의 이차 전지에 대해서도, 실시예 24-1~24-7과 마찬가지로 해서 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 44~표 46 및 도 34~도 36에 도시한다.

[0342]

표 44~표 46 및 도 34~도 36으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 25-1~25-11, 26-1~26-11 및 27-1~27-11과 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, Co/(Sn+Co)비를 24중량% 이상 70중량% 이하로 하면 겔상의 전해질을 이용한 경우에서도, 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, Co/(Sn+Co)비를 60중량% 이하로 하면 한층 더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0343]

(실시예 44-1~44-5)

[0344]

표 47에 나타난 바와 같이, 탄소의 원료비를 20중량%, 철의 원료비를 0.8중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 인의 원료비를 0.1중량% 이상 2.2중량%이하의 범위내에서 변화시키고, 즉 원료비를 실시예 28-1~28-5와 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 40-1~40-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다. 또한, 실시예 44-1~44-5에 대한 비교예 44-1~44-3으로서, 표 47에 나타난 바와 같이, 인의 원료비를 각각 0중량%, 3중량% 및 5중량%로 하고, 즉 원료비를 비교예 28-1~28-3과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 44-1~44-5와 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다.

표 47

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	초회 충전 효율 (%)	2Cy. 방전 용량	300Cy. 방전 용량	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Co	Sn	C	P	Fe				(mAh/cm ²)		
실시예 44-1	29.3	49.8	20	0.1	0.8	29	49.3	19.8	0.1	0.8	4.9	502	81	113	80	71
실시예 44-2	29.1	49.6	20	0.5	0.8	28.8	49.1	19.8	0.5	0.8	5.2	511	82	115	86	75
실시예 44-3	28.9	49.3	20	1	0.8	28.6	48.8	19.8	1	0.8	5.4	516	82	116	87	75
실시예 40-5	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	5.6	519	82	116	88	76
실시예 44-4	28.6	48.6	20	2	0.8	28.3	48.1	19.8	2	0.8	5.7	523	82	116	88	76
실시예 44-5	28.5	48.5	20	2.2	0.8	28.2	48	19.8	2.2	0.8	5.7	527	82	117	90	77
비교예 44-1	29.3	49.9	20	0	0.8	29	49.4	19.8	0	0.8	4.8	497	80	112	81	72
비교예 44-2	28.2	48	20	3	0.8	27.9	47.5	19.8	3	0.8	5.9	532	80	117	90	77
비교예 44-3	27.5	46.7	20	5	0.8	27.2	46.3	19.8	5	0.8	6.3	542	80	118	92	78

[0345]

[0346]

실시예 44-1~44-5 및 비교예 44-1~44-3의 이차 전지에 대해서도, 실시예 28-1~28-5와 마찬가지로 해서 초회 충전 용량, 초회 충전 효율 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 47, 도 37 및 도 38에 도시한다.

[0347]

표 47, 도 37 및 도 38로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 28-1~28-5와 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, 인의 함유량을 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하의 범위내로 하면 용량 및 사이클 특성과 함께 초회 충전 효율도 향상시킬 수 있음과 동시에, 0.5중량% 이상 2중량% 이하의 범위내로 하면 한층더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0348]

(실시예 45-1~45-7)

[0349]

표 48에 나타난 바와 같이, 탄소의 원료비를 20중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 철의 원료비를 0.1중량% 이상 6중량% 이하의 범위내에서 변화시키고, 즉 원료비를 실시예 29-1~29-7과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 40-1~40-7과 마찬가지로 해서 이차 전지를 제작했다.

표 48

Co/(Sn+Co)=37 wt%

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					반값폭 (°)	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Co	Sn	C	P	Fe					
실시에 16-5	29	49.5	20	1.5	0	28.8	49	19.8	1.5	0	5.6	522	116	86	74
실시에 45-1	29	49.4	20	1.5	0.1	28.7	48.9	19.8	1.5	0.1	5.6	522	116	86	74
실시에 45-2	29	49.3	20	1.5	0.2	28.7	48.8	19.8	1.5	0.2	5.6	521	116	87	75
실시에 45-3	28.9	49.3	20	1.5	0.3	28.6	48.8	19.8	1.5	0.3	5.6	520	116	87	75
실시에 40-5	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	5.6	519	116	88	76
실시에 45-4	28.7	48.8	20	1.5	1	28.4	48.3	19.8	1.5	1	5.6	516	114	88	77
실시에 45-5	27.9	47.6	20	1.5	3	27.7	47.1	19.8	1.5	3	5.6	510	112	87	78
실시에 45-6	27.2	46.3	20	1.5	5	26.9	45.8	19.8	1.5	5	5.6	508	110	86	78
실시에 45-7	26.8	45.7	20	1.5	6	26.6	45.2	19.8	1.5	5.9	5.6	500	106	85	80
비교예 45-1	26.6	45.4	20	1.5	6.5	26.4	44.9	19.8	1.5	6.4	5.6	460	104	84	81
비교예 45-2	26.5	45	20	1.5	7	26.2	44.6	19.8	1.5	6.9	5.6	433	99	81	82

[0350]

[0351]

또한, 실시예 45-1~45-7에 대한 비교예 45-1 및 45-2로서, 표 48에 나타난 바와 같이, 철의 원료비를 각각 6.5 중량% 및 7중량%로서 합성한 부극 활물질을 이용하고, 즉 비교예 29-1, 29-2와 마찬가지로 해서 합성한 부극 활물질을 이용한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 40-1~40-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다.

[0352]

실시예 45-1~45-7 및 비교예 45-1 및 45-2의 이차 전지에 대해서도, 실시예 40-1~40-7과 마찬가지로 해서 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 48 및 도 39에 도시한다.

[0353]

표 48 및 도 39로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 29-1~29-7과 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, 철의 함유량을 0.1중량% 이상 5.9중량% 이하로 하면, 겔상의 전해질을 이용한 경우에서도 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0354]

(실시예 46-1~46-11)

[0355]

탄소의 원료비를 20중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, 철의 원료비를 0.8중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 규소의 원료비를 0.3중량% 이상 10중량% 이하의 범위내에서 변화시키고, 즉 원료비를 실시예 32-1~32-11과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 40-1~40-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다.

[0356]

실시예 46-1~46-11의 이차 전지에 대해서도, 실시예 40-1~40-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 50에 나타낸다.

표 49

	원료비 (wt%)							분석값 (wt%)						
	Co	Sn	C	P	Fe	Si	(Sn+Si)	Co	Sn	C	P	Fe	Si	(Sn+Si)
실시예 40-5	28.7	49	20	1.5	0.8	0	49	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	0	48.5
실시예 46-1	28.6	49.1	20	1.5	0.8	0.3	49.4	28.4	48.6	19.8	1.5	0.8	0.3	48.9
실시예 46-2	28.6	49.1	20	1.5	0.8	0.5	49.6	28.3	48.6	19.8	1.5	0.8	0.5	49.1
실시예 46-3	28.4	49.3	20	1.5	0.8	1	50.3	28.1	48.8	19.8	1.5	0.8	1	49.8
실시예 46-4	28	49.7	20	1.5	0.8	2	51.7	27.7	49.2	19.8	1.5	0.8	2	51.2
실시예 46-5	27.3	50.4	20	1.5	0.8	4	54.4	27	49.9	19.8	1.5	0.8	4	53.9
실시예 46-6	26.5	51.2	20	1.5	0.8	6	57.2	26.3	50.7	19.8	1.5	0.8	5.9	56.6
실시예 46-7	26.2	51.5	20	1.5	0.8	7	58.5	25.9	51	19.8	1.5	0.8	6.9	58
실시예 46-8	25.8	51.9	20	1.5	0.8	8	59.9	25.5	51.4	19.8	1.5	0.8	7.9	59.3
실시예 46-9	25.6	52.1	20	1.5	0.8	8.5	60.6	25.3	51.6	19.8	1.5	0.8	8.4	60
실시예 46-10	25.4	52.3	20	1.5	0.8	9	61.3	25.2	51.8	19.8	1.5	0.8	8.9	60.7
실시예 46-11	25	52.7	20	1.5	0.8	10	62.7	24.8	52.1	19.8	1.5	0.8	9.9	62

[0357]

표 50

	초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ³)	용량 유지율 (%)
실시예 40-5	519	116	88	76
실시예 46-1	522	116	88	76
실시예 46-2	527	117	87	74
실시예 46-3	549	118	86	73
실시예 46-4	559	119	84	71
실시예 46-5	572	120	83	69
실시예 46-6	598	122	84	69
실시예 46-7	608	125	85	68
실시예 46-8	620	127	79	62
실시예 46-9	631	128	60	47
실시예 46-10	658	131	42	32
실시예 46-11	688	134	24	18

[0358]

[0359]

표 49 및 표 50으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 32-1~32-11과 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, 겔상의 전해질을 이용한 경우에서도 부극 활물질에 규소를 함유하도록 하면 용량을 향상시킬 수 있음과 동시에, 그 함

용량은 0.5중량% 이상 7.9중량% 이하의 범위내가 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0360] (실시예 47-1~47-12)

[0361] 탄소의 원료비를 20중량%, 인의 원료비를 1.5중량%, 철의 원료비를 0.8중량%, Co/(Sn+Co)비를 37중량%로 각각 일정하게 하고, 티타늄의 원료비를 0중량% 이상 16중량% 이하의 범위내에서 변화시키고, 즉 원료비를 실시예 33-1~33-12와 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 40-1~40-7과 마찬가지로 해서 부극 활물질 및 이차 전지를 제작했다.

표 51

	원료비 (wt%)						분석값 (wt%)						초회 충전 용량 (mAh/g)	2Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	300Cy. 방전 용량 (mAh/cm ²)	용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Ti	Co	Sn	C	P	Fe	Ti				
실시예 47-1	27.2	50.5	20	1.5	0.8	0	26.9	50	19.8	1.5	0.8	0	519	116	88	76
실시예 47-2	26.9	50	20	1.5	0.8	0.8	26.6	49.5	19.8	1.5	0.8	0.8	532	116	90	78
실시예 47-3	26.7	49.5	20	1.5	0.8	1.5	26.4	49	19.8	1.5	0.8	1.5	534	118	96	81
실시예 47-4	26.4	48.9	20	1.5	0.8	2.4	26.1	48.5	19.8	1.5	0.8	2.4	538	119	98	82
실시예 47-5	26.2	48.7	20	1.5	0.8	2.8	26	48.2	19.8	1.5	0.8	2.8	545	119	102	86
실시예 47-6	25.8	47.9	20	1.5	0.8	4	25.5	47.4	19.8	1.5	0.8	4	547	120	104	87
실시예 47-7	25.4	47.2	20	1.5	0.8	5.1	25.2	46.7	19.8	1.5	0.8	5	556	120	104	87
실시예 47-8	24.6	45.6	20	1.5	0.8	7.5	24.3	45.2	19.8	1.5	0.8	7.4	559	121	104	86
실시예 47-9	23.7	44	20	1.5	0.8	10	23.5	43.6	19.8	1.5	0.8	9.9	556	119	102	86
실시예 47-10	22.6	42.1	20	1.5	0.8	13	22.4	41.6	19.8	1.5	0.8	12.9	551	118	100	85
실시예 47-11	21.9	40.8	20	1.5	0.8	15	21.7	40.3	19.8	1.5	0.8	14.9	526	118	97	82
실시예 47-12	21.6	40.1	20	1.5	0.8	16	21.4	39.7	19.8	1.5	0.8	15.8	485	100	70	70

[0362]

[0363] 실시예 47-1~47-12의 이차 전지에 대해서도, 실시예 40-1~40-7과 마찬가지로 해서 초회 충전 용량 및 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 51 및 도 40에 도시한다.

[0364] 표 51 및 도 40으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 33-1~33-12와 마찬가지로 결과가 얻어졌다. 즉, 겔상의 전해질을 이용한 경우에서도 부극 활물질에 티타늄을 14.9중량% 이하의 범위내에서 포함하도록 하면 사이클 특성을 한층더 향상시킬 수 있음과 동시에, 1.5중량% 이상으로 하면 한층더 바람직하고, 특히 2.8중량% 이상 12.9중량% 이하의 범위내로 하면 더욱더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0365] (실시예 48-1~48-3)

[0366] 전해액의 용매에 FEC를 첨가하고, 즉 용매의 조성을 실시예 23-1~23-3과 마찬가지로 한 것을 제외하고, 그 이외는 실시예 40-5와 마찬가지로 해서 이차 전지를 제작했다.

[0367] 실시예 48-1~48-3의 이차 전지에 대해서도, 실시예 40-1~40-7과 마찬가지로 해서 용량 유지율을 조사했다. 그들의 결과를 표 52에 나타낸다.

표 52

	원료비 (wt%)					분석값 (wt%)					용매 (wt%)			용량 유지율 (%)
	Co	Sn	C	P	Fe	Co	Sn	C	P	Fe	FEC	EC	PC	
실시에 40-5	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	0	11.5	11.5	76
실시에 48-1	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	1	10.5	11.5	78
실시에 48-2	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	5	6.5	11.5	88
실시에 48-3	28.7	49	20	1.5	0.8	28.5	48.5	19.8	1.5	0.8	10	1.5	11.5	93

[0368]

[0369]

표 52로부터 알 수 있는 바와 같이, 용매에 FEC를 첨가한 실시예 48-1~48-3에서는, 그것을 첨가하지 않은 실시예 40-5보다도 용량 유지율이 향상되었다. 즉, 용매에 할로젠 원자를 가지는 환상의 탄산 에스테르를 포함하도록 하면, 겔상의 전해질을 이용한 경우에서도, 사이클 특성을 한층더 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0370]

표 1~표 52, 도 8 및 도 10~도 40에 도시한 결과로부터 분명한 바와 같이, 전지 구조(원통형 또는 라미네이트 필름형)나 전해질의 종류(액상 또는 겔상)에 관계없이, 부극 활물질이 구성원소로서 주석, 코발트, 탄소 및 인을 포함하고, 탄소의 함유량이 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하, 인의 함유량이 0.1중량% 이상 2.2중량%이하, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율이 24중량% 이상 70중량% 이하이며, 또는 부극 활물질이 구성원소로서 주석, 코발트, 탄소, 인 및 철을 포함하고, 탄소의 함유량이 9.9중량% 이상 29.7중량% 이하, 인의 함유량이 0.1중량% 이상 2.2중량% 이하, 철의 함유량이 0.1중량% 이상 5.9중량% 이하, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율이 24중량% 이상 70중량% 이하이면, 용량, 사이클 특성 및 초회 충전 효율이 향상하는 것이 확인되었다. 이 경우에는, 부극 활물질이 구성원소로서 철을 포함하도록 하면, 그것을 포함하지 않는 경우와 비교해서 사이클 특성이 향상되는 것도 확인되었다.

[0371]

이상, 실시형태 및 실시예를 들어서 본 발명을 설명했지만, 본 발명은 상기한 실시형태 및 실시예에서 설명한 양태(態樣)에 한정되지 않고, 여러 가지 변형이 가능하다. 예를 들면, 상기한 실시형태 및 실시예에서는, 전지의 종류로서, 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의거하는 용량 성분에 의해 나타내어지는 리튬 이온 이차 전지에 대해서 설명했지만, 반드시 그것에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 전지는, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료의 충전 용량을 정극의 충전 용량보다도 작게 하는 것에 의해, 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의거하는 용량 성분과 리튬의 석출 및 용해에 의거하는 용량 성분을 포함하고, 또한 이들 용량 성분의 합(和)에 의해 나타내어지는 이차 전지에 대해서도 마찬가지로 적용가능하다.

[0372]

또, 상기한 실시형태 및 실시예에서는, 전지 구조가 원통형, 라미네이트 필름형, 시트형 또는 코인형인 경우나, 소자 구조가 권회 구조인 전지를 구체적으로 들어서 설명했지만, 본 발명의 전지는, 버튼형 또는 각형(角型) 등의 외장 부재를 이용한 다른 전지 구조를 가지는 전지나, 정극 및 부극을 복수 적층한 적층 구조 등의 다른 소자 구조를 가지는 전지에 대해서도 마찬가지로 적용할 수가 있다. 물론, 본 발명의 전지는, 이차 전지에 한정되지 않고, 일차 전지 등의 다른 종류의 전지에 대해서도 마찬가지로 적용할 수가 있다.

[0373]

또, 상기한 실시형태 및 실시예에서는, 전극 반응 물질로서 리튬을 이용하는 경우에 대해서 설명했지만, 나트륨(Na) 또는 칼륨(K) 등의 장주기형(長周期型) 주기표에서의 다른 1족 원소나, 마그네슘 또는 칼슘(Ca) 등의 장주기형 주기표에서의 2족 원소나, 알루미늄 등의 다른 경금속, 또는 리튬 또는 그들의 합금을 이용하는 경우에 대해서도, 본 발명을 적용할 수 있고, 마찬가지로 효과를 얻을 수가 있다. 그 때, 전극 반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 활물질 또는 비수 용매 등은, 그 전극 반응 물질에 따라서 선택된다.

[0374]

또, 상기한 실시형태 및 실시예에서는, 본 발명의 부극 활물질 및 전지에서의 탄소의 함유량에 대해서, 실시예의 결과로부터 도출된 적정 범위를 설명하고 있지만, 그 설명은, 함유량이 상기한 범위의로 될 가능성을 완전히 부정하는 것은 아니다. 즉, 상기한 적정 범위는, 어디까지나 본 발명의 효과를 얻는데 있어서 특히 바람직한 범위이며, 본 발명의 효과가 얻어지는 것이라면, 탄소 함유량이 상기한 범위로부터 다소 벗어나도 좋다. 이것은, 상기한 탄소의 함유량에 한정되지 않고, 인의 함유량, 철의 함유량, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율, 규소의 함유량, 인듐 등의 함유량 등의 다른 수치 범위에 대해서도 마찬가지이다.

[0375] 본 발명은 첨부하는 특허청구범위 또는 그 균등물의 범위내에서, 설계 요구조건 및 그 밖의 요인에 의거하여 각종 변형, 조합, 수정 및 변경 등을 행할 수 있다는 것은 당업자라면 당연히 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0376] 도 1은 본 발명의 제1 실시형태에 따른 제1 전지의 구성을 도시하는 단면도,
- [0377] 도 2는 도 1에 도시한 권회 전극체의 일부를 확대해서 도시하는 단면도,
- [0378] 도 3은 본 발명의 제1 실시형태에 따른 제2 전지의 구성을 도시하는 분해 사시도,
- [0379] 도 4는 도 3에 도시한 권회 전극체의 IV-IV선을 따른 구성을 도시하는 단면도,
- [0380] 도 5는 본 발명의 제1 실시형태에 따른 제3 전지의 구성을 도시하는 단면도,
- [0381] 도 6은 실시예에서 형성(제작)한 부극 활물질에 대해서 X선 광전자 분광법에 의해 얻어진 피크의 1예를 도시하는 도면,
- [0382] 도 7은 실시예에서 제작한 코인형 전지의 구성을 도시하는 단면도,
- [0383] 도 8은 제1 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 탄소 함유량과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0384] 도 9는 비교예에서 형성(제작)한 부극 활물질에 대해서 X선 광전자 분광법에 의해 얻어진 피크의 1예를 도시하는 도면,
- [0385] 도 10은 제1 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0386] 도 11은 제1 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 다른 특성도,
- [0387] 도 12는 제1 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 또 다른 특성도,
- [0388] 도 13은 제1 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 인 함유량과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0389] 도 14는 제1 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 인 함유량과, 초회 충전 효율과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0390] 도 15는 제1 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 티타늄 함유량과, 용량 유지율과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0391] 도 16은 제1 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 비스무트 함유량과, 용량 유지율과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0392] 도 17은 제1 실시형태에 따른 전지(겔상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 탄소 함유량과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 다른 특성도,
- [0393] 도 18은 제1 실시형태에 따른 전지(겔상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0394] 도 19는 제1 실시형태에 따른 전지(겔상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 다른 특성도,
- [0395] 도 20은 제1 실시형태에 따른 전지(겔상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 또 다른 특성도,
- [0396] 도 21은 제1 실시형태에 따른 전지(겔상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 인 함유량과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0397] 도 22는 제1 실시형태에 따른 전지(겔상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 인 함유량과, 초회 충전 효율과의

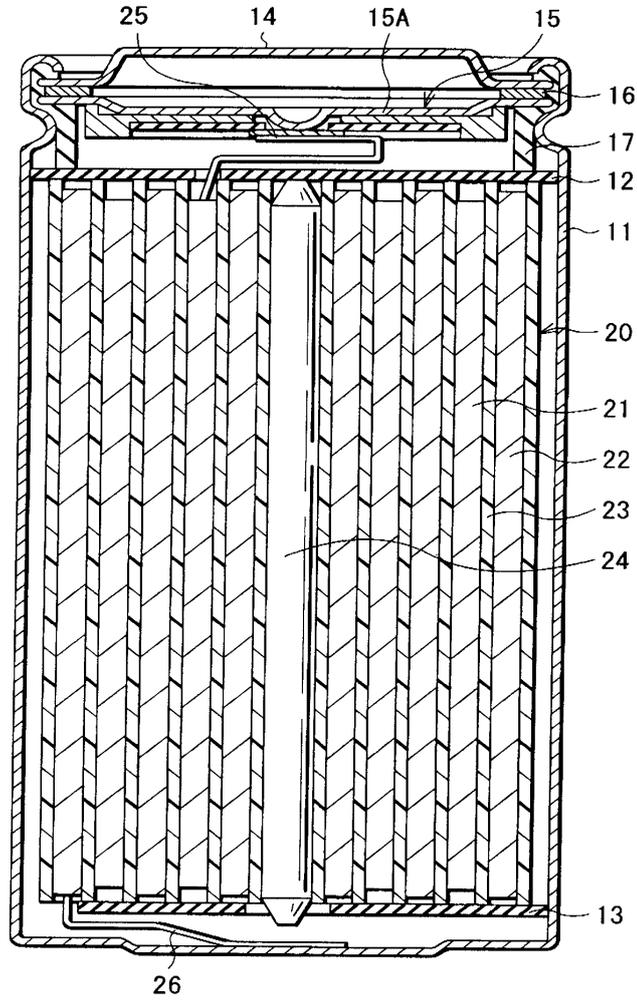
관계를 도시하는 특성도,

- [0398] 도 23은 제1 실시형태에 따른 전지(겔상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 티타늄 함유량과, 용량 유지율과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0399] 도 24는 제2 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 탄소 함유량과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0400] 도 25는 제2 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0401] 도 26은 제2 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 다른 특성도,
- [0402] 도 27은 제2 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 또 다른 특성도,
- [0403] 도 28은 제2 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 인 함유량과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0404] 도 29는 제2 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 인 함유량과, 초회 충전 효율과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0405] 도 30은 제2 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 철 함유량과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0406] 도 31은 제2 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 티타늄 함유량과, 용량 유지율과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0407] 도 32는 제2 실시형태에 따른 전지(액상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 비스무트 함유량과, 용량 유지율과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0408] 도 33은 제2 실시형태에 따른 전지(겔상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 탄소 함유량과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0409] 도 34는 제2 실시형태에 따른 전지(겔상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0410] 도 35는 제2 실시형태에 따른 전지(겔상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 다른 특성도,
- [0411] 도 36은 제2 실시형태에 따른 전지(겔상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 또 다른 특성도,
- [0412] 도 37은 제2 실시형태에 따른 전지(겔상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 인 함유량과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0413] 도 38은 제2 실시형태에 따른 전지(겔상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 인 함유량과, 초회 충전 효율과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0414] 도 39는 제2 실시형태에 따른 전지(겔상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 철함유량과, 용량 유지율/초회 충전 용량과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0415] 도 40은 제2 실시형태에 따른 전지(겔상 전해질)에 관한 부극 활물질에서의 티타늄 함유량과, 용량 유지율과의 관계를 도시하는 특성도,
- [0416] [부호의 설명]
- [0417] 11: 전지캔, 12, 13: 절연판, 14: 전지뚜껑, 15: 안전 밸브 기구, 15A: 디스크판, 16: 열감 저항 소자, 17, 66: 개스킷, 20, 30: 권회 전극체, 21, 33, 52: 정극, 21A, 33A, 52A: 정극 집전체, 21B, 33B, 52B: 정극 활물질층, 22, 34, 54: 부극, 22A, 34A, 54A: 부극 집전체, 22B, 34B, 54B: 부극 활물질층, 23, 35, 65: 세퍼레이터, 24: 센터 핀, 25, 31, 51: 정극 리드, 26, 32, 53: 부극 리드, 36, 55: 전해질층, 37: 보호 테이프, 40,

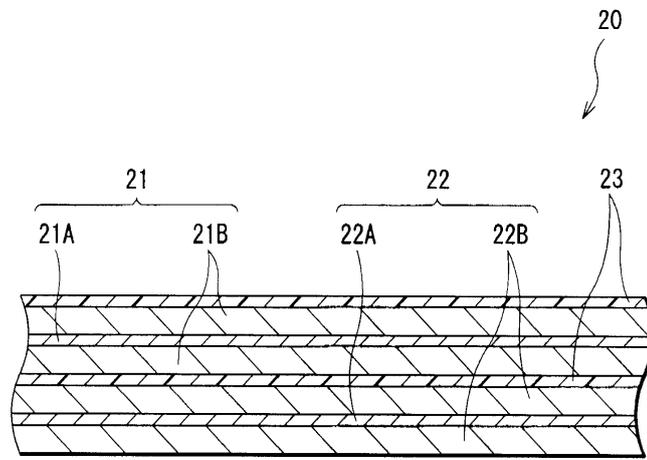
56: 외장 부재, 41: 밀착 필름, 50: 전극체, 61: 시험극, 62: 정극캔, 63: 대극, 64: 부극캔.

도면

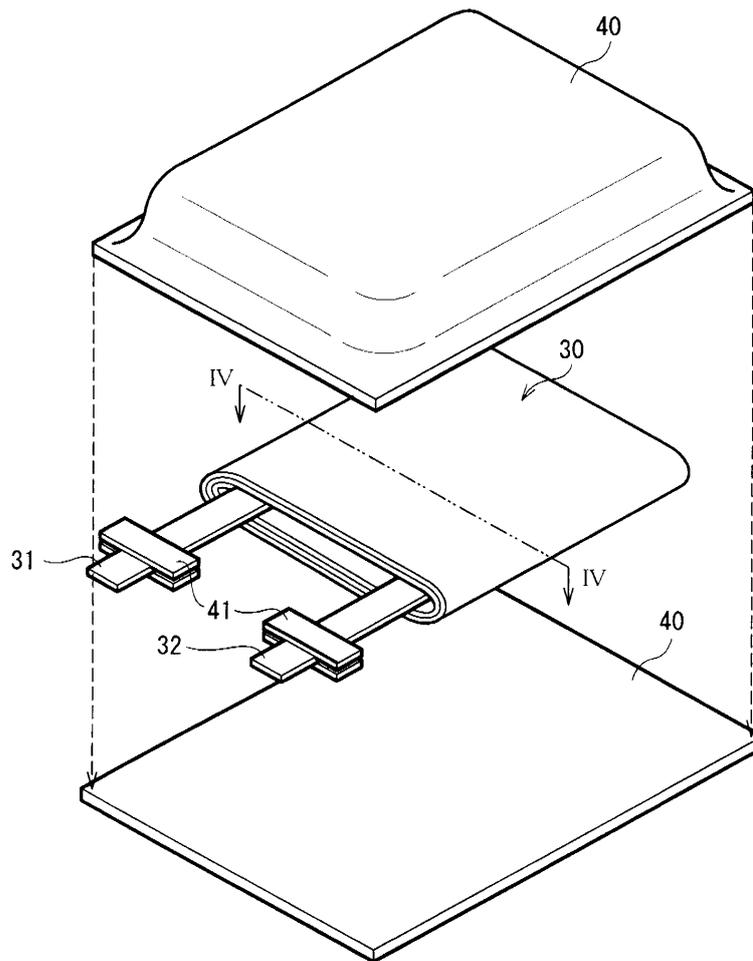
도면1



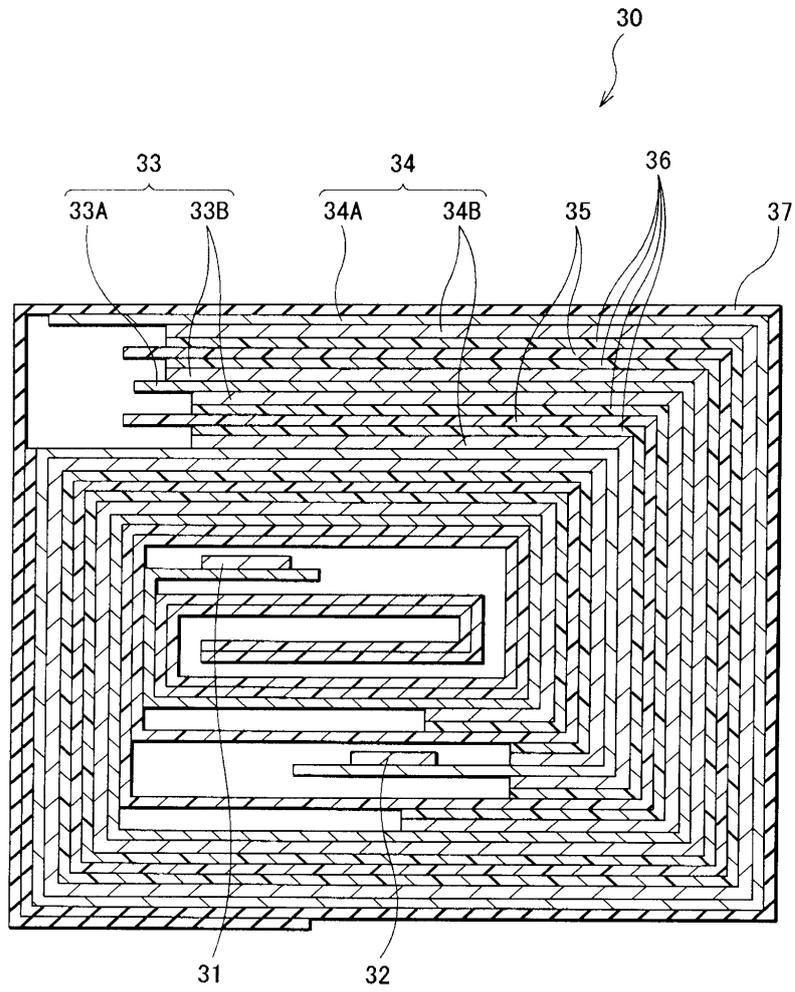
도면2



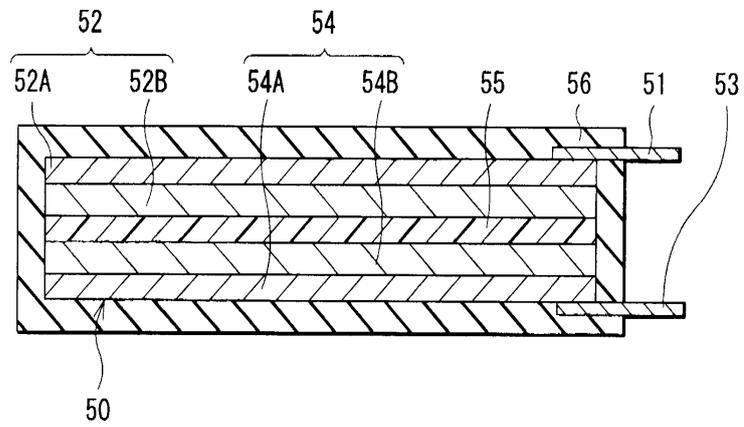
도면3



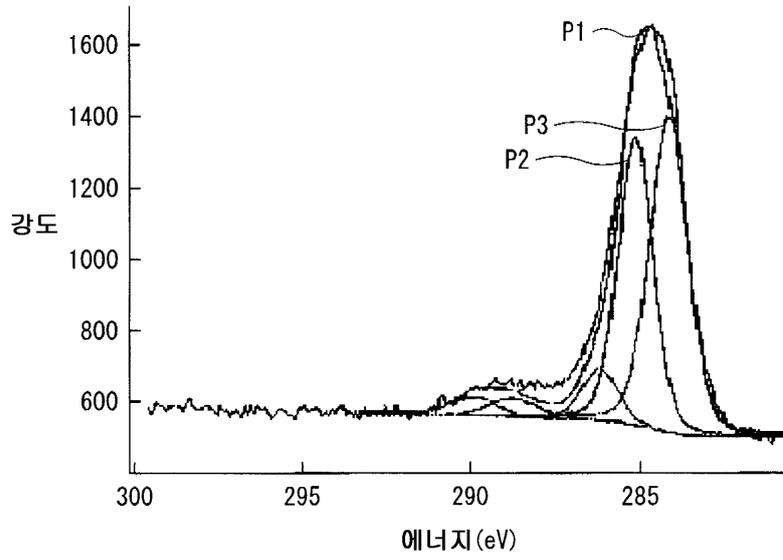
도면4



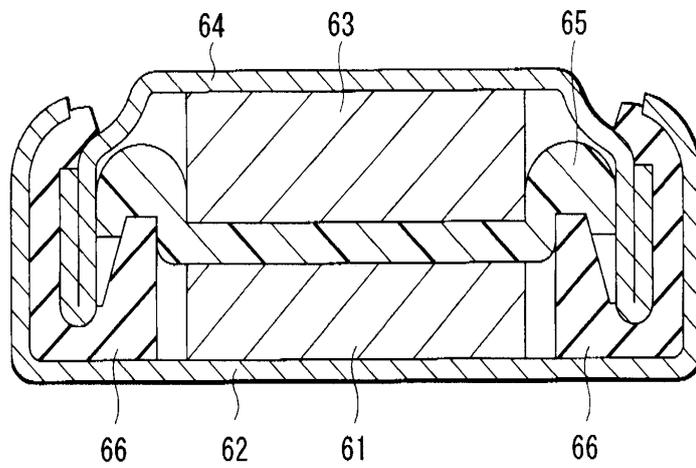
도면5



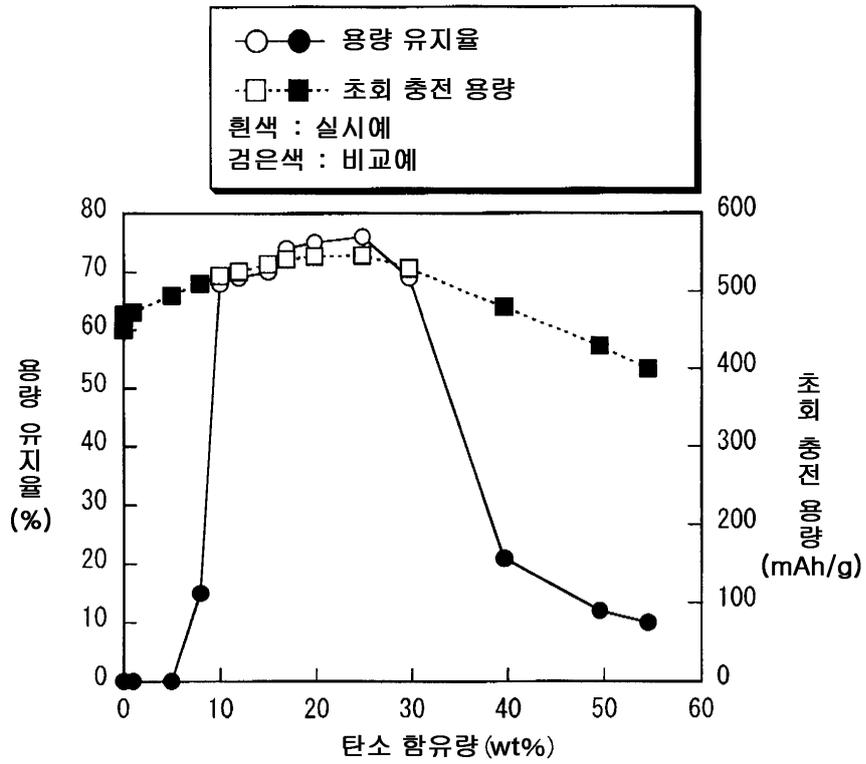
도면6



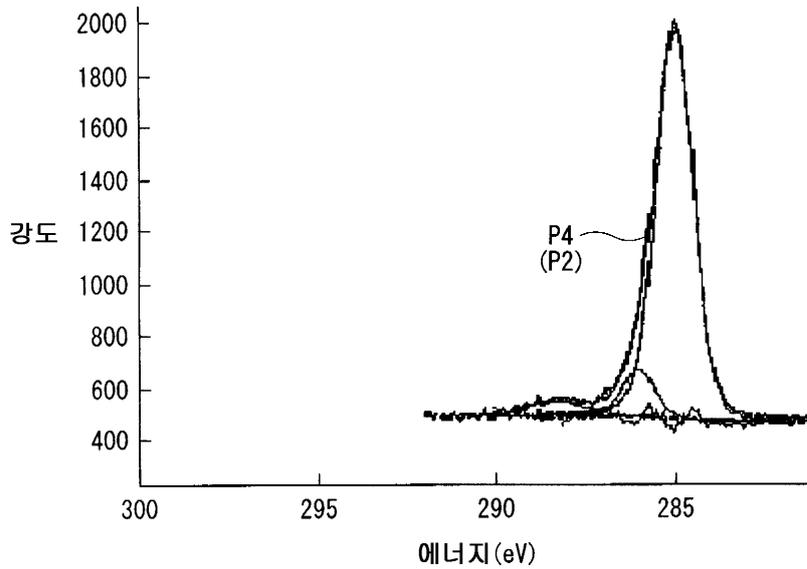
도면7



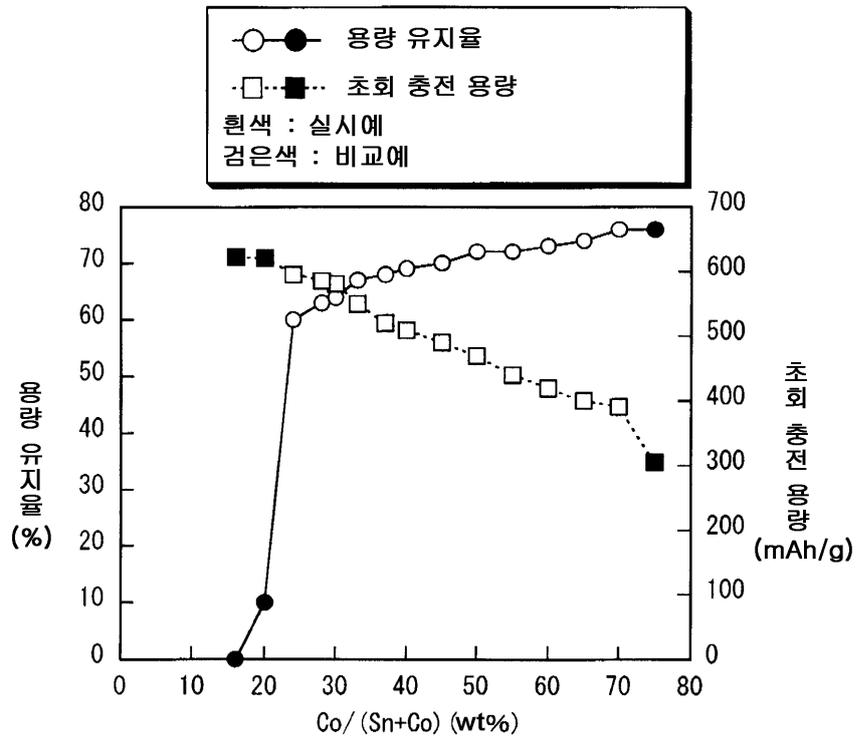
도면8



도면9

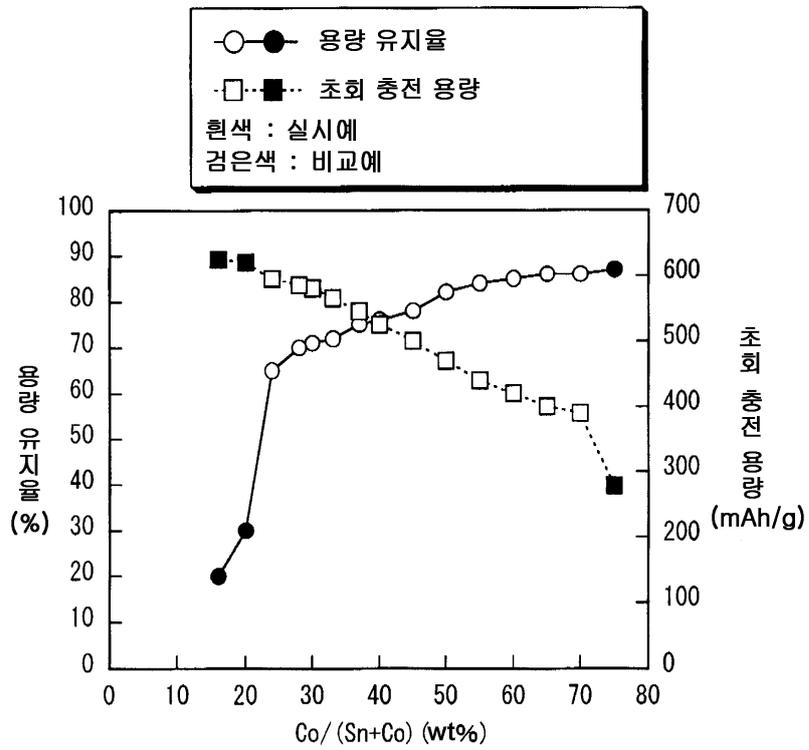


도면10



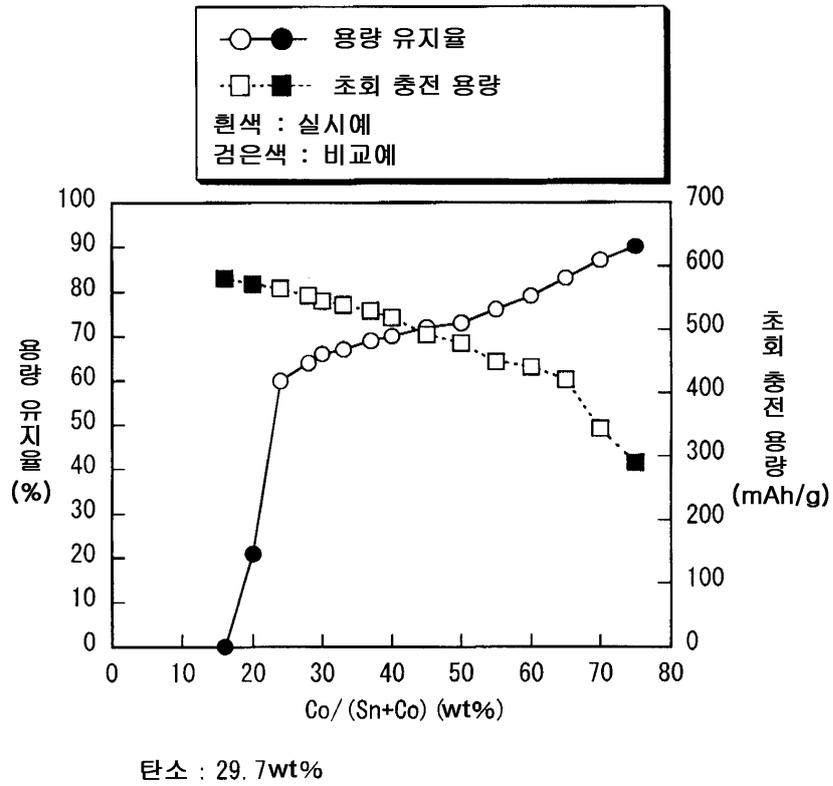
탄소 : 9.9wt %

도면11

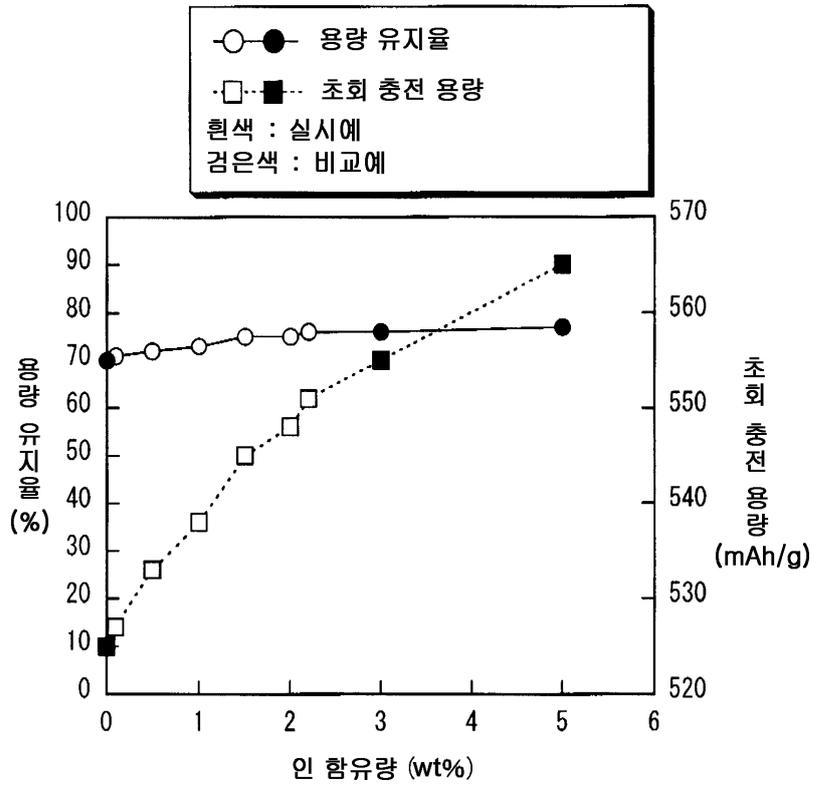


탄소 : 19.8wt%

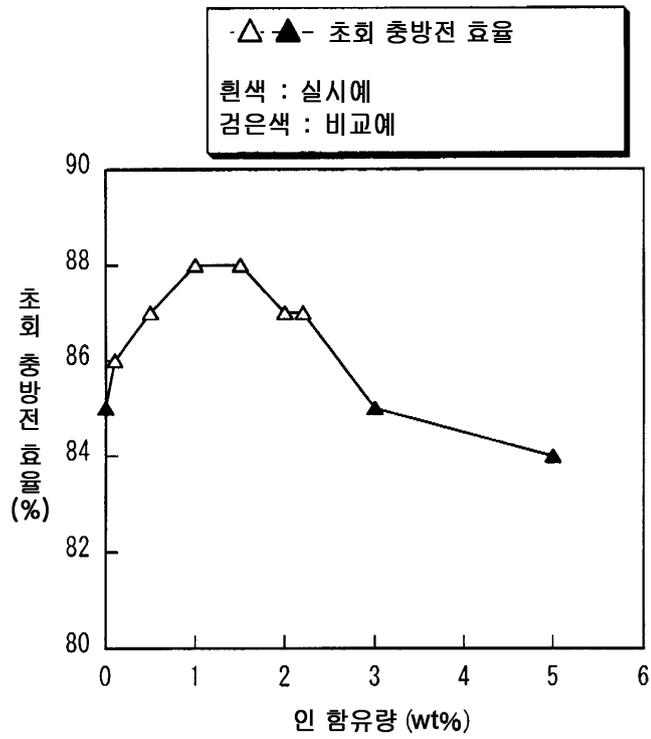
도면12



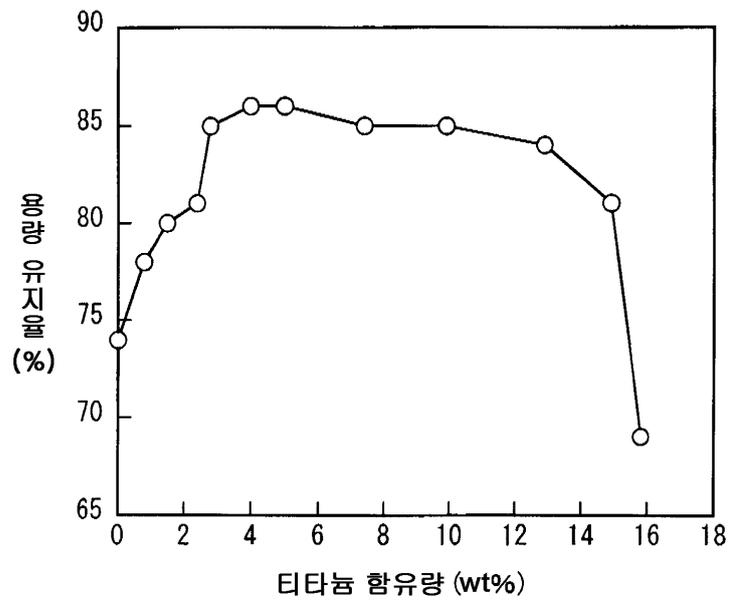
도면13



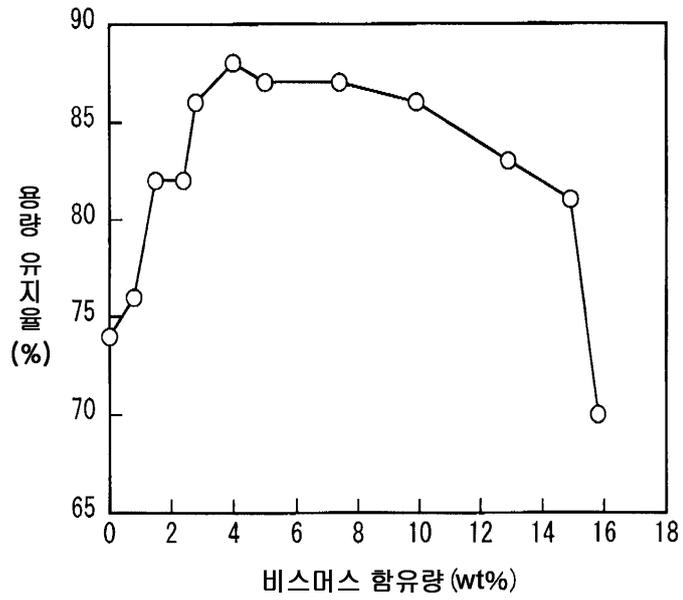
도면14



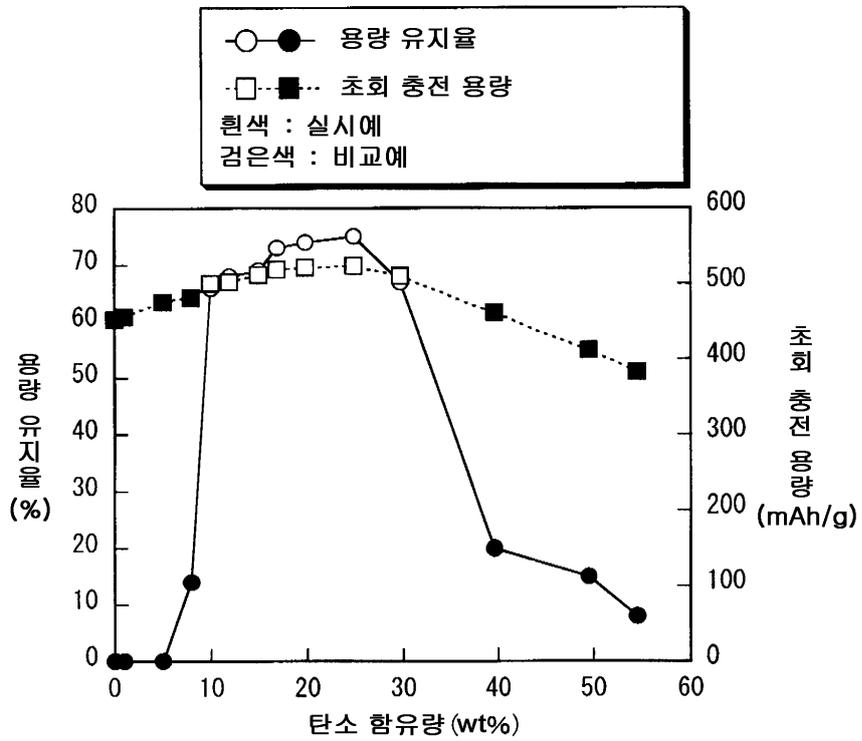
도면15



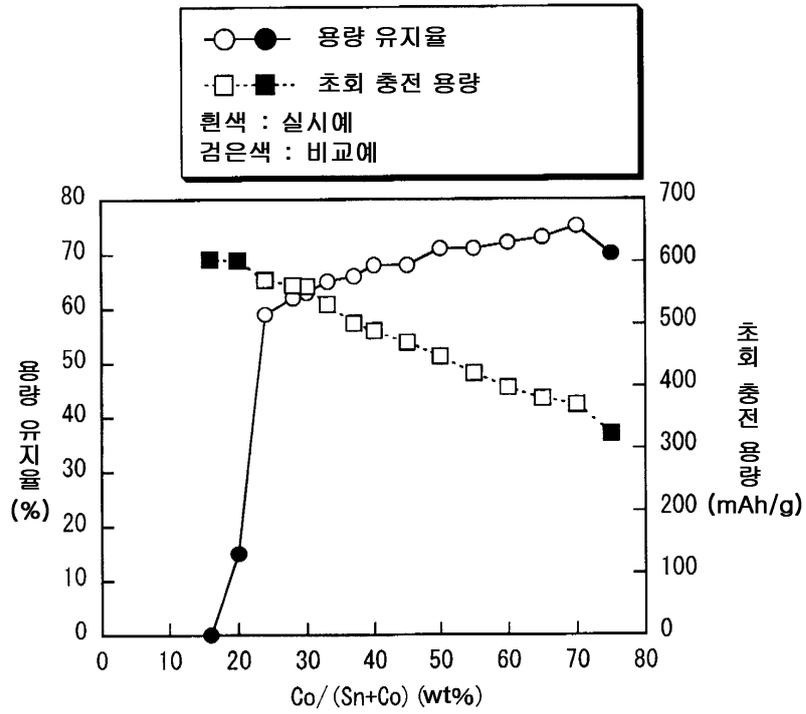
도면16



도면17

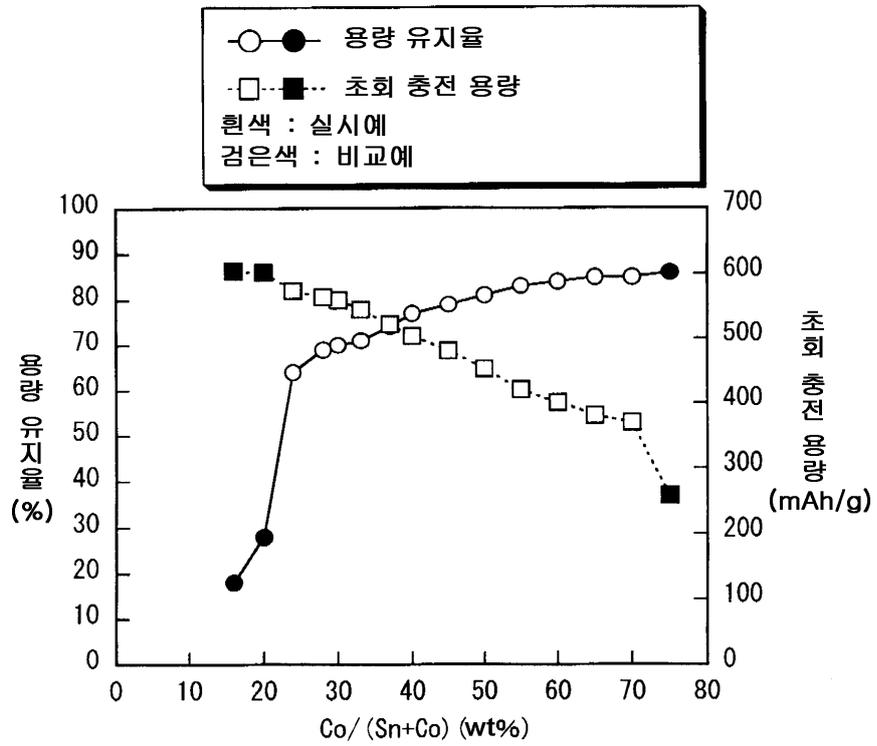


도면18



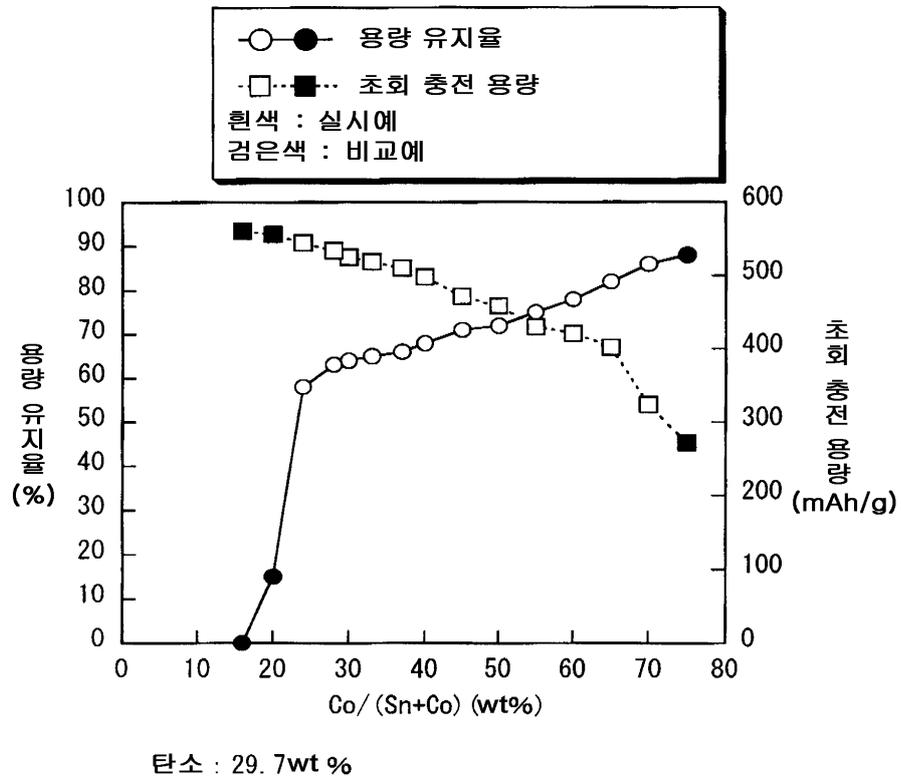
탄소 : 9.9wt%

도면19

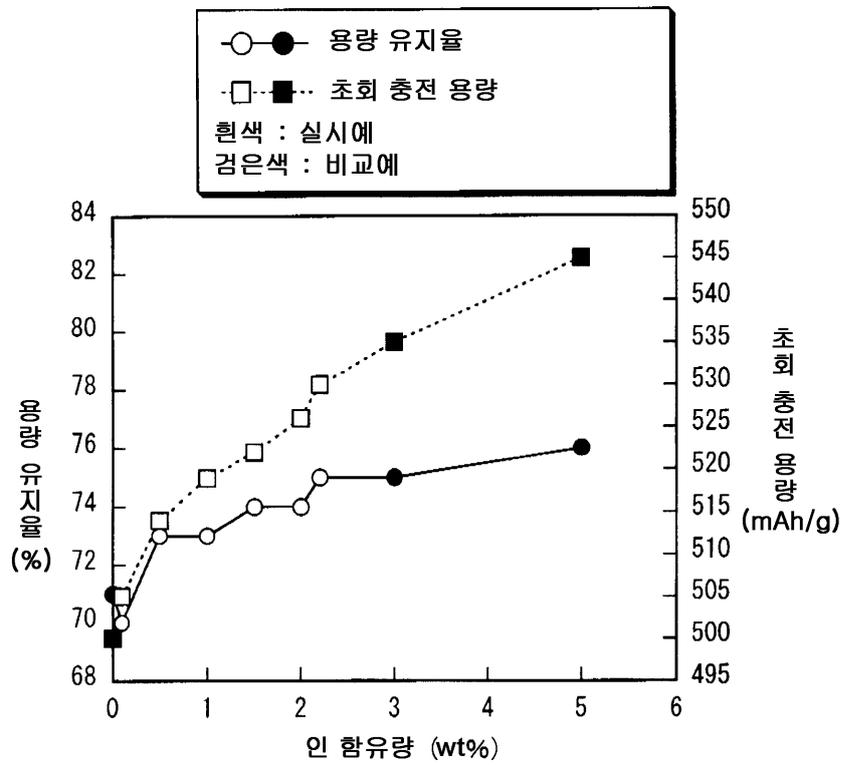


탄소 : 19.8wt%

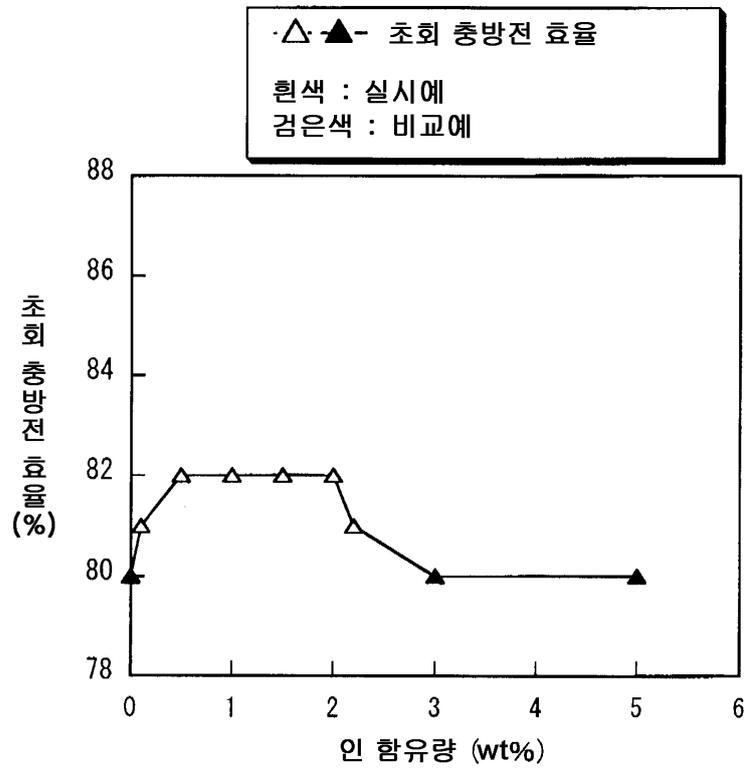
도면20



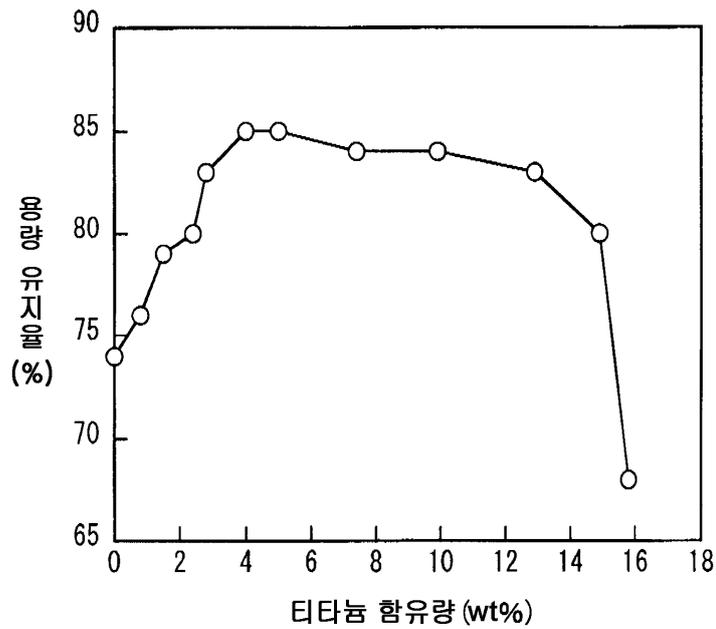
도면21



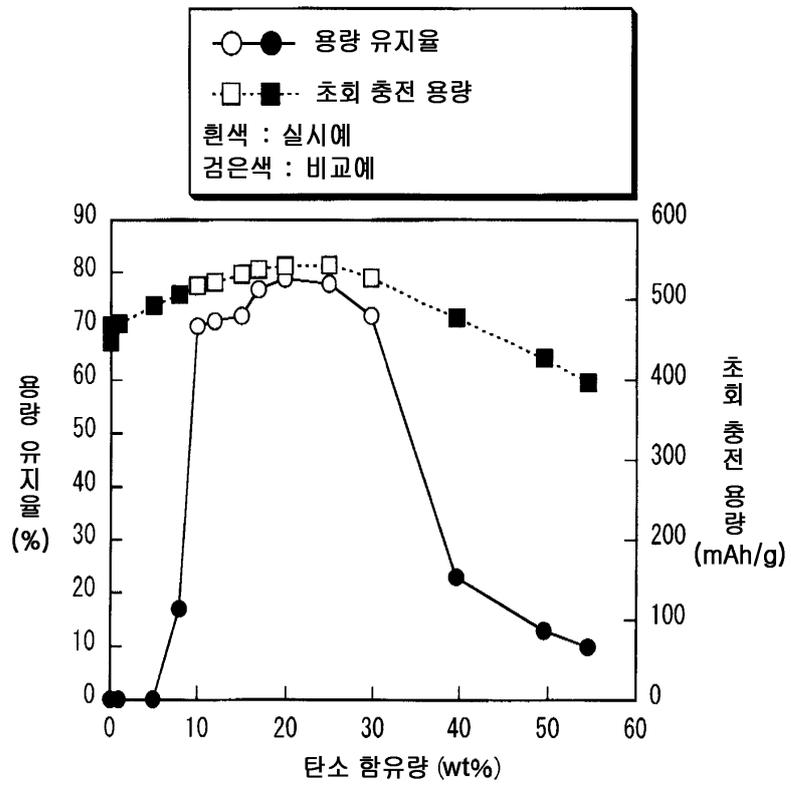
도면22



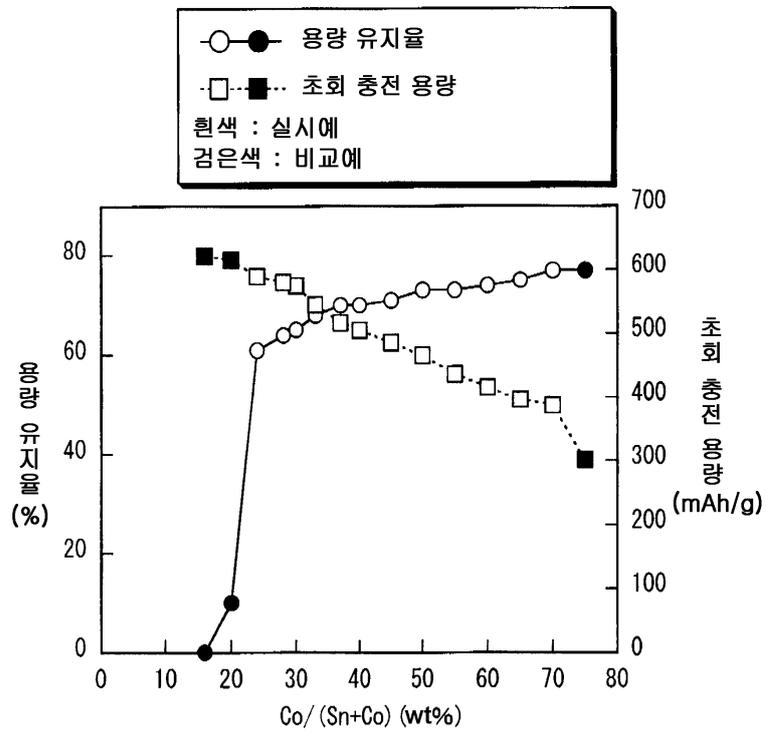
도면23



도면24

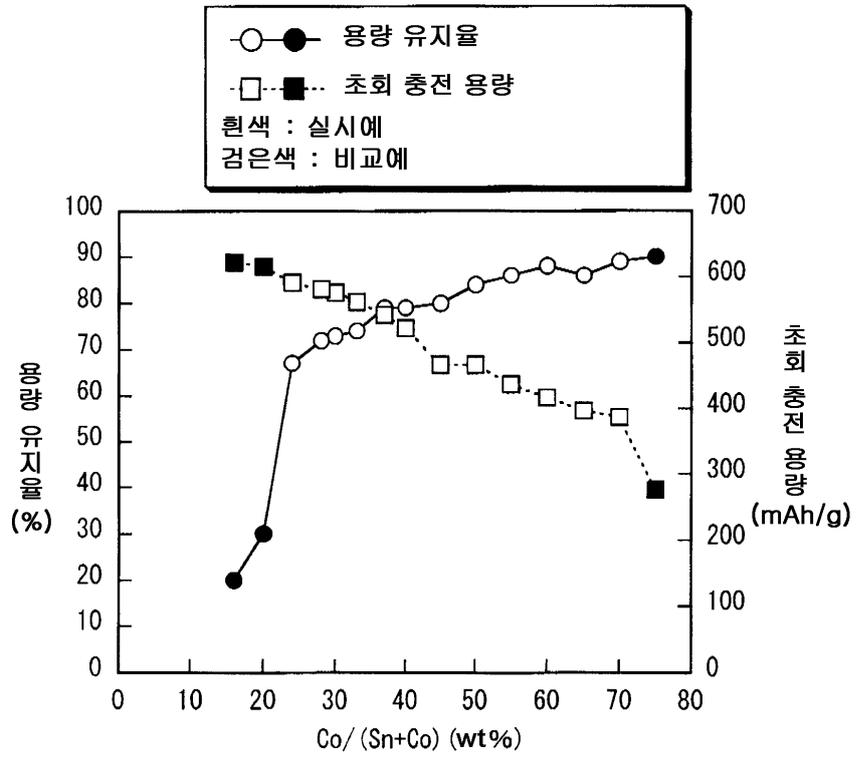


도면25



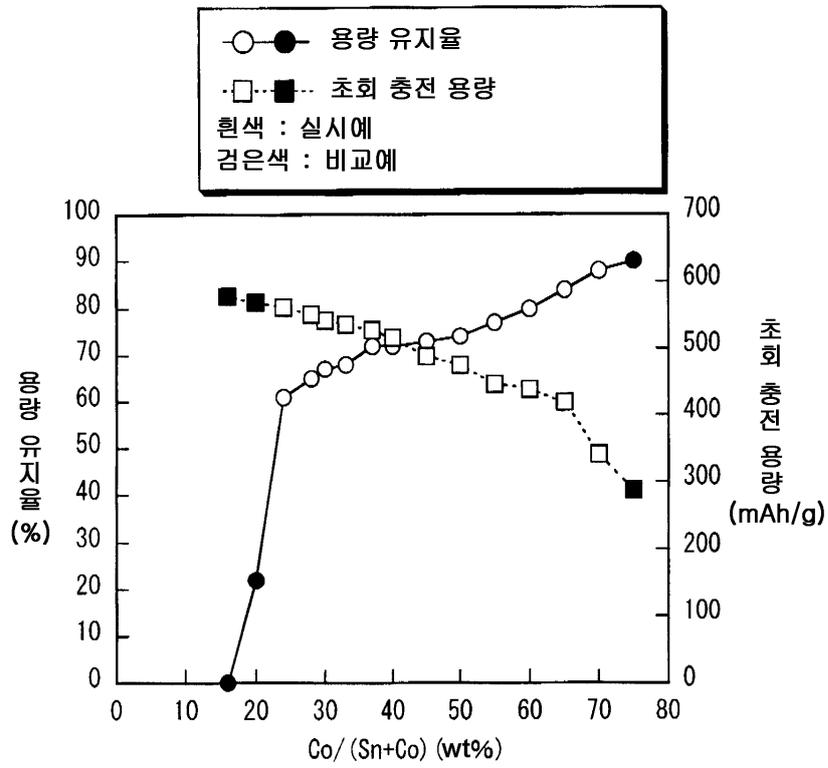
탄소 : 9.9wt%

도면26



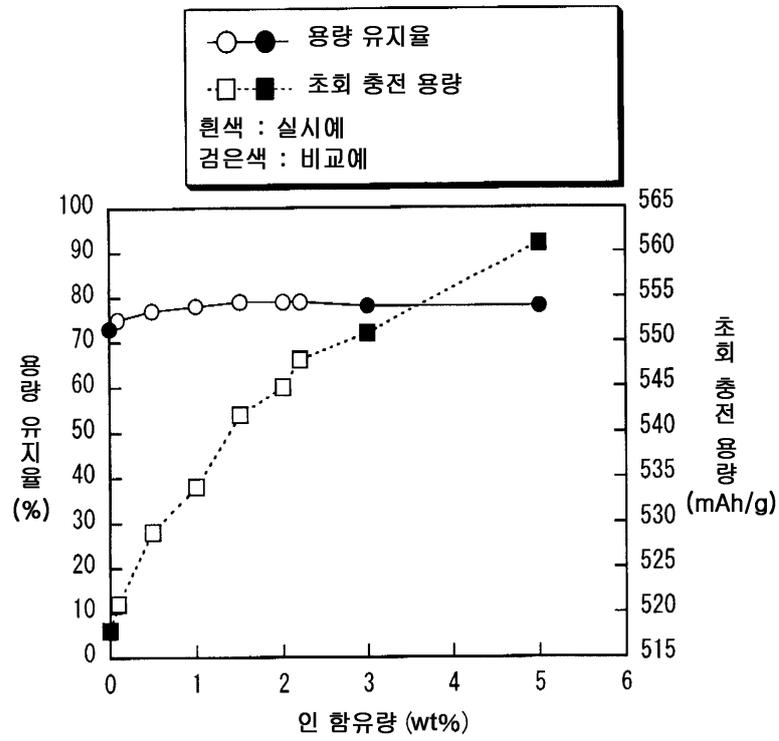
탄소 : 19.8wt%

도면27

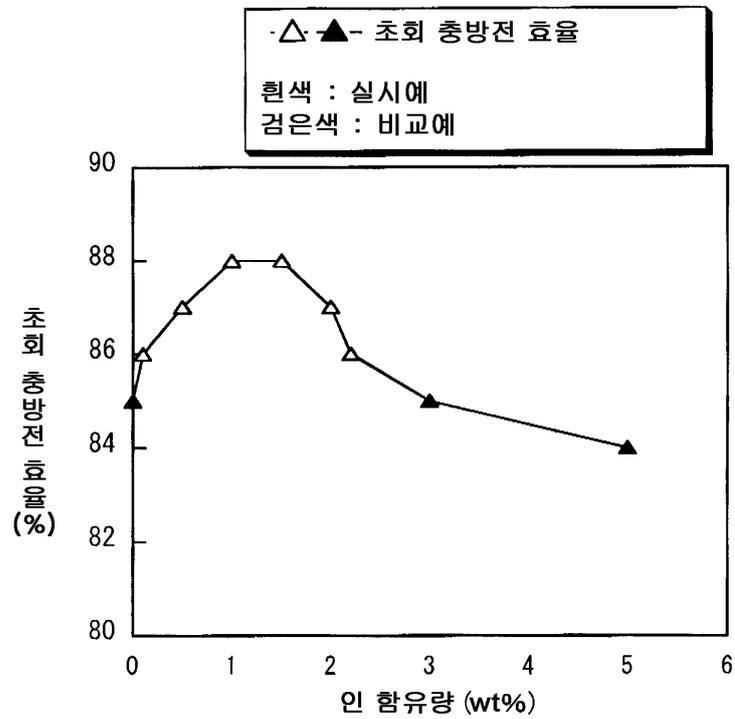


탄소 : 29.7wt%

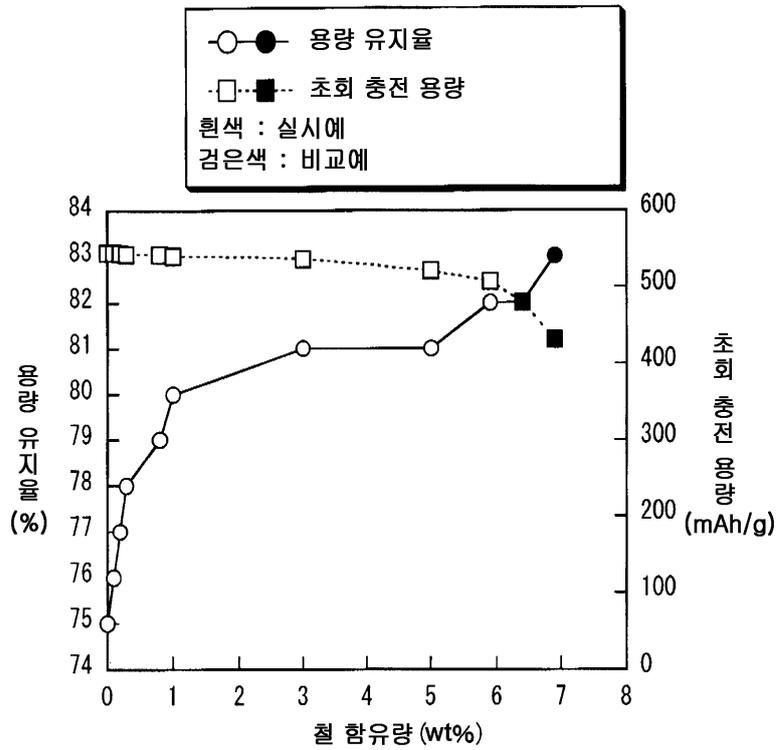
도면28



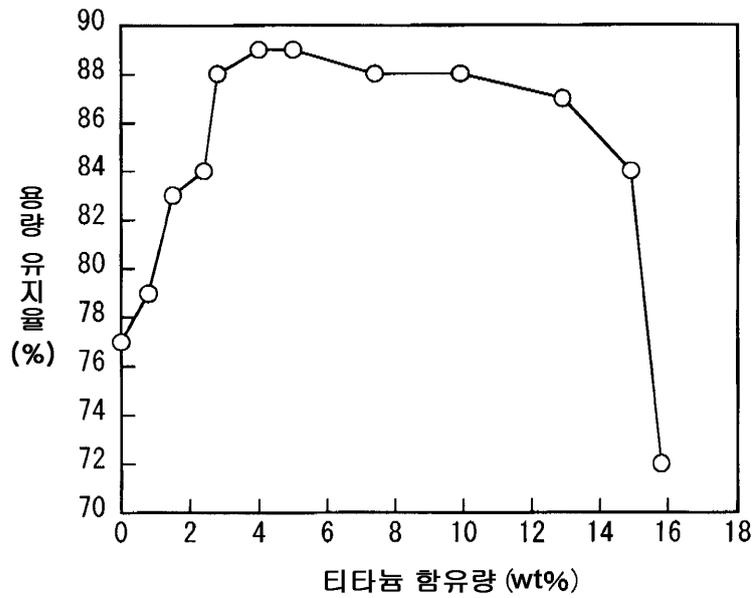
도면29



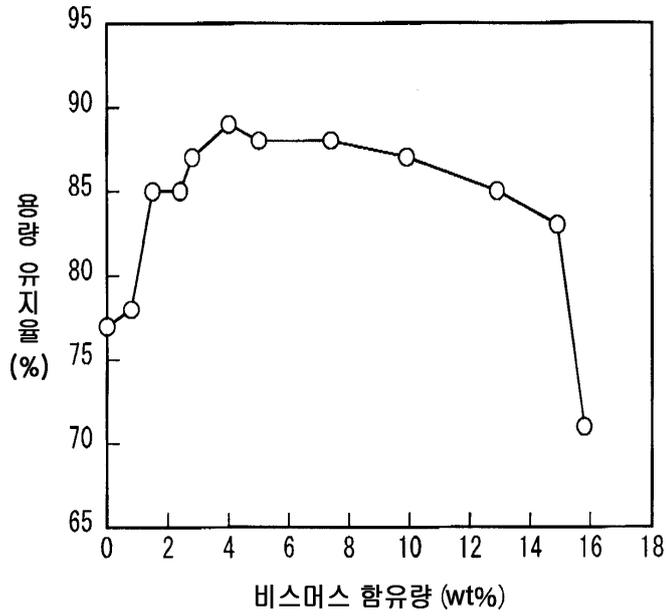
도면30



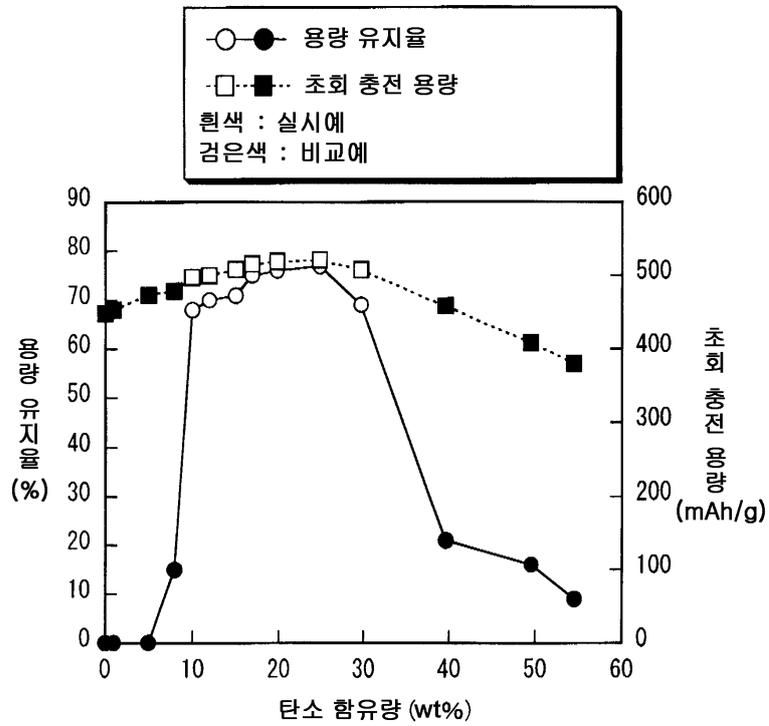
도면31



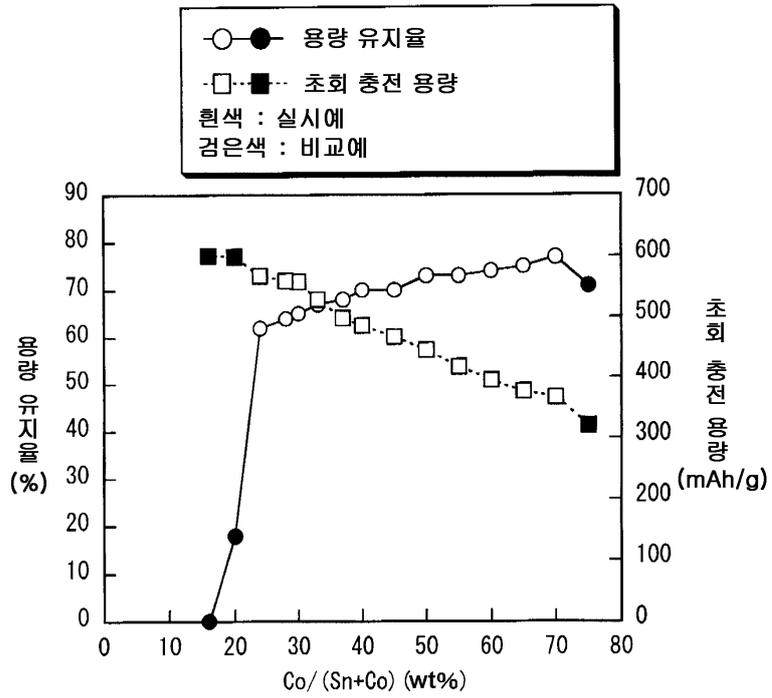
도면32



도면33

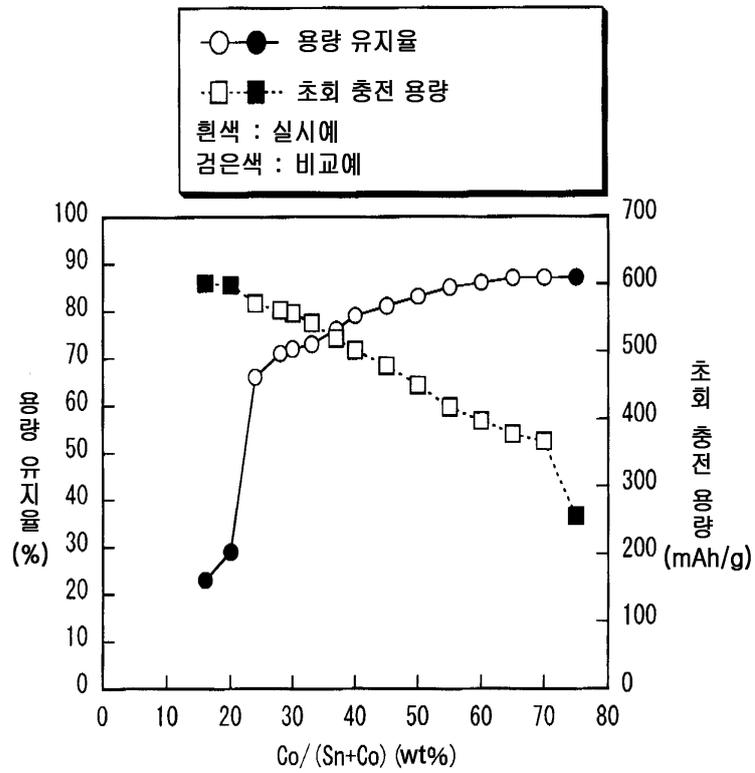


도면34



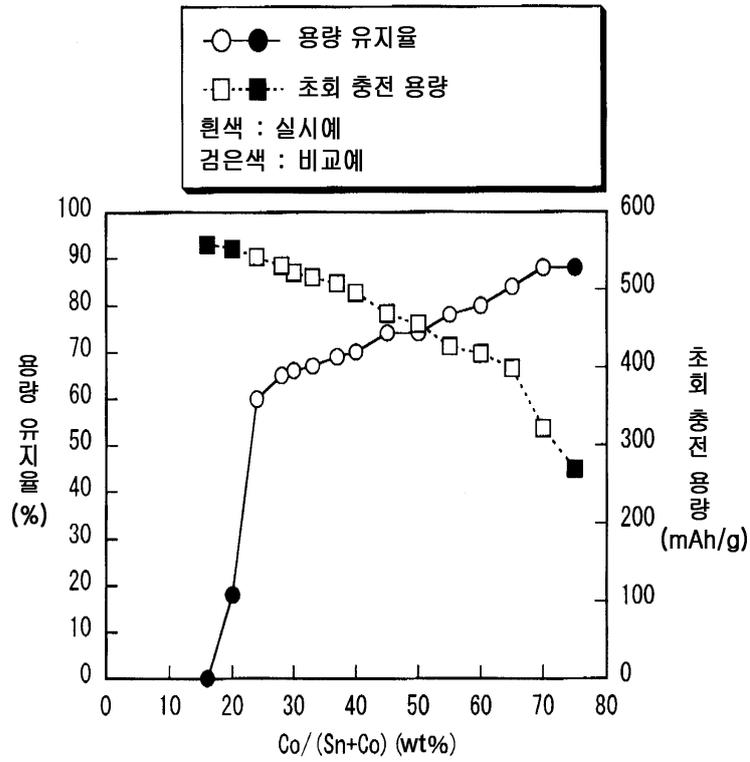
탄소 : 9.9wt%

도면35



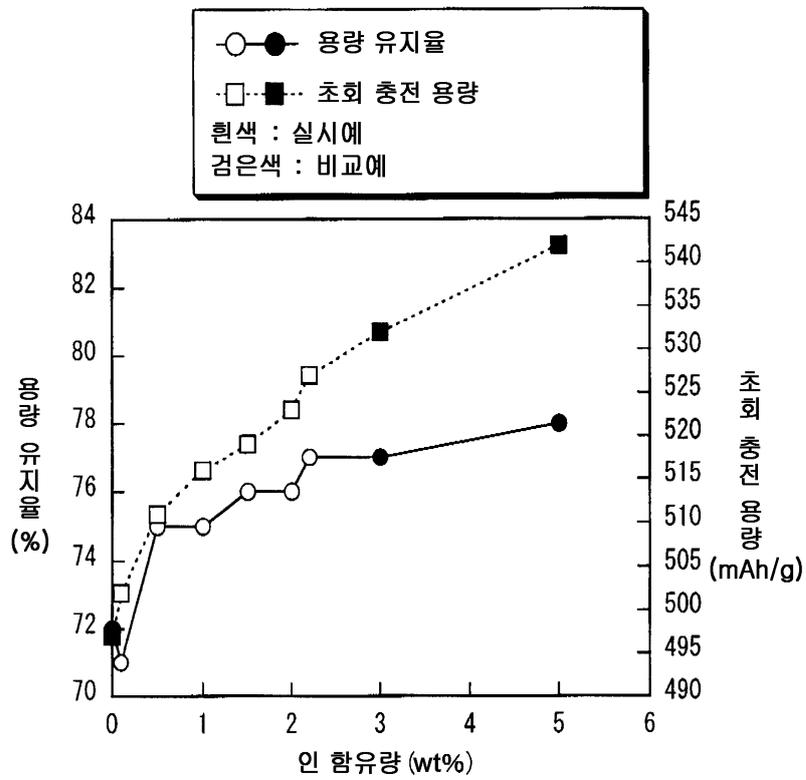
탄소 : 19.8wt%

도면36

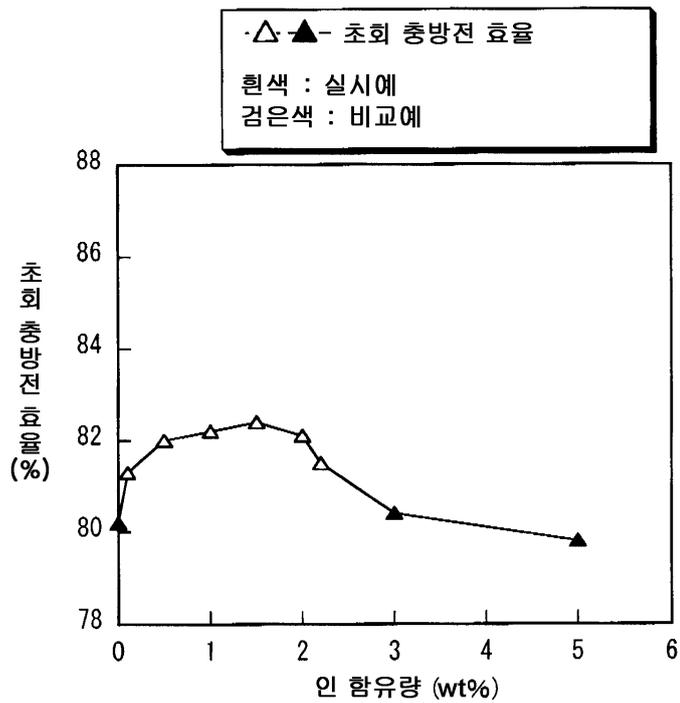


탄소 : 29.7wt%

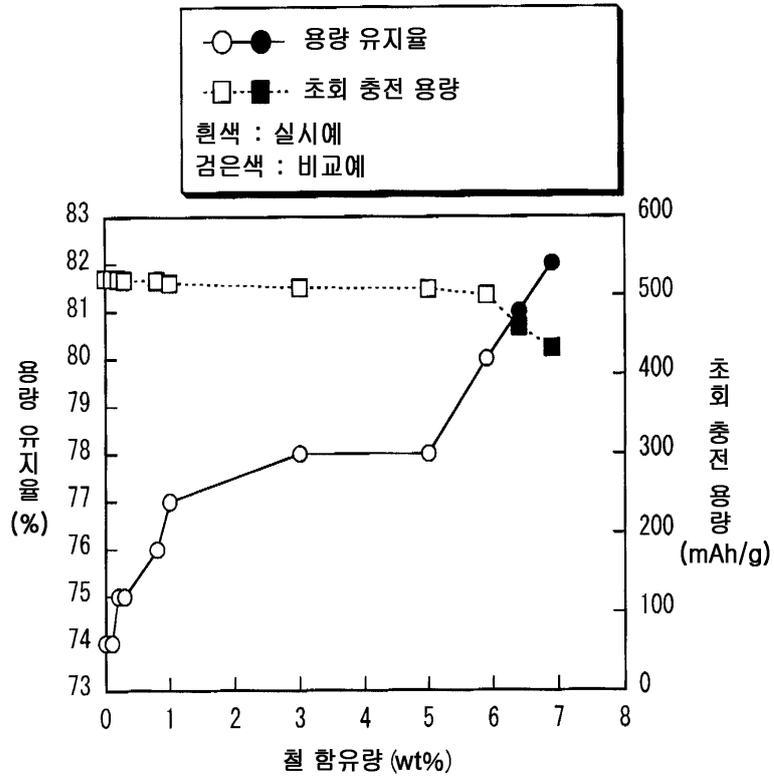
도면37



도면38



도면39



도면40

